Министерство образования и науки Российской Федерации

Вестник МИТХТ

4/2013
август
Научно-технический журнал

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

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
проф. А.К. Фролкова
Заместитель главного редактора:
проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
проф. Д.В. Дробот
проф. К.А. Кардона (Колумбия)
проф. В.Ф. Корнюшко
акад. РАН Н.Т. Кузнецов
акад. РАН А.И. Мирошников
проф. Ю.П. Мирошников
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин
проф. Т. Пакканен (Финляндия)
проф. Л.А. Серафимов
проф. С.М. Сухорукова
проф. В.А. Тверской
проф. А. Трохимчук (Польша)
акад. РАН А.Ю. Цивадзе
акад. РАМН В.И. Швец
доц. В.Д. Юловская
Ответственный секретарь:
доц. Есипова О.В.

Редакция:
Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
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

ISSN 1819-1487

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Кедик С.А., Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Станишевский Я.М., Панов А.В., Суслов В.В., Петрова Е.А. Высокочувствительные тест-системы на основе конъюгатов «полимерная микросфера – биолиганд» для экспресс-диагностики протеинопатий — 3

Кедик С.А., Петрова Е.А., Жаворонок Е.С., Панов А.В. , Суслов В.В. Разработка микрореакторного метода получения полимерных микросфер, предназначенных для тест-систем на основе реакции латексной агглютинации — 11

Лаптев А.В., Лукин А.Ю., Беликов Н.Е., Демина О.В., Варфоломеев С.Д., Барачевский В.А., Ходонов А.А., Швец В.И. Получение и изучение фотохромного поведения замещенных 5-винил-6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]-хроменов) — 18

Ословский В.Е., Дреничев М.С., Михайлов С.Н., Булычев Э.Ю. Оптимизация синтеза 2'-*O*-α-*D*-рибофуранозиладенозина по методу симплексного планирования — 27

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Захаров М.К., Гончарук К.О. Расчет толщины пленок двух взаимно нерастворимых жидкостей при встречном газовом потоке — 33

Морозов Р.В., Таран Ю.А., Таран А.Л. Гранулообразование в порошкообразных материалах при использовании технологии «Fattening» — 38

Раева В.М. Диаграммы состав – свойство трехкомпонентных смесей, содержащих ионные жидкости — 43

Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Семин Г.А. Конфигурация концентрационных симплексов многокомпонентных систем — 51

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Аликберова Л.Ю., Антоненко Т.А., Альбов Д.В., Федорова Г.А., Зайцева М.Г., Волчкова Е.В. Комплексные соединения бромидов празеодима и гольмия с биуретом — 57

Антонова М.О., Кузьмичева Г.М., Руденко В.И., Натыкан А.А., Садовская Н.В. Состав, микроструктура коралловидных мочевых камней. Теории роста — 64

Багаев Т.А., Ладугин М.А., Падалица А.А., Мармалюк А.А. Влияние упругих напряжений на процесс получения квантовых ям InGaAs/AlGaAs методом МОС-гидридной эпитаксии — 73

Багаев Т.А., Ладугин М.А., Падалица А.А., Мармалюк А.А. Механизм травления GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода в условиях МОС-гидридной эпитаксии — 77

Бахтиева Е.А., Крылов А.В., Соловьев М.С., Морозова Т.А. Влияние природы спиртов на образование палладийсодержащих наночастиц в системе $PdCl_2$–NaCl–H_2O — 80

Горский А.А., Берлинер Л.Б., Титова Е.В. Расчет скорости роста и состава нанослоев $In_xGa_{1-x}As$ на подложке InP с помощью 3D-модели горизонтального реактора МОС-гидридной эпитаксии — 85

Набоко А.С., Маклаков С.С., Маклаков С.А., Рыжиков И.А., Акчурин Р.Х., Седова М.В. Эффект влияния ориентации и напряженности внешнего магнитного поля на процесс коррозии ферромагнитных тонких пленок железа — 92

Цыганков В.Н., Сафонов В.В., Манулик Н.В. Электрофизические свойства твердых растворов системы NiO – ZnO — 96

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Зарубина А.Ю., Кожевников В.С., Трофимов А.Н., Павлова Т.М., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние активного разбавителя на реокинетику теплостойкого связующего на основе полифункционального эпоксидного олигомера — 99

Копылов В.М., Андриянова К.С., Салихов Т.Р., Шрагин Д.И. Синтез аминосодержащих олигодиметилсилоксанов — 103

Люсова Л.Р., Селина А.Ю., Хлюстина М.В., Наумова Ю.А., Карпова С.Г. О выборе растворителя для клеев на основе изопрен-стирольных термоэластопластов — 109

Пыхтин А.А., Суриков П.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Влияние ультрадисперсных наполнителей на свойства низкомолекулярных жидкостей и композиций на основе эпоксидных олигомеров — 113

Fine Chemical Technologies (Vestnik MITHT)

4/2013
August

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. Frolkova
Deputy Editor-in-Chief:
V.V. Fomichev
Editorial Board:
D.V. Drobot
C.A. Cardona (Columbia)
V.F. Kornyushko
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
Yu.A. Naumova
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

Kedik S.A., Gritskova I.A., Prokopov N.I, Stanishevsky Ya.M., Panov A.V., Suslov V.V., Petrova E.A. High-sensitivity test systems based on conjugates «polymer microspheres – bioligands» for rapid proteinopathy diagnostics — 3

Kedik S.A., Petrova E.A., Zhavoronok E.S., Panov A.V., Suslov V.V. Development of microreactor method for polymeric microspheres production used in test systems based on latex agglutination reaction — 11

Laptev A.V., Lukin A.Yu., Belikov N.E., Demina O.V., Varfolomeev S.D., Barachevsky V.A., Khodonov A.A., Shvets V.I. Synthesis and study of the photochromic behavior of 6'-nitro-1,3,3-trimethyl-5-vinylspiro(indolino-2,2'-[2H]chromenes) — 18

Oslovsky V.E., Drenichev M.S., Mikhailov S.N., Bulychev E.Yu. Optimization of 2'-*O*-α-*D*-ribofuranosyladenosine synthesis using the simplex planning method — 27

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Zakharov M.K., Goncharuk K.O. Calculation of the width of films formed by two mutually insoluble liquids in an oncoming gas flow — 33

Morozov R.V., Taran Yu.A., Taran A.L. Granulation of powder materials when using «Fattening» technology — 38

Raeva V.V. Composition – property diagrams of ternary mixtures containing ionic liquids — 43

Serafimov L.A., Frolkova A.V., Semin G.A. Configuration of the concentration simplexes of multicomponent systems — 51

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

Alikberova L.Yu., Antonenko T.A., Albov D.V., Fedorova G.A., Zaitseva M.G., Volchkova E.V. Biuret complexes of praseodymium and holmium bromides — 57

Antonova M.O., Kuzmicheva G.M., Rudenko V.I., Natykan A.A., Sadovskaya N.V. Composition and microstructure of staghorn urinary stones. Theories of growth — 64

Bagaev T.A., Ladugin M.A., Padalitsa A.A., Marmalyuk A.A. The effect of elastic stress on the process of obtaining InGaAs/AlGaAs quantum wells by MOCVD — 73

Bagaev T.A., Ladugin M.A., Padalitsa A.A., Marmalyuk A.A. Mechanism of etching of CCl_4-doped GaAs grown by MOCVD — 77

Bakhtieva E.A., Krylov A.V., Solov'ev M.S., Morozova T.A. The influence of the nature of alcohols on the formation of palladium nanoparticles in the system $PdCl_2$–NaCl–H_2O — 80

Gorskiy A.A., Berliner L.B., Titova E.V. Calculation of growth rates and compositions of $In_xGa_{1-x}As$ nanolayers on a InP substrate using a 3D model of a horizontal MOVPE reactor — 85

Naboko A.S., Maklakov S.S., Maklakov S.A., Ryzhykov I.A., Akchurin R.Kh., Sedova M.V. The influence of the orientation and strength of the external magnetic field on the corrosion of ferromagnetic thin iron films — 92

Tsygankov V.N., Saphonov V.V., Manulik N.V. Electrophysical properties of solid NiO – ZnO solutions — 96

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

Zarubina A.Yu, Kozhevnikov V.S., Trofimov A.N., Pavlova T.N., Simonov-Emelyanov I.D. The influence of reactive diluent on reokinetics of heat-resistance binders based on polyfunctional epoxy resin — 99

Kopylov V.M., Andriyanova K.S., Salikhov T.R., Shragin D.I. Synthesis of amino-containing oligodimethylsiloxanes — 103

Lyusova L.R., Selina A.Yu., Khlyustina M.V., Naumova Yu.A., Karpova S.G. The choice of solvent for adhesives based on styrene-isoprene thermoplastic elastomers — 109

Pykhtin A.A., Surikov P.V., Kandyrin L.B., Kuleznev V.N. Influence of ultrafine fillers on the properties of low-molecular liquids and compositions based on epoxy oligomers — 113

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 615.46/47

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОНЪЮГАТОВ «ПОЛИМЕРНАЯ МИКРОСФЕРА – БИОЛИГАНД» ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ДИАГНОСТИКИ ПРОТЕИНОПАТИЙ

С.А. Кедик, заведующий кафедрой, *И.А. Грицкова, профессор, *Н.И.Прокопов, заведующий кафедрой, Я.М.Станишевский, доцент, А.В. Панов, старший преподаватель, В.В. Суслов, старший научный сотрудник, Е.А. Петрова, ведущий инженер

кафедра Биомедицинских и фармацевтических технологий
**кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений*
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: elizaweta@mail.ru

Рассмотрены основные подходы к созданию высокочувствительных тест-систем на основе полимерных микросфер с иммобилизованными биолигандами, предназначаемых для экспресс-диагностики протеинопатий. Действие этих тест-систем основано на реакции латексной агглютинации между антигенами, химически привитыми к поверхности полимерной микросферы, и антителами к ним, содержащимися в биологическом образце. Проанализированы вопросы, связанные с получением и оптимальными свойствами полимерных микросфер, которые должны содержать на своей поверхности реакционноспособные по отношению к биолиганду функциональные группы. Рассмотрены проблемы, связанные с иммобилизацией биолигандов на поверхности этих полимерных микросфер, а также возможностями сохранения их нативной формы за счет использования спейсеров. На примере получения тест-систем для диагностики заболеваний щитовидной железы рассмотрены проблемы, возникающие при их конструировании.

Ключевые слова: *тест-системы, экспресс-диагностика, протеинопатия, латексная агглютинация, функционализированные полимерные микросферы, биолиганд, иммобилизация, тиреоглобулин.*

В практике клинико-диагностических лабораторий широко используются экспрессные иммунохимические тесты, позволяющие визуально оценить результат реакции. В частности, в инфекционной и неинфекционной диагностике для обнаружения антигенов и антител к ним широко применяются методы латексной агглютинации [1–3].

Принцип работы этих методов основан на иммунохимической реакции между антигеном (веществом, несущим признаки генетической чужеродной информации для данного вида организма) и антителами (белками, относящимися к классу иммуноглобулинов, продуцируемыми клетками иммунной системы организма в ответ на появление антигена) с образованием комплекса «антиген–антитело» [4]. Реакция образования такого комплекса является высоко специфичной, т.е. в ответ на появление в организме определенного антигена иммунная система вырабатывает антитела строго определенного строения, способные взаимодействовать только с этим антигеном. При этом вследствие того, что и антиген, и антитело могут взаимодействовать одновременно с несколькими молекулами друг друга, образуются пространственные сетки, узлами которых служат молекулы антигена.

Относительная дешевизна метода реакции латексной агглютинации (РЛА), простота и возможность постановки теста практически в любых условиях делают его очень удобным как при одиночных, так и при массовых исследованиях даже в небольших клинических мало оборудованных лабораториях. Схема протекания РЛА представлена на рисунке.

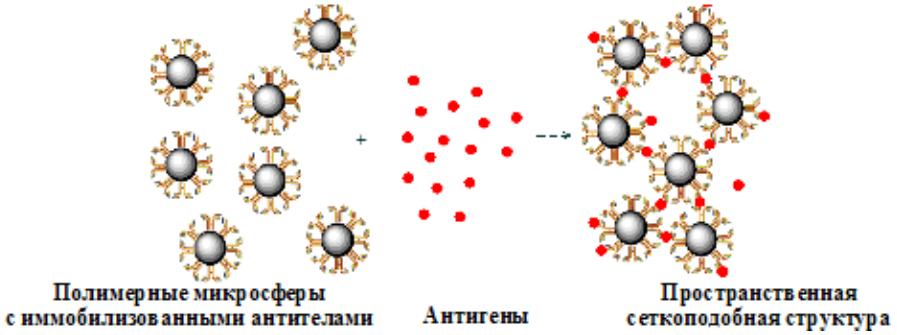


Схема протекания реакции латексной агглютинации.

Исторически первыми тесты агглютинационной экспресс-диагностики были разработаны для определения ревматоидного фактора (RF) [5].

Агглютинация сенсибилизированных эритроцитов барана сывороткой определенных пациентов, больных ревматоидным артритом, была впервые описана Мейером и позднее Ваалером в 1940 г. В 1948 г. Розе, Раган, Пирс и Липман разработали диагностический тест для ревматоидного артрита, основанный на этой реакции. Хеллер и соавторы модифицировали этот тест, используя суспензию таннизированных эритроцитов барана, смешанных с пулированной плазмой человека [5].

Агглютинация в этих тестах является в действительности реакцией преципитации, которая протекает на поверхности больших частиц – эритроцитов. Эти частицы обладают комплексной органической структурой, что вызывает затруднения при проведении процедуры и неточную интерпретацию результатов реакции. Эритроциты барана имеют много антигенов, которые реагируют с компонентами сывороток человека и животных, что обуславливает неспецифические реакции. Было обнаружено, что свежие клетки одних и тех же животных не дают постоянный титр в повторных тестах с одинаковыми образцами сыворотки. Консервированные красные клетки крови барана после длительного выдерживания часто не сохраняют прежнюю степень агглютинации. Смешанные суспензии клеток иногда дают в реакции агглютинации конечные точки, которые не воспроизводятся. Кроме того, при смешении эритроцитов барана с антибараньим рецептором или гамма-глобулином, вводится ряд неизвестных факторов, что делает конечную реакцию более сложной и трудной для интерпретации. Белковые компоненты сыворотки многих животных с трудом абсорбируются нормальными эритроцитами.

Для преодоления этих трудностей была предпринята попытка обработки эритроцитов таннином кислотой. При этом, однако, комплексность органической и антигенной структуры эритроцитов сохранялась. Подобные затруднения характерны для эритроцитов и человека, и животных.

Все вышеуказанное требовало проведения большого количества параллельных контрольных исследований, что затрудняло внедрение этих тестов в широкую практику. Основным препятствием являлась биологическая нестабильная и неоднородная природа эритроцитарного носителя. Поэтому в 1957 году М. Сингер и М. Плотц предложили использовать вместо эритроцитов другие носители биолигандов [5].

Их разделили на две большие группы: одна из них представляет собой биологические объекты – бактерии, липосомы, эритроциты, крахмальные шарики и др., а другая небиологические – активированный уголь, коллоидное золото, полимерные микросферы, стеклянные шарики. Каждая из этих групп характеризуется специфическими свойствами, определяющими область их применения. Недостатки биологических носителей заключаются в том, что они биодеградируемы и трудно поддаются контролю.

Поэтому в настоящее время развиваются исследования, направленные на замену биологических носителей лигандов, которые используются в реакции агглютинации, синтетическими носителями. Они более стабильны по свойствам по сравнению с носителями биологического происхождения и могут быть охарактеризованы по химическому строению, заряду, размеру частиц и распределению частиц по размерам (РЧР), что позволяет целенаправленно проводить выбор условий иммобилизации на их поверхности антигенов и антител.

Среди синтетических носителей особенно перспективны полимерные микросферы (ПМ), которые могут быть синтезированы с широким интервалом диаметров и узким распределением по размерам [6, 7]. Однородность частиц по размерам позволяет достаточно точно определить площадь поверхности носителя белковых молекул и установить степень ее покрытия антигеном или антителом. Кроме того, она обуславливает сходный характер их поведения во время агглютинации, что облегчает «прочтение» результатов реакции латексной агглютинации.

Преимущества полимерных микросфер перед другими видами носителей биолигандов состоят в следующем:

- возможности варьировать поверхностные свойства и размер микросфер в широком диапазоне значений с сохранением узкого распределения частиц по размерам;
- возможности вводить функциональные группы, необходимые для связывания с лигандами на стадии синтеза;
- устойчивости при хранении и в процессе иммобилизации биолигандов.

К полимерным частицам предъявляют следующие основные требования:

- диаметр микросфер 1–5 мкм;
- узкое распределение частиц по размерам;
- наличие поверхности, способной необратимо физически сорбировать биолиганды или содержать функциональные группы в поверхностном слое частиц, способные ковалентно связываться с биолигандом;
- агрегативная устойчивость в растворах электролита, в процессах иммобилизации биолигандов, при хранении;
- окраска полимерных микросфер.

Кратко рассмотрим методы синтеза таких полимерных суспензий.

Их получают гетерофазной полимеризацией и сополимеризацией гидрофобных и гидрофильных мономеров в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и гидрофобных мономеров в отсутствие эмульгатора. Методом безэмульгаторной полимеризации получают полимерные микросферы с диаметром частиц до 1 мкм с относительно узким РЧР. Хотя эти частицы и используют в качестве носителей биолигандов в иммунохимических исследованиях, но их недостатком является невысокая устойчивость в буферных растворах, в которых получают конъюгат микросфера–биолиганд, и при хранении.

Показано, что повысить устойчивость таких частиц удается добавлением нерастворимых в воде ПАВ, таких как ди-*пара*-толил-карбалкоксифенилкарбинол [8], кремнийорганических ПАВ, жиров растительного и природного происхождения [9–11] и т.д. В этом случае они становятся перспективными для использования в качестве носителей биолигандов.

Синтез полимерных суспензий осуществляют и методом суспензионной полимеризации мономеров. Сущность метода суспензионной полимеризации состоит в том, что мономер или смесь мономеров диспергируют в жидкой фазе, главным образом, в водной, путем механического перемешивания в присутствии стабилизаторов, таких как: крахмал, желатин, ацетилцеллюлоза, натриевые и калиевые соли полиакриловой и полиметакриловой кислот, сополимеры гидрофобных мономеров с малеиновым ангидридом и др. Эффективность защитного действия стабилизатора невысока из-за их низкой концентрации, и образование частиц протекает по коагуляционному механизму. Размер полученных при этом полимерных дисперсий близок к размеру исходных капель мономера и колеблется от десятков микрон до нескольких миллиметров.

Средний диаметр частиц полимерной дисперсии, образующихся при суспензионной полимеризации, и распределение их по размерам, устойчивость реакционной системы и конечной суспензии полимерных частиц определяются множеством факторов – природа инициатора и стабилизатора, температура процесса, вязкость системы, pH среды, массовое соотношение мономерной и водной фаз, а также скорость перемешивания, тип перемешивающего устройства и форма реакционного сосуда, – поэтому этот способ полимеризации практически не применяется.

Широко применяют для синтеза полимерных микросфер дисперсионную и затравочную полимеризации.

Методом дисперсионной полимеризации в органической среде получают полимерные частицы с размером от 1 до 15 мкм. Необходимыми условиями проведения дисперсионной полимеризации в органической среде является присутствие растворителя, растворяющего мономер, но осаждающего образующийся полимер, а также стерического полимерного стабилизатора, обеспечивающего стабилизацию образующихся полимерных частиц. Этим методом синтезированы микросферы с диаметрами в интервале 1–6 мкм и разной концентрацией функциональных групп на поверхности [12, 13].

Метод затравочной полимеризации удобен тем, что позволяет получать полимерные частицы разного диаметра с необходимыми функциональными группами на их поверхности.

Основной задачей при затравочной полимеризации мономеров является поддержание постоянного числа набухших мономером частиц и проведение в них полимеризации до полной конверсии мономера, исключая образование в водной фазе частиц другого размера. Частицы конечной полимерной суспензии характеризуются гетерогенной морфологией, то есть внутриглобулярной композиционной неоднородностью, и имеют структуру типа «ядро–оболочка» (например, полистирольное ядро, окруженное полиакриловой оболочкой, или наоборот).

Для получения частиц с функциональными группами на поверхности проводят затравочную полимеризацию функциональных мономеров (содержащих гидроксильные, эпокси-, амино-, альдегидные группы) на частицы суспензии, чаще всего полистирольной. Затравочная полимеризация функциональных сомономеров позволяет не только сконцентрировать на поверхности частиц полярные группы, необходимые для дальнейшей модификации частиц, но и повысить стабильность суспензии даже при низкой концентрации эмульгатора [14].

Другим способом получения частиц с узким РЧР является гетерофазная осадительная полимеризация различных мономеров. Ее обычно проводят в средах, в которых образующийся при синтезе полимер нерастворим. Недостатком этого способа синтеза является плохая воспроизводимость результатов и невысокая устойчивость в буферных растворах.

Методом осадительной полимеризации получают полимерные суспензии с альдегидными группами на поверхности частиц. Описаны два способа получения полиакролеиновых микросфер с узким РЧР: анионная осадительная полимеризация в щелочных условиях [15] и радикальная эмульсионная полимеризация с использованием γ-излучения либо инициирующей окислительно-восстановительной системы [16]. Этими способами были получены полиакролеиновые микросферы с диаметрами 0.01–0.2 мкм и коэффициентом вариации менее 10% (методом анионной полимеризации) и диамет-

рами от 0.01-0.02 до 5.0 мкм (методом радикальной полимеризации). О плохой воспроизводимости процессов осадительной полимеризации акролеина сообщается в работах [17, 18]. Отмечается, что в частицах полиакролеиновых суспензий всегда содержится некоторое количество олигомерного продукта, наличие которого обусловлено особенностями механизма осадительной полимеризации. Вследствие этого, с течением времени такие олигомерные молекулы могут диффундировать из объема частиц на их поверхность, что приводит к заметному ухудшению свойств микросфер в процессе хранения. Более высокую стабильность имели полистиролакролеиновые суспензии, полученные в присутствии персульфата калия.

Для биомедицинских целей используют полимерные дисперсии, обладающие суперпарамагнитными свойствами [19–21] и содержащие оксид цинка в поверхностном слое частиц, характеризующиеся относительно узким РЧР. Их используют для культивирования клеток тканей животных и человека, в процессах магнитной сепарации, в качестве носителей для приготовления диагностических средств, применяемых в реакциях псевдогомогенного иммуноанализа.

Основной проблемой получения таких полимерных частиц является создание устойчивой дисперсии металла или его оксида и эмульсии мономера с заданным размером капель и сравнительно узким РЧР. Вторым важным моментом является сохранение стабильности реакционной системы в процессе полимеризации. Их получают методом затравочной и суспензионной полимеризации в присутствии ПАВ различной природы.

В последние годы появились работы, в которых описан синтез полимерных микросфер, содержащих нанокристаллы, которые являются перспективными для многоцветного мечения и одновременной идентификации различных биологических объектов.

Следует отметить, что синтез (со)полимеров с поверхностными функциональными группами представляет собой достаточно сложную научно-практическую задачу. Альтернативным методом получения таких микрочастиц является их формирование из растворов промышленно выпускаемых (со)полимеров, например, с применением современных микрореакторных технологий [22–24]. Такой подход перспективен для промышленного получения полимерных микрочастиц стабильного состава с узким распределением частиц по размерам. Кроме того, это позволяет избежать стадии перегонки огнеопасных и токсичных мономеров с целью удаления ингибиторов полимеризации и других примесей.

Иммобилизацию биолигандов на поверхность полимерных микросфер проводят либо путем их физической адсорбции, либо ковалентным связыванием функциональных групп биолиганда и полимера, расположенных на поверхности частиц.

Анализ литературных данных [25–35] по исследованию иммобилизации биолигандов на поверхность полимерных микросфер путем физической адсорбции позволил сделать следующие выводы:

- молекулы белка характеризуются высокой адсорбционной способностью к поверхности гидрофобных полимерных микросфер;
- полимерные микросферы, поверхность которых содержит функциональные группы, характеризуется незначительным сродством к белкам;
- на адсорбцию белка существенно влияет поверхностный заряд полимерных микросфер;
- сродство между молекулами белка и поверхностью полимерных частиц существенно зависит от pH среды;
- величина предельной адсорбции белка зависит от количества гидрофильных звеньев в полимерной молекуле и выше на частицах суспензии, полученных при меньшей концентрации ионогенного сомономера.

Проиллюстрируем вышесказанное несколькими примерами. Так, при создании диагностических тест-систем на RF и тиреоглобулин (Tg) в работах [6, 36] была изучена адсорбция альбумина и иммуноглобулина G (IgG) на полистирольные и полистиролметакриловые микросферы, используемые в качестве носителей.

Влияние условий иммобилизации белка на полистирольных микросферах на чувствительность получаемого латекс-теста оценивали методом реакции латексной агглютинации. Было показано, что максимальная чувствительность РЛА соответствует величинам адсорбции, значительно более низким, чем стационарное значение. Так, например, максимальную чувствительность для pH среды 5.8, 6.8 и 7.7 наблюдали при величинах адсорбции, составляющих 0.3–0.5 от Гмакс. Увеличение pH среды, т.е. смещение pH среды в щелочную область, приводит к снижению чувствительности РЛА, что связано с возрастанием заряда молекулы белка.

Выбор pH среды для проведения адсорбции белка и постановке РЛА также определяется максимальной чувствительностью латекс-тестов, которая достигается при pH среды 5.8. В этом случае молекулы белка имеют небольшой отрицательный заряд, который достаточен для стабилизации частиц и не препятствует проведению РЛА. Таким образом, максимальная чувствительность латекс-теста на альбумин была получена при концентрациях белка в растворе менее 1 мг/мл, pH среды 5.8 и ионной силе 0.1 М.

Технология получения диагностических препаратов с использованием полимерных микросфер с физически адсорбированными на их поверхность белками «легко» осуществима. Однако, ряд серьезных недостатков, среди которых следует выделить возможную десорбцию белка с поверхности полимерных частиц при изменении состава или pH реакционной системы в процессе получения диагностикума и ограниченную подвижность молекул белка в пространстве, требуют существенного ее совершенствования. Это обусловлено и тем, что нежелательные характеристики тест-систем обуславливают их невысокую диагностическую эффективность и недостаточное время хранения.

Поэтому в последние годы в иммунодиагностике, использующей РЛА, все более широкое применение находят полимерные носители с ковалентно иммобилизованными белками на их поверхности. Для получения высокочувствительного диагностикума эти методы активации должны удовлетворять следующим требованиям:

- проходить необратимо и количественно при возможно более мягких условиях;
- не уменьшать стабильность суспензий, не оказывать заметного влияния на их диаметр и РЧР;
- сохранять биохимическую активность молекул биолиганда, ковалентно связанного с функциональными группами полимера, расположенными на поверхности частиц суспензии.

Обзор литературных данных показал, что в области конструирования диагностических тест-систем с использованием полимерных микросфер в качестве носителей биолигандов существуют недостаточно изученные вопросы, касающиеся, прежде всего: выбора полимерных микросфер с оптимальными физико-химическими параметрами, пригодными для использования в качестве носителей биолигандов, выбора биолигандов и их целенаправленной иммобилизации на поверхность полимерных микросфер, обеспечивающих высокую активность и специфичность выявления детектируемого компонента в иммунохимических реакциях, выбора условий и параметров конструирования тест-системы с использованием полимерных микросфер и биолигандов и ряд других проблем.

Рассмотрим проблемы, возникшие при конструировании диагностической тест-системы, на примере тиреоглобулина, TgG.

TgG-тест предназначен для определения антител к TgG в сыворотке крови пациентов, что представляет важный иммунологический критерий при диагностике заболеваний щитовидной железы.

Для выбора полимерных микросфер был проведен сопоставительный анализ физико-химических параметров синтезированных полимерных суспензий различными методами полимеризации.

Методом безэмульгаторной полимеризации были получены сополимерные микросферы стирола (СТ) и стирол сульфоната натрия (ССН); методом затравочной полимеризации на затравочных полистирольных микросферах были получены сополимерные микросферы СТ, ССН и метакриловой кислоты (МАК), или глицидилметакрилата (ГМА), или акролеина (АК), или в присутствии полидиметилсилоксана (ПДС); и методом дисперсионной полимеризации были получены сополимерные микросферы СТ и МАК, ГМА и МАК, и хлорэтилметакрилата (ХЭМА) и МАК в присутствии поливинилпирролидона (ПВП). В каждом конкретном методе получения полимерных микросфер были экспериментально подобраны условия их синтеза: соотношение мономерной и водной фаз, количество инициатора, время полимеризации, температура и др.

Полимерные микросферы различались природой полимера, ПАВ, функциональными группами, наличием красителя и флуоресцентной метки, диаметром и числом частиц, величиной ξ-потенциала, а также их устойчивостью в растворе электролита. Все полученные полимерные суспензии характеризовались распределением частиц по размерам (коэффициент дисперсности ~ 0.7–1%) и имели средние диаметры в диапазоне 1.15–3.9 мкм.

Создавая TgG-тест, необходимо было заново провести поиск по выбору природы полимерных микросфер и условий ковалентной иммобилизации белка на полимерные микросферы. Это обусловлено тем, что каждый белок имеет свои характеристики (молекулярный вес, изоэлектрическая точка) и, следовательно, условия связывания разных белков с одним и тем же типом полимерных частиц отличаются друг от друга.

Поскольку тетрамерная молекула TgG является производной молекулы IgG, то при выборе условий ковалентного связывания TgG человека с поверхностью частиц полимерной суспензии были учтены результаты ковалентной иммобилизации IgG на поверхность этих частиц.

Концентрацию карбодиимида изменяли в интервале от 0.5 до 5 мг/мл. Оказалось, что наибольшая чувствительность теста по отношению к антителам к TgG достигается при концентрации карбодиимида, равной 1 мг/мл.

Иммобилизацию биолиганда на поверхность полимерных микросфер проводили путем физической адсорбции и ковалентного связывания функциональных групп биолиганда и полимера.

Было показано, что обе тест-системы дают одинаковые положительные результаты. А раз тест-система, полученная с использованием полимерных микросфер (ПМ), на которые Tg был физически адсорбирован, и тест-система с ковалентно связанным тиреоглобулином на

поверхности ПМ дают одни и те же результаты, то возникает вопрос: целесообразно ли с точки зрения сложности процесса приготовления использовать диагностикум с ПМ, содержащими на поверхности ковалентно связанный тиреоглобулин. И почему бы не взять для определения заболеваний щитовидной железы тест-систему с ПМ, на которые физически адсорбирован тиреоглобулин, процесс получения которой намного проще.

Данные диагностикумы хранили при 4°С в течение трех месяцев, после чего снова апробировали на тех же сыворотках. Титр тест-системы с ПМ, на которые физически адсорбирован тиреоглобулин, уменьшился в несколько раз, что говорит о ее неустойчивости при хранении. Это может быть обусловлено десорбцией белка с поверхности полимерных частиц при изменении внешних условий или pH реакционной системы.

Таким образом, поскольку технология получения тест-систем с использованием полимерных микросфер с физически адсорбированными на их поверхность белками «легко» осуществима, то целесообразно использовать такие тест-системы в момент их получения. Если же диагностику необходимо проводить через некоторое время, то используют тест-систему с ПМ, содержащими на поверхности ковалентно связанный лиганд.

Латексный диагностикум с ковалентно связанным тиреоглобулином апробировали в РЛА на панели образцов сывороток от практически здоровых людей и больных аутоиммунными заболеваниями щитовидной железы, и результаты сравнивали с концентрацией антител к Tg, определенной методом иммуноферментного анализа (ИФА).

Были обнаружены расхождения определения аутоантител к Tg с помощью РЛА и ИФА. Они могут быть обусловлены свойствами носителей, используемых для получения тест-систем, и различиями в эпитопной специфичности Tg, иммобилизованного на их поверхности.

В результате проведенной работы с полимерными частицами диаметром 1.5 мкм с узким РЧР, содержащими на поверхности функциональные группы, была показана принципиальная возможность их использования для получения диагностической тест-системы, работающей по принципу РЛА для определения аутоантител щитовидной железы к Tg в образцах сыворотки крови человека.

Однако с поверхностью полимерных микросфер связывалось 80% Tg от исходного количества последнего. Дальнейшая экспозиция не приводила к увеличению количества связанного Tg, что обусловлено отсутствием свободных альдегидных групп на поверхности полимерных микросфер.

Прямая иммобилизация функциональных групп Tg и полимерных микросфер не обеспечивала необходимой доступности антигенных детерминант Tg для связывания с активными центрами детектируемых аутоантител разработанными тест-системами. Была изучена возможность целенаправленной иммобилизации Tg на поверхность полимерных микросфер, которая обеспечила доступность антигенных детерминант Tg для связывания с активными центрами детектируемых аутоантител.

С помощью компьютерной программы Sybil-7.0 была сконструирована математическая модель участка Tg, гомологичного ацетилхолинэстеразе (АХЭ), содержащего ряд антигенных детерминант, распознаваемых аутоантителами к Tg, которая позволила выбрать наиболее вероятный способ иммобилизации Tg на поверхность полимерных микросфер, обеспечивающий максимальную доступность антигенных детерминант Tg. Этот способ предполагал ковалентное связывание концевых аминогрупп остатков лизина Lys-2764 и Lys-2768, содержащихся в молекуле Tg, с альдегидными группами полимерных микросфер.

Другие возможные способы иммобилизации Tg на поверхность полимерных микросфер приводят к экранизации антигенных детерминант Tg, тем самым снижая эффективность взаимодействия их с активными центрами аутоантител.

Выход из этой ситуации состоит в использовании при иммобилизации Tg на поверхность полимерных микросфер аминокислотного спейсера, например, глицина, который позволит не только избежать неспецифическую адсорбцию гидрофобных фрагментов Tg, в которых локализованы антигенные детерминанты связывания с активными центрами аутоантител, но и отдалить молекулу Tg от поверхности полимерных микросфер, тем самым сохранив ее нативную форму.

Дальнейшие исследования направлены на выбор способа присоединения Tg к полимерным микросферам через спейсер, позволяющий увеличить специфичность и чувствительность тест-системы.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 14.512.11.0019 от 11.03.2013 г., шифр темы «2013-1.2-14-512-0007»).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Каральник Б.В. Эритроцитарные диагностикумы. – М.: Медицина, 1976. С. 64–67.
2. Naidu A.S., Paulsson M., Wadstrom T. Particle agglutination assays for rapid detection of fibronectin, fibrinogen, and collagen receptors on *Staphylococcus aureus* // J. Clin. Microbiol. 1988. V. 26. № 8. P. 1549–1554.
3. Gasparyan V.K. Preparation and sensitization of polystyrene latex beads by some antigens and anti-bodies. Factors affection sensitivity and specificity of latex agglutination tests // J. Immunoassay Immunochem. 2002. V. 23. № 3. P. 399–404.
4. Мартынов А.И., Санков М.Н., Рябова Н.Л., Зайцева Е.В., Лукин Ю.В., Генералова А.Н., Едвабная Л.С., Голубева Н.Н. Разработка комплекса диагностикумов на латексной основе для экспресс-диагностики инфекций, вызываемых условно-патогенными бактериями // Новости науки и техники. Сер. «Медицина», Аллергия, астма и клиническая иммунология. – М.: 2001. № 1. С. 104–107.
5. Елинов Н.П. Химическая микробиология. – М.: Высшая школа, 1989. С. 294.
6. Грицкова И.А., Нусс П.В., Дорохова Е.А., Гусев С.А., Крашенинникова И.Г., Аль-Хаварин Д.И. Адсорбция белков на полистирольных микросферах и постановка реакции латекс-агглютинации // Коллоидный журн. 1994. Т. 56. № 4. С. 491–495.
7. Prokopov N.I., Gritskova I.A., Cherkasov V.R., Chalykh A.E. Synthesis of monodisperse functional polymeric microspheres for immunodiagnostic research // Successes Chem. J. 1996. V. 65. № 2. P. 178–192.
8. Грицкова И.А., Гжива Э. Способ получения полимерных суспензий с узким РЧР в присутствии ди-*n*-толил-карбалоксифенилкарбинола : пат. 163091, Республика Польша, 1994.
9. Грицкова И.А., Чирикова О.В., Щеголихина О.И., Жданов А.А. Необычный эффект стабилиза-ции полимерных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих поливинилсилоксанов // Докл. РАН. 1994. Т. 334. № l. С. 57–61.
10. Чирикова О.В. Синтез полимерных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих поливинил-силоксанов : дис. ... канд. хим. наук. – М., 1994.
11. Шалыт С.Я. Условия формирования межфазных адсорбционных слоев олеорастворимых мыл синтетических жирных кислот и пути регулирования их стабилизирующего действия : дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1987. 264 с.
12. Dispersion Polymerization in Organic Media / Ed. K.E.J. Barrett. – London: John Wiley&Sons, 1975. 322 p.
13. Polymeric Materials Encyclopedia. Vol. 9 / Eds. A. Guyot, J.C. Salamone. – Boca Raton: CRC Press, 1996. P. 7728–7237.
14. Елисеева В.И., Шапиро Ю.Е., Титова Н.В., Буданов Н.А. О свойствах и микроструктуре компо-зиционных латексных полимеров // Высокомол. соед. 1989. Т. 31А. № 2. С. 263–268.
15. Fisher E.A. Method of protein coupling with latex beads : Brit. pat. 2 004892. – заявл. 25.03.1978, опубл. 12.11.1978.
16. Лукин Ю.В., Грицкова И.А., Праведников А.Н., Бахарев В.И. Полиакролеиновые латексы: синтез, введение наполнителей и механизм формирования // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 1. С. 159–161.
17. Bastosgonzalez D., Hidalgoalvarez R., Delasnieves F.J. Electro kinetic behavior of polystyrene latexes with different surface groups – effect of heat-treatment // J. Colloid and Interface Sci. 1996. V. l77. № 2. P. 372–379.
18. Лукин Ю.В., Буряков А.Н., Егоров В.В., Туркин С.И., Зубов В.П., Грицкова И.А., Зайченко А.С., Воронов С.А., Пучин В.А., Праведников А.Н. Способ получения магнитных латексов : А.с. СССР № 1290690, 1986.
19. Подойницин С.Н., Бахарев В.Н., Лукин Ю.В., Туркин С.И., Грицкова И.А., Зубов В.П., Буряков А.Н. Высокоградиентная магнитная сепарация клеток, меченных магнитными латексными частицами. 1. Осаждение меченых клеток // Биотехнология. 1989. Т. 5. С. 371–375.
20. Norde W. Adsorption of proteins from solution at the solidiquid interface // Advan. Colloid & Interface Sci. 1986. V. 25. № 4. P. 267–340.
21. Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ширякина Ю.М. Синтез суперпарамагнитных наночастиц магнетита // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 45–49.
22. Li P.C.H. Microfluidic Lab-on-a-Chip for chemical and biological analysis and discovery. – Boca Raton: CRC Press, 2006. 485 p.
23. Berthier J., Silberzan P. Microfluidics for biotechnology. – Boston: Artech House, 2006. 345 p.
24. Microarrays. Preparation, Microfluidics, Detection Methods and Biological Applications / Ed. by K. Dill, R. Liu, P. Grodzinski. – Springer, 2009. 356 p.
25. Камышный А.Л. Адсорбция глобулярных белков на твердых носителях: некоторые физико- химические характеристики // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. Вып. 3. С. 562–580.

26. De Baillcu N., Voegel J.C., Sohmitt A. Adsorption of human albumin and fibrinogen onto heparin-like materials. 1. Adsorption isotherms // Colloids & Surfaces. 1985. V. 16. P. 271–288.

27. Van Dulm P., Norde W. The adsorption of human plasma albumin on solid surfaces, with special attention to the kinetic aspects // J. Colloids & Interface Sci. 1983. V. 91. № 1. P. 248–255.

28. Ivarsson B.A., Hegg P.O., Lundstrom KJ., Jonsson U. Adsorption of proteins on metal surfaces studied by ellipsometric and capacitance measurements // Colloids & Surfaces. 1985. V. 13. P. 169–192.

29. Norde W., Fraaye J.G., Lyklema J. Protein adsorption at solid–liquid interfaces: A colloid-chemical approach // AGC Symp. Ser. 1987. № 343. P. 36–47.

30. Norde W., Mac Ritchie F., Nowicka G., Lyklema J. Protein adsorption at solid-liquid interfaces: Reversibility and conformation aspects //J. Colloid & Interface Sci. 1986. V. 112. № 2. P. 447–456.

31. Norde W., Lyklema J. The adsorption of human plasma albumin and bovine pancreas ribonoclease at negatively charged polystyrene surfaces // J. Colloid & Interface Sci. 1978. V.66. № 2. P. 257–302.

32. Lyklema J., Norde W. Biopolymer adsorption with special reference to the serum albumin – polystyrene latex system // Croat. Chem. Actia. 1973. V. 45. № l. P. 67–84.

33. Fair B.D., Jamieson A.M. Studies protein adsorption on polystyrene latex surfaces // J. Colloid & Interface Sci. 1980. V. 77. № 2. P. 525–534.

34. Kawaguchi H., Amagasa H., Hagiya T., Kimura N., Ohtsuka Y. Interaction between proteins and latex particles having different surface structures // Colloids & Surfaces. 1985. V. 13. P. 295–311.

35. Петров Р.В. Иммунология. – М.: Медицина, 1983. 368 с.

36. Басырева Л.Ю. Создание диагностических тест-систем на основе полимерных суспензий и факторы, определяющие их чувствительность и специфичность : дис. ... канд. хим. наук. –М., 1994.

HIGH-SENSITIVITY TEST SYSTEMS BASED ON CONJUGATES «POLYMER MICROSPHERES – BIOLIGANDS» FOR RAPID PROTEINOPATHY DIAGNOSTICS

S.A. Kedik, I.A. Gritskova, N.I. Prokopov, Ya.M. Stanishevsky, A.V. Panov, V.V. Suslov, E.A. Petrova[@]

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

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

The main approaches to the creation of highly sensitive test systems based on polymeric microspheres with immobilized bioligands intended for rapid diagnostics of proteinopathy were considered. The effect of these test systems is based on the latex agglutination reaction between the antigens grafted to the surface of polymeric microspheres and antibodies contained in a biological sample. The issues related to obtaining and optimal properties of polymeric microspheres, which must contain functional groups reactive toward bioligands at their surface were analyzed. Problems associated with immobilization of bioligands on the surface of the polymeric microspheres and the possibility to improve the composition and preparation of test systems were considered. Special attention is given to obtaining test systems for the diagnosis of thyroid disease by means one of its antigens – thyroglobulin.

Key words: *test systems, rapid diagnosis, proteinopathy, latex agglutination, functionalized polymeric microspheres, bioligand, immobilization, thyroglobulin.*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 615.46/47

РАЗРАБОТКА МИКРОРЕАКТОРНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ТЕСТ-СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ЛАТЕКСНОЙ АГГЛЮТИНАЦИИ

С.А. Кедик, заведующий кафедрой, Е.А. Петрова, ведущий инженер, Е.С. Жаворонок, ведущий инженер, А.В. Панов, старший преподаватель, В.В. Суслов, старший научный сотрудник

кафедра Биомедицинских и фармацевтических технологий
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571Россия
e-mail: svvchem@yandex.ru

Разработан микрореакторный метод получения суспензий полимерных микросфер, предназначенных для использования в качестве носителей биолигандов при создании диагностических тест-систем на основе реакции латексной агглютинации. Изучено влияние основных параметров процесса диспергирования (геометрии проточных микрореакторов, состава и соотношения скоростей подачи органической и водной фаз) на характеристики полимерных микросфер (средний размер и полидисперсность частиц) и выбраны оптимальные параметры.

***Ключевые слова**: полимерные микросферы, диагностические тест-системы, проточные микрореакторы, латексная агглютинация.*

Введение

В настоящее время для проведения экспресс-анализов биологических жидкостей используют иммунодиагностические тест-системы, состоящие из функционализированных частиц монодисперсных суспензий с иммобилизованными на их поверхности биолигандами [1]. В качестве носителей биолигандов хорошо зарекомендовали себя полимерные микросферы со средним диаметром частиц от 1 до 5 мкм, узким распределением по размерам (РЧР), сохраняющие устойчивость и индивидуальность в растворах электролитов [2] и обладающие стабильностью при хранении.

Основным методом получения полимерных микросфер является гетерофазная полимеризация: эмульсионная, суспензионная, дисперсионная, осадительная, затравочная [3].

В последнее время широкое применение для получения лекарственных форм пролонгированного действия на основе полимерных микросфер, содержащих лекарственные вещества, нашел «метод экстракции/испарения растворителя» (рис. 1), при котором полимерные микросферы получают путем диспергирования органических растворов полимеров в водных растворах ПАВ, с последующим удалением растворителя из частиц эмульсии. Особенно интересна его реализация для синтеза суспензий полимерных микросфер с использованием проточных микрореакторов – миниатюрных Т- или Y-образных узлов, а также узлов пересечения (рис. 2), в которых диспергирование раствора полимера происходит за счет потока другой фазы (водного раствора ПАВ) [3]. Такой прием позволяет синтезировать частицы заданного размера и активно используется для получения полимерных микросфер из биодеградируемых полимеров, содержащих различные лекарственные вещества (налтрексон, рисперидон, октреотид, лейпрорелин, бусерелин и другие).

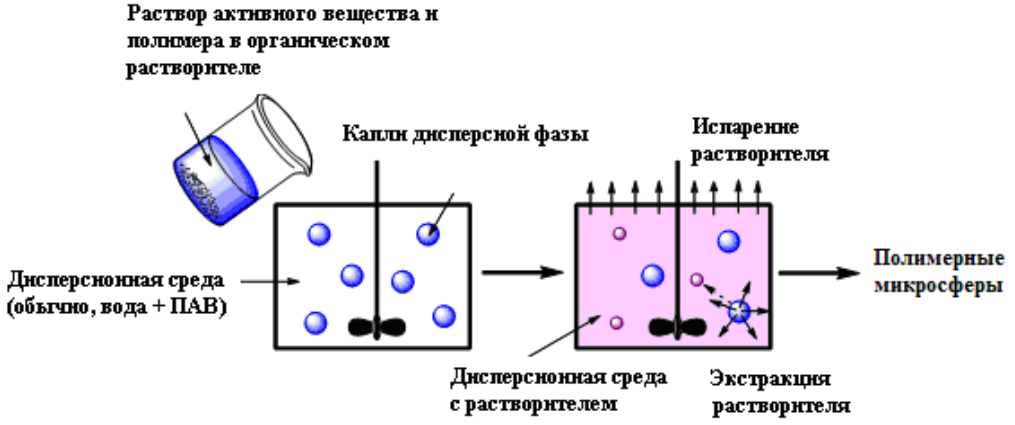


Рис. 1. Формирование микросфер путем эмульгирования органического раствора активного вещества и полимера в водной среде с последующей экстракцией/испарением растворителя.

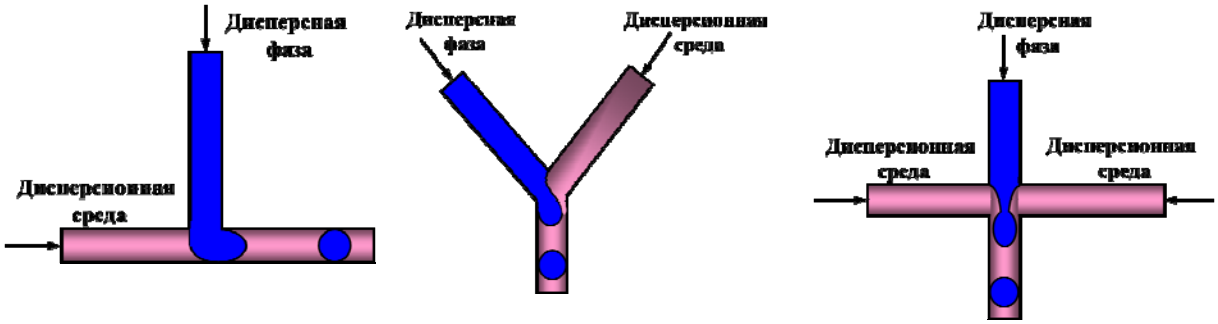


Рис. 2. Типы проточных микрореакторов:
(а) Т-образный; (б) Y-образный; (в) узел пересечения.

Целью настоящей работы является разработка метода получения полимерных микросфер, потенциально пригодных для создания диагностических тест-систем, путем микрореакторного диспергирования. В задачи исследования входило также определение влияния состава органической и водной фаз, скоростей их подачи и оптимальной геометрии микрореактора на распределение полимерных микросфер по размерам для нахождения оптимальных условий получения полимерных микросфер, предназначенных для использования в тест-системах на основе реакции латексной агглютинации.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали сополимер метилметакрилата с бутилметакрилатом (M_w = 75 кДа, 85 мол.% звеньев метилметакрилата) производства Sigma-Aldrich (США), поливиниловый спирт (M_w = 40 кДа) производства Chang Chun Petrochemical Co. (Вьетнам) и растворитель – хлористый метилен (х.ч.) компании «Компонент-Реактив» (Россия). Хлористый метилен характеризуется высокой летучестью, низкой температурой кипения и является хорошим растворителем для выбранных сополимеров. В качестве растворителя для поливинилового спирта использовали дистиллированную воду.

В качестве органической фазы использовали растворы сополимера метилметакрилата с бутилметакрилатом в хлористом метилене (2, 3, 4 или 5% мас.), а в качестве водной фазы – растворы поливинилового спирта (0.5, 1.0, 2.0 или 3.0% мас.).

Получение полимерных микросфер проводили с использованием комплекта оборудования eduFlowsys (Wingflow, Швейцария) (рис. 3), снабженного Т-образными микрочипами двух видов. Микрочипы представляют собой Т-образные узлы, выполненные в матрице из боросиликатного стекла. Рабочая часть микрочипов содержит каналы с поперечным сечением 400 мкм и

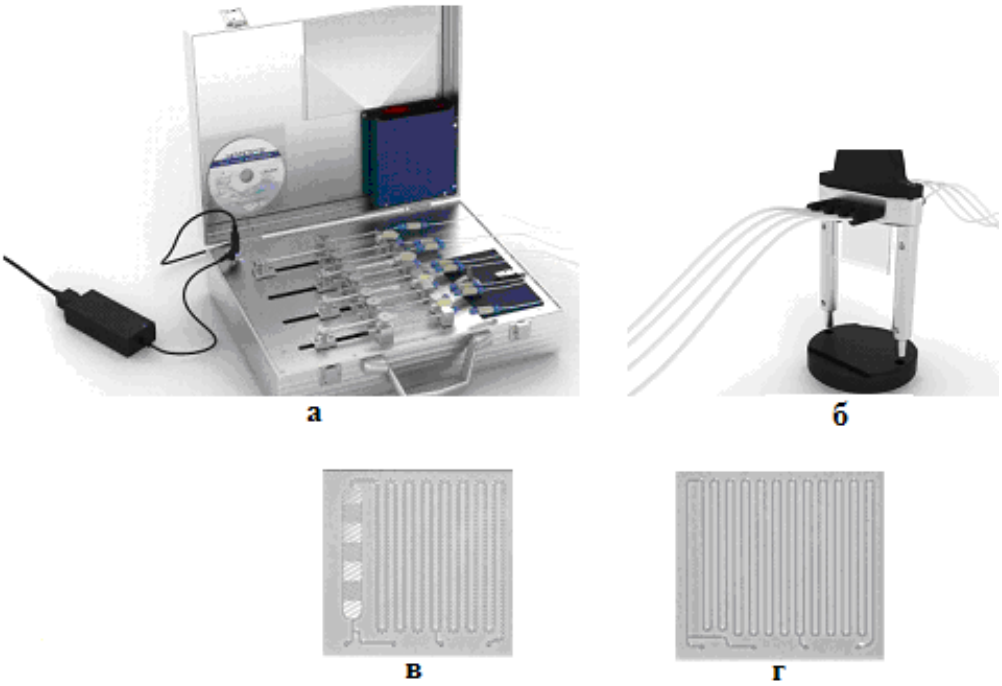


Рис. 3. Комплект оборудования eduFlowsys: (а) общий вид комплекта;
(б) держатель микрочипа; (в) микрочип 1 типа; (г) микрочип 2 типа.

протяженностью 6.4×10^5 мкм (микрочип 1-го типа) или 4.2×10^5 мкм (микрочип 2-го типа). Микрочип 1-го типа, в отличие от микрочипа 2-го типа, снабжен статическим миксером и каналами с развитой поверхностью за счет многочисленных микроизгибов.

Принципиальная схема используемой микрореакторной системы представлена на рис. 4. Растворы сополимера (органическая фаза) и поливинилового спирта (водная фаза) посредством насосов *1* и *2* из емкостей *3* и *4* подают в проточный канал микрореактора *5*. При этом поток раствора сополимера органической фазы в реакционном канале микрореактора проходит перпендикулярно потоку водной фазы (Т-образный узел). Диспергирование раствора полимера происходит в результате пересечения потоков органической и водной фаз. Образующийся поток состоит из чередующихся участков водной и органической фаз и представляет собой высокодисперсную эмульсию. Его направляют в реактор *6*, снабженный верхнеприводной лопастной мешалкой *7*, рубашкой, подключенной к контуру криотермостата *8*, и нижним сливом. Реактор на 1/3 объема предварительно заполнен раствором поливинилового спирта и охлажден до 4°С. Собранную в реакторе дисперсию полимера периодически (по мере заполнения реактора) переносят в стаканы и выдерживают при комнатной температуре до полного «созревания» частиц и образования суспензии полимерных микросфер. Полученную суспензию центрифугируют при 8000 об/мин в течение 5 мин, доводя количество полимерной суспензии до концентрации 5% (рис. 4).

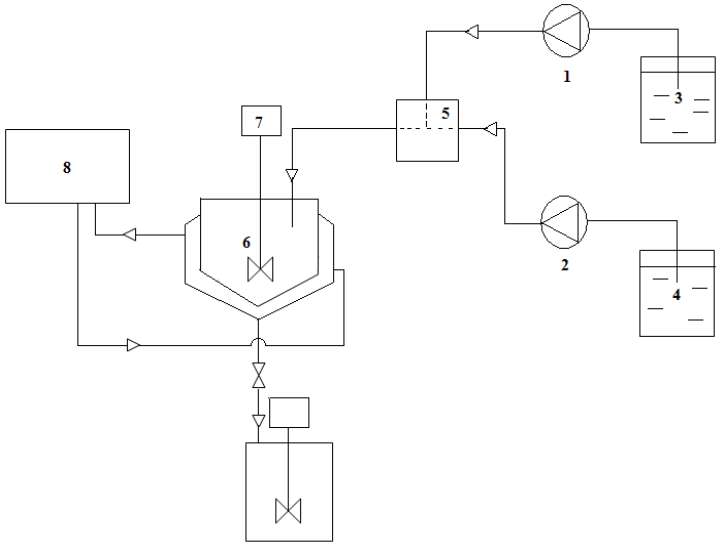


Рис.4. Принципиальная схема микрореакторной установки:
1 и *2* – насосы; *3* и *4* – емкости с органической и водной фазой, соответственно;
5 – микрореактор; *6* – реактор; *7* – верхнеприводная лопастная мешалка; *8* – криотермостат.

Для оценки размеров полученных полимерных микросфер и распределения частиц по размерам использовали лазерный анализатор частиц Beckman Coulter LS 13320 (США); измерения проводили по стандартной методике.

Результаты и их обсуждение

Для оптимизации параметров получения дисперсии полимерных микросфер методом микрореакторного диспергирования было проведено три серии экспериментов.

1. Влияние типа микрореактора, массового соотношения органической и водной фаз, скорости их дозирования на характеристики полимерных микросфер

Для исследования были использованы Т-образные микрореакторы двух типов. На основании предварительных экспериментов и литературных данных [2, 3], в качестве водной и органической фаз были выбраны 3% раствор сополимера в метиленхлориде и 1% водный раствор поливинилового спирта (ПВС).

Результаты исследований показали, что при проведении процесса в микрореакторе 1-го типа (рис. 3) формируются микросферы с бимодальным распределением частиц по размерам (рис. 5), тогда как при использовании микрореактора с менее развитой структурой (2-го типа) удалось получить полимерные микросферы с более узким распределением по размерам (рис. 6).

Полученные данные о размере микрочастиц и РЧР обобщены в табл. 1. Из нее видно, что микрореактор 2-го типа позволяет получать более однородные микрочастицы, при том, что средний размер частиц принципиально не изменяется. Вероятной причиной широкого распределения по размерам частиц полимерной суспензии, полученной в микрореакторе 1-го типа, может быть его весьма развитая внутренняя структура и наличие статического миксера, что приводит к турбулизации потоков и дополнительному диспергированию частиц дисперсии

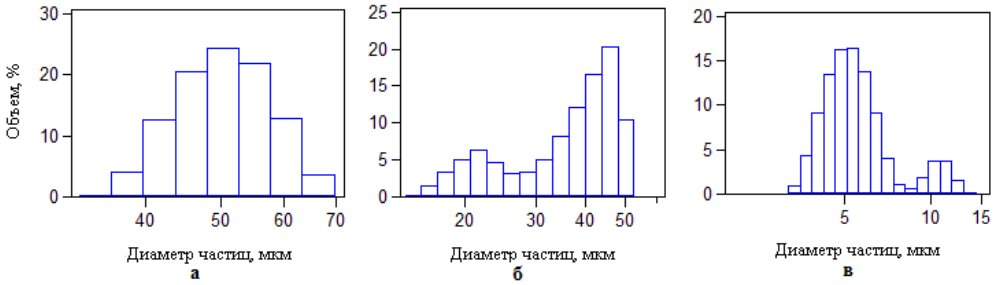


Рис. 5. Типичное распределение частиц по размерам в суспензиях, полученных с помощью микрореактора 1-го типа. Концентрация раствора сополимера в метиленхлориде 3%, концентрация водного раствора ПВС 1%. Соотношение расходов органической и водной фаз, мкл/с: (а) 1:5 (ПМ002); (б) 1:15 (ПМ006); (в) 10: 100 (ПМ013).

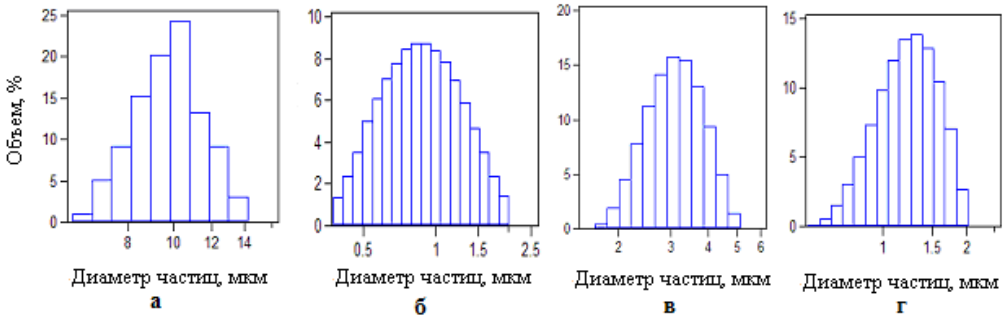


Рис. 6. Типичное распределение частиц по размерам в суспензиях, полученных с помощью микрореактора 2-го типа. Концентрация раствора сополимера в метиленхлориде 3%, концентрация водного раствора ПВС 1%. Соотношение расходов органической и водной фаз, мкл/с: (а) 5:100 (ПМ10); (б) 100:150 (ПМ36); (в) 25:150 (ПМ24); (г) 15:150 (ПМ27).

Таблица 1. Влияние соотношения расходов водной и органической фаз на средний размер и полидисперсность микросфер, полученных путем микрореакторного диспергирования

№ серии	Соотношение расходов [мкл/с] водной и органической фаз	Средний диаметр частиц, мкм	Полидисперсность частиц
Микрореактор 1-го типа			
ПМ002	1:5	50.2±3.0	1.17
ПМ006	1:15	d_1=21.7±1.0; d_2=45.6±3.0	1.41
ПМ008	1:30	d_1=12.4±1.0; d_2=34.6±3.0	2.34
ПМ009	3:30	d_1=10.3±1.0; d_2=26.7±3.0	1.24
ПМ013	10:100	d_1=5.4±0.8; d_2=10.3±1.0	2.80
Микрореактор 2-го типа			
ПМ01	1:5	52.0±3.0	1.09
ПМ04	1:15	44.8±3.0	1.11
ПМ07	1:30	38.0±3.0	1.04
ПМ09	3:30	35.5±3.0	1.07
ПМ11	3:50	29.0±2.0	1.15
ПМ15	10:30	14.0±2.0	1.11
ПМ19	10:50	11.5±2.0	1.07
ПМ31	10:100	5.6±0.8	1.06
ПМ10	50:100	9.3±0.8	1.30
ПМ36	10:150	0.98±0.1	2.35
ПМ27	15:150	1.3±0.5	1.50
ПМ24	25:150	3.1±0.5	1.40
ПМ21	30:150	5.4±0.5	1.20
ПМ16	50:150	6.7±0.5	1.35

полимера. Поэтому в дальнейших исследованиях был использован микрореактор 2-го типа, более пригодный для получения однородных микрочастиц.

Из данных табл.1 следует, что при одновременном увеличении расходов органической и водной фаз наблюдается уменьшение размера частиц. Минимальный размер частиц был получен в опыте ПМ36, однако полидисперсность микросфер при этих условиях высока. Увеличение скорости дозирования органической фазы при постоянной скорости дозирования водной фазы, т.е. увеличение содержания раствора полимера приводит к увеличению среднего размера микросфер, и РЧР становится более узким. Наиболее узкое РЧР было получено в серии ПМ24. Микросферы имеют достаточно узкое РЧР, а средний диаметр частиц попадает в указанный выше интервал размеров частиц, пригодных для создания диагностических систем.

2. Влияние концентрации сополимера в хлористом метилене на характеристики полимерных микросфер

Не менее важным параметром, определяющим средний размер и полидисперсность микросфер, является концентрация сополимера в органической фазе. Исследования проводили при оптимальных постоянных скоростях дозирования реагентов (25:150 мкл/с) в микрореакторе 2-го типа. Типичные зависимости РЧР представлены на рис. 7, из которого видно, что для всех образцов сохраняется относительно узкое распределение по размерам.

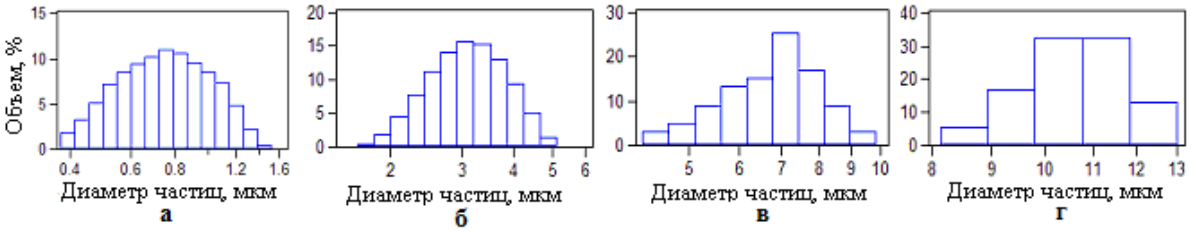


Рис. 7. Распределение частиц по размерам в суспензиях, полученных с помощью микрореактора 2-го типа. Соотношение скоростей расхода органической и водной фаз 25:150 мкл/с. Концентрация водного раствора ПВС 3%. Концентрация раствора сополимера в метиленхлориде, %: (а) 2 ($ПМ24_1$); (б) 3 ($ПМ24_2$); (в) 4 ($ПМ24_3$); (г) 5 ($ПМ24_4$).

Результаты исследований обобщены в табл. 2, из которой видно, что с увеличением концентрации сополимера средний диаметр микросфер возрастает, а полидисперсность, наоборот, уменьшается. При концентрации сополимера в хлористом метилене, равной 3%, образуются полимерные микросферы, соответствующие по своим характеристикам частицам, потенциально пригодным для создания тест-систем.

Таблица 2. Влияние концентрации раствора сополимера в хлористом метилене на средний размер и полидисперсность микросфер, полученных с помощью микрореактора 2-го типа

№ серии	Концентрация сополимера, %	Средний диаметр частиц, мкм	Полидисперсность частиц
$ПМ24_1$	2	0.76±0.05	1.14
$ПМ24_2$	3	3.06±0.5	1.4
$ПМ24_3$	4	7.1±0.5	1.24
$ПМ24_4$	5	11.8±1.0	1.08

3. Влияние концентрации ПАВ в водной фазе на характеристики полимерных микросфер

Исследование влияния концентрации ПАВ (поливинилового спирта) в водной фазе на средний размер и полидисперсность микросфер проводили при постоянных скоростях дозирования реагентов (25:150 мкл/с) и оптимальной концентрации полимера в органической фазе 3% с помощью микрореактора 2-го типа. Типичные зависимости РЧР представлены на рис. 8, из которого видно, что для всех образцов также характерно узкое распределение полимерных микросфер по размерам.

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что с ростом концентрации поливинилового спирта наблюдается увеличение среднего размера частиц, а полидисперсность уменьшается (табл. 3). При концентрации поливинилового спирта в водной фазе, равной 1%, получаемые полимерные микросферы имеют узкое РЧР и средний диаметр частиц, соответствующий заданному ранее интервалу, поэтому эта концентрация была признана оптимальной.

Таким образом, путем изменения концентраций полимера в органической и поливинилового спирта в водной фазах возможно регулирование свойств полимерных микросфер.

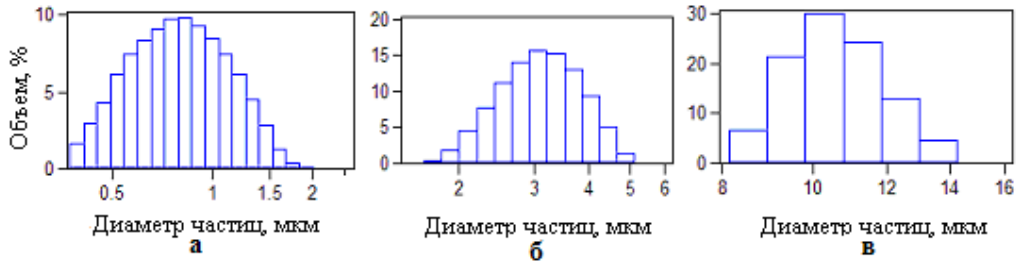


Рис. 8. Типичное распределение частиц по размерам в суспензиях, полученных с помощью микрореактора 2-го типа. Соотношение скоростей расхода органической и водной фаз 25:150 мкл/с; концентрация раствора сополимера 3%. Концентрация водного раствора ПВС, %: (а) 0.5 ($ПМ24_6$); (б) 1.0 ($ПМ24_3$); (в) 2.0 ($ПМ24_7$).

Таблица 3. Влияние концентрации раствора поливинилового спирта в водной фазе на средний размер и полидисперсность микросфер, полученных с помощью микрореактора 2-го типа

№ серии	Концентрация поливинилового спирта,	Средний диаметр частиц, мкм	Полидисперсность частиц
$ПМ24_6$	0.5	0.83±0.05	1.99
$ПМ24_3$	1.0	3.06±0.5	1.40
$ПМ24_7$	2.0	10.5±1.0	1.14
$ПМ24_8$	3.0	Несферические частицы	–

Выводы

Проведенные исследования позволили разработать метод для получения полимерных микросфер разного диаметра с относительно узким распределением частиц по размеру. Характеристики полученных микросфер позволяют рассматривать их как потенциально пригодные в качестве носителей биолигандов в тест-системах, работающих по принципу латексной агглютинации. Определены оптимальные параметры микрореакторного процесса (микрореакторный узел без турбулизирующих участков, соотношение скоростей подачи органической и водной фаз, концентрация раствора сополимера метилметакрилата и бутилакрилата в метиленхлориде, концентрация водного раствора поливинилового спирта). Разработанный метод позволяет получать микросферы со стабильными характеристиками.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 14.512.11.0019 от 11.03.2013 г., шифр темы 2013-1.2-14-512-0007).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Солодухина Н.М. Анализ опиатов, барбитуратов и каннабиоидов методом латексной агглютинации с использованием функциональных полимерных микросфер : дис. … канд. хим. наук. – М., 2012. 114 с.

2. Артыкова З.Б., Грицкова И.А., Гусев С.А., Басырева Л.Ю., Сочилин В.А., Штильман М.И., Горячая А.В., Хейнман Г.П., Кедик С.А., Прокопов Н.И. Получение диагностических тест-систем на основе полимерных микросфер в присутствии поливинилпирролидона, модифицированного аминокислотой // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 82–87.

3. Ahmad H., Oli M.W.U., Ali A.M.I., Miah M.A.J. Preparation of sub-micron to micron-sized difunctional polymer particles and their characterization// Malaysian Polymer J. 2010. V. 5. № 2. P. 181–192.

4. Петрова Е.А., Кедик С.А., Алексеев К.В., Блынская Е.В., Панов А.В., Суслов В.В., Тихонова Н.В. Оценка эффективности метода двойного эмульгирования при получении микросфер налтрексона на основе сополимера молочной и гликолевой кислот // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 58–63.

5. Ekanem E.E., Shiu Y.Y., Tauanov Z., Sharma L., Shahmohamedi H., Henry J.V., Das D., Vladisavljević G.T. Development of novel drug formulation using microfluidic device / Technology Forum 2012 «Formulating with particles». – Loughborough University, April 4–5, 2012.

6. Martín-Banderas B.L., Rodríguez-Gil A., Cebolla Á., Chávez S., Berdún-Álvarez T., Fernandez G.J.M., Flores-Mosquera M., Gañán-Calvo A.M. Towards high-throughput production of uniformly encoded microparticles// Advanced Material. 2006. V. 18. P. 559–564.

DEVELOPMENT OF MICROREACTOR METHOD FOR POLYMERIC MICROSPHERES PRODUCTION USED IN TEST SYSTEMS BASED ON LATEX AGGLUTINATION REACTION

S.A. Kedik, E.A. Petrova, E.S. Zhavoronok, A.V. Panov , V.V. Suslov[@]

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

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

Some steps were taken to elaborate a method for the preparation of polymeric microspheres using flow microreactors by emulsifying the solution of methacrylic acid esters copolymer in an aqueous PVA solution followed by extraction and evaporation of the solvent. The effect of process parameters on the characteristics of polymeric microspheres with a predetermined set of properties (mean size, polydispersity) potentially suitable for use as carriers in bioligands for diagnostic test systems was investigated. The dependence of the average particle size on the microreactor type, concentration of copolymer solution in methylene chloride and polyvinyl alcohol in water and the ratio of flow rates of organic and aqueous phases was stated, and the optimal process conditions were selected.

Key words: *polymeric microspheres, diagnostic test systems, flow microreactors, latex agglutination.*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.814; 542.06; 544.52

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХРОМНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-ВИНИЛ-6'-НИТРО-1,3,3-ТРИМЕТИЛ-СПИРО(ИНДОЛИНО-2,2'-[2H]-ХРОМЕНОВ)

***,**А.В. Лаптев, научный сотрудник, *А.Ю. Лукин, доцент,**
***,**Н.Е. Беликов, научный сотрудник, **О.В. Демина, старший научный сотрудник, **С.Д. Варфоломеев, директор,**
*****В.А. Барачевский, заведующий лабораторией,**
***,**А.А. Ходонов, профессор, *В.И. Швец, заведующий кафедрой**

**кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии*
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, 119334 Россия*
****Центр фотохимии РАН, Москва, 119421 Россия*
e-mail: biolapa@inbox.ru

Ряд замещенных 5-винил-6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]-хроменов) был получен одностадийными методами синтеза из 5-формильного предшественника. Структуры полученных соединений подтверждены методами физико-химического анализа. Проведены спектрально-кинетические исследования фотохромного поведения новых 5-винилзамещенных продуктов в растворах толуола и этанола.

Ключевые слова: *спиропиран, фотохромизм, винилог, СН-кислота, реакция олефинирования, фотохромная метка.*

Введение

Производные спиробензопиранов известны с начала XX века и являются одной из наиболее хорошо изученных групп фотохромных органических соединений. Наиболее интенсивное синтетическое получение и исследование фотохромных способностей этих соединений проводилось в 1960–70-е годы в связи с интересом, который они представляли для создания элементов оптической памяти, копировальных материалов, регулируемых светофильтров и средств защиты от мощных вспышек [1–4].

Спектральные свойства и параметры фотохромных превращений этих соединений сильно зависят от природы заместителей, варьирование оных позволяет вести поиск фотохромов с требуемыми характеристиками. К недостаткам спиропиранов следует отнести невысокую фото- и термостабильность [1–6].

Наиболее популярными среди спиропиранов являются нитро-замещенные в пирановой части молекулы производные, обладающие в том числе спейсером по N_1-положению индольного фрагмента с терминальной функциональной группой на его конце для присоединения к субстрату [7–14]. В литературе имеется ограниченное число публикаций, посвященных синтезу спиробензопиранов, замещенных по положению 5. В связи с этим нами был проделан ряд работ в данном направлении исследований [15–18]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена дизайну производных 5-винил-6'-нитроспиробензопирана.

Экспериментальная часть

Хроматографию в тонком слое осуществляли на пластинках Kieselgel $60F_{254}$ (Merck, Германия) в хлористом метилене, детекцию пятен – УФ-светом при 254 нм. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Kieselgel 60 (Merck, Германия) и оксиде алюминия IV степени активности по Брокману (Reanal, Венгрия).

Все спектральные исследования выполняли при 25^0C. Спектры ЯМР сняты в дейтерохлороформе на спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц для ^{1}H и 75.4 МГц для ^{13}C. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) с точностью 0.01 м.д. относительно внутреннего стандарта дейтерохлороформа δ (^{1}H-ЯМР) – 7.26 м.д., величины констант спин-спинового взаимодействия *J* (КССВ) измерены в Герцах (Гц) с точностью до 0.1 Гц (при описании спектров приняты следующие сокращения: s – синглет, d – дублет, t – триплет, q – квартет, p – пентет, dd – дублет дублетов, dt – дублет триплетов, td – триплет дублетов, m – мультиплет). Для исследования соединения **5** применяли методы ^{1}H,^{13}C-HSQC и ^{1}H,^{13}C-HMBC.

Масс-спектры получали на приборе Cratos M-30 (Англия) при прямом вводе образца и ионизации электронным ударом (ЭИ 70 эВ). Элементный анализ проводили на автоматическом C,H,N-анализаторе Finnigan EA 1112 (Thermo, Италия).

Спектры поглощения, кинетические данные для процессов фотоокрашивания и спонтанного

обесцвечивания были получены на спектрофотометрическом оборудовании: модель комплекта HR-2000+ (Ocean Optics, США), в кварцевых кюветах толщиной 10 мм путем облучения растворов светом лампы Lightincure LC8 (Hamamatsu, Япония) через светофильтр УФС-2 (270–380 нм) при перемешивании на магнитной мешалке. Концентрация соединений во всех экспериментах составляла 10^{-5}–10^{-4} М. Кинетику фотодеградации фотохромных соединений изучали при воздействии на растворы нефильтрованного излучения лампы Hamamatsu LC8 (интенсивность света 180 мВт/см^2).

Измерения проведены в одинаковых условиях для всех спектрально-кинетических исследований. Для оценки эффективности фотохромных превращений спиропиранов использовали величину оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной (ФИ) мероцианиновой формы, расположенной в видимой области спектра, после достижения равновесия между исходной и окрашенной формами спиропиранов. При этом для получения сравнимых значений ФИ оптической плотности выбирали одинаковые значения оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходной формы. Для этого строили кривые зависимости величины ФИ плотности в максимуме полосы поглощения ФИ-формы от величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходной формы.

Величины ФИ оптической плотности ($\Delta D_{\lambda B}^{phot}$), так же как и константы скорости фотообесцвечивания (k_{BA}^{db}, c^{-1}) были подсчитаны, исходя из этих кривых. Величина фотодеградации ($t_{1/2}$, с) была получена измерением времени падения ФИ оптической плотности в максимуме полосы поглощения ФИ формы от максимальной величины в 2 раза при непрерывном облучении нефильтрованным светом. В промежутке между экспериментами растворы хранились в темноте. Все операции с фоточувствительными соединениями проводились в инертной атмосфере без доступа света.

Использовались реактивы следующих производителей: Aldrich (США) – бромид трифенилметилфосфония, *трет*-бутилат калия, метиловый эфир цианоуксусной кислоты; Merck (Германия) – нитрометан, малонодинитрил; а также реагенты и растворители отечественного производства. Исходный 6'-нитро-1,3,3-триметил-5-формилспиро(индолино-2,2'-[2H]-хромен) **(1)** получали согласно разработанному нами методу [19].

5-Винил-6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]-хромен) (2). К раствору 2.0 г (5.7 ммоль) 6'-нитро-1,3,3-триметил-5-формилспиро(индолино-2,2'-[2H]-хромена) **(1)** и 3.0 г (8.4 ммоль) бромида трифенилметилфосфония в 50 мл безводного тетрагидрофурана прибавили 1.0 г (8.9 ммоль*) трет*-бутилата калия и выдерживали при температуре 50^{0}С в течение 1 ч в атмосфере аргона при перемешивании. Затем к реакционной массе добавили 50 мл дистиллированной воды и нейтрализовали смесь 10%-ой соляной кислотой. После чего провели экстракцию реакционной смеси несколькими порциями хлористого метилена (2×50 мл), экстракты объединяли, сушили безводным сульфатом натрия и растворитель удаляли. Для выделения целевого продукта использовали флеш-хроматографию на силикагеле (гексан–хлористый метилен, 2:1 v/v). Получили 1.5 г (4.3 ммоль) продукта **2** (76%), белые кристаллы (темнеют и окрашиваются при хранении) с т.пл. 144-145^{0}С. R_f 0.85. ^{1}Н-ЯМР-спектр ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*, Гц): 1.19 (3H, s, 3a-CH_3), 1.31 (3H, s, 3b-CH_3), 2.74 (3H, s, 1-CH_3), 5.07 (1H, dd, *J* = 11.0/1.0, 1''-H-vinyl *trans*-), 5.59 (1H, dd, *J* = 17.5/1.0, 1''-H-vinyl *cis*-), 5.84 (1H, d, *J* = 10.4, 3'-H), 6.49 (1H, d, *J* = 7.9, 7-H), 6.69 (1H, d, *J* = 17.5/11.0, 2''-H-vinyl), 6.76 (1H, d, *J* = 8.2, 8'-H), 6.92 (1H, d, *J* = 10.4, 4'-H), 7.18 (1H, d, *J* = 1.7, 4-H), 7.22 (1H, dd, *J* = 7.9/1.7, 6-H), 7.99 (1H, s, 5'-H), 8.01 (1H, dd, *J* = 8.2/2.7, 7'-H). УФ-спектр [EtOH, λ_{max}, нм (lg ε)]: 277 (4.70), 323 ш. (4.38). Масс-спектр [*m/z*, $I_{отн}$]: 348 (M^+, 83), 333 (25), 185 (100), 170 (23). Вычислено для $C_{21}H_{20}N_2O_3$, %: C 72.40, H 5.79, N 8.04; найдено, %: C 71.98, H 5.93, N 8.02.

***E*-6'-Нитро-5-(1''-нитроэтен-2''-ил)-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]-хромен) (3).** К раствору 0.5 г (1.4 ммоль) соединения **1**, 300 мкл (4.3 ммоль) нитрометана в 30 мл абс. метанола добавили при перемешивании 100 мг (0.6 ммоль) диацетата этилендиаммония и выдерживали при температуре 50^{0}С в течение 1 ч в атмосфере аргона при перемешивании на магнитной мешалке. После удаления растворителей остаток растворяли в хлористом метилене и промывали дистиллированной водой. Для выделения целевого продукта использовали флеш-хроматографию на силикагеле (гексан–хлористый метилен, 1:1 v/v). Дополнительно продукт очищали кристаллизацией из этилового спирта. Получили 0.35 г (0.9 ммоль) продукта **3** (64%), розовые кристаллы с т.пл. 185-187^{0}С. R_f 0.7. ^{1}Н-ЯМР-спектр ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*, Гц): 1.20 (3H, s, 3a-CH_3), 1.32 (3H, s, 3b-CH_3), 2.82 (3H, s, 1-CH_3), 5.84 (1H, d, *J* = 10.2, 3'-H), 6.59 (1H, d, *J* =8.2, 7-H), 6.68 (1H, d, *J* = 9.5, 8'-H), 6.98 (1H, d, *J* = 10.2, 4'-H), 7.27 (1H, d, *J* = 1.7, 4-H), 7.41 (1H, dd, *J* = 8.2/1.7, 6-H), 7.56 (1H, d, *J* = 13.6, 1''-H- vinyl), 7.99 (1H, d, *J* = 13.6, 2''-H- vinyl), 8.01 (1H, s, 5'-H), 8.03 (1H, dd, *J* = 9.5/2.7, 7'-H). УФ-спектр [EtOH, λ_{max}, нм (lg ε)]: 404 (4.57). Масс-спектр [*m/z*, $I_{отн}$]: 393 (M^+, 84), 378 (28), 230 (100), 183 (56), 168 (34), 159 (46), 147 (28),

115 (32). Вычислено для $C_{21}H_{19}N_3O_5$, %: C 64.12, H 4.87, N 10.68; найдено, %: C 63.58, H 5.33, N 9.92.

1''-[6'-Нитро-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]хромен-5-ил]-2'',2''-дицианоэтилен (4). Смесь 1.0 г (2.9 ммоль) соединения **1**, 0.2 г (3.2 ммоль) ацетата аммония, 0.38 г (5.7 ммоль) малонодинитрила, 20 мл ледяной уксусной кислоты и 100 мл бензола в течение 1.5 ч нагревали при кипении и перемешивании на магнитной мешалке с насадкой Дина-Старка, отгоняя воду (азеотропная отгонка). После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь промыли 100 мл воды, 100 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, высушили сульфатом натрия и отогнали растворитель. Для выделения целевого продукта использовали флеш-хроматографию на силикагеле (гексан–хлористый метилен, 1:1 v/v). Дополнительно продукт очищали кристаллизацией из этилового спирта. Получили 0.9 г (2.3 ммоль) продукта **4** (78%), желтые кристаллы с т.пл. 168-170^{0}C. R_f 0.63. ^{1}H-ЯМР-спектр ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*, Гц): 1.20 (3H, s, 3a-CH_3), 1.33 (3H, s, 3b-CH_3), 2.87 (3H, s, 1-CH_3), 5.83 (1H, d, *J* = 10.3, 3'-H), 6.61 (1H, d, *J* = 8.4, 7-H), 6.79 (1H, d, *J* = 8.5, 8'-H), 6.99 (1H, d, *J* =10.3, 4'-H), 7.58 (1H, s, 5-CH=), 7.72 (1H, dd, *J* = 8.4/2.0, 6-H), 7.78 (1H, d, *J* = 2.0, 4-H), 8.04 (1H, s, 5'-H), 8.05 (1H, dd, *J* = 8.5/2.8, 7'-H). УФ-спектр [EtOH, λ_{max}, нм (lg ε)]: 409 (4.59). Масс-спектр [*m/z*, $I_{отн}$]: 398 (M^+, 17), 383 (10), 235 (100), 220 (28). Вычислено для $C_{23}H_{18}N_4O_3$, %: C 69.34, H 4.55, N 14.06; найдено, %: C 68.90, H 5.03, N 13.92.

***E*-2''-Метоксикарбонил-1''-[6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]хромен-5-ил]-2''-цианоэтилен (5).** Соединение **5** синтезировали аналогично **4** из 1.0 г (2.9 ммоль) соединения **1** и 0.6 г (6.1 ммоль) метилового эфира цианоуксусной кислоты с использованием 0.2 г (3.2 ммоль) ацетата аммония в смеси 20 мл ледяной уксусной кислоты и 100 мл бензола. Получили 0.8 г (1.9 ммоль) продукта **5** (66%), желтые кристаллы с т.пл. 178-180^{0}C. R_f 0.52. ^{1}H-ЯМР-спектр ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*, Гц): 1.21 (3H, s, 3a-CH_3), 1.34 (3H, s, 3b-CH_3), 2.85 (3H, s, 1-CH_3), 3.89 (3H, s, O-CH_3), 5.83 (1H, d, *J* = 10.3, 3'-H), 6.60 (1H, d, *J* = 8.3, 7-H), 6.78 (1H, d, *J* = 8.4, 8'-H), 6.97 (1H, d, *J* = 10.3, 4'-H), 7.83 (1H, dd, *J* = 8.3/1.9, 6-H), 7.89 (1H, d, *J* = 1.9, 4-H), 8.02 (1H, s, 5'-H), 8.03 (1H, dd, *J* = 8.3/2.7, 7'-H), 8.15 (1H, s, 5-CH=). УФ-спектр [EtOH, λ_{max}, нм (lg ε)]: 398 (4.44). Масс-спектр [*m/z*, $I_{отн}$]: 431 (M^+, 72), 416 (20), 268 (100), 253 (20). Вычислено для $C_{24}H_{21}N_3O_5$, %: C 66.81, H 4.91, N 9.74; найдено, %: C 66.45, H 5.33, N 9.52.

2'',2''-Диметил-5''-(6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]хромен-5-ил)метилиден-1'',3''-диоксан-4'',6''-дион (6). Смесь 0.5 г (1.4 ммоль) соединения **1**, 0.4 г (2.8 ммоль) кислоты Мельдрума, 0.2 г (2.4 ммоль) пиперидина в 50 мл этилового спирта выдерживали при температуре 50^{0}C в течение 8 ч в атмосфере аргона при перемешивании на магнитной мешалке в присутствии молекулярных сит 4Å. Затем из смеси удалили растворитель, остаток растворяли в хлористом метилене, промывали 5%-ой соляной кислотой. Для выделения целевого продукта использовали флеш-хроматографию на силикагеле (гексан–хлористый метилен, 1:2 v/v). Дополнительно продукт очищали кристаллизацией из этилового спирта. Получили 0.3 г (0.6 ммоль) продукта **6** (43%), желтые кристаллы с т.пл. 194-196^{0}C. R_f 0.34. ^{1}H-ЯМР-спектр ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*, Гц): 1.21 (3H, s, 3a-CH_3), 1.34 (3H, s, 3b-CH_3), 1.78 (6H, s, 2''-$(CH_3)_2$), 2.86 (3H, s, 1-CH_3), 5.84 (1H, d, *J* = 10.3, 3'-H), 6.61 (1H, d, *J* = 8.4, 7-H), 6.79 (1H, d, *J* = 8.5, 8'-H), 6.98 (1H, d, *J* = 10.3, 4'-H), 8.03 (1H, s, 5'-H), 8.05 (1H, dd, *J* = 8.5/2.7, 7'-H), 8.07 (1H, dd, *J* = 8.4/1.8, 6-H), 8.28 (1H, d, *J* = 1.8, 4-H), 8.37 (1H, s, 5-CH=). УФ-спектр [EtOH, λ_{max}, нм (lg ε)]: 430 (4.38). Масс-спектр [*m/z*, $I_{отн}$]: 476 (M^+, 24), 374 (16), 359 (12), 211 (100), 196 (14), 182(27), 168 (13). Вычислено для $C_{26}H_{24}N_2O_7$, %: C 65.54, H 5.08, N 5.88; найдено, %: C 65.05; H 5.42; N 5.72.

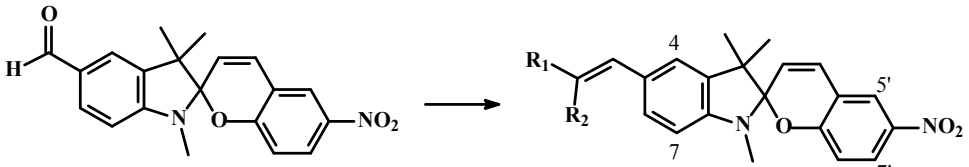
5'',5''-Диметил-2''-(6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]хромен-5-ил)метилиденциклогексан-1'',3''-дион (7). Соединение **7** синтезировали аналогично **6** из 0.5 г (1.4 ммоль) соединения **1** и 0.4 г (2.9 ммоль) димедона с использованием 0.2 г (2.4 ммоль) пиперидина в 50 мл этилового спирта. Получили 0.25 г (0.5 ммоль) продукта **7** (38%), желтые кристаллы с т.пл. 160-162^{0}C. R_f 0.34. ^{1}H-ЯМР-спектр ($CDCl_3$, δ, м.д., *J*, Гц): *Enol: 1.10 (3H, s, 5''a-CH_3), 1,13 (3H, s, 3a-CH_3), 1,18 (3H, s, 5''b-CH_3), 1.22 (3H, s, 3b-CH_3), 2.41 (2H, s, 4''/6''-CH_2), 2.69 (3H, s, 1-CH_3), 5.52 (1H, s, 5-CH=/enol 4''/6''-H), 5.82 (1H, d, *J* = 10.4, 3'-H), 6.44 (1H, d, *J* = 8.1, 7-H), 6.80 (1H, d, *J* = 8.8, 8'-H), 6.80 (1H, d, *J* = 1.8, 4-H), 6.89 (1H, dd, *J* = 8.1/1.8, 6-H), 6.90 (1H, d, *J* = 10.4, 4'-H), 7.98 (1H, s, 5'-H), 8.0 (1H, dd, *J* = 8.8/2.7, 7'-H), 11.96 (1H, s, 5-CH=/enol 4''/6''-H); **Keto: 1.10 (6H, s, 5''-$(CH_3)_2$), 1,21 (3H, s, 3a-CH_3), 1.35 (3H, s, 3b-CH_3), 2.57 (2H, s, 4''/6''-CH_2), 2.59 (2H, s, 4''/6''-CH_2), 8.27 (1H, s, 5-CH=). УФ-спектр [EtOH, λ_{max}, нм (lg ε)]: 338 (4.25). Масс-спектр [*m/z*, $I_{отн}$]: 472 (M^+, 10), 308 (20), 125 (22), 111 (40), 97 (64), 83 (100). Вычислено для $C_{28}H_{28}N_2O_5$, %): C 71.17, H 5.97, N 5.93; найдено, %: C 70.85, H 6.33, N 5.82.

Результаты и их обсуждение

Классический способ получения спиропиранов заключается в конденсации производных индоленина (1,3,3-триметил-2-метилениндолин, основание Фишера) или их четвертичных солей

с замещенными салициловыми альдегидами. Процесс проводят нагреванием при кипении в инертной атмосфере растворов исходных реагентов в различных растворителях (спиртах, толуоле, диметилформамиде) [20–22]. Разнообразие доступных реакционноспособных «якорных» групп индолинового фрагмента молекулы спиропирана ограничивается возможностью получения стабильных производных индоленина, а также условиями конденсации. Второе направление поиска «якорных» групп индолинового ядра – прямая модификация спиробензопиранов – весьма скудно представлено в литературе. Например, известно лишь несколько реакций электрофильного замещения в ряду спиропиранов, подходящих для прямой селективной модификации молекулы по 5-му положению индолинового фрагмента. Структурное разнообразие «якорных» функций, полученных этим путем, ограничивается следующим набором функциональных групп: NO_2, Cl, Br, CN [23–26]. Известны способы получения ряда непредельных производных спиробензопирана, содержащих различные ненасыщенные заместители как в пирановой, так и в индолиновой части молекулы фотохрома [27–30]. Общим недостатком указанных выше способов является их многостадийность.

С целью разработки новых, более эффективных методов введения фотохромных меток на основе производных спиропиранов в различные системы и среды ранее нами было предложено селективное формилирование спиробензопиранов по положению 5 [19], что позволило разработать эффективную процедуру получения ценных синтетических интермедиатов. Этот метод значительно расширил синтетический потенциал использования спиропиранов, замещенных сильными акцепторными группами в пирановом цикле, в качестве исходных соединений для направленной модификации по 5-му положению индольного фрагмента молекулы фотохрома с последующим применением хорошо известных и простых экспериментальных процедур органического синтеза (олефинирования по Виттигу и Хорнеру–Эммонсу, нуклеофильного присоединения по карбонильной группе реагентов, содержащих активные метильные или метиленовые группы: нитрометан, малонодинитрил, цианоуксусная кислота и ее эфиры, кислота Мельдрума) (рис. 1).



(1) **(2)-(7)**

Рис. 1. Общая схема получения замещенных 5-винил-спиропиранов.

Таблица 1. Усредненное значение выходов замещенных 5-винил-спиропиранов

№	R_1	R_2	Выход, %
2	H	H	75
3	NO_2	H	65
4	CN	CN	80
5	CO_2Me	CN	65
6	-C(O)-O-C(Me)$_2$-O-(O)C-		45
7	-C(O)-CH$_2$-C(Me)$_2$-CH$_2$-(O)C-		40

5-Винил-6'-нитро-спиробензопиран **(2)** был получен олефинированием по Виттигу исходного альдегида **1** илидом, генерированным действием *трет*-бутилата калия на бромид трифенилметилфосфония в безводном тетрагидрофуране (табл. 1). Предварительно мы пытались осуществить данную реакцию, используя в качестве основания LiOH в изопропаноле, однако наличие продукта в реакционной смеси зафиксировать по данным тонкослойной хроматографии не удалось. Нитровинильное производное **3** было приготовлено при выдерживании при 50^{0}C в инертной атмосфере раствора исходного спиропирана **1** в абсолютном метиловом спирте в присутствии нитрометана и диацетата этилендиаммония. Бис-замещенные производные **4** и **5** были получены кипячением исходного соединения **1** в системе ацетат аммония – ледяная уксусная кислота – бензол с малонодинитрилом или метиловым эфиром цианоуксусной кислоты, соответственно. Соединения **3** и **5** имели по данным ЯМР *E*-конфигурацию вновь образующейся двойной связи. Способ получения замещенных спиропиранов **6** и **7** включал взаимодействие кислоты Мельдрума или димедона, соответственно, с исходным альдегидом **1** при нагревании в этаноле в присутствии пиперидина и молекулярных сит (для связывания выделившейся воды).

В отличие от синтезов соединений **2–5**, где исходный спиропиран **1** подвергался полной конверсии в течение 1-2 ч, получение спиробензопиранов **6** и **7** потребовало более жестких условий – нагревания реакционной смеси в течение 6–8 ч. Все реакции проводили в безкислородной атмосфере и дегазированных растворителях, в токе аргона или азота, поскольку целевые винилоги **2–7** склонны к окислительной деструкции. Во всех описанных способах применяли небольшие избытки реагентов

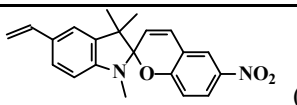
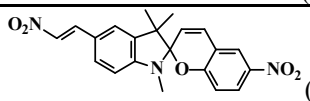
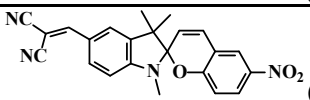
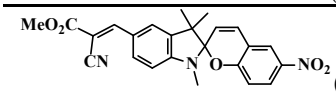
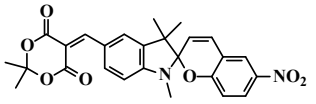
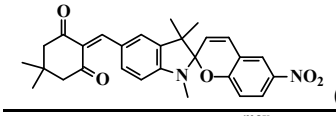
(1.1–3 экв.) по отношению к исходному 5-формил-спиропирану **1**.

Анализ ^{1}H-ЯМР-спектров полученных 5-винил-6'-нитро-спиробензопиранов **2–7** показывает, что замещения в 5-е положение индольного ядра не оказывают значительного влияния на форму сигнала или химического сдвига следующих протонов: метильные группы в положении 3 – два синглета 1.1-1.35 м.д., N_1-метильная группа – синглет 2.7-2.8 м.д., протоны пирановой части (протоны 3'-H и 4'-H – два дублета с КССВ 10.1-10.3 Гц в области 5.8 и 6.8 м.д., соответственно, 5'-H, 7'-H, 8'-H в области 8.0, 8.05 и 6.8, соответственно), 7-H протон индольного цикла – дублет с КССВ 8.0 Гц в слабом поле около 6.4-6.6 м.д. Тогда как химический сдвиг протонов 4-H и 6-H, дублета и дублета дублетов с КССВ 2.0 и 8.2/2.0 Гц соответственно, в значительной степени зависит от природы заместителей винилогов.

При изучении ^{1}H-ЯМР-спектров соединения **7** мы выявили ряд особенностей: сразу после колоночной хроматографии в спектре **7**, помимо сигналов протонов, описанных выше, наблюдались два синглета метиленовых групп (4''-H, 6''-H) циклогексанового кольца около 2.57 и 2.59 м.д. и синглет метилиденового звена (5-CH=) при 8.27 м.д. После кристаллизации и нагревания в спирте эти сигналы исчезли и появились синглеты при 2.41, 5.52 и 11.96 м.д.; сигналы протонов индольного цикла (4-H, 6-H) также претерпевали некоторые изменения в значениях химического сдвига. Мы предполагаем, что такое поведение обусловлено возможностью кето-енольной таутомерии у соединения **7**.

Традиционно исследования фотохромизма синтезированных соединений мы проводим в растворах полярного этанола и слабо полярного (апротонного) толуола (табл. 2).

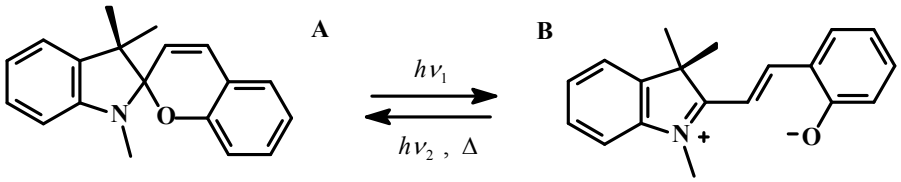
Таблица 2. Спектрально-кинетические характеристики замещенных спиропиранов **2–7** в растворах этанола и толуола

Соединение	Растворитель	λ_A, нм	λ_B, нм	$\Delta D_{\lambda B}^{phot}$	k_{BA}^{db}, c^{-1}	$t_{1/2}$, с
 (**2**)	Этанол	277, пл. 323	547	0.36	0.001	*
	Толуол	<300	615, пл. 575	1	0.081	30
 (**3**)	Этанол	404	568	0.35	0.043	200
	Толуол	390	628, пл. 590	0.13	0.152	18
 (**4**)	Этанол	409	587	0.06	0.194	*
	Толуол	403	620	0.01	0.83	45
 (**5**)	Этанол	398	576	0.1	0.143	120
	Толуол	391	637, пл. 603	0.05	0.348	30
 (**6**)	Этанол	430	575	0.04	0,015	*
	Толуол	418	640, пл. 605	0.02	0.385	50
 (**7**)	Этанол	338	538	0.36	0.0002	*
	Толуол	340	607, пл. 570	2	0.086	36

Примечание: λ_A^{max} и λ_B^{max} – максимумы полос поглощения исходной и фотоиндуцированной форм, соответственно; $\Delta D_{\lambda B}^{phot}$ – максимальное фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы в состоянии фоторавновесия при одинаковой величине оптической плотности (D = 0.8) в максимуме полосы поглощения исходной формы; k_{BA}^{db} – константа скорости реакции темнового обесцвечивания; $t_{1/2}$ – время, за которое максимальная величина фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы снижается в 2 раза при непрерывном облучении нефильтрованным светом лампы Hamamatsu LC8; * – не наблюдалось в течение 10 мин.

В исходных электронных спектрах исследуемых винилоговых соединений в этаноле наблюдались две основные полосы поглощения: в коротковолновой области около 270 нм (вероятно, пиранового хромофора молекулы) и в видимой части спектра 320-430 нм (вероятно, индольного хромофора). Форма, положение максимума полос в видимой части спектра зависели от природы заместителей винилогов, соединения **3–6** обладали значительным батохромным сдвигом 75–107 нм относительно незамещенного соединения **2**, тогда как батохромный сдвиг **7** составил 15 нм. Вероятно, метилиденциклогександионовый цикл соединения **7** существует как отдельных хромофор, оказывающий слабое влияние на π-систему индольного ядра. Аналогичное поведение наблюдалось и для растворов в толуоле.

Обычно облучение ультрафиолетом исходной бесцветной или слабо окрашенной спироформы (SP) приводит к ярко окрашенной мероцианиновой форме (MC), обратная реакция происходит при освещении видимым светом или спонтанно (термически) (рис. 2) [1–6].



спиропиран (SP) **мероцианин (MC)**

Рис. 2. Фотохромные превращения спиробензопиранов.

Аналогично нашим ранним исследованиям [15–17], в спектрах поглощения окрашенных форм в толуоле наблюдается несколько полос поглощения фотоиндуцированной формы, тогда как в растворах спирта только одна полоса MC (рис. 3). Это поведение можно объяснить тем, что при окрашивании полярная MC-форма способна образовывать различные агрегированные состояния (димеры, слои и т.п.) в условиях неполярной среды. В спирте же такому поведению препятствует возможность образования водородных связей MC-молекул с молекулами растворителя и само по себе полярное окружение. Подобное поведение растворов спиробензопиранов ранее отмечалось и в литературе [31–33].

Наилучшим окрашиванием при облучении через светофильтр УФС-2 (270–380 нм) обладали соединения **2**, **3**, **7**, тогда как значение $\Delta D_{\lambda B}^{phot}$ для **4–6** было меньше на один-два порядка (табл. 2). Возможно, облучение в данной области малоэффективно для окрашивания спиропиранов **4–6**, обладающих максимумами поглощения в области 390–430 нм, либо поглощенная энергия расходуется по механизму (приводящему, например, к *цис-транс*-изомеризации и т.п.), отличному от классического превращения SP в MC с расщеплением $C_{спиро}$–O [34, 35].

Согласно полученным данным (табл. 2), величины констант темнового обесцвечивания спиропиранов в этаноле заметно ниже по сравнению с толуольными растворами тех же фотохромных соединений. Вероятно, на скорость темнового обесцвечивания в значительной степени влияют процессы образования водородной связи между фенолятным кислородом MC и гидроксильными группами этанола (рис. 4) [34, 35].

Наиболее быстро теряет окраску нитрозамещенный винилог **4**, тогда как соединения **2** и **7** остаются окрашенными дольше остальных, а в растворах этилового спирта процесс фотообесцвечивания для этих соединения практически не наблюдается (рис. 4).

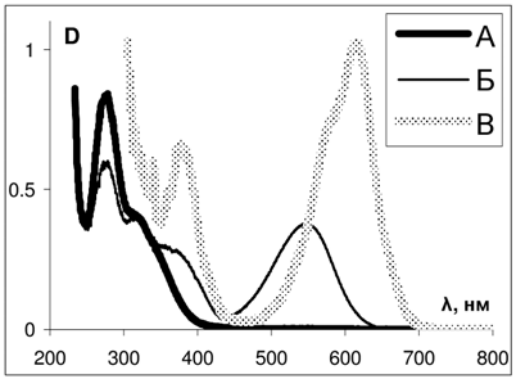


Рис. 3. Спектры поглощения спиропирана **2** ($C \approx 10^{-5}$ M): А – до облучения в спирте; Б – после УФ-облучения в спирте; В – после УФ-облучения в толуоле.

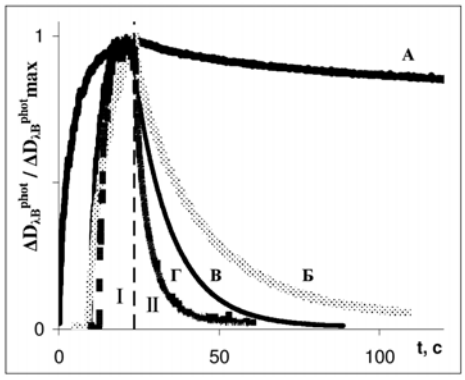


Рис. 4. Относительные кинетические кривые процессов фотоокрашивания через светофильтр УФС-2 (I) и темнового обесцвечивания (II), измеренные при длине волны максимума полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы спиропиранов: А и Б – **2** и **3** в спирте, В и Г– **2** и **3** в толуоле, соответственно.

Следует отметить, что эффективность фотодеградации спиропиранов **2–7** в большей степени зависела от природы растворителя и в меньшей от типа заместителей винилогов (табл. 2). При сравнении данных, полученных для растворов фотохромных соединений, видно, что светостойкость фотохромных спиропиранов резко повышалась при замене толуола на этанол, что вероятно обусловлено стабилизацией фотоиндуцированных MC-молекул за счет образования водородных связей MC с молекулами этанола (рис. 5) [34, 35]. В усло-

виях наших исследований наиболее светостойкими оказались соединения **6, 4, 7**, тогда как фотодеградация нитро-замещенного винилога **3** происходила заметно быстрее, чем у остальных спиропиранов. В растворах этанола винилоги **6, 4, 7, 2** оставались устойчивыми в течение стандартного времени эксперимента (10 мин). Так, например, деградацию спиропирана **6** в растворе этилового спирта мы наблюдали лишь при значительном увеличении мощности светового облучения (рис. 6).

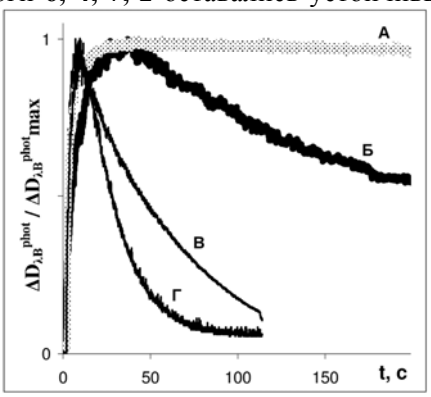


Рис. 5. Относительные кривые фотодеградации спиропиранов (C≈10^{-5} M), измеренные при длине волны максимума полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы:
А и Б – **7** и **3** в спирте, В и Г – **7** и **3** в толуоле, соответственно.

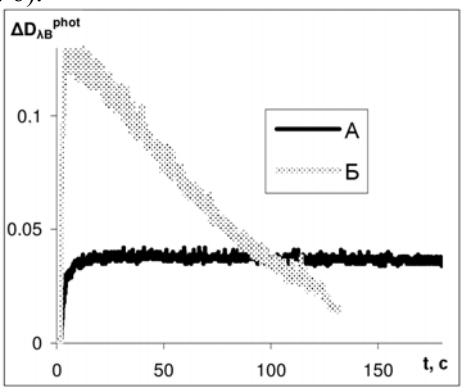


Рис. 6. Кривые фотодеградации спиропирана **6** (C≈10^{-5} M) в спирте:
А – при стандартной мощности облучения;
Б – при 12-ти-кратном увеличении мощности облучения.

Выводы

В результате работы продемонстрированы возможности препаративного синтеза ряда замещенных 5-винил-6'-нитро-1,3,3-триметилспиро(индолино-2,2'-[2H]-хроменов) **2–7**. Целевые соединения охарактеризованы набором физико-химических методов анализа, проведены исследования фотохромного поведения растворов **2–7** в толуоле и этаноле. Винилоговые производные, полученные в ходе работы, представляют интерес для дальнейших синтетических превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-6877.2012.4 и гранта РФФИ для молодых ученых № 12-04-31190.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Photochromism: Techniques in Chemistry / Ed. G.Y. Brown. –New York: Wiley Interscience, 1971. V. III. 853 p.

2. Photochromism: Molecules and Systems / Ed. H. Durr, H. Bouas-Laurent. – Amsterdam: Elsevier, 2003. 1218 p.

3. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / Ed. J.C. Crano, R.J. Guglielmetti. – New York: Plenum Press, 1999. V. 1. 400 p. V. 2. 473 p.

4. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Чехомский В.А. Фотохромизм и его применение. – М.: Химия, 1977. 280 с.

5. Захс Э.Р., Мартынова В.П., Эфрос Л.С. Синтез и свойства спиропиранов, способных к обратимо-му раскрытию пиранового кольца // Химия гетероцикл. соедин. 1979. № 2. С. 435–459.

6. Zhou J., Li Y., Tang Y., Zhao F., Song X., Li E. Detailed investigation on a negative photochromic spiropyran // J. Photoch. Photobiol. A: Chemistry. 1995. V. 90. P. 117–123.

7. Willner I., Willner B. Biomaterials integrated with electronic elements: On route to bioelectronics // Trends in Biotechnology. 2001. V. 19. P. 222–230.

8. Willner I., Willner B. Photoswitchable biomaterials as grounds for optobioelectronic devices // Bio-electrochem. Bioenerg. 1997. V. 42. P. 43–57.

9. Bahr J.L., Kodis G, Garza L., Lin S., Moore A.L., Moore T.A., Gust D. Photoswitched singlet energy transfer in a porphyrin–spiropyran dyad // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 7124–7133.

10. Grofcsika A., Baranyai P., Bitter I., Grun A., Koszegi E., Kubinyi M., Pal K., Vidoczy T. Photochromism of a spiropyran derivative of 1,3-calix[4]crown-5 // J. Mol. Structure. 2002. V. 614. P. 69–73.

11. Zhu L., Zhu M.-Q., Hurst J.K., Li A.D.Q. Light-controlled molecular switches modulate nanocrystal fluorescence // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8968–8970.

12. Choi H., Ku B.-S., Keum S.-R., Kang S.O., Ko J. Selective photoswitching of a dyad with diarylethene and spiropyran units // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 3719–3723.

13. Cho M.J., Kim G.W., Jun W.G., Lee S.K., Jin J.-I., Choi D.H. Multifunctional photochromic spiropyran dendrimers and their relaxation behaviors of photochromism // Thin Solid Films. 2006. V. 500. P. 52–60.

14. Hori T., Tagaya H., Nagaoka T., Kadokawa J., Chiba K. Photochromism of sulfonated spiropyran in a silica matrix // Appl. Surface Sci. 1997. V. 121-122. P. 530–533.

15. Khodonov A.A., Demina O.V., Lukin A.Yu., Laptev A.V., Shvets V.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Strokach Yu.P., Venidiktova O.V., Valova T.M., Alfimov M.V., Barachevsky V.A. Photochromic and cation-binding properties of new crowned spiropyrans // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 431. P. 215–222.

16. Laptev A.V., Lukin A.Yu., Belikov N.E., Fomin M.A., Zvezdin K.V., Demina O.V., Barachevsky V.A., Varfolomeev S.D., Shvets V.I., Khodonov A.A. Polyenic spirobenzopyrans: Synthesis and study of photochromic properties // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2011. V. 222. № 1. P. 16–24.

17. Laptev A.V., Lukin A.Yu., Belikov N.E., Zemtsov R.V., Barachevsky V.A., Demina O.V., Varfolomeev S.D., Shvets V.I., Khodonov A.A. Synthesis and study of the photochromic behavior of 3-[6'-nitro-1,3,3-trimethylspiro(indolino-2,2'-[2H]-chromen-5-yl)]propenoic acid and its ethyl ester // High Energy Chemistry. 2010. V. 44. P. 211–215.

18. Лаптев А.В., Лукин А.Ю., Беликов Н.Е., Фомин М.А., Демина О.В., Швец В.И., Ходонов А.А. Фотохромные производные 5'-винил-6-нитроспиробензопирана и способ их получения : пат. 2458927 Рос. Федерация. – Заявка № 2011113411/04 от 07.04.2011; опубл. 20.08.2012; Бюл. № 23.

19. Лаптев А.В., Лукин А.Ю., Беликов Н.Е., Швец В.И., Демина О.В., Барачевский В.А., Ходонов А.А. 5-Формил-замещенные индолиновые спиробензопираны и способ их получения : пат. 2358977 Рос. Федерация. – Заявка № 2008112485/04 от 02.04.2008; опубл. 20.06.2009; Бюл. № 17.

20. Ono H., Osada C. Photochromic compound : pat. 3692800 USA (US). press. 19.09.1972.

21. Tomasulo M., Kaanumal S.L., Sortino S., Raymo F.M. Synthesis and properties of benzophenone−spiropyran and naphthalene−spiropyran conjugates // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 595–605.

22. Sakata, T., Yan Y., Marriott G. Family of site-selective molecular optical switches // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 2009–2013.

23. Самойлова Н.П., Гальберштам М.А. Способ получения 1,3,3-триметил-5,6'-динитроспиро(2'H-1'-бензопиран)-2,2'-индолина : А.с. СССР 455955.. Заявка от 5.01.1975. Бюл. № 1.

24. Самойлова Н.П. Способ получения 5-галоидзамещенных бензопираниндолинов : А.с. СССР 469696. Заявка от 5.05.1975. Бюл. № 17.

25. Захс Э.Р., Звенигородская Л.А., Лешенюк Н.Г., Мартынова В.П. Бромирование спиропиранов и восстановление их нитропроизводных // Химия гетероцикл. соедин. 1977. № 10. С. 1320–1326.

26. Самойлова Н.П., Гальберштам М.А. О некоторых реакциях замещения в ряду фотохромных индолинспирохроменов // Химия гетероцикл. соедин. 1977. № 8. С. 1065–1068.

27. Kakurai T., Takano T. Photochromic compounds : Pat. 61076490 Japan (JP). – press. 18.04.1986.

28. Miyashita A. Spiropyran compound, optically active spiropyran compound, and use thereof : pat. 5521269 USA (US). – заявка № 335756; заявл. 14.11.1994 press. 28.05.1996.

29. Mistry B.B., Patel R.G., Patel V.S. Synthesis and characterization of photochromic homopolymer/copolymer // J. Appl. Polymer Sci. 1997. V. 64. № 5. P. 841–848.

30. Lukyanov B.S., Metelitsa A.V., Lukyanova M.B., Mukhanov E.L., Borisenko N.I., Alekseenko Y.S., Bezugliy S.O. Photochromism of the spiropyran thin solid films // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 431. P. 51–56.

31. Barachevsky V.A., Karpov P.E. Photonics of nanostructured systems based on photochromic spiro compounds // High Energy Chemistry. 2007. V. 41. P. 188–189.

32. Aggregation Processes in Solution / Ed. E. Wynne-Jones, J. Gormally. – Amsterdam: Elsever, 1983. Chap. 10-12.

33. Uznanski P. From spontaneously formed aggregates to J-aggregates of photochromic spiropyran // Synthetic Metals. 2000. V. 109. P. 281–285.

34. Levin P.P., Tatikolov A.S., Laptev A.V., Lukin A.Yu., Belikov N.E., Demina O.V., Khodonov A.A., Shvets V.I., Varfolomeev S.D. The investigation of the intermediates of spiropyran retinal analogs by laser flash photolysis techniques with different excitation wavelengths // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2012. V. 231. P. 41–44.

35. Barachevsky V.A., Khodonov A.A., Belikov N.E., Laptev A.V., Lukin A.Yu., Demina O.V., Luyksaar S.I., Krayushkin M.M. Properties of photochromic retinals // Dyes & Pigments. 2012. V. 92. P. 831–837.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PHOTOCHROMIC BEHAVIOR OF SUBSTITUTED 6'-NITRO-1,3,3-TRIMETHYL-5-VINYL-SPIRO(INDOLINO-2,2'-[2H]CHROMENES)

***, **A.V. Laptev[@], *A.Yu. Lukin, *, **N.V. Belikov, **O.V. Demina, **S.D. Varfolomeev, ***V.A Barachevsky, *, **A.A. Khodonov, *V.I. Shvets**

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

*** N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, 119334 Russia*

**** Photochemistry Center RAS, Moscow, 119421 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: biolapa@inbox.ru

*Few 5-vinyl substituted 6'-nitro-1,3,3-trimethylspiro(indolino-2,2'-[2H]chromenes) (6'-nitro-spiropyrans) were synthesized by a one-step method from 5-formyl precursor – 5-formyl-6'-nitro-1,3,3-trimethylspiro(indolino-2,2'-[2H]chromene) (**1**). 5-Vinyl-6'-nitro-spiropyran (**2**) was prepared by the Wittig olefination of **1** with an ylide, which was generated by the action of potassium tert-butylate on methyltriphenylphosphonium bromide in THF. E-6'-Nitro-5-(1''-nitroethene-2''-yl)-6'-nitro-spiropyran (**3**) was obtained by heating **1**, nitromethane, ethylene-diammonium diacetate at 50°C in absolute methanol and inert atmosphere. Compounds 1''-[6'-nitro-spiropyran-5-yl]-2'',2''-dicyanoethylene (**4**) and E-1''-[6'-nitro-spiropyran-5-yl]-2''-cyano-2''-methoxycarbonylethylene (**5**) were prepared from initial **1** by reflux in ammonium acetate / glacial acetic acid / benzene mixture with malonodinitrile or methyl 2-cyanoacetate, respectively. The procedure for synthesizing derivatives 2'',2''-dimethyl-5''-(6'-nitro-spiropyran-5-yl)methylidene-1'',3''-dioxane-4'',6''-dion (**6**) and 5'',5''-dimethyl-2''-(6'-nitro-spiropyran-5-yl)-methylidenecyclohexane-1'',3''-dion (**7**) includes the interaction of Meldrum's acid or dimedone, accordingly, with 5-formyl precursor **1** by heating in ethanol in the presence of piperidine and molecular sieves (to bind the released water). The structures of the prepared compounds and their purity have been confirmed by physico-chemical analysis. A spectral kinetic study of the photochromic properties of the substituted 5-vinyl spiropyrans was carried out in toluene and ethanol solutions. The 5-vinyl-6'-nitro-spiropyran derivatives **2–7** described in this work are of interest for further synthetic transformations.*

Key words**:** *spiropyrans, photochromism, vinilogs, CH-acid, olefination reaction, photochromic label.*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.963.3:001.8

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА 2'-*O*-α-*D*-РИБОФУРАНОЗИЛ-АДЕНОЗИНА ПО МЕТОДУ СИМПЛЕКСНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ

***В.Е. Ословский, аспирант, *М.С. Дреничев, младший научный сотрудник, *С.Н. Михайлов, заведующий лабораторией, **Э.Ю. Булычев, доцент**

** Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, 119991 Россия*
*** кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*
e-mail: vladimiroslovsky@gmail.com

С помощью метода симплексного планирования оптимизирован синтез 2'-O-α-D-рибофуранозиладенозина – мономерного звена поли(ADP-рибозы). Подбор оптимальных соотношений катализатора ($SnCl_4$), нуклеозида и углеводной компоненты позволил повысить выходы на стадии гликозилирования с 35 до 64%.

***Ключевые слова**: дисахаридные нуклеозиды, поли(ADP-рибоза), гликозилирование, оптимизация.*

Дисахаридные нуклеозиды – важная группа природных соединений. Эти соединения являются структурными элементами биополимеров, таких как тРНК и поли(ADP-рибоза), входят в состав антибиотиков и других биологически активных соединений, проявляя широкий спектр биологической активности – антибактериальные, противогрибковые, гербицидные, инсектицидные, противоопухолевые и антивирусные свойства [1]. В этих соединениях имеется дополнительный моносахаридный остаток, присоединенный к одной из гидроксильных групп нуклеозида *O*-гликозидной связью. Наличие дисахаридного остатка и гетероциклического основания определяет свойства соединений, родственные свойствам углеводов и нуклеозидов.

2'-*O*-α-*D*-Рибофуранозиладенозин – мономерное звено поли(ADP-рибозы), которая вовлечена в процессы модуляции структуры хроматина, репликации, транскрипции, репарации ДНК и дифференцировки клеток [2, 3]. Поли(ADP-рибозил)ирование белков катализируется несколькими полимеразами. Поли(ADP-рибозо)полимераза-1 отвечает за синтез 90% поли(ADP-рибозы) в клетке [2] и является ферментом-мишенью для создания новых лекарственных препаратов [4].

Результаты и их обсуждение

Ранее в нашей лаборатории был впервые синтезирован 2′-*O*-α-*D*-рибофуранозиладенозин – мономерное звено поли(ADP-рибозы) [5]. Сложность синтеза данного соединения заключается в том, что нуклеозид и дополнительный рибозный остаток должны быть связаны 1′′→2′-гликозидной связью, имеющей α-конфигурацию. Ключевыми стадиями синтеза являются гликозилирование и удаление бензоильных защит (схема). Гликозилирование нуклеозида **1** проводили согласно ранее разработанной методике с использованием 1-*O*-ацетил-2,3,5-три-*O*-бензоил-α/β-*D*-арабинофуранозы **3** и тетрахлорида олова [6]. Выход дисахаридного нуклеозида **4** на стадии гликозилирования составляет 62% [5]. Удаление бензоильных защитных групп в присутствии MeONa/MeOH протекает с образованием N^6-бензоил-производного **6** с выходом 47% [5], побочным процессом является частичное расщепление 1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил-защитной группы (TIPDS) [7]. Замена метилата натрия на раствор метиламина в этаноле позволяет существенно повысить выход на стадии деблокирования бензоильных защитных групп до 77–87% [7]. Однако применение алкиламинов для удаления бензоильных защит предполагает протекание как *O*-, так и *N*-дебензоилирования с образованием продукта **7**, содержащего свободную аминогруппу в 6-м положении гетероциклического основания. Таким образом, получается, что стадия защиты N^6-аминогруппы аденина оказывается лишней и лишь увеличивает общую стадийность синтеза. В связи с этим было решено не проводить предварительную защиту гетероциклического остатка в нуклеозиде и вводить в реакцию гликозилирования производное аденозина **2** со свободной аминогруппой (см. схему), что позволит повысить общий выход путем сокращения стадийности синтеза.

К сожалению, гликозилирование производного **2** протекало с существенно меньшим выходом – 35%. Чтобы повысить выход на этой стадии, условия реакции были оптимизированы методом симплексного планирования, широко известным в математическом моделировании и инженерной практике [8, 9].

Движение к оптимуму в *n*-мерном пространстве независимых переменных x_i в этом методе осуществляется последовательным отражением вершин симплекса. В нашем эксперименте оптимизировались два параметра: количество углеводной компоненты (ммоль) и

количество тетрахлорида олова (ммоль), поэтому нами использовался 2*n*-мерный симплекс, представляющий собой равносто-ронний треугольник. Начальная серия расчетов соответствует вершинам исходного симплекса. Сравнивая между собой значения критерия оптимальности в вершинах (1, 2, 3), находят среди них самую «неудачную» вершину с точки зрения экстремума исследуемой целевой функции. Эта точка заменяется новой, представляющей собой «зеркальное отражение» относительно противоположной грани симплекса. После вычисления функции в дополнительной точке опять производится сопоставление результатов, снова выявляется наихудшая точка, которая также заменяется ее «зеркальным отражением», и т.д. Эта процедура шагового восхождения с последовательным отбрасыванием наихудших точек повторяется до тех пор, пока не достигается стационарная область [8].

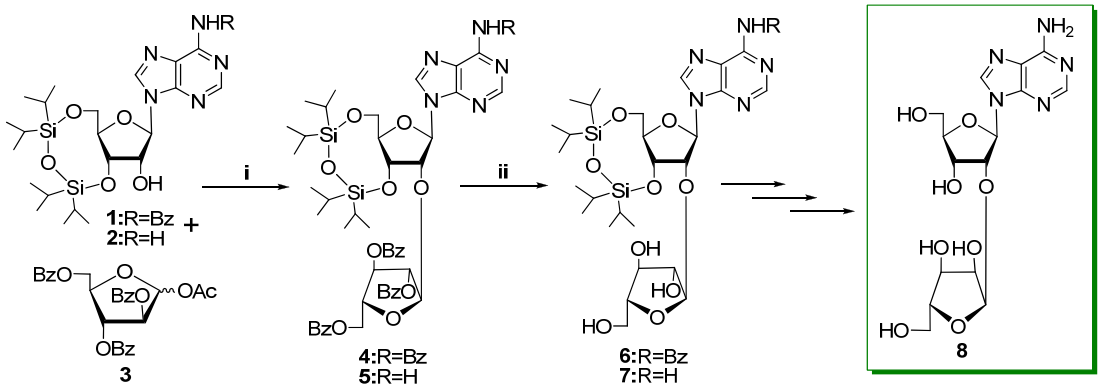


Схема. *Реагенты и условия:* i. $SnCl_4$/DCE, 0^0C, 24 ч; ii. $MeNH_2$/EtOH, 48 ч.

В реакцию вводили нуклеозид **2**, моносахарид **3** и катализатор ($SnCl_4$). Количество нуклеозида **2** во всех опытах оставалось постоянным (0.392 ммоль). Количество углевода **3** варьировалось от 0.325 (0.8 экв. к нуклеозиду) до 0.65 ммоль (1.6 экв. к нуклеозиду). Количество тетрахлорида олова варьировалось от 0.427 (1.1 экв. к нуклеозиду) до 0.856 ммоль (2.2 экв. к нуклеозиду). Данные количества были выбраны произвольно и использовались для нахождения основного уровня и интервала варьирования согласно формулам: $Z^o_j = (Z_{max} + Z_{min}) / 2$ и $\Delta Z_j = (Z_{max} - Z_{min}) / 2$ соответственно [8]. Вычисленные значения представлены в табл. 1.

Таблица 1

	Z_1 количество углеводной компоненты, ммоль	Z_2 количество $SnCl_4$, ммоль
Z^o_j	0.488	0.640
ΔZ_j	0.163	0.213

Исходная матрица в безразмерных величинах представлена в табл. 2 [8].

Таблица 2

X =	0.5	0.289
	-0.5	0.289
	0	-0.578

Для построения стартового симплекса через исходную матрицу используются формулы кодирования в безразмерные величины и перехода к натуральным значениям [8].

Формула кодирования:

$X_j = (Z_i - Z^o_j) / \Delta Z_j$

Переход к натуральным значениям:

$Z_i = Z^o_j + \Delta Z_j X_j$

Получаем первый стартовый симплекс (табл. 3):

Таблица 3

№ опыта	Z_1 количество углеводной компоненты, ммоль	Z_2 количество $SnCl_4$, ммоль	Выход, %
1	0.569	0.702	17
2	0.406	0.702	24
3	0.488	0.517	10

После проведения трех экспериментов точку со значением наименьшего выхода (опыт № 3) отбрасывали и строили ее зеркальное отображение. Для этого находили:

1) координату центра грани треугольника:

$Z_1^{(c)}$ = оставшиеся значения $Z_1 / 2 = (0.569 + 0.406) / 2 = 0.488$ ммоль

$Z_2^{(c)}$ = оставшиеся значения $Z_2 / 2 = (0.702 + 0.702) / 2 = 0.702$ ммоль

2) Координату новой точки:

$Z_1^{(4)} = 2 \cdot Z_1^{(c)} - Z_1$ отбрасываемой точки = 2 · 0.488 – 0.488 = 0.488 ммоль

$Z_2^{(4)} = 2 \cdot Z_2^{(c)} - Z_2$ отбрасываемой точки = 2 · 0.702 – 0.517 = 0.886 ммоль

Получаем новый симплекс (табл. 4):

Таблица 4

№ опыта	Z_1 количество углеводной компоненты, ммоль	Z_2 количество $SnCl_4$, ммоль	Выход, %
1	0.569	0.702	17
2	0.406	0.702	24
4	0.488	0.886	43

Аналогично были посчитаны все последующие точки и построены симплексы.

Таким образом, нами было проведено 9 опытов и построено 7 симплексов, в результате чего наблюдали повышение выходов и достижение области оптимума (табл. 5).

Таблица 5

№ опыта	Z_1 кол-во углеводной компоненты		Z_2 количество $SnCl_4$		Выход, %
	ммоль	эквивалент	ммоль	эквивалент	
1	0.569	1.4	0.702	1.8	17
2	0.406	1.0	0.702	1.8	24
3	0.488	1.2	0.517	1.3	10
4	0.488	1.2	0.886	2.3	43
5	0.325	0.8	0.886	2.3	27
6	0.408	1.0	1.071	2.7	33
7	0.571	1.4	1.071	2.7	52
8	0.651	1.7	0.886	2.3	61
9	0.734	1.9	1.071	2.7	64

Из табл. 5 видно, что увеличение концентрации гликозилирующего агента и катализатора в реакционной смеси способствует увеличению выходов стадии, что находится в соответствии с принципом Ле Шателье. Однако целью данного исследования являлось нахождение минимально возможных избытков, дающих максимальный выход целевого продукта. Серия экспериментов показывает, что выход 64% был достигнут при избытке арабинозы 1.87 экв. к нуклеозиду и избытке тетрахлорида олова 2.7 экв. к нуклеозиду. Дальнейшее увеличение концентрации гликозил-донора приводило к близким значениям выходов целевого продукта, не превышающим 64%. По методу симплексного планирования, область оптимума считается достигнутой, когда дальнейшая серия экспериментов приводит к близким значениям искомого параметра (в нашем случае, выхода). Таким образом, определены минимально возможные избытки реагентов, дающие максимально возможный выход.

С целью более точной оценки выходов целевого продукта в опытах 1–9 хроматографическое разделение проводили в стандартизированных условиях: на колонках одинакового диаметра, содержащих равные объемы силикагеля, вещества элюировали в системах состава метиленхлорид–этанол в одинаковых соотношениях (см. Экспериментальную часть). Материальные балансы колонок приведены в табл. 6. Делимую смесь предварительно высушивали и взвешивали. Фракции, содержащие непрореагировавшие исходные компоненты и дисахаридный нуклеозид **5**, упаривали в вакууме, высушивали и взвешивали. Чистоту фракций определяли методом ЯМР. Чистота фракции 1 (углеводный компонент **3**) – не менее 95% мол., фракций 2 (продукт **5**) и 3 (нуклеозид **2**) – не менее 98% мол. Уменьшение суммарной массы фракций на выходе из колонки по сравнению с массой делимой смеси связано с сорбцией исходных веществ и продуктов реакции на силикагеле. В ходе гликозилирования также образуются продукты апуринизации и осмоления, отделяемые от целевого продукта на колонке, что снижает выход дисахаридного нуклеозида **5**.

Таким образом, в ходе работы был существенно увеличен выход стадии гликозилирования 3',5'-*O*-(тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)-аденозина с 35 до 64%, что позволило повысить общий выход 2'-*O*-α-*D*-рибофуранозиладенозина – мономерного звена поли(ADP-рибозы) с 13 [5] до 21%.

Таблица 6

№ опыта	Делимая смесь, мг	Масса фракций на выходе из колонки, мг			
		Фракция 1 Моносахарид **3**	Фракция 2 Продукт **5**	Фракция 3 Нуклеозид **2**	Сорбировалось
1	487	241	64	149	33
2	404	149	90	136	29
3	446	217	37	158	34
4	446	151	161	104	30
5	364	104	101	132	27
6	406	134	123	118	31
7	488	176	194	86	32
8	528	198	228	67	35
9	570	231	239	63	37

Экспериментальная часть

ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker AMX 400 (Германия) при 300 К. Химические сдвиги (δ) приведены в миллионных долях относительно внутреннего стандарта – тетраметилсилана (δ 0 м.д.). Величины констант спин-спинового взаимодействия (КССВ, *J*) измерены в Герцах (Гц). При описании спектров ^{1}H-ЯМР приняты следующие сокращения: с – синглет, уш. с – уширенный синглет, д – дублет, дд – дублет дублетов, ддд –дублет дублетов дублетов, т – триплет, дт – дублет триплетов, м – мультиплет. Хроматографию проводили на колонках с силикагелем Kieselgel 60 (0.040–0.063 мм, Merck), тонкослойную хроматографию – на алюминиевых пластинах с сорбентом Kieselgel 260 F (Merck). Обнаружение веществ вели в УФ-свете (λ 254 нм) и нагреванием до 150-200°C. Нуклеозиды **1** и **4** получали согласно методам, описанным в литературе [5, 10].

3',5'-*O*-(Тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)аденозин (2). Аденозин (2 г, 7.48 ммоль) упаривали с пиридином (2×20 мл), к остатку добавляли 30 мл пиридина. К полученной суспензии при перемешивании добавляли 2.7 мл (8.6 ммоль) 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксана. Реакцию проводили в течение 20 ч при комнатной температуре и перемешивании, затем реакционную смесь упаривали, остаток растворяли в метиленхлориде и переносили в делительную воронку. Органический слой промывали насыщенным водным раствором бикарбоната натрия (80 мл), насыщенным водным раствором NaCl (2×25 мл), сушили Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Продукт осаждали из смеси этанол–гексан, 1:1. Выход соединения **2**: 3 г (79%) в виде белого плотного порошка. R_f 0.26 (метиленхлорид–этанол, 95:5). ^{1}H-ЯМР-спектр (DMSO-d_6): 8.21 с (1H, H-2), 8.08 с (1H, H-8), 7.33 с (2H, NH_2), 5.87 с (1H, H-1′), 5.62 д (1H, $J_{2',OH}$ = 4.6, 2′-OH), 4.80 дд (1H, $J_{3',2'}$ = 4.9, $J_{3',4'}$ = 8.5, H-3′), 4.52 дд (1H, H-2′), 4.06 дд (1H, $J_{5'a,4'}$ = 3.1, $J_{5'a,5'b}$ = -12.3, H-5′a), 3.99 ддд (1H, $J_{4',5'b}$ = 2.1, H-4′), 3.93 дд (1H, H-5′b), 1.12-0.92 м (28H, ***i***-Pr). ^{13}C-ЯМР-спектр (DMSO-d_6): 156.09 (C-6), 152.48 (C-2), 148.62 (C-4), 139.20 (C-8), 119.25 (C-5), 89.33 (C-1′), 80.75 (C-4′), 73.64 (C-2′), 69.81 (C-3′), 60.80 (C-5′), 17.36, 17.16, 17.00, 16.91, 16.82, 12.73, 12.44, 12.23, 12.06 (***i***-Pr).

1-*O*-Ацетил-2,3,5-три-*O*-бензоил-α,β-*D*-арабинофураноза (3)

Стадия 1: получение 1-*O*-метил-2,3,5-три-*O*-бензоил-α-*D*-арабинофуранозы. К метанолу (260 мл) порциями добавляли ацетилхлорид (5 мл), при этом происходит нагревание реакционной смеси. После охлаждения полученного раствора до комнатной температуры добавляли *D*-арабинофуранозу (10 г, 66.6 ммоль). Суспензию перемешивании 5 ч при комнатной температуре до полного растворения арабинофуранозы и упаривали в вакууме. Остаток соупаривали с пиридином (30 мл), растворяли в 70 мл сухого пиридина, добавляли 1,2-дихлорэтан (100 мл), охлаждали до 0°C и добавляли по каплям бензоилхлорид (31 мл, 266.67 ммоль). Суспензию оставляли на 16 ч при комнатной температуре, затем охлаждали до 0°C, добавляли воду (10 мл) и выдерживали 30 мин при 20°C. К смеси добавляли метиленхлорид (150 мл) и воду (150 мл). Органический слой отделяли, водный экстрагировали метиленхлоридом (2×30 мл). Объединенные органические слои промывали последовательно водой (100 мл), насыщенным водным раствором бикарбоната натрия (70 мл), водой (2×50 мл), сушили безводным Na_2SO_4, фильтровали, упаривали в вакууме досуха. Остаток упаривали с толуолом (3×30 мл) и с этиловым спиртом (30 мл). Вещество перекристаллизовывали из этилового спирта (80 мл). Выход: 18.55 г (58%) в виде белых кристаллов. R_f 0.65 (метиленхлорид). Т.пл. 97-98°C (лит. 101-103°C). ^{1}H-ЯМР-спектр (400 МГц, $CDCl_3$): 8.12-7.25 м (15H, Bz), 5.58 дд (1H, $J_{2',3'}$= 1.0 Гц, $J_{3',4'}$= 4.9 Гц,

H-3′), 5.51 д (1H, H-2′), 5.18 с (1H, H-1′), 4.85 дд (1H, $J_{5'a,4'}$ = 3.6 Гц, $J_{5'a,5'b}$ = -12.1 Гц, H-5′a), 4.69 дд (1H, $J_{5'b,4'}$ = 4.9 Гц, H-5′b), 4.57 дт (1H, H-4′), 3.49 с (3H, OMe).

Стадия 2: ацетолиз 1-*O*-метил-2,3,5-три-*O*-бензоил-α-*D*-арабинофуранозы. К смеси 1-*O*-метил-2,3,5-три-*O*-бензоил-α-D-арабинофуранозида (15.8 г, 33.2 ммоль) и уксусного ангидрида (15 мл) в 120 мл уксусной кислоты порциями приливали концентрированную серную кислоту (7.8 мл) (ОСТОРОЖНО! *При добавлении серной кислоты происходит сильный нагрев реакционной смеси*). Смесь выдерживали 16 ч при комнатной температуре, разбавляли метиленхлоридом (300 мл) и ледяной водой (150 мл). Органический слой отделяли, промывали последовательно водой (100 мл), насыщенным водным раствором бикарбоната натрия (5×50 мл), водой (50 мл). Водные слои экстрагировали метиленхлоридом (50 мл). Органические слои после экстракции объединяли, сушили безводным Na_2SO_4, фильтровали, упаривали в вакууме досуха. Остаток подвергали хроматографической очистке на силикагеле (150 г). Продукт элюировали метиленхлоридом. Выход 16.4 г (98%), смесь аномеров α : β ≈ 6 : 1 (сироп). R_f 0.46 – α-аномер, 0.29 – β-аномер (метиленхлорид). ^{1}H-ЯМР-спектр ($CDCl_3$): 8.15-7.20 м (15H, Bz), 6.64 д (1/6H, $J_{1,2}$ = 4.8 Гц, H-1′β), 6.48 с (5/6H, H-1′α), 5.99 дд (1/6H, $J_{3',2'}$ = 6.6 Гц, $J_{3',4}$= 5.5 Гц, H-3′β), 5.80 дд (1/6H, H-5′β), 5.65 с (5/6H, H-2′α), 5.63 д (5/6H, $J_{3',4'}$= 3.5 Гц, H-3′α), 4.82-4.50 м (3H, H-4′, 5′a, 5′b), 2.13 с (15/6 H, β-Ac), 1.88 с (3/6H, α-Ac). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$): 169.14, 166.01, 165.81 и 165.34 (C=O), 133.69, 133.65, 133.14, 129.89, 129.86, 129.79, 128.56 и 128.33 (Bz), 93.71 (C-1′), 79.98 (C-4′), 76.07 (C-2′), 75.52 (C-3′), 64.75 (C-5′), 20.85 (Ac).

9-[2-*O*-(Три-*O*-бензоил-α-*D*-арабинофуранозил)-3,5-*O*-тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил-β-*D*-рибофуранозил]аденин (5). Смесь нуклеозида **2** (200 мг, 0.392 ммоль) и углеводной компоненты **3** (количество варьировалось от 0.8 до 2 экв. к нуклеозиду) сушили под вакуумом над P_2O_5 в течение суток. Смесь продували азотом и растворяли в 3 мл 1,2-дихлорэтана (растворитель добавляли через резиновую насадку при помощи стальной иглы). Раствор охлаждали до 0°C и добавляли $SnCl_4$ (количество варьировалось от 1.3 до 2.7 экв. к нуклеозиду) через резиновую насадку при помощи стальной иглы. Гликозилирование проводили при 0°C в инертной атмосфере азота в течение 20 ч. Реакционную смесь нейтрализовывали насыщенным водным раствором бикарбоната натрия (30 мл), перемешивая в течение 20 мин при комнатной температуре до полного прекращения выделения углекислого газа. Реакционную массу фильтровали через целит (Super-Cel Hyflo, 30-40 мл), целит промывали системой метиленхлорид–этанол, 97:3 (2×25 мл) и переносили фильтрат в делительную воронку. Органический слой отделяли, промывали водой (2×30 мл), сушили безводным Na_2SO_4 и упаривали в вакууме. Остаток наносили на колонку с силикагелем для разделения (диаметр колонки 15 мм, объем силикагеля 25 мл). Колонку промывали метиленхлоридом и системой метиленхлорид–этанол, 98.5:1.5, продукт элюировали системой метиленхлорид–этанол, 98:2. Выходы чистого продукта (объемная белая пена): 17–64% (приведены в табл. 5). R_f 0.42 (метиленхлорид–этанол, 98:2). ^{1}H-ЯМР-спектр ($CDCl_3$): 8.25 с (1H, H-8), 8.18 с (1H, H-2), 8.10 дд (2H, $J_{ortho\text{-}meta}$ = 8.6, $J_{ortho\text{-}para}$ = 1.2, *o*-Bz), 8.05 дд (2H, $J_{ortho\text{-}meta}$ = 8.4, $J_{ortho\text{-}para}$ = 1.1, *o*-Bz), 8.00 дд (2H, $J_{ortho\text{-}meta}$ = 8.4, $J_{ortho\text{-}para}$ = 1.2, *o*-Bz), 7.62-7.56 м (2H, *p*-Bz), 7.51-7.22 м (7H, *m*-Bz, *p*-Bz), 6.17 с (1H, H-1′ Ado), 5.82 с (1H, H-1′ Ara), 5.79 уш. с (2H, NH_2), 5.71 с (1H, H-2′ Ara), 5.62 д (1H, $J_{2'3'}$ = 5.0, H-2′ Ado), 4.84 ддд (1H, $J_{3'4'}$ = 8.1, $J_{4'5'a}$ = 3.3, $J_{4'5'b}$ = 4.5, H-4′ Ado), 4.78 дд (1H, $J_{5'a5'b}$ = -12.0, H-5′a Ado), 4.68 дд (1H, H-5′b Ado), 4.67-4.61 м (2H, H-3′ Ara, H-3′ Ado), 4.30 д (1H, $J_{5'a5'b}$ = -13.5, H-5′a Ara), 4.26 дд (1H, $J_{3'4'}$ = 8.2, $J_{5'b4'}$ = 2.3, H-4′ Ara), 4.01 дд (1H, H-5′b Ara), 1.17-0.78 м (28H, *i*-Pr). ^{13}C-ЯМР ($CDCl_3$): 166.29, 165.91, 165.70 (C=O, Bz), 155.31 (C-6), 152.84 (C-2), 149.04 (C-4), 138.56 (C-8), 133.70, 133.61, 133.14, 130.09, 129.86, 128.69, 128.54, 128.38 (Bz), 120.41 (C-5), 104.89 (C-1′ Ara), 89.03 (C-1′ Ado), 82.14 (C-4′ Ara), 81.80 (C-4′ Ado), 81.45 (C-2′ Ara), 79.14 (C-2′ Ado), 78.05 (C-3′ Ara), 67.89 (C-3′ Ado), 63.65 (C-5′ Ara), 59.74 (C-5′ Ado), 17.59, 17.47, 17.43, 17.39, 17.17, 17.04, 16.99, 16.86, 13.51, 13.08, 13.00, 12.73 (*i*-Pr).

9-[2-*O*-(α-*D*-Арабинофуранозил)-3,5-*O*-тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил-β-*D*-рибофуранозил]аденин (7). Нуклеозид **5** (724 мг, 0.759 ммоль) растворяли в этаноле (4.7 мл) и добавляли 8 М $MeNH_2$/EtOH (4.7 мл, 37.6 ммоль). Смесь оставляли при комнатной температуре на 48 ч. Реакционную смесь упаривали под вакуумом, соупаривали с метиленхлоридом (4×15 мл). Остаток наносили на колонку с силикагелем (30 мл) для разделения. Колонку промывали системами метиленхлорид–этанол, 95:5 и метиленхлорид–этанол, 92:8, продукт элюировали системой метиленхлорид–этанол, 88:12. Фракции, содержащие продукт, объединяли, упаривали в вакууме. Выход: 423 мг (87%) в виде пены. R_f 0.17 (метиленхлорид–этанол, 90:10). ^{1}H-ЯМР-спектр ($CDCl_3$): 8.57 с (1H, H-8), 8.25 с (1H, H-2), 6.39 уш. с (2H, NH_2), 6.14 с (1H, H-1′ Ado), 5.72 с (1H, H-1′ Ara), 4.63 дд (1H, $J_{3'}$

$_{,2'}$ = 5.0, $J_{3',4'}$ = 9.0, H-3′ Ado), 4.60 д (1H, H-2′ Ado), 4.31 уш. д (1H, $J_{5'a,5'b}$= -13.4, H-5′a Ado), 4.22-4.19 м (2H, H-2′, H-4′ Ara), 4.17 дд (1H, $J_{4',5'b}$ = 2.2, H-4′ Ado), 4.09-4.06 м (1H, H-3′Ara), 4.02 дд (1H, H-5′b Ado), 3.88 дд (1H, $J_{5'a,4'}$=2.3, $J_{5'a,5'b}$= -12.5, H-5′a Ara), 3.79 дд (1H, $J_{5'b,4'}$=1.2, H-5′b Ara), 1.17-0.87 м (28H, *i*-Pr). ^{13}C-ЯМР-спектр ($CDCl_3$): 155.52 (C-6), 153.27 (C-2), 148.70 (C-4), 138.53 (C-8), 120.00 (C-5), 105.71 (C-1′, Ara), 89.19 (C-1′, Ado), 87.39 (C-4′, Ara), 82.17 (C-4′, Ado), 78.76 (C-2′, Ado), 78.61 (C-2′, Ara), 76.28 (C-3′, Ara), 67.61 (C-3′, Ado), 61.42 (C-5′, Ara), 59.65 (C-5′, Ado), 17.61, 17.49, 17.43, 17.20, 17.13, 17.08, 16.90, 13.66, 13.08, 13.01, 12.82 (*i*-Pr).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-04-32085).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Efimtseva E.V., Kulikova I.V., Mikhailov S.N. Disaccharide nucleosides and their incorporation into oligonucleotides // Curr. Org. Chem. 2007. V. 11. P. 337–354.

2. Hassa P.O., Haenni S.S., Elser M., Hottiger M.O. Nuclear ADP-ribosylation reactions in mammalian cells: Where are we today and where are we going? // Microbiol. Mol. Biol. Rev. 2006. V. 70. P. 789–829.

3. Ефимцева Е.В., Михайлов С.Н. Дисахаридные нуклеозиды // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 435–448.

4. Ferraris D.V. Evolution of poly(ADP-ribose) polymerase-1 (PARP-1) inhibitors. From concept to clinic // J. Med. Chem. 2010. V. 53. P. 4561–4584.

5. Mikhailov S.N., Kulikova I.V., Nauwelaerts K., Herdewijn P. Synthesis of 2′-*O*-α-D-ribofuranosyl-adenosine, monomeric unit of poly(ADP-ribose) // Tetrahedron. 2008. V. 64. P. 2871–2876.

6. Mikhailov S.N., Efimtseva E.V., Rodionov A.A., Bobkov G.V., Kulikova I.V., Herdewijn P. Synthesis of 2'-O-β-D-ribofuranosylnucleosides // Curr. Protocols in Nucl. Acid Chem. 2006. Suppl. 27. P. 1.14.1–1.14.19.

7. Drenichev M.S., Kulikova I.V., Bobkov G.V., Tararov V.I., Mikhailov S.N. A new protocol for selective cleavage of acyl protecting groups in 2'-*O*-modified 3',5'-*O*-(tetraisopropyldisiloxane-1,3-diyl)-ribonucleosides // Synthesis. 2010. V. 22. P. 3827–3834.

8. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1971. С. 210–214.

9. Лисицын Н.В., Викторов В.К., Кузичкин Н.В. Химико-технологические системы: оптимизация и ресурсосбережение. – СПб.: Менделеев, 2007. С. 118–122.

10. Markiewicz W.T. Tetraisopropyldisiloxane-1,3-diyl a group for simultaneous protection of 3- and 5-hydroxy functions of nucleosides // J. Chem. Res. 1979. P. 24–25.

OPTIMIZATION OF 2'-*O*-α-*D*-RIBOFURANOSYLADENOSINE SYNTHESIS USING THE SIMPLEX PLANNING METHOD

V.E. Oslovsky[@], M.S. Drenichev, S.N. Mikhailov, *E.Yu. Bulychev

V.A. Engelhardt Institute of Molecular Biology RAS, Moscow, 119991 Russia

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

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

Disaccharide nucleosides belong to an important group of natural compounds found in t-RNA and poly(ADP-ribose). They are also key elements in the structure of antibiotics and other physiologically active compounds. Poly(ADP-ribosylation) is a posttranslational modification of proteins in eukariotic cells catalyzed by poly(ADP-ribose)-polymerazes. The importance of poly(ADP-ribose) has been established in many cellular processes such as DNA replication, recombination and repair and cellular differentiation. The development of the synthesis of poly(ADP-ribose) and it's components is still a challenging problem. The synthesis of 2'-O-α-D-ribofuranosyladenosine, a monomeric unit of poly(ADP-ribose) reported earlier has been improved. An important step on this way is the formation of a 2'-O-glycosidic bond between the adenosine and carbohydrate moieties. A new strategy involving glycosylation of 3',5'-O-(1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxane-1,3-diyl)adenosine has been suggested. Varying of the catalyst ($SnCl_4$), nucleoside and carbohydrate relations by the simplex method allowed improving the yields in the glycosylation step from 35 to 64%. As a result, it made possible to reach a higher overall yield of 2'-O-α-D-ribofuranosyladenosine in comparison with the literature data.

Key words: *disaccharide nucleosides, poly(ADP-ribose), glycosylation, optimization.*

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 539.62:541.124:541.127

РАСЧЕТ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК ДВУХ ВЗАИМНО НЕРАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ВСТРЕЧНОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

М.К. Захаров, профессор, К.О. Гончарук, студент

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: mkzakharov@gmail.com

Изучено нисходящее течение двух пленок взаимно нерастворимых жидкостей с учетом воздействия встречного газового потока. Найден способ расчета толщин пленок при известных расходах. На основе предложенного алгоритма расчета разработано программное обеспечение
Ключевые слова: *взаимно нерастворимые жидкости, течение двух тонких пленок, толщина пленки.*

Пленочные аппараты, в том числе пленочные химические реакторы, находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности вследствие высокой интенсивности тепло- и массообменных процессов в жидких пленках. К достоинствам пленочных аппаратов относят также малое время пребывания реакционной массы в зоне реакции. Это очень существенно для целого ряда процессов, где длительное время воздействия приводит к нежелательным явлениям (термическое разложение веществ, возможность протекания побочных реакций и т.п.). Однако упомянутое преимущество существенно нивелируется из-за большой поперечной неравномерности скоростного профиля пленочного течения. Особенно высока поперечная неравномерность при ламинарном режиме, поскольку скорость пристенных слоев жидкости ввиду их «прилипания» к стенке стремится к нулю, а время пребывания этих слоев в аппарате очень велико [1].

В литературе [2, 3] встречается анализ двупленочного течения, при котором вторая, верхняя пленка, называемая также рабочей, течет поверх другой пленки, называемой инертной. В этом случае в рабочей пленке не наблюдается участков с нулевой скоростью, но неравномерность профиля скоростей сохраняется. При малых расходах жидкостей течение обоих пленок будет ламинарным. В связи с неравномерностью профиля скоростей сохраняется некое распределение времени пребывания в потоке по толщине рабочей пленки. Однако при проведении ряда химических реакций существенно лучшие результаты дают реакторы с близкими временами пребывания разных элементов потока, что характерно для модели идеального вытеснения. Увеличение равномерности профиля скорости жидкостного потока возможно за счет противоточного движения газа в реакторе.

В выполненном ранее анализе [2] влияния газового потока и инертной пленки на течение рабочей ньютоновской жидкости установлены связи между параметрами текущих пленок, но отсутствуют алгоритмы инженерных расчетов толщин пленок при заданных расходах жидкости и газа. В данной работе предложен метод расчета толщин ньютоновских (рабочей и инертной) жидкостных пленок с учетом воздействия встречного газового потока. Также представлено разработанное программное обеспечение для проведения соответствующего расчета.

Для определения профилей скорости в инертной и рабочей пленках будем рассматривать их как единую систему, в которой на течение каждой пленки оказывает влияние не только газовый поток, но и характеристики другой пленки.

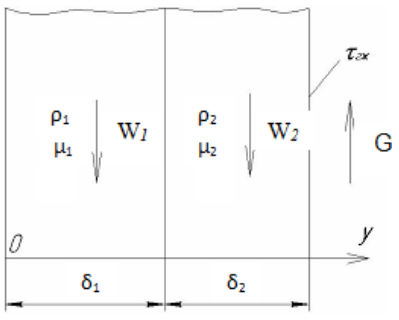


Рис. 1. Направление движения потоков жидкостей и газа и их основные параметры.

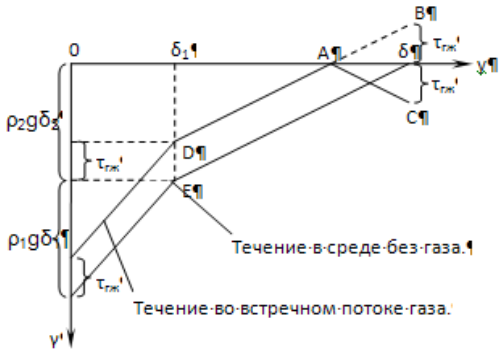


Рис. 2. Профили напряжений в системе двух стекающих жидких пленок с противотоком газа и без него.

Ввиду малых толщин пленок в сравнении с радиусом кривизны трубки считаем пленки стекающими по плоской бесконечной стенке и таким образом значительно упрощаем расчет.

Для двух ньютоновских пленок, текущих вниз во встречном потоке газа, уравнение Навье–Стокса в декартовой системе координат принимает вид (течение однонаправленное, стационарное в поле сил тяжести):

$$-\mu_1 \frac{d^2 W_1}{dy^2} = g\rho_1, \quad (1а)$$

$$-\mu_2 \frac{d^2 W_2}{dy^2} = g\rho_2. \quad (1б)$$

После первого интегрирования получаем:

$$\frac{dW_1}{dy} = -\frac{g\rho_1}{\mu_1} y + C_{11}, \quad (2а)$$

$$\frac{dW_2}{dy} = -\frac{g\rho_2}{\mu_2} y + C_{21}. \quad (2б)$$

После второго интегрирования:

$$W_1 = -\frac{g\rho_1 y^2}{2\mu_1} + C_{11} y + C_{12}, \quad (3)$$

$$W_2 = -\frac{g\rho_2 y^2}{2\mu_2} + C_{21} y + C_{22}, \quad (4)$$

C_{11}, C_{12}, C_{21} и C_{22} – константы интегрирования, которые можно определить из следующих граничных условий.

При $y = 0$ по концепции прилипания $W_1 = 0$. Из этого условия по уравнению (2а) можно найти C_{12}: $C_{12}=0$.

При $y = \delta_1 + \delta_2$ напряжение трения на границе газ-жидкость: $\tau_{гж} = -\mu_2 \frac{dW_2}{dy}$. Подставив в уравнение (2б):

$$C_{21} - \frac{\rho_2 g\delta_1 + \rho_2 g\delta_2 - \tau_{гж}}{\mu_2}. \quad (5)$$

При $y = \delta_1$ напряжение трения на границе двух пленок равны между собой:

$$-\mu_1 \frac{dW_1}{dy} = -\mu_2 \frac{dW_2}{dy}, \quad (6)$$

Тогда из уравнений (2а) и (2б) получаем (учитывая C_{21}):

$$C_{11} - \frac{\rho_1 g\delta_1 + \rho_2 g\delta_2 - \tau_{гж}}{\mu_1}. \quad (7)$$

При $y = \delta_1$ скорости течения обеих пленок равны: $W_1 = W_2$. С учетом уравнений (3) и (4) имеем:

$$C_{22} = \frac{g\rho_1 \delta_1^2}{2\mu_1} + \frac{g\rho_2 \delta_1 \delta_2}{\mu_1} - \frac{g\rho_2 \delta_1^2}{2\mu_2} - \frac{g\rho_2 \delta_1 \delta_2}{\mu_2} - \frac{\tau_{гж}\delta_1}{\mu_1} + \frac{\tau_{гж}\delta_1}{\mu_2}, \quad (8)$$

Подставив найденные константы в уравнения (3) и (4) после преобразований получаем выражения для профиля скоростей течения жидкости в первой и второй пленках:

$$W_1 = -\frac{g\rho_1 y^2}{2\mu_1} + \frac{g\rho_1 \delta_1 + g\rho_2 \delta_2 - \tau_{гж}}{\mu_1} y; \quad (9)$$

$$W_2 = -\frac{g\rho_2 y^2}{2\mu_2} + \frac{g\rho_2 \delta_1 + g\rho_2 \delta_2 - \tau_{гж}}{\mu_2} y + \frac{g\rho_1 \delta_1^2}{2\mu_1} + \frac{g\rho_2 \delta_1 \delta_2}{\mu_1} - \frac{g\rho_2 \delta_1^2}{2\mu_2} - \frac{g\rho_2 \delta_1 \delta_2}{\mu_2} - \tau_{гж}\delta_1 \left(\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_2}\right). \quad (10)$$

Найдем выражения для объемных расходов пленки, считая ширину пленки равной длине окружности трубы ($b=\pi d$):

$$V_1 = \int_0^{\delta_1} W_1 b\,dy = \int_0^{\delta_1} W_1 \pi d\,dy; \quad (11)$$

$$V_2 = \int_{\delta_1}^{\delta_1+\delta_2} W_2 b\,dy = \int_{\delta_1}^{\delta_1+\delta_2} W_2 \pi d\,dy. \quad (12)$$

Интегрирование (11) и (12) приведено в [2].

Для упрощения дальнейших преобразований представим полученные формулы для расходов в виде:

$$V_1 = \left(\frac{g\rho_1 \delta_1^3}{3\mu_1} a - \frac{\tau_{гж}\delta_1^2}{2\mu_1}\right) \cdot \pi d; \quad (13)$$

где

$$a = 1 + \frac{3\rho_2 \delta_2}{2\mu_1 \delta_1}. \quad (14)$$

$$V_2 = \left(\frac{g\rho_2 \delta_2^3}{3\mu_2} b - \frac{\tau_{гж}\delta_2^2}{2\mu_2} c\right) \cdot \pi d; \quad (15)$$

где

$$b = 1 + \frac{3\rho_1 \mu_2 \delta_1^2}{2\rho_2 \mu_1 \delta_2^2} + 3\frac{\mu_2 \delta_1}{\mu_1 \delta_2}; \quad (16)$$

$$c = 1 + 2\left(\frac{\mu_2 \delta_1}{\mu_1 \delta_2}\right). \quad (17)$$

Проектирование двухпленочных аппаратов при заданных расходах жидкостей и газа заключается в определении толщин пленок δ_1 и δ_2 и учета профиля скоростей при расчете структуры потоков (отклонение от режима идеального вытеснения). Последнее позволяет правильно рассчитать необходимую высоту реактора, теплообменника и т.д.

Аналитическое решение крайне сложно. Даже если принять отношение толщин пленок $\frac{\delta_1}{\delta_2}$ постоянным и известным, то решением будет выражение, включающее в себя как гиперболические функции, так и обратные гиперболические функции. Наши попытки итерационного подхода к такому аналитическому решению дали расходящийся результат.

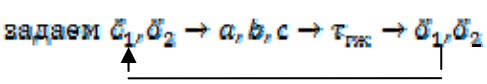
Поскольку квадратный корень при итерационном расчете дает сходящиеся результаты и каждая переменная сложным образом (через a, b и c) зависит и от самой себя, выразим δ_1 и δ_2, вынеся в (13) и (15) соответствующую δ^2.

$$\delta_2 = \sqrt{\frac{6\mu_2 V_2}{(2g\rho_2 \delta_2 b - 3\tau_{гж} c) \cdot \pi d}}; \quad (18)$$

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{6\mu_1 V_1}{(2g\rho_2 \delta_1 a - 3\tau_{гж}) \cdot \pi d}}. \quad (19)$$

Уравнения типа (18) и (19) можно совместно решить, если задать толщины пленок δ_1 и δ_2 такими, чтобы (18) и (19) имели рациональное решение в первом подходе.

Здесь следует применять итерационный расчет по алгоритму испльзуя (18) и (19):



Задаваться толщиной пленки можно в достаточно широком диапозоне. В большинстве случаев достаточно принять толщину пленки равной 0.1–1 мм.

Предложенный алгоритм итерационного расчета дает результаты, полностью совпадающие с выполненным прямым расчетом по формулам (13) и (15), при известных значениях δ_1 и δ_2.

Поскольку объемный расход газа значительно зависит от давления и температуры, то напряжение трения на границе жидкость-газ нужно связать с массовым расходом газа следующим образом:

Напряжение трения связано со скоростью газа U выражением [5]

$$\tau_{гж} = \lambda \frac{\rho_г U^2}{8}. \qquad (20)$$

Для расчета коэффициента гидравлического сопротивления λ при турбулентном течении газа можно использовать формулу Женеро [5]:

$$\lambda = \frac{0.16}{\mathrm{Re}^{0.16}}, \qquad (21)$$

тогда

$$\lambda = 0.02 \frac{\rho_г U^2}{\mathrm{Re}^{0.16}}.$$

Подставляя в (20) безразмерный критерий Рейнольдса в виде

$$Re = \frac{Ud\rho_г}{\mu_г} \qquad (22)$$

получим:

$$\tau_{гж} = 0.02 \frac{\rho_г^{0.84} U^{1.84} \mu^{0.16}}{d^{0.16}}. \qquad (23)$$

Выразив скорость газового потока через массовый расход газа:

$$U = \frac{4G}{\rho_г \pi d^2} \qquad (24)$$

получим:

$$\tau_{гж} = 0.256 \frac{G^{1.84} \mu^{0.16}}{\rho_г \pi^{1.84} d^{3.84}}. \qquad (25)$$

Уменьшение канала для прохода газа учитываем путем вычитания из диаметра удвоенной толщины пленки.

Результаты расчетов, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о приемлемой сходимости предложенного итерационного расчета. С целью проверки адекватности расчета по предложенному алгоритму нами проведен так же прямой расчет V_1 и V_2. Расчет выполнен в MS office Excel по формулам (13) и (15) соответственно, приняв известными значения толщин пленок (из предыдущего расчета) при массовом расходе газа G =0.020 кг/с (табл. 3).

Таблица 1. Физические свойства используемых в расчете веществ (система вода–керосин при 20°С (взаимонасыщенные растворы) [3])

Вещество	Вязкость $\nu \cdot 10^6$, м^2/с	Плотность ρ, кг/м^3
Вода	1.029	999
Керосин	1.406	791
Воздух	15.12	1.204

Таблица 2. Расчет толщин пленок керосина и воды при встречном потоке воздуха в трубе диаметром 0.036 м при расходах обеих жидкостей $5 \cdot 10^{-5}$ м^3/с

$\delta_1 \cdot 10^4$, м	$\delta_2 \cdot 10^4$, м	G, г/с	Диаметр, м	$\tau_{гж}$	a	b	c	$\delta_1 \cdot 10^4$, м	$\delta_2 \cdot 10^4$, м
10	10	20	0.032	1.85785	2.8944	4.8707	2.8486	2.91	1.96
2.91	1.96	20	0.035026	1.313152	2.2806	7.5046	3.7348	6.92	4.45
6.92	4.45	20	0.033727	1.518248	2.2184	7.9653	3.8743	4.04	2.37
4.04	2.37	20	0.034717	1.358668	2.1105	8.9253	4.1537	5.78	3.39
5.78	3.39	20	0.034166	1.444765	2.1133	8.8972	4.1457	4.61	2.64
4.61	2.64	20	0.034549	1.384156	2.0842	9.1966	4.2301	5.34	3.08
5.34	3.08	20	0.034316	1.420636	2.0908	9.1276	4.2107	4.87	2.78
4.87	2.78	20	0.034471	1.396209	2.0814	9.2273	4.2386	5.17	2.96
5.17	2.96	20	0.034374	1.411517	2.0851	9.1870	4.2274	4.97	2.84
4.97	2.84	20	0.034437	1.401495	2.0817	9.2234	4.2375	5.10	2.92
5.10	2.92	20	0.034397	1.407877	2.0835	9.2044	0.7353	5.02	2.40
5.02	2.40	20	0.034516	1.389262	1.9065	11.5891	0.6837	5.34	2.35
5.34	2.35	20	0.034457	1.398426	1.8278	13.0945	0.6536	5.29	2.23
5.29	2.23	20	0.034497	1.392167	1.7981	13.7684	0.6407	5.40	2.27
5.40	2.27	20	0.034475	1.395582	1.7816	14.1700	0.6331	5.36	2.19
5.36	2.19	20	0.03449	1.393363	1.7757	14.3212	0.6303	5.38	2.19

Таблица 3. Результаты расчета объемных расходов жидкостей при известных толщинах пленок и известном расходе газа по формулам (13) и (15)

$\delta_1 \cdot 10^4$, м	$\delta_2 \cdot 10^4$, м	$\tau_{гж}$	a	b	c	$V_1 \cdot 10^5$, м^3/с	$V_2 \cdot 10^5$, м^3/с
5.38	2.19	1.393363	1.7757	14.3212	0.6303	5	5

Таким образом, значения прямого расчета совпадают (с точностью в четвертом знаке) со значениями итерационного.

На основе java script библиотеки jqwery нами была написана программа для расчета толщин пленок при известных расходах жидкостей и газа. Графическая среда для программы разработана с использованием html 5.0. В первом приближении обе толщины пленок приняты равными 0.1 мм.

Программа выполняет 1000 подходов по указанному выше алгоритму или до совпадения последующего и предыдущего значения (с точностью до 15 знаков после запятой). Приведенный выше пример позволяет предположить, что данного количества подходов будет достаточно в абсолютном большинстве случаев.

Применимость данного алгоритма ограничена тем, что толщина пленки может быть только действительным числом больше нуля. Для нашей модели со стеканием пленки вертикально вниз за счет силы тяжести физический смысл этих ограничений таков: средняя скорость стекающей вниз пленки больше нуля и сонаправлена с ускорением свободного падения. Математически ограничения накладывает наличие квадратного корня и условие неравенства знаменателя нулю:

$$\begin{cases} 2g\rho_2\delta_2 b \neq 3\tau_{гж}c \\ 2g\rho_1\delta_1 a \neq 3\tau_{гж} \\ \dfrac{6\mu_2 V_2}{(2g\rho_2\delta_2 b - 3\tau_{гж}c)\pi d} \geq 0 \\ \dfrac{6\mu_1 V_1}{(2g\rho_1\delta_1 a - 3\tau_{гж})\pi d} \geq 0. \end{cases} \quad (26)$$

Поскольку $\begin{cases} \dfrac{6\mu V}{\pi d} \geq 0 \\ 2g\rho_2\delta_2 b > 3\tau_{гж}c \\ 2g\rho_1\delta_1 a > 3\tau_{гж}. \end{cases}$ (27)

Таким образом, в соответствии с физическим смыслом единственная вещь, которая мешает потоку стекать вниз – напряжение трения на границе газ–жидкость. Оно должно быть меньше определенной величины:

$$\begin{cases} \tau_{гж} < \dfrac{2g\rho_2\delta_2 b}{3c} \\ \tau_{гж} < \dfrac{2g\rho_1\delta_1 a}{3}. \end{cases} \quad (28)$$

Для удобства нахождения граничного значения потока газа следует представить напряжение на границе газ–жидкость сообразно с уравнением (25):

$$\begin{cases} G < \dfrac{\pi d^2}{4} \cdot \sqrt[1.84]{41.67 \dfrac{g\rho_2\delta_2 b\rho_г}{c\mu_г^{0.16}}} \\ G < \dfrac{\pi d^2}{4} \cdot \sqrt[1.84]{41.67 \cdot \dfrac{g\rho_1\delta_1 a\rho_г}{\mu_г^{0.16}}}. \end{cases} \quad (29)$$

Наименьшее из двух полученных значений является предельным массовым расходом газа, при котором течение пленок вниз остается возможным.

Далее расчет ведется по приведенному выше алгоритму с использованием разработанной программы. Данное программное обеспечение позволяет существенно сократить время, затрачиваемое на расчет толщин пленок при заданных условиях.

Как видно из рис. 3, с ростом расхода второй жидкости, естественно, увеличивается толщина верхней пленки и уменьшается толщина нижней. Уменьшение последней связано с увеличением скорости течения в первой пленке при сохранении расхода. Увеличение скорости вызвано увеличением напряжения трения на границе жидкость–жидкость, вызванное увеличением массы стекающей поверх первой пленки.

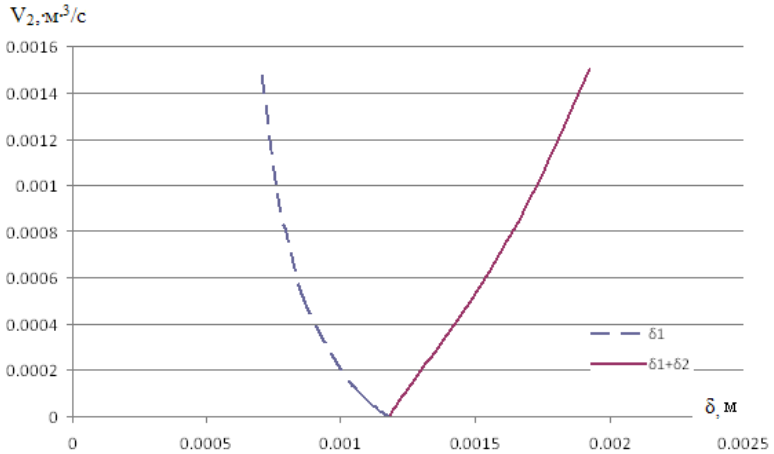


Рис. 3. Зависимость толщин пленок от расхода внешней пленки (при небольшой скорости газа его массовый расход 20 г/с, расход жидкости первой пленки постоянный и составляет 0.5 л/с).

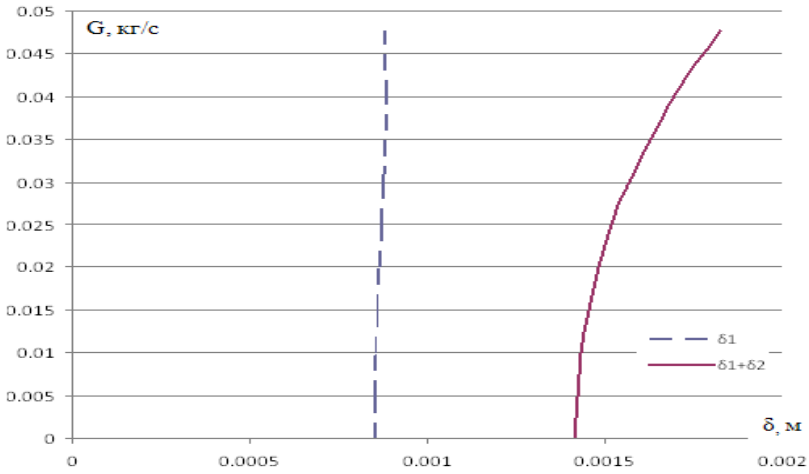


Рис. 4. Зависимость толщин пленок от скорости газового потока. Расходы обоих жидкостей постоянны.

На рис. 4 представлена зависимость толщин пленок от массового расхода газа. Как видно из рис. 4, толщина верхней пленки постепенно увеличивается. Это связано с уменьшением средней скорости течения жидкости при постоянном расходе. Само уменьшение скорости возникает благодаря увеличению скорости потока газа, а как следствие возрастанию напряжения трения на границе газ–жидкость. Толщина пристенной пленки меняется незначительно. Во всех вышеперечисленных случаях расчет выполнен для системы вода–керосин–воздух.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Захаров М. К., Айнштейн В. Г., Тишаева Л.М. Расчет высоты пленочных реакторов при ламинарном течении пленки // Теор. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. № 2. С. 194.

2. Захаров М.К., Комков А.Ю., Павленко Д.М. Анализ структуры потоков при совместном течении двух пленок взаимно нерастворимых жидкостей по вертикальной поверхности с учетом воздействия газового потока // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 4. С. 70–74.

3. Карагьозов Хр. Ан. Исследование гравитационного течения пленок применительно к химическим реакторам: дис. … канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1981. 167 с.

4. Захаров М. К., Комков А. Ю. Анализ структуры потоков при совместном течении двух пленок неньютоновских жидкостей по вертикальной поверхности с учетом воздействия газового потока // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 1. С. 37–46.

5. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян 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.

CALCULATION OF THE WIDTH OF FILMS FORMED BY TWO MUTUALLY INSOLUBLE LIQUIDS IN AN ONCOMING GAS FLOW

M.K. Zakharov[@], K.O. Goncharuk

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

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

The flow of two thin films of mutually insoluble liquids was studied taking into account the impact of the oncoming gas flow. A method of calculating the films thickness was developed. Software was built for calculation based on that method.

***Key words**: mutually insoluble liquids, flow of two thin liquid films, film thickness.*

УДК 66.063.61

ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЕ В ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ «FATTENING»

Р.В. Морозов, аспирант, Ю.А.Таран, ассистент,
А.Л. Таран, профессор

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: morozovrv@list.ru

Рассмотрен процесс гранулообразования при использовании технологии «fattening» в грануляторах тарельчатого типа. Дано математическое описание различных вариантов протекания процесса, в том числе с учетом зарождения гранул и их возможного дробления.
Ключевые слова: *гранулирование, капсулирование, математическое моделирование.*

Развитие технологии догранулирования окатыванием связано, в первую очередь, с необходимостью получения гранул более крупного размера со значительно лучшими качественными показателями, чем те, которые удается получить в грануляционных башнях [1, 2]. Догранулирование исходных гранул можно проводить расплавами, растворами, суспензиями, порошками, со связующим и без него [3]. При этом можно менять состав гранулируемого продукта или капсулировать полученные гранулы [3].

Процесс осуществляют в аппаратах с лопастными мешалками или шнеками, во вращающихся барабанах, на вращающихся тарелках с наклонной осью [3] и других типах грануляторов [2].

Fattening – процесс догранулирования исходных гранул (часто получаемых приллированием и поэтому недостаточно прочных) порошком (со связующим или без него) окатыванием в аппаратах, в том числе, тарельчатого типа [3].

При разработке процесса необходимо избегать как зарождения гранул, так и их дробления. Поскольку процесс увеличения размера гранулы является случайным, для описания распределения гранул по размерам, использовали уравнение Фоккера–Планка [4]:

$$\frac{\partial n(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r}\left[-v_+ n(r,\tau) + (D_+ + D_-)\frac{\partial n(r,\tau)}{\partial r} \right], \qquad (1)$$

где v_+ – средняя скорость изменения размера гранул; D_+, D_- – коэффициенты флуктуации скорости изменения размера гранулы, n – плотность распределения гранул по размерам, τ – время.

Начальное условие:

$n(r,0) = n_0(r)$;

граничное условие:

$n(0,\tau) = 0;\ n(\infty,\tau) = 0$;

и условие нормировки:

$\int_0^\infty n(r,\tau)dr = 1$.

Решение можно записать в виде [5]:

$$n(r,\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_0^\infty \left[\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{re^{(\mu_- - \mu_+)\tau} - 1}{\sigma} \right)^2 \right] - \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{re^{(\mu_- - \mu_+)\tau} + 1}{\sigma} \right)^2 \right] \right] \times n_0(\xi)d\xi, \qquad (2)$$

где $\sigma^2 = \frac{D_+ + D_-}{\mu_- - \mu_+}\left[e^{2(\mu_- - \mu_+)\tau} - 1 \right]$, $\mu_\pm = \frac{v_\pm}{r}$ – частота отрыва и присоединения частиц, $v_\pm$ – скорость роста (разрушения) гранул.

Уравнение (1) решается, в том числе, численно и графоаналитическим методами.

При расчете методом конечных разностей мы решали упрощенный вариант уравнения (1) [6]:

$$\frac{d\psi(x,\tau)}{d\tau} + \frac{d}{dx}\left[\lambda(x,\tau)\psi(x,\tau) \right] = 0, \qquad (3)$$

где $\psi \equiv n, x \equiv r, \lambda \equiv v_л, (D_+ + D_-) \equiv 0$.

В качестве начальных данных использовали распределение по размерам гранул аммиачной селитры по ГОСТ 2-85 [1]:

$d_{гр}$, мм	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5
n, %	3	12.5	70	12.5	2

Линейную скорость роста гранул известково-аммиачной селитры брали с использованием ранее полученных экспериментальных данных по предложенной нами методике ее определения [3, 7].

Численное решение уравнения (1) в случае отсутствия дробления гранул представлено на рис. 1.

Дробление и агломерация гранул в данном случае игнорируются. Это идеальный с практической точки зрения вариант проведения процесса «fattening».

Допустим, что как и в предыдущем случае отсутствует зарождение гранул, но имеет место их частичное дробление (с долей φ).

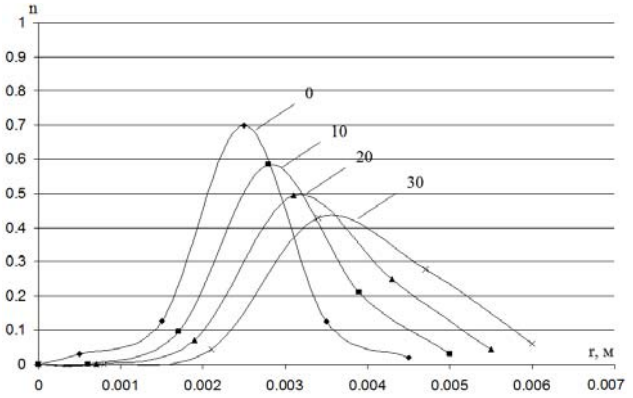


Рис. 1. Изменение плотности распределения гранул известково-аммиачной селитры по размерам *n* с течением времени. Цифры у кривых – время, с.

Тогда модифицируем уравнение Фоккера-Планка с учетом очевидных соотношений закона сохранения субстанции и выражения для производной по времени от интеграла искомой функции *n(r, τ)* по подвижному объему *V(τ)*, замыкаемому поверхностью *S(τ)*, полагая, что дробление дает два осколка:

$$\frac{d}{d\tau}\int_{S(\tau)} n dV = \int_{S(\tau)} q_{\pm} dS + \int_{S(\tau)} \varphi q_n dS + \int_{S'(\tau)} 2\varphi q_n dS \Rightarrow \int_{V(\tau)} \left[\frac{dn}{d\tau} + div(v_л n)\right] dV = \int_{V(\tau)} div q_{\pm} dV + \int_{V(\tau)} div \varphi q_n dV + \int_{V(\tau)} div 2\varphi q_n dV, \quad (4)$$

где $q_{\pm} = (D_+ + D_-)\nabla n$, $q_n = v_л n$, $v_л$ – линейная скорость роста гранул, ∇ – оператор Гамильтона.

Переходя к дифференциальной форме уравнения (4), имеем:

$$\frac{\partial n(r,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r}\left[-(1-\varphi)v_+ n(r,\tau) + (D_+ + D_-)\frac{\partial n(r,\tau)}{\partial r}\right] + \frac{\partial}{\partial r'}(2\varphi v_л n(r,\tau)), \quad (5)$$

где r – текущий для сферических и r' – эквивалентный для несферических радиус осколков; в общем случае, если дробление происходит на ξ осколков, то $r' = r/\sqrt[3]{\xi}$, уравнение (5) принимает вид:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r}\left[-(1-\varphi)(1-2\sqrt[3]{\xi})v_л(r)n + \left[D_+(r) + D_-(r)\right]\frac{\partial n}{\partial r}\right]. \quad (6)$$

Численное решение уравнения (6) методом конечных разностей [8] с использованием неявной схемы в случае дробления гранул на 2 частицы равного размера с долей дробящихся гранул φ, равной 0.5, приведено на рис. 2. По сравнению с приведенным на рис. 1 случаем, имеем «дрейф» плотности распределения во времени, заметный на рис. 2. Наблюдается увеличение полидисперсности получаемого продукта в случае, когда технологически не предотвращается дробление обрабатываемых гранул. Это хорошо согласуется с практикой. Результаты расчетов расходились с экспериментом не более чем на 10±2% с вероятностью 95%. Рассмотрены также варианты, в которых отсутствует дробление гранул, но наблюдается их зарождение в исходном порошке.

Начнем со случая, когда гранулы зарождаются и растут, но не дробятся.

В общем виде уравнение запишется [3]:

$$\eta(\tau_к) = \int_{\tau_{инд}}^{\tau_к} \beta\left[\int_{\tau}^{\tau_к} v_л(\tau')d\tau'\right]^n w_з(\tau) \times [\eta_{\max} - \eta(\tau)]d\tau, \quad (7)$$

где *η(τ)* – степень превращения порошка, $\tau_к$ – время окончания процесса, $\tau_{инд}$ – время образования первого зародыша, $w_з$ – скорость зародышеобразования, η_{max} – максимальная степеть превращения порошка.

Численный алгоритм решения задачи с шагом по времени $\Delta\tau_1$:

$$K(\Delta\tau_1) = \omega_з \Delta\tau_1;$$

$$\eta(\Delta\tau_1) = \frac{4}{3}\pi\left(v_л\frac{\Delta\tau_1}{2}\right)^3 \omega_з \Delta\tau_1, \quad (8)$$

где: $K(\Delta\tau_1)$ – количество гранул, $w_з$ – скорость зародышеобразования, *η(τ)* – степень превращения порошка, $v_л$ – линейная скорость роста гранулы.

На следующем шаге происходит как зарождение новых гранул, так и рост гранул, образовавшихся на предыдущем шаге:

$$K(2\Delta\tau_1) = \omega_з\Delta\tau_1 + \omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(\Delta\tau_1)];$$

$$\eta(2\Delta\tau_1) = \frac{4}{3}\pi\left[\left(v_л\frac{3\Delta\tau_1}{2}\right)^3 \omega_з\Delta\tau_1 + \left(v_л\frac{\Delta\tau_1}{2}\right)^3 \omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(\Delta\tau_1)]\right]. \quad (9)$$

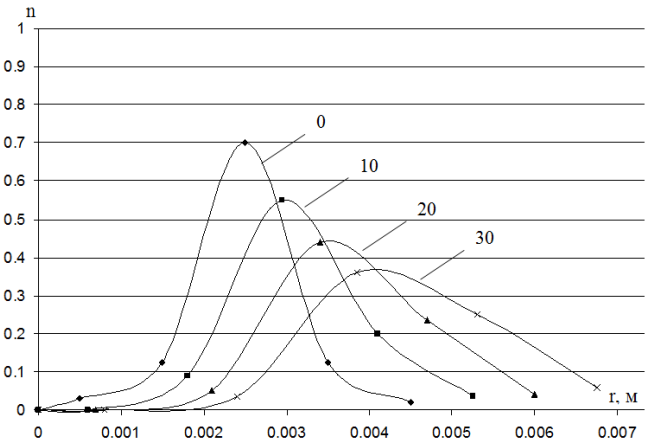


Рис. 2. Изменение плотности распределения гранул n известково-аммиачной селитры по размерам с течением времени. Цифры у кривых – время, с.

То же на третьем шаге:

$$K(3\Delta\tau_1) = \omega_з\Delta\tau_1 + \omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(\Delta\tau_1)]+ \\ + \omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(2\Delta\tau_1)],$$

$$\eta(3\Delta\tau_1) = \frac{4}{3}\pi\left[\left(v_л\frac{5\Delta\tau_1}{2}\right)^3\omega_з\Delta\tau_1 + \right. \\ + \left(v_л\frac{3\Delta\tau_1}{2}\right)^3\omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(\Delta\tau_1)]+ \\ \left. + \left(v_л\frac{\Delta\tau_1}{2}\right)^3\omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(2\Delta\tau_1)]\right]. \quad (10)$$

Поскольку дробления не происходит, то в конечном итоге число «сортов» гранул совпадает с числом шагов:

$$K(4\Delta\tau_1) = \omega_з\Delta\tau_1 + \omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(\Delta\tau_1)]+ \\ + \omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(2\Delta\tau_1)]+ \omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(3\Delta\tau_1)],$$

$$\eta(4\Delta\tau_1) = \frac{4}{3}\pi\left[\left(v_л\frac{7\Delta\tau_1}{2}\right)^3\omega_з\Delta\tau_1 + \right. \\ + \left(v_л\frac{5\Delta\tau_1}{2}\right)^3\omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(\Delta\tau_1)]+ \\ + \left(v_л\frac{3\Delta\tau_1}{2}\right)^3\omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(2\Delta\tau_1)]+ \\ \left. + \left(v_л\frac{\Delta\tau_1}{2}\right)^3\omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(3\Delta\tau_1)]\right]. \quad (11)$$

и т.д.

В результате расчетов по приведенным формулам получили зависимости степени превращения порошка от времени и распределения частиц по размерам в случае отсутствия процесса дробления, приведенные на рис. 3 а, б.

Вышеизложенный вариант процесса, но с дроблением, рассматривали для случаев: распада на мелкую и крупную частицу, распада на две одинаковых частицы и, когда треть частиц распадается на 1/3 и 2/3 объема, треть распадается на 3 равных частицы. В качестве примера приведена часть формул для случая, когда на каждом шаге по времени половина гранул дробится на две равные по объему части, а половина – продолжает расти без изменений.

$$K(\Delta\tau_1) = \omega_з\Delta\tau_1, \\ \eta(\Delta\tau_1) = \frac{4}{3}\pi\left(v_л\frac{\Delta\tau_1}{2}\right)^3\omega_з\Delta\tau_1. \quad (12)$$

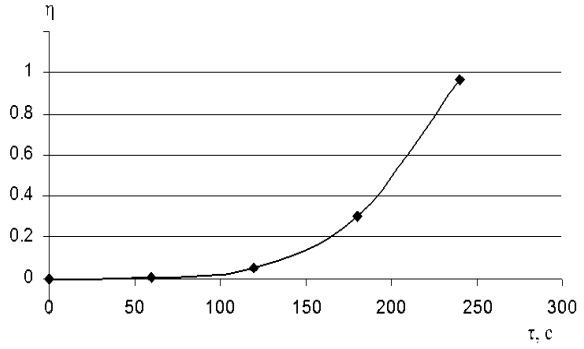
$$K(2\Delta\tau_1) = \frac{3}{2}\omega_з\Delta\tau_1 + \\ + \omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(\Delta\tau_1)],$$

$$\eta(2\Delta\tau_1) = \frac{4}{3}\pi\left[\left(v_л\frac{3\Delta\tau_1}{2}\right)^3\frac{\omega_з\Delta\tau_1}{2} + \right. \\ + \left(v_л\frac{3\Delta\tau_1}{2}\sqrt[3]{\frac{1}{2}}\right)^3\frac{2\omega_з\Delta\tau_1}{2} + \\ \left. + \left(v_л\frac{\Delta\tau_1}{2}\right)^3\omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(\Delta\tau_1)]\right] \quad (13)$$

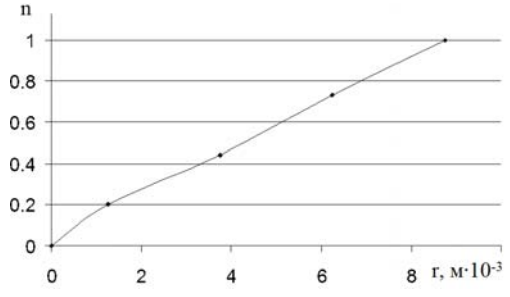
$$K(3\Delta\tau_1) = \frac{9}{4}\omega_з\Delta\tau_1 + \frac{3}{2}\omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(\Delta\tau_1)]+ \\ + \omega_з\Delta\tau_1[1-\eta(2\Delta\tau_1)],$$

$$\eta(3\Delta\tau_1) = \frac{4}{3}\pi\left[\left(v_л\frac{15\Delta\tau_1}{6}\right)^3\frac{\omega_з\Delta\tau_1}{4} + \right. \\ + \left(v_л\frac{9\sqrt[3]{\frac{1}{2}}+6}{6}\Delta\tau_1\right)^3\frac{2\omega_з\Delta\tau_1}{4} + \\ + \left(v_л\frac{9\sqrt[3]{\frac{1}{2}}+6}{6}\Delta\tau_1\right)^3\frac{2\omega_з\Delta\tau_1}{4} + \\ \left. + \left(v_л\frac{9\sqrt[3]{\frac{1}{2}}+6}{6}\Delta\tau_1\sqrt[3]{\frac{1}{2}}\right)^3\frac{4\omega_з\Delta\tau_1}{4}\right]. \quad (14)$$

и т.д.



а

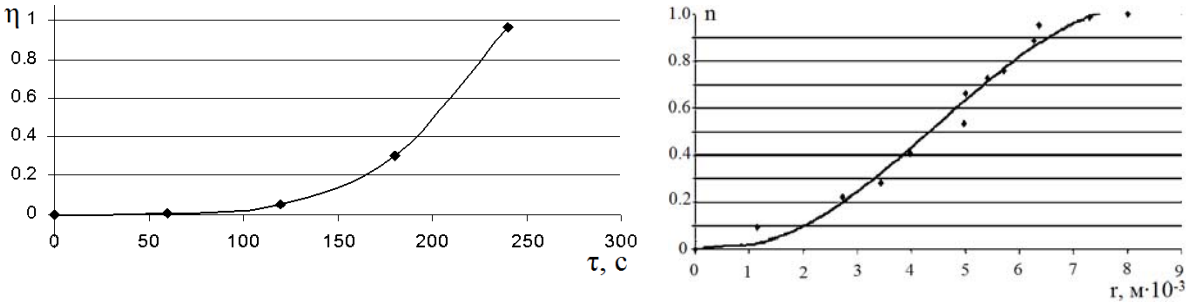


б

Рис. 3. Зависимости степени превращения η порошка мела, обрабатываемого связующим, от времени (а) и плотности распределения гранул мела n по радиусу в случае отсутствия дробления (б).

Результаты расчетов для вышеназванного продукта приведены в качестве примера на рис. 4 а, б.

Разработана програма для реализации алгоритма, позволяющего учесть влияние дробления и агломерации в произвольных соотношениях. Этот алгоритм теоретически описан в [3]. Разработанная блок-схема программы реализации этого алгоритма представлена ниже.



а б

Рис. 4. Зависимости степени превращения η порошка мела, обрабатываемого связующим, от времени (а) и плотности распределения гранул мела n по радиусу (б) в случае дробления на две равные части половины имеющихся гранул (сплошная линия – расчет, точки – эксперимент).

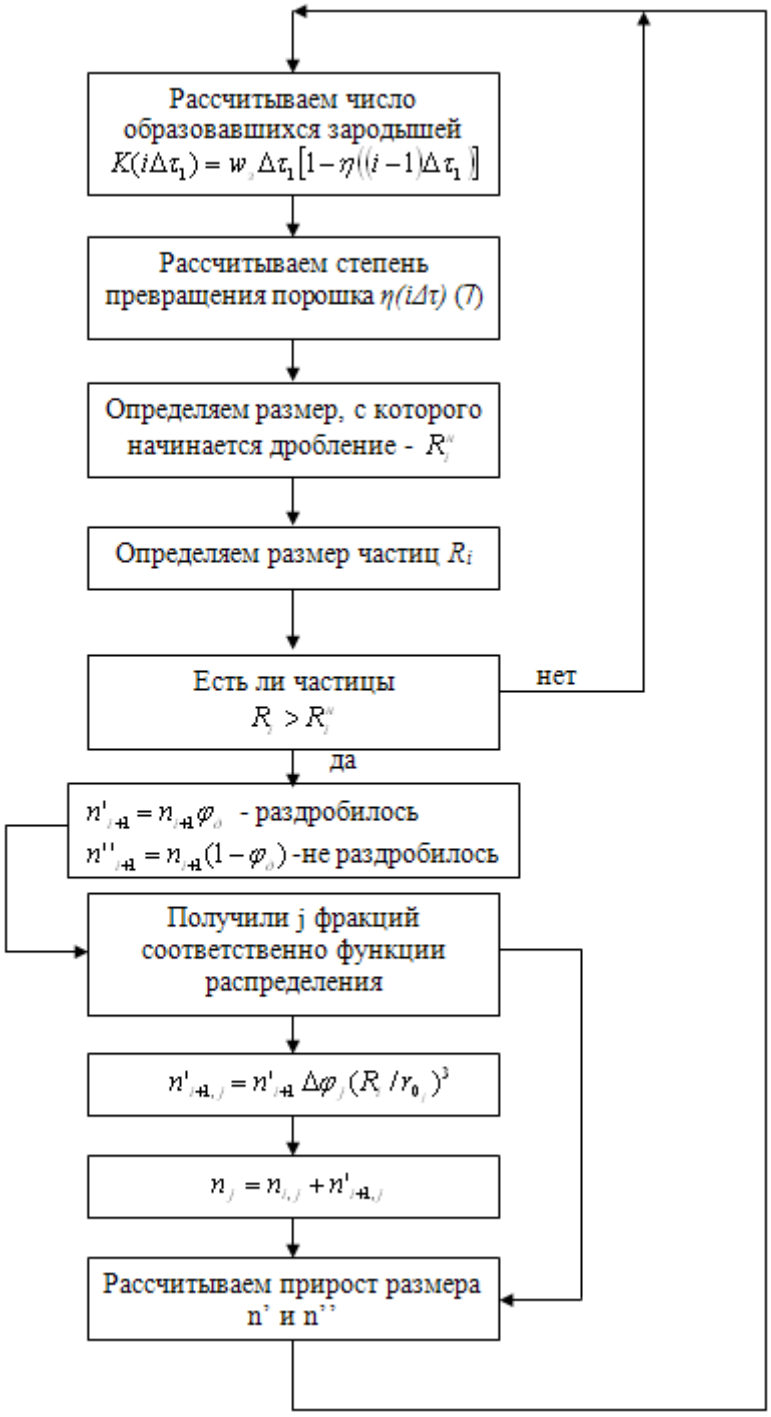


Рис. 4. Блок-схема программы реализации алгоритма расчета.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1990. 285 с.
2. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. – М.: Химия, 1990. 304 с.
3. Таран А.Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков : дис. … д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 487 с.
4. Бейбалаев В.Д. Обобщенное уравнение Фоккера–Планка и его применение к задачам тепло-массопереноса // Соврем. проблемы науки и образования. 2007. № 1. С. 7–12.
5. Васенин Н.В., Кузнецов А.А., Сирота И.С. Кинетика гранулирования сыпучих материалов в барабанном грануляторе-окатывателе // Хим. пром. 1992. № 12. С. 33–37.
6. Одинцов А.В. Капсулирование гранул минеральных удобрений в гетерофазные оболочки : дис. … канд. техн. наук. – Иваново: ИГХТУ, 2010. 129 с.
7. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем : дис. … канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2011. 254 с.
8. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1983. 616 с.

GRANULATION OF POWDER MATERIALS WHEN USING «FATTENING» TECHNOLOGY

R.V. Morozov[@], Yu.A. Taran, A.L. Taran

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

[@] *Corresponding author e-mail: morozovrv@list.ru*

In this paper we considered the granules formation process using the "fattening" technology in a granulation bowl. Development of rolling overgranulation technology primarily due to the need to obtain granules of larger size with much better quality indicators than those that can be attained in granular towers. Also, this technology gives granules with a complex chemical composition. Fattening is the process of overgranulation of an initial pellet by powder (with or without binding) by rolling in different devices, including bowls. The mathematical description of various embodiments of the process: with or without the birth of pellets. Besides, the process of fragmentation of the granules is considered separately. Fragmentation is usually an undesirable process, but sometimes it is not possible to get rid of it. The calculation results obtained by the models are represented as a series of graphic dependencies. We also develop algorithms that allow for the effect of fragmentation and agglomeration in arbitrary ratios. A block diagram of the implementation of the algorithm is also presented in the paper.

***Key words**: granulation, encapsulation, mathematical modeling.*

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.344.016:515.12

ДИАГРАММЫ СОСТАВ – СВОЙСТВО ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

В.М. Раева, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: raevalentina1@gmail.com

Проведен анализ опубликованных в литературе диаграмм состав – скалярное свойство трехкомпонентных смесей, содержащих ионную жидкость; обсуждены проблемы, возникающие при построении диаграмм изолиний свойств в расчетном эксперименте.

Ключевые слова: *диаграмма состав – свойство, особые точки, трехкомпонентная смесь, ионная жидкость, топологическая проверка.*

Диаграммы состав – свойство трехкомпонентных смесей используются при исследованиях структуры жидких растворов и для апробации различных моделей описания скалярных свойств. Диаграммы изолиний скалярных свойств имеют самостоятельное значение в физико-химическом анализе и необходимы также при проектировании химико-технологического оборудования. В литературе отмечается недостаточность информации о свойствах известных и вновь синтезируемых ионных жидкостей (ИЖ), а также их бинарных и трехкомпонентных смесей [1–5].

Экспериментальные данные для смесей, содержащих ИЖ, обычно используют для расчета других скалярных величин [6]. Исследуются преимущественно объемные и транспортные свойства (табл. 1), связанные соотношениями:

Таблица 1. Диаграммы изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей, содержащих ионные жидкости, при 298.15 K

Смесь	Свойство	Ист.
Метилацетат – метанол – $[C_8mim][NTF_2]$	$\rho, \Delta v^E, \eta, \Delta\eta, n_D$	[3]
Этанол – вода – $[C_6mim][Cl]$	$\rho, \Delta v^E, n_D, \Delta n_D$	[4]
Этанол – вода – EMISE	$\Delta n_D, \Delta\eta, \Delta v^E, \Delta G^{*E}$	[5]
Этанол – вода – $[C_8mim][Cl]$	$\Delta n_D, \Delta\eta, \Delta v^E, \Delta G^{*E}$	[5]
Изопропилацетат – изопропанол – $[C_8mim][NTF_2]$	$\rho, \Delta v^E, \eta, \Delta\eta, n_D$	[7]
Метанол – вода – $[MTEOA][MeOSO_3]$	$\rho, \Delta v^E, \eta, \Delta\ln(\eta/\eta^0), n_D$	[8]
Этилацетат – этанол – $[C_4mim][NTF_2]$	$\Delta v^E, \eta, \Delta\eta, n_D$	[9]
Этилацетат – этанол – $[C_8mim][NTF_2]$	$\rho, \Delta v^E, \eta, \Delta\eta, n_D$	[10]
Этанол – вода – $[C_4mim][Cl]$	ρ, n_D, u, k_s	[11]
Этанол – вода – $[MMIM][MeSO_4]$	$\Delta\eta, \Delta n_D$	[12]
2-Пропанол – вода – $[BMIM][BF_4]$	ρ, n_D	[13]
Этанол – метилацетат – $[MOA][Tf_2N]$	Δv^E	[14]
Этанол – этилацетат – $[MOA][Tf_2N]$	Δv^E	[14]

Примечание: в таблице указаны скалярные свойства, для которых в литературе представлены топологически верные структуры диаграмм изолиний.

$$\Delta v^E = V_m - \sum_i x_i M_i / \rho, \quad (1)$$

$$\Delta\eta = \eta - \sum_i x_i \eta_i, \quad (2)$$

а также коэффициенты преломления n_D и их изменения при образовании трехкомпонентного раствора:

$$\Delta n_D = n_D - \sum_i x_i n_{Di}. \quad (3)$$

Представление зависимостей состав – свойство трехкомпонентных смесей в топографической системе является наиболее наглядным (рис. 1, 2). Линии уровня (изолинии или изоплеты) соединяют составы смесей с одинаковыми значениями свойства. Рис. 1 приведен в оригинальном виде [8], на рис. 2 дополнительно выделены граничные особые точки диаграмм изолиний скалярного свойства с минимальными и максимальными значениями в своей окрестности.

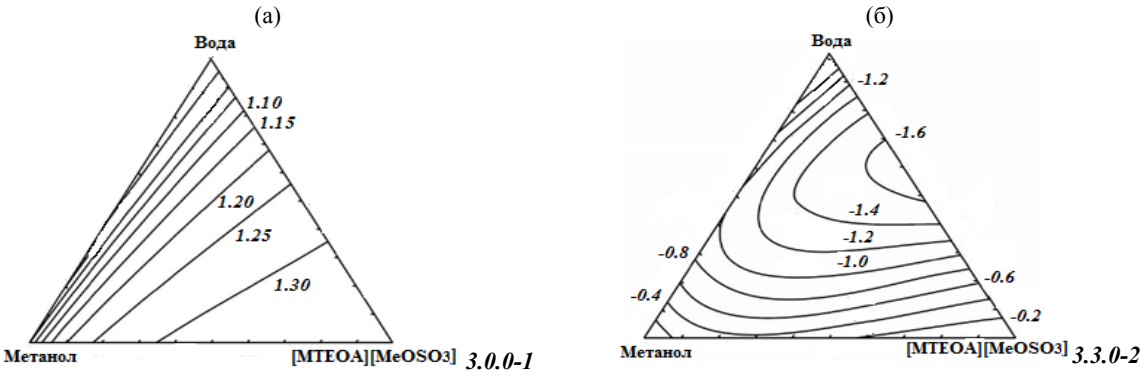


Рис. 1. Диаграммы изолиний скалярных свойств системы [MTEOA][$MeOSO_3$] –метанол – вода при 298.15 К и атмосферном давлении [8]: а) плотность ρ (г/см^3); б) избыточный молярный объем Δv^E (см^3/моль);

Здесь и далее обозначения типов диаграмм даны согласно [15].

Вершины и впадины являются эллиптическими точками $Э_k$, перевалы (хребты) и овраги – гиперболическими точками $Г_k$ (k=*1-3* компонентность особой точки). Вершины треугольника являются эллиптическими точками $Э_1$, когда характеризуются наибольшим (наименьшим) значением скалярного свойства в своей окрестности, или гиперболическими $Г_1$, если значение скалярного свойства имеет промежуточное значение на рассматриваемом элементе симплекса [16].

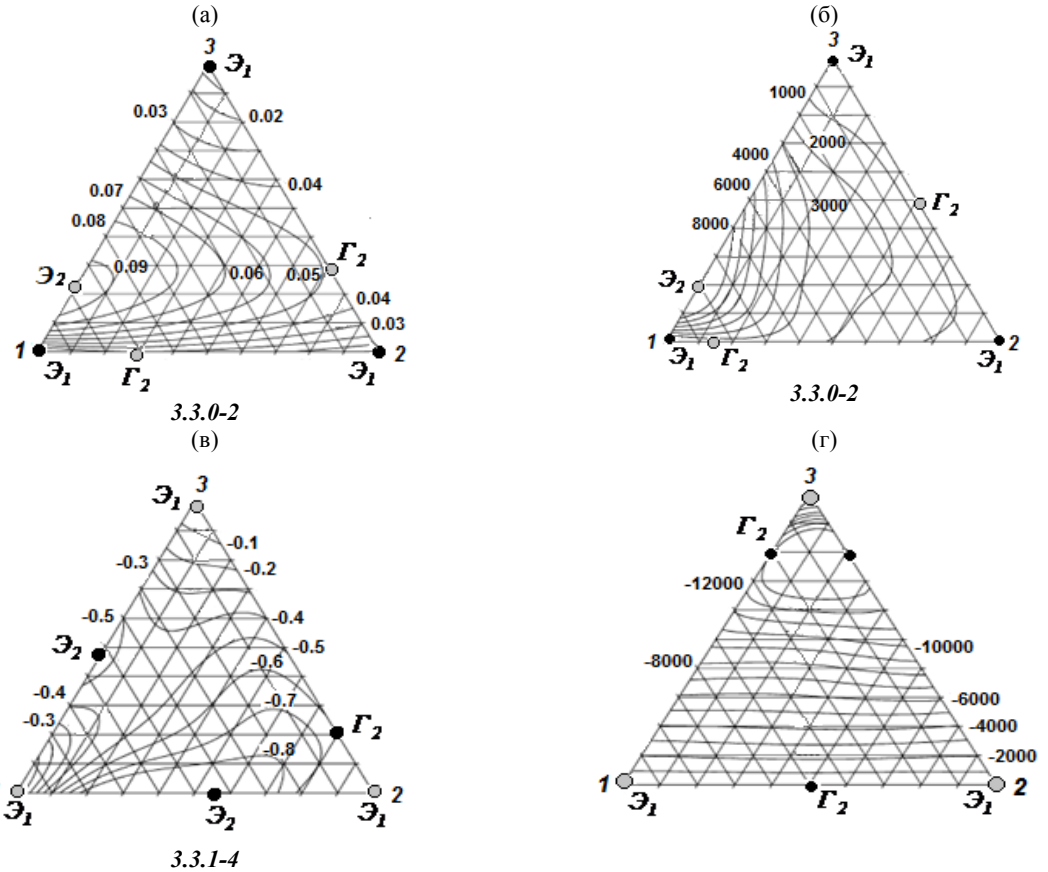


Рис. 2. Диаграммы изолиний свойств системы вода (1) – этанол (2) – [C_8mim][Cl] (3) при 298.15 К [5]: а) изменение коэффициента преломления Δn_D ; б) избыточная молярная энергия Гиббса течения вязкого потока ΔG^{*E} (Дж/моль); в) избыточный молярный объем, Δv^E (см^3/моль); г) изменение динамической вязкости $\Delta\eta$ (мПа с).

Здесь и далее точки с максимальными и минимальными значениями обозначены ○ max ● min

Граничные особые точки $Э_2$, $Г_2$ концентрационного треугольника являются экстремумами зависимостей $\sigma(x)$ и $\Delta\sigma^E(x)$ бинарных растворов (рис. 3). Вершины концентрационного треугольника при рассмотрении избыточных термодинамических функций характеризуются нулевыми значениями, поэтому на бинарных составляющих всегда имеется, как

минимум, одна особая точка (рис. 3а). Знакопеременные концентрационные зависимости смесей ИЖ – компонент, имеющие S- или W-форму (две или три экстремальные точки, соответственно), достаточно распространены [6]. Все бинарные особые точки обязательно должны присутствовать на граничных контурах диаграмм изолиний избыточных термодинамических свойств трехкомпонентных смесей. Поэтому приведенные на рис. 4 а, в диаграммы изолиний избыточного молярного объема смесей топологически некорректны, т.к. не учитывают. В примере на рис. 4е наблюдается противоположная картина. Бинарная составляющая спирт – ИЖ, согласно экспериментальным данным [17], имеет две экстремальные точки. Представленная авторами диаграмма предполагает обязательное наличие третьей особой бинарной точки, которая, согласно расчетным данным, локализована на участке «2-пропанол – точка с $\Delta v^E = 0$» (выделена на рисунке черным квадратом). На рис. 4д экстремальные точки зависимостей состав – Δv^E бинарных смесей учтены, однако неверно представлен ход изолиний в окрестности вершины 1-пропанола, в которой $\Delta v^E = 0$.

Ранее была предложена классификация диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей, базирующаяся на топологическом образе диаграммы, который формируется особыми точками разного типа. Фактически, она учитывает различия количества эллиптических и гиперболических особых точек, принадлежащих различным элементам концентрационного треугольника [19]. Для всех структур диаграмм справедливы условия:

$$2Э_3 + Э_2 + Э_1 = 2Г_3 + Г_2 + 2, \qquad (4)$$

$$Э_2^{(A)} + Э_1^{(A)} + Г_2^{(A)} = Э_2^{(B)} + Э_1^{(B)} + Г_2^{(B)}, \qquad (5)$$

учитывающие теоретически обоснованные соотношения для особых точек трехкомпонентных диаграмм состав – свойство. Верхние индексы обозначают топографический тип особой точки: вершина (A), в которой наблюдается максимальное значение скалярной величины относительно окружающей окрестности, и впадина (B) – с минимальным значением.

Выражения (4) и (5) применимы к диаграммам с любым числом особых точек на открытом элементе концентрационного треугольника. Условие (5) для граничного контура должно выполняться для всех диаграмм. Условие (4) используют дополнительно для анализа диаграмм с внутренними особыми точками. Для любой структуры диаграмм изолиний скалярного свойства, построенной по данным натурного или расчетного экспериментов, целесообразно проверять выполнение условий (4) и (5).

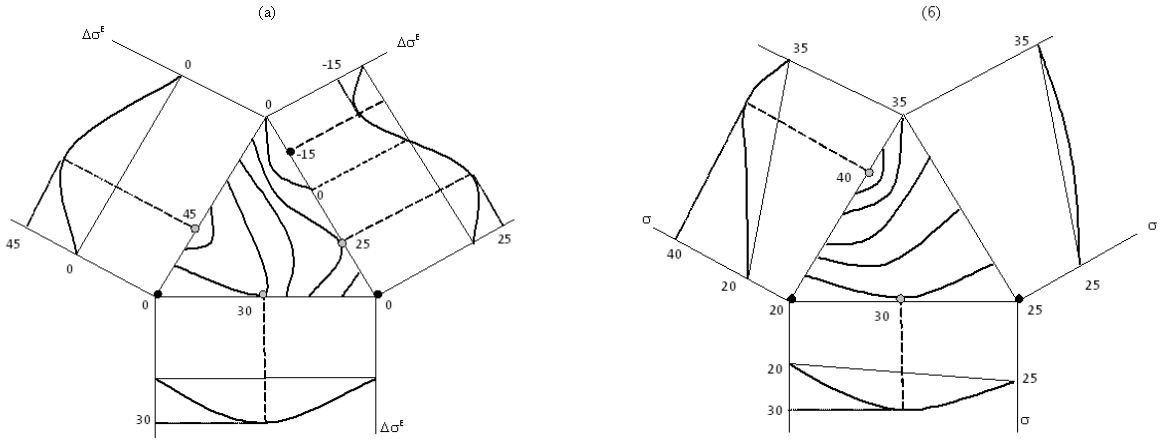


Рис. 3. Взаимосвязь диаграмм состав – свойство бинарных и трехкомпонентных смесей: а) $\Delta\sigma^E$; б) σ.

Структуры диаграмм изолиний на рис. 1 и 2 а-в являются корректными. Для них обсуждаемые условия выполняются. Например, для диаграмм трехкомпонентных смесей на рис. 2 (а, б) имеем:

$Э_2^{(A)} + Э_1^{(A)} + Г_2^{(A)} = Э_2^{(B)} + Э_1^{(B)} + Г_2^{(B)}$:

$1 + 0 + 2 = 0 + 3 + 0.$

Число вершин и впадин граничного контура топографической системы одинаково. В диаграмме на рис. 2в ход изолиний скалярного свойства однозначно свидетельствует о наличии гиперболической точки $Г_3$ (не обозначена на рисунке). Для диаграммы выполняется условие (4): $2\times0 + 2 + 3 = 2\times1 + 1 + 2$.

Справедливо и равенство (5) для граничного контура: $0 + 3 + 0 = 2 + 0 + 1$. Для диаграммы на рис. 4д, условия топологической проверки (4), (5) не соблюдаются.

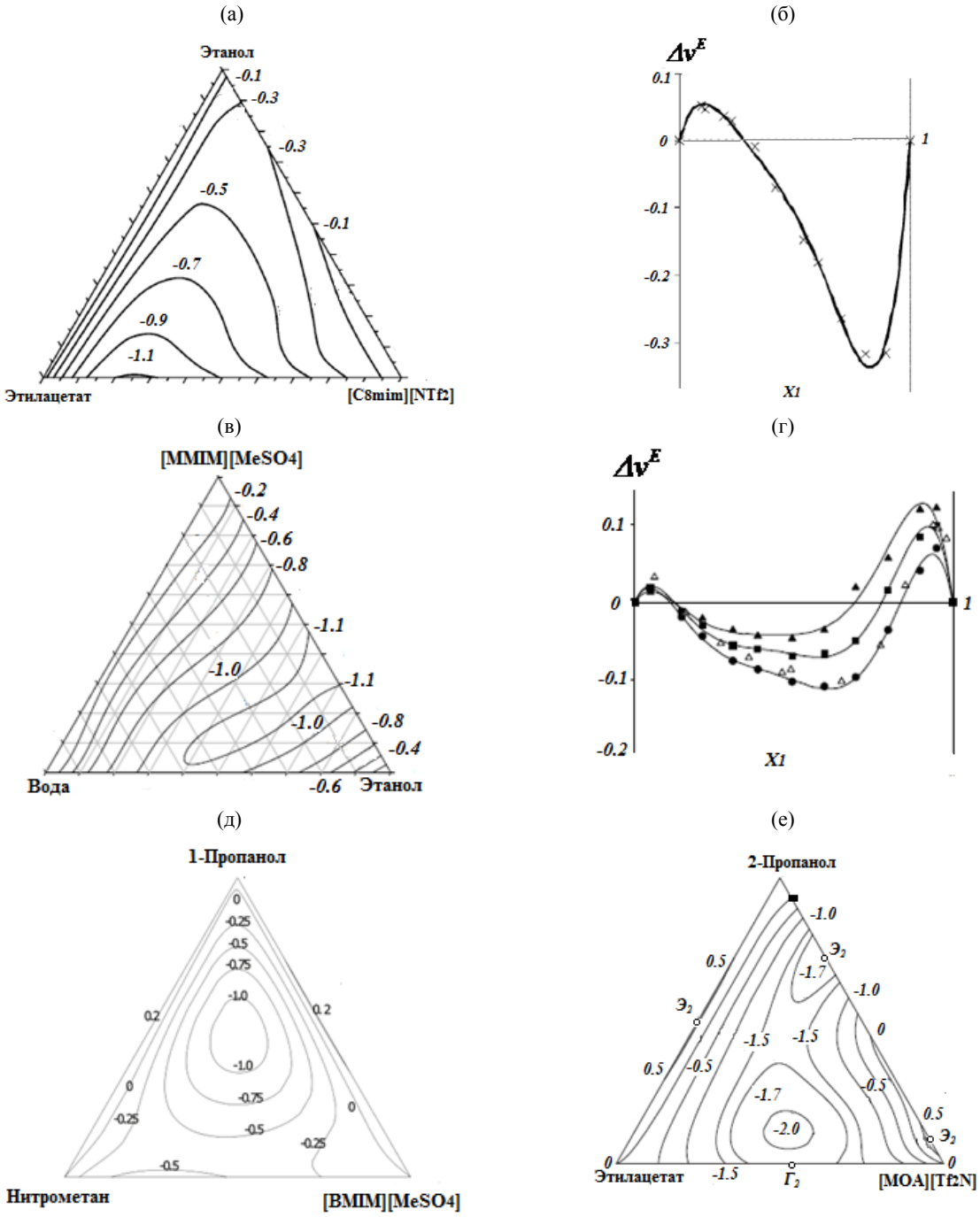


Рис. 4. Некорректные структуры тройных диаграмм изолиний избыточного молярного объема: этилацетат – этанол – $[C_8mim][NTF_2]$ (3), 298.15 К [10]:
а) диаграмма изолиний; б) этилацетат (x_1) – этанол ($1 - x_1$);
этанол – вода – $[MMIM][MeSO_4]$ [12], 298.15 К:
в) диаграмма изолиний, построенная по расчетным данным; г) бинарная смесь вода (x_1) – $[MMIM][MeSO_4]$ ($1 - x_1$): 298.15 К (•Δ), 313.15 К (▪) и 328.15 К (□);
д) 1-пропанол – нитрометан – $[BMIM][MeSO_4]$, 298.15 К [17];
е) этилацетат – этанол – $[MOA][Tf_2N]$, 313.15 К [18].

Однако следует отметить, что натурный эксперимент весьма трудоемок и значительно усложняется при небольших абсолютных величинах измеряемых свойств. Поэтому многие скалярные свойства рассчитываются с помощью эмпирических моделей и полиномиальных функций, позволяющих по данным для бинарных смесей рассчитывать значения σ и $\Delta\sigma^E$ внутри концентрационного треугольника. Однако результаты такого подхода применительно к свойствам даже достаточно хорошо изученных трехкомпонентных смесей неэлектролитов не всегда однозначны [19, 20].

Наглядным примером для систем с участием ИЖ является смесь 2-пропанол – вода – $[BMIM][BF_4]$ [13]. По результатам измерений для трехкомпонентных смесей построены диаграммы изолиний плотности и коэффициента преломления (рис. 5 а,

б) и получены расчетные зависимости состав – Δn_D и состав – Δv^E (см. (1) и (3)). Данные для бинарных смесей описаны уравнением Редлиха–Кистера:

$$Q_{ij} = w_i w_j \sum_{k=0}^{K} A_k (2w_i - 1)^k, \qquad (6)$$

в котором Q – скалярное свойство, w_i, w_j – содержание компонентов i, j (масс. доли), A_k – коэффициенты полинома, k – показатель степени.

Q_{12}, Q_{13} и Q_{23} используются при расчете скалярного свойства трехкомпонентной смеси:

$$\begin{aligned} Q_{123} &= Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + \\ &+ w_1 w_2 w_3 \{A + B(w_1 - w_2) + C(w_1 - w_3) + \\ &+ D(w_2 - w_3) + E(w_1 - w_3)^2 + \\ &+ F(w_1 - w_3)^2 + G(w_2 - w_3)^2 + \\ &+ H(w_1 - w_2)^3 + I(w_1 - w_3)^3 + J(w_2 - w_3)^2\}, \end{aligned} \qquad (7)$$

где A, B, C, D, E, F, G, H, I, J – настраиваемые параметры.

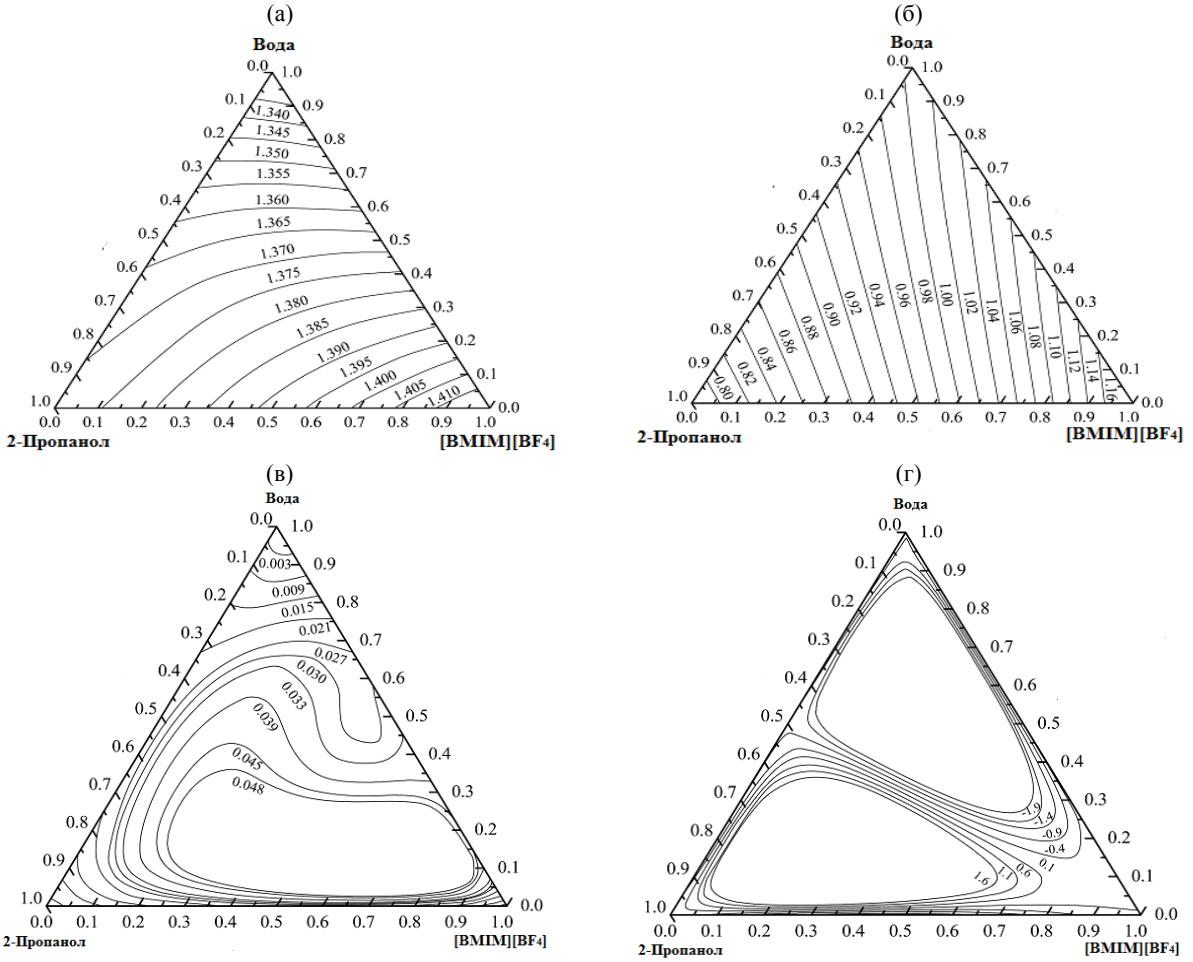


Рис. 5. Диаграммы изолиний скалярных свойств смеси 2-пропанол – вода – [BMIM][BF_4] при 298.15 К [13]:
а) 3.0.0-1, ρ (г/см^3); б) 3.0.0-1, n_D; в) 3.3.1-2, Δn_D; г) некорректная структура, Δv^E (см^3/моль).

Топологическая структура диаграммы рис. 5в формально удовлетворяет условиям (4), (5):

$$\Theta_2^{(A)} + \Theta_1^{(A)} + \Gamma_2^{(A)} = \Theta_2^{(B)} + \Theta_1^{(B)} + \Gamma_2^{(B)}: \quad 0+0+3 = 0+3+0,$$

$$2\Theta_3 + \Theta_2 + \Theta_1 = 2\Gamma_3 + \Gamma_2 + 2: \quad 2\times 1 + 0 + 3 = 2\times 0 + 3 + 2.$$

Отметим, что геометрический ход линий уровня со значением свойства (0.030; 0.033) заметно отличается от формы соседних изолиний. Структура на рис. 6г принципиально не верна, так как согласно данным самих авторов зависимость состав – Δv^E смеси 2-пропанол – вода имеет одну экстремальную точку, а вершина 2-пропанола не может быть гиперболической точкой Γ_1, т.к. характеризуется минимальным ($\Delta v^E = 0$), а не средним значением скалярной величины в ее окрестности.

При моделировании или прогнозе скалярных величин трехкомпонентных смесей по данным о бинарных составляющих существует еще одна проблема. Граничному контуру, характеризующемуся определенным числом и расположением бинарных особых точек, могут соответствовать разные топологические структуры диаграмм изолиний трехкомпонентной смеси. Пример – диаграмма на рис. 2г. Представленный граничный контур соответствует двум топологическим структурам, а именно: без трехкомпонентной

особой точки (рис. 6а):

$$а)\ Э_2^{(A)} + Э_1^{(A)} + Г_2^{(A)} = Э_2^{(B)} + Э_1^{(B)} + Г_2^{(B)}:\ \ 1+0+2=0+3+0;$$

или с эллиптической точкой $Э_3$ (рис. 6б):

$$б)\ Э_2^{(A)} + Э_1^{(A)} + Г_2^{(A)} = Э_2^{(B)} + Э_1^{(B)} + Г_2^{(B)}:\ \ 0+0+3=0+3+0;$$

$$2Э_3 + Э_2 + Э_1 = 2Г_3 + Г_2 + 2:\ \ 2\times1+0+3=2\times0+3+2.$$

Поэтому представленных на рис. 2г данных недостаточно для определения топологического типа диаграммы $\Delta v^E = const$ системы вода – этанол – [C_8mim][Cl].

Большинство опубликованных в литературе диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей, содержащих ионную жидкость и построенных по экспериментальным данным состав – свойство, имеет не более одной внутренней особой точки на элементе концентрационного треугольника и относится к типам 3.0.0-1 (рис. 1а, 5 а, б), 3.3.0-2 (рис. 1б, 2а, б), 3.3.1-4 (рис. 2в). Для других скалярных свойств, а также для смесей ионных жидкостей иной природы, возможны топологически более сложные структуры диаграмм изолиний. И в этих случаях при отсутствии экспериментальных данных состав – свойство трехкомпонентных смесей, содержащих ионную жидкость, и содержательных моделей для их описания, целесообразность математического моделирования свойств по данным для бинарных растворов представляется неоднозначной.

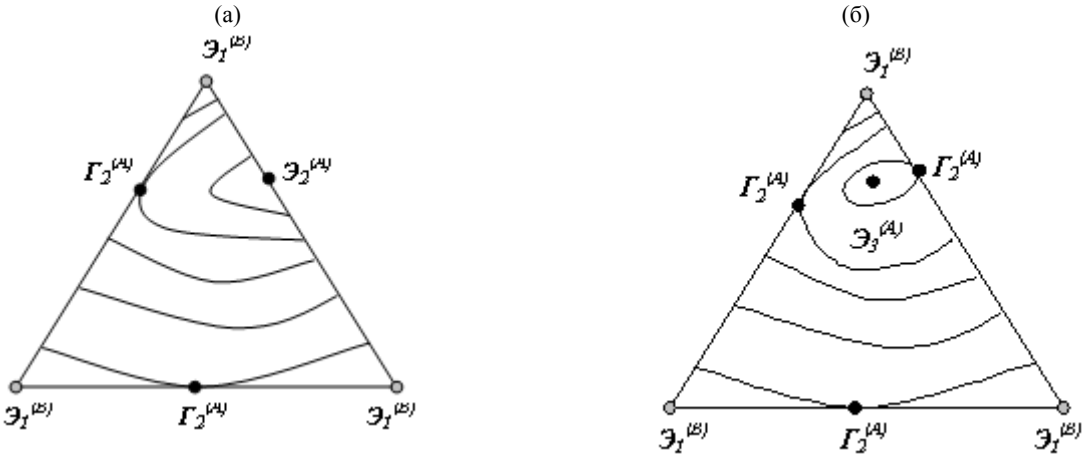


Рис. 6. Структуры диаграмм изолиний σ: а) 3.3.0-2; б) 3.3.1-2.

Только при использовании математических моделей гетерогенного равновесия, основанных на концепции локальных составов, для расчета температур и давлений трехкомпонентных систем действительно можно ограничиться данными для бинарных составляющих. Адекватность описания парожидкостного равновесия в этом случае обеспечивает термодинамическую согласованность рассчитываемых скалярных свойств (*P, T*). Это возможно, потому что при гетерогенном равновесии интенсивная величина (*P*, *T*) связана с диаграммой векторного поля нод, и существует взаимное отображение поля свойств векторной природы и скалярного свойства, изображаемого в виде скалярного поля, индуцированного градиентом. Поэтому диаграммы изотермоизобар и векторные поля равновесных нод жидкость–пар трехкомпонентных систем однозначно связаны [21].

Опубликовано незначительное число диаграмм изотермо-изобар трехкомпонентных смесей с участием ИЖ [7]. В работе [22] отмечено, что среди опубликованных на сегодняшний день экспериментальных данных парожидкостного равновесия бинарных систем с участием ИЖ встречается достаточно много наборов, не удовлетворяющих критерию термодинамической согласованности данных. Отметим также, что пока не сформировано единого мнения относительно эффективности полуэмпирических моделей и их различных модификаций описывать экспериментальные данные трехкомпонентных систем.

Исследования зависимостей состав – скалярное свойство трехкомпонентных смесей в расчетном эксперименте характеризуются рядом особенностей:

- отсутствуют содержательные модели для описания различных скалярных свойств трехкомпонентных растворов;

- не проводится топологическая проверка структур диаграмм, построенных по результатам расчетного эксперимента;

- если исходная диаграмма состав – свойство содержит ошибки или неточности, то очевидно, что и все производные диаграммы будут неправильными. Одновременно, на основании корректных экспериментальных данных для некоторого свойства σ могут быть получены топологически неверные структуры диаграмм $\Delta\sigma$ или $\sigma^* = f(\sigma)$.

В случае прецизионных измерений, особенно скалярных свойств ранее не изучавшихся смесей, следует оценивать воспроизводимость результа-

тов натурного эксперимента. Однако для бинарных и трехкомпонентных смесей, содержащих ионные жидкости, к сожалению, не приводятся какие-либо результаты статистической обработки результатов измерений.

При отсутствии экспериментальных данных состав – свойство для трехкомпонентных смесей, содержащих ИЖ, вообще невозможна оценка адекватности расчетных данных, поскольку объем экспериментальных исследований пока недостаточен для формирования неких эмпирических выводов относительно взаимосвязи природы и свойств тройных растворов.

Систематические исследования диаграмм изолиний скалярных свойств в рядах и сериях гомологичных трехкомпонентных систем с участием ИЖ, позволяющие в условиях ограниченной информации прогнозировать поведение смесей, также пока не проводятся. Например, по данным [4, 5] можно составить лишь фрагменты рядов гомологичных диаграмм этанол–вода–$[C_n mim][Cl]$ (n= 6, 8) при 298.15 K: диаграммы изолиний избыточного молярного объема относятся к типу 3.3.1-4, изменения коэффициента преломления – 3.3.0-2. Диаграммы ρ=*const* для смесей этилацетат – этанол $[C_n mim][NTF_2]$ (n= 4, 8) [9, 10] относятся к типу 3.0.0-1.

Любая диаграмма состав – скалярное свойство трехкомпонентных смесей, построенная по расчетным данным с использованием полиномов и полуэмпирических моделей, обязательно должна подвергаться топологической проверке. При этом следует помнить, что топологическая структура диаграммы, удовлетворяющая условиям (4) и (5), может и не соответствовать результатам натурного эксперимента. Поэтому, несмотря на объективные трудности экспериментального изучения зависимостей состав – свойство трехкомпонентных смесей с участием ионных жидкостей, натурный эксперимент в данной области должен быть определяющим.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00295).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Domańska U., Królikowska M., Paduszyński K. Physico-chemical properties and phase behaviour of piperidinium-based ionic liquids // Fluid Phase Equil. 2011. V. 303. № 1. P. 1–9.
2. Geppert-Rybczyńska M., Lehmann J.K., Heintz A. Surface tensions and the Gibbs excess surface concentration of binary mixtures of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)-sulfonyl]imide with tetrahydrofuran and acetonitrile // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 4. P. 1443–1448.
3. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physical and excess properties of (methyl acetate + methanol +1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) and its binary mixtures at T = 298.15 K and atmospheric pressure // J. Chem. Thermodynamics. 2009. V. 41. № 12. P. 1317–1323.
4. Gómez E., Calvar N., Domínguez I., Domínguez A. Physical properties of the ternary mixture ethanol + water + 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride at 298.15 K // Physics & Chemistry of Liquids: An Int. J. 2006. V. 44. № 4. P. 409–417.
5. Calvar N., Gómez E., Gonsález B., Domínguez A. Experimental determination, correlation, and prediction of physical properties of the ternary mixtures ethanol + water with 1-octyl-3-methylimidazolium chloride and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 6. C. 2529–2535.
6. Раева В.М., Фролкова А.К. Зависимости свойств смесей, содержащих ионные жидкости, от состава // Хим. технология. 2012. № 12. С. 719–724.
7. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physical properties and phase equilibria of the system isopropyl acetate + isopropanol + 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide // Fluid Phase Equil. 2010. V. 287. № 2. P. 84–94.
8. Arce A., Soto A., Ortega O., Sabater G. Mixing properties of tris(2-hydroxyethyl)methylamonium methylsulfate, water, and methanol at 298.15 K. Data treatment using several correlation equations // J. Chem. Thermodynamics. 2009. V. 41. № 2. P. 235–242.
9. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physico-chemical properties of binary and ternary mixtures of ethyl acetate + ethanol + 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K and atmospheric pressure // J. Solution Chem. 2010. V. 39. № 3. P. 371–383.
10. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physical properties of binary and ternary mixtures of ethyl acetate, ethanol, and 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. № 3. P. 1022–1028.
11. Calvar N., Gonsález B., Domínguez A., Tojo J. Physical properties of the ternary mixture ethanol + water + 1-butyl-3-methylimidazolium chloride at 298.15 K // J. Solution Chem. 2006. V. 35. № 9. P. 1217–1225.

12. Gómez E., Gonsález B., Calvar N., Domínguez A. Excess molar properties of ternary system (ethanol + water + 1,3-dimethylimidazolium methylsulphate) and its binary mixtures at several temperatures // J. Chem. Thermodynamics. 2008. V. 40. № 8. P. 1208–1216.

13. Navarro P., Larriba M., García S., García J., Rodríguez F. Physical properties of binary and ternary mixtures of 2-propanol, water, and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 4. P. 1165–1173.

14. Deenadayalu N., Bahadur I., Hofman T. Ternary excess molar volumes of {methyltrioctyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + ethanol + methyl acetate, or ethyl acetate} systems at T = (298.15, 303.15, and 313.15) K // J. Chem. Thermodynamics. 2010. V. 42. № 6. P. 726–733.

15. Serafimov L.A. Part 10 / In: Mathematical Methods in Contemporary Chemistry / Ed. by S. Kuchanov. – Gordon and Breach Publ., 1996. P. 557–603.

16. 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. 605–613.

17. Deenadayalu N., Bahadu I., Hofman T. Volumetric properties for (ionic liquid + methanol or ethanol or 1-propanol + nitromethane) at 298.15 K and atmospheric pressure // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 4. P. 1682–1686.

18. Bahadu I., Deenadayalu N., Tywabi Z. , Sen S., Hofman T. Volumetric properties of ternary (IL + 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol + ethyl acetate) systems and binary (IL + 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) and (1-butanol or 2-butanol + ethyl acetate) systems // J. Chem. Thermodynamics. 2012. V. 49. № 1. P. 24–38.

19. 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.

20. 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.

21. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and qeneral characteristics of the traectories of rectification processes at infinite reflux ratio // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.

22. Àlvarez V.H., Aznar M. Application of a thermodynamic consistency test to binary mixtures containing an ionic liquid // The Open Thermodynamics J. 2008. № 2. P. 25–38.

COMPOSITION – PROPERTY DIAGRAMS OF TERNARY MIXTURES CONTAINING IONIC LIQUIDS

V.M. Raeva

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

@ *Corresponding author e-mail: raevalentina1@gmail.com*

The analysis of the published composition – scalar property diagrams of ternary mixtures containing an ionic liquid was performed. Insufficiency of composition – property data for ternary mixtures, especially for different conditions, and the absence of results of the statistical analysis of measurements in the original papers was noted. The main problems that arise when building diagrams of isolines of properties according to the data of the calculation experiment were found. It is shown that in some cases it is fundamentally impossible to simulate the scalar quantities of ternary mixtures using data on binary components, because the boundary contour of the concentration triangle characterized by a certain number and the location of the binary critical points may correspond to different topological structure diagrams of isolines of the ternary mixture. Recommendations were made for testing topological structures of the diagrams of isolines of scalar properties of ternary mixtures built on the results of field measurements and precision calculations with the use of model equations.

Key words: *composition – property diagram, critical points, ternary mixture, ionic liquid, topological test.*

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.063.61

КОНФИГУРАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ СИМПЛЕКСОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова, ассистент, Г.А. Семин, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: frolkova_nastya@mail.ru

В статье рассмотрена конфигурация концентрационных симплексов многокомпонентных смесей и ее различное представление. Проведен анализ фазовой диаграммы пятикомпонентной смеси.

Ключевые слова: *фазовая диаграмма, конфигурация фазового портрета, концентрационный симплекс, особая точка, характеристика Эйлера, развертка, граничные составляющие.*

Введение

В создании технологических схем разделения многокомпонентных смесей методом непрерывной ректификации ключевую роль играет структура фазовой диаграммы, т.е. физико-химические характеристики разделяемой системы. Исследование бинарных, трех- и даже четырехкомпонентных смесей на сегодняшний день не вызывает особых затруднений, что объясняется, в том числе, возможным графическим построением фазовой диаграммы, т.е. наглядным ее представлением. Знание фазовой диаграммы позволяет определить возможные термодинамические ограничения, накладываемые на процесс разделения, выявить число областей непрерывной ректификации и в конечном итоге предложить варианты принципиальных технологических схем разделения. Ранее в работах [1–3] был предложен подход к получению полной структуры диаграммы четырехкомпонентных систем на основе ее развертки.

При переходе к системам с числом компонентов больше четырех графическая интерпретация затруднительна (минимальная размерность фазовой диаграммы равна четырем), здесь необходимы другие подходы, позволяющие анализировать фазовые диаграммы и их составляющие.

В связи с этим, опираясь на работы [1–3], в настоящей статье будет представлен анализ топологической структуры различных концентрационных симплексов (комплексов) и их разверток с позиции числа и взаимного расположения их граничных составляющих.

Теоретический анализ

Согласно [4], конфигурацией в общем понимании называют общий вид, очертание, взаимное расположение элементов рассматриваемого предмета. В математике конфигурация на плоскости – конечная система n точек и m прямых на плоскости, расположенных таким образом, что всякая точка системы инцидентна с одним и тем же числом прямых этой системы, а всякая прямая инцидентна с одним и том же числом точек этой системы [5]. Каждой конфигурации в пространстве m соответствует m+1-точка. Через каждую точку проходит определенное количество отрезков, плоскостей, гиперплоскостей. Используя это понятие, можно представить симплекс любой размерности в виде некоторой конфигурации, состоящей из точек и отрезков.

В химической технологии каждая динамическая система, соответствующая стационарному или нестационарному процессу, может быть охарактеризована совокупностью траекторий в концентрационных симплексах. Конфигурация любого симплекса может быть получена путем построение ортонормированного базиса, число ортов которого равно числу компонентов (n). На соответствующие орты натягивается гиперплоскость размерности $n-1$. Соединив концы ортов отрезками так, чтобы каждая точка соединялась со всеми точками, получим конфигурацию n-мерного симплекса, который будет характеризоваться соотношением:

$$\sum_{1}^{n} x_i = 1, \quad 0 \le x_i \le 1 . \qquad (1)$$

Откинув ортонормированный базис, можно рассматривать отдельно конфигурацию, дополняя ее мысленно плоскостями и гиперплоскостями различной размерности по определенным правилам: любая гиперплоскость размерности m проходит через m+1 вершин. При этом каждая точка конфигурации соответствует чистому компоненту. Отрезок соответствует бинарной составляющей многокомпонентной системе. Он соединяет две точки конфигурации. Тройной системе соответствует концентрационный треугольник, который опирается на три вершины многомерной конфигурации. Четырехкомпонентной системе отвечает концентрационный тетраэдр, размерность которого равна трем и который может рассматриваться как трехмерная гиперплоскость. Таким образом, любой элемент конфигурации, соответствующей n-компонентной

системе, является в свою очередь конфигурацией более низкой размерности.

Общее число элементов одной размерности любой *n*-компонентной системы определяется с помощью соотношения [6]:

$$z_i = \frac{n!}{(n-i)i!}, \quad i < n \,. \qquad (2)$$

В табл. 1 представлены элементы конфигурации симплексов, соответствующие *n*-компонентным системам, $1 \le n \le 10$.

Любой симплекс, а, следовательно, и его конфигурация, может рассматриваться как топологического многообразие с краем [7]. Краем в этом случае выступает граница симплекса, включающая все его составляющие. Следовательно, любой конфигурации, независимо от ее размерности, можно поставить в соответствие топологический инвариант, называемый характеристикой Эйлера [8]. Последний для многообразий с краем определяется алгебраической суммой составляющих:

$$Э_K = \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \ldots + (-1)^m \alpha_m, \qquad (3)$$

здесь α_m – элемент многообразия размерности m.

Таблица 1. Число элементов симплексов размерности от 0 до 9, характеристика Эйлера симплекса и его поверхности

	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7	α_8	α_9	$Э_к$	$Э_{гк}$
0	1										1	2
1	2	1									1	0
2	3	3	1								1	2
3	4	6	4	1							1	0
4	5	10	10	5	1						1	2
5	6	15	20	15	6	1					1	0
6	7	21	35	35	21	7	1				1	2
7	8	28	56	70	56	28	8	1			1	0
8	9	36	84	126	126	84	36	9	1		1	2
9	10	45	120	210	252	210	120	45	10	1	1	0

Примечание: α_i – число составляющих, размерности i, $Э_к$ – характеристика Эйлера конфигурации, $Э_{гк}$ – характеристика Эйлера границы конфигурации.

Независимо от размерности концентрационного симплекса, для полной конфигурации характеристика Эйлера всегда равна единице (табл. 1).

Граница симплекса, а, следовательно, и ее конфигурация, может быть рассмотрена отдельно. В этом случае характеристика Эйлера равна:

$$Э_{ГК} = \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \ldots + (-1)^{m-1} \alpha_{m-1} = 1 + (-1)^m. \qquad (4)$$

Топологически граница любого симплекса (его конфигурация) является замкнутым многообразием и, следовательно, ее характеристика Эйлера является функцией размерности: четная размерность – $Э_{ГК}=2$, нечетная – $Э_{ГК}=0$ (табл. 2) [8].

Любой комплекс, который можно также рассматривать как многообразие с краем, подчиняется тем же закономерностям. В табл. 2 приведены так называемые комбинаторно-правильные многогранники, размерность границы которых равна двум [5]. Комбинаторно-правильными они названы потому, что их граница составлена из одних и тех же многоугольников, а именно: треугольников, квадратов и пятиугольников. Топологически все эти фигуры являются многообразием с краем, поэтому характеристика Эйлера их полной конфигурации равна единице, а граница конфигурации – двум.

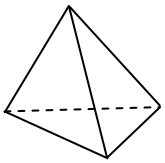
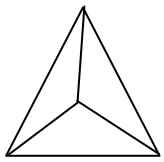
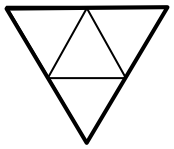
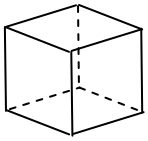
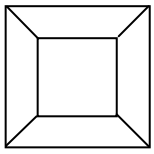
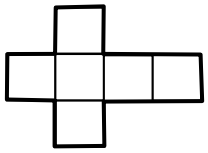
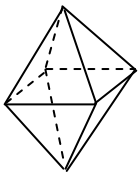
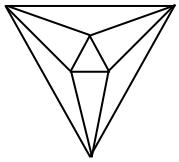
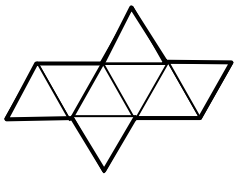
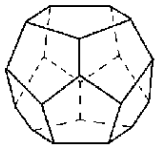
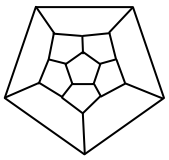
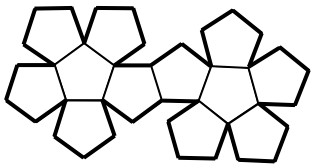
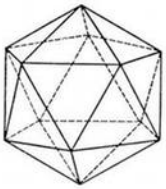
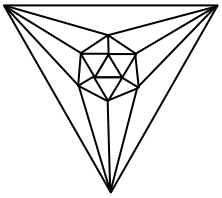
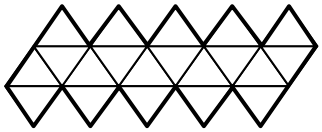
Таблица 2. Число элементов одной размерности симплексов комбинаторно-правильных многоугольников, характеристика Эйлера симплекса и его поверхности

Многоугольник	α_0	α_1	α_2	α_3	$Э_K$	$Э_{ГК}$
Тетраэдр	4	6	4	1	1	2
Куб	8	12	6	1	1	2
Октаэдр	6	12	8	1	1	2
Додекаэдр	20	30	12	1	1	2
Икосаэдр	12	30	20	1	1	2

Для трехмерных конфигураций, размерность поверхности которых равна двум, часто используют диаграммы Шлегеля. Если смотреть на такую трехмерную модель из точки, лежащей в точности напротив центра одной из его граней, то эта грань будет представляться большим многоугольником, внутри которого лежат все остальные грани. Такой рисунок многогранников был назван Гильбертом диаграммой Шлегеля. В табл. 3 приведены конфигурации пяти комбинаторно-правильных многогранников [5].

Диаграммы Шлегеля помогают представить структуру граничного пространства трехмерного полиэдра, но они не могут использоваться для исследования многомерных полиэдров.

Таблица 3. Диаграммы комбинаторно правильных многогранников и соответствующие им диаграммы Шлегеля и развертки

Название	Трехмерный образ	Двумерная диаграмма Шлегеля	Развертка
Тетраэдр			
Куб			
Октаэдр			
Додекаэдр			
Икосаэдр			

Для исследования фазовой диаграммы часто требуется предварительный анализ развертки концентрационного симплекса. В данном случае под разверткой понимается некоторое множество симплексов меньшей размерности, для которых указан порядок их склеивания по элементам с получением этого симплекса. Из всякой развертки можно склеить концентрационный симплекс, если она удовлетворяет условиям:

1) характеристики Эйлера развертки и базового симплекса должны быть равны [9];

2) сумма углов, подходящих к вершине, должна быть меньше 2π (180°).

Первое условие, в случае концентрационных симплексов (комплексов), может быть представлено следующим образом. Поскольку любая развертка есть многообразие с краем, и, следовательно, ее характеристика Эйлера равна единице, очевидно симплекс или комплекс должен также иметь ту же характеристику Эйлера, равную единице. Второе условие выполняется для симплексов автоматически.

Рассмотрим развертки комбинаторно-правильных многогранников (табл. 2). Не трудно убедиться, что характеристики Эйлера самой фигуры и ее развертки будут равны единице.

Один и тот же симплекс может иметь не одну, а несколько разверток, общее число которых будет равно $n-2$. Число возможных вариантов развертки равно числу компонентов системы (табл. 4). Варианты развертки отличаются способом разреза симплекса по определенным ребрам.

Анализируя диаграмму фазового равновесия многокомпонентной системы, важно понимать из каких граничных элементов состоит ее концентрационный симплекс. Как указывалось ранее, для перечисления граничных составляющих одной размерности можно воспользоваться формулой (2).

Таблица 4. Составляющие десятикомпонентной системы

Количество компонентов в составляющих	Размерность концентрационного симплекса составляющих	Размерность развертки составляющих	Количество возможных вариантов развертки
10	9	8	10
9	8	7	9
8	7	6	8
7	6	5	7
6	5	4	6
5	4	3	5
4	3	2	4
3	2	1	3
2	1	0	2
1	0	–	1
n	$n-1$	$n-2$	***n***

В работе [10] предложен подход, позволяющий определять число составляющих любой размерности, включающих различное число компонентов, например, число примыкающих к вершине (отрезку, треугольнику и т.д.) треугольников, тетраэдров и т.д. Для этого была предложена формула:

$$z_i' = \frac{(n-k)!}{(n-i)!(i-k)!}, \qquad (5)$$

где k=2,…m.

Здесь $i < n$ и $k \le m$, n – число компонентов в системе, k – число закрепленных компонентов, i – число компонентов в составляющих.

Используя представленную формулу, можно определить топологию полной структуры фазовой диаграммы n-компонентной системы. В качестве примера в табл. 5 представлена информация о взаимном расположении граничных составляющих (прилегании составляющих друг к другу) в десятикомпонентной системе.

Таблица 5. Взаимное расположение граничных составляющих десятикомпонентной системы

Размерность элемента	Количество прилегающих к элементу составляющих								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	**1**	9	36	84	126	126	84	36	9
2	2	**1**	8	28	56	70	56	28	8
3	3	3	**1**	7	21	35	35	21	7
4	4	6	4	**1**	6	15	20	15	6
5	5	10	10	5	**1**	5	10	10	5
6	6	15	20	15	6	**1**	4	6	4
7	7	21	35	35	21	7	**1**	3	3
8	8	28	56	70	56	28	8	**1**	2
9	9	36	84	126	126	84	36	9	**1**

Примечание: Ниже единичной диагонали в затемненных ячейках указано число составляющих меньшей размерности, входящих в элемент симплекса.

В качестве примера рассмотрим пятикомпонентную систему, общая конфигурация которой представлена на рис. 1а.

Там же (рис. 1б) представлен один из пяти возможных вариантов развертки пентатопа (разрез проведен по ребрам 12, 13, 14, 15).

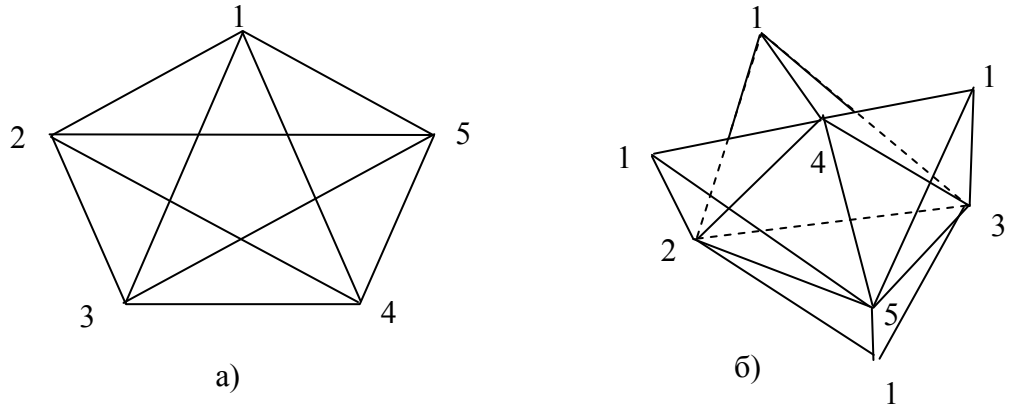


Рис. 1. Диаграмма пятикомпонентной системы и ее развертка.

Характеристики Эйлера ($Э_K$) для полной конфигурации (пентатопа с внутренней областью) и для ее развертки равны единице.

В табл. 6 представлен анализ числа и взаимного расположения составляющих пентатопа. Для расчета использованы формулы (2) и (4).

Таблица 6. Взаимное расположение граничных составляющих пятикомпонентной системы

Элемент пентатопа	Количество прилегающих к элементу составляющих			
	Вершина	Отрезок	Треугольник	Тетраэдр
Вершина	**1**	4	6	4
Отрезок	2	**1**	3	3
Треугольник	3	3	**1**	2
Тетраэдр	4	6	4	**1**
Пентатоп	5	10	10	**5**

Примечание: Ниже единичной диагонали в затемненных ячейках указано число составляющих меньшей размерности, входящих в элемент симплекса.

С понижением размерности на два, можно получить развертку, состоящую из 10 треугольников (табл. 6, рис. 2), размерность которой равна двум. Для каждого треугольника характеристика Эйлера ($Э_K$) равна единице.

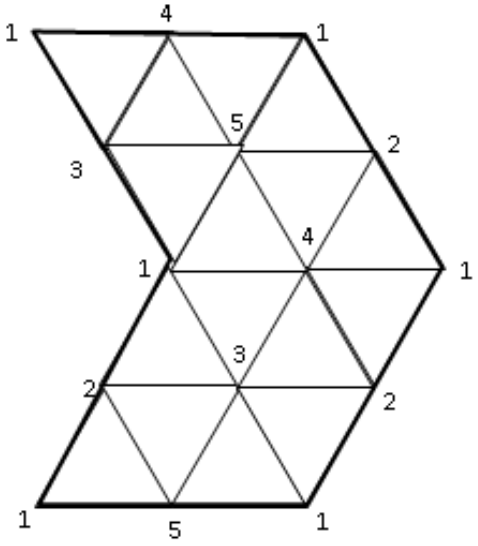


Рис. 2. Развертка пентатопа, состоящая из треугольников.

В общем случае характеристику Эйлера развертки, состоящей из треугольников можно определить по формуле:

$$\frac{\sum Э^{(г)}}{\alpha_2} = 1 . \qquad (6)$$

Характеристика Эйлера ($Э_{ГК}$) поверхности, как и в случае пентатопа, равна двум.

В работах [11–13] представлена развертка пентатопа, полученная путем склеивания треугольников для реальной пятикомпонентной системы ацетон – бензол – циклогексан – изопропанол – толуол.

Если в системе имеются бинарные и тройные азеотропы, достаточно использовать развертку пентатопа, представленную на рис. 2. В случае наличия четырехкомпонентных азеотропов в анализ должны вовлекаться и развертка, составленная из тетраэдров.

Развертка может быть также построена на основе отрезков. Ее размерность равна единице ($Э_K$=1). Использовать такую развертку желательно для идеальных и зеотропных систем.

Заключение

Таким образом, в зависимости от структуры фазовой диаграммы и наличия в ней тех или иных особых точек, можно составить различные развертки, каждая из которых будет соответствовать определенной конфигурации. Важно при этом пометить вершины, которые в дальнейшем определят порядок сборки симплекса (комплекса) из развертки. Для построения развертки любой размерности необходимо знать количество граничных составляющих одной размерности и их взаимное расположение в концентрационном симплексе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13030222а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных смесей. Определение знака индекса особой точки, соответствующей четырехкомпонентному азеотропу // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 104–111.

2. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Синтез фазовых портретов диаграмм четырехкомпонентных смесей. Определение типа четырехкомпонентного азеотропа и цепи возможных структур // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 55–60.

3. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Медведев Д.А., Семин Г.А. Определение структуры диаграммы четырехкомпонентной смеси на основе ее развертки // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 2. С. 154–161.

4. Большой энциклопедический словарь / Под ред. И.Ю. Лапина, Е.Н. Маталина. – М.: АСТ, Астрель, 2008. 1248 с.

5. Энциклопедия элементарной математики / Под ред. В.Г. Болтянского, И.М. Яглома. – М.: Госиздат физ.-мат. лит-ры, 1963. 586 с.

6. Виленкин Н.Я. Комбинаторика. – М.: Наука, 1969. 323 с.

7. Зейферт Т., Трельфаль П. Топология. – М.-Л.: Гос. НТИ, 1938. 400 с.

8. Шаикин Ю.А. Эйлерова характеристика. – М.: Наука, 1984. 94 с.

9. Люстерник Л.А. Выпуклые фигуры и многогранники. – М.: Гос. изд-во технико-теор. литры, 1956. 212 с.

10. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Шаронова Е.А. Топологический анализ диаграмм расслаивания многокомпонентных систем с бинодальным многообразием закрытого типа // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 1. С. 49–55.

11. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – М.: Химия, 1975. 240 с.

12. Витман Т.А., Жаров В.Т. // Вестник ЛГУ. 1971. №16. С. 69–74.

13. Витман Т.А., Жаров В.Т. Равновесие жидкость–пар в системе циклогексан–изопропиловый спирт–бензол–толуол // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 1. С.147–149.

CONFIGURATION OF THE CONCENTRATION SIMPLEXES OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

L.A. Serafimov, A.V. Frolkova[@], G.A. Semin

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

[@] *Corresponding author e-mail: frolkova_nastya@mail.ru*

The article deals with the configuration of the concentration simplexes of multicomponent mixtures and its different representations. The analysis of the phase diagram of a five-component mixture was made.

Key words: *phase diagram, configuration of phase diagram, concentration simplex, singular point, Euler characteristic, simplex, scan, boundary components.*

УДК 541.49 + 547.495.5 + 546.121 + 546.656 + .665

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БРОМИДОВ ПРАЗЕОДИМА И ГОЛЬМИЯ С БИУРЕТОМ

Л.Ю. Аликберова, профессор, *Т.А. Антоненко, аспирант, *Д.В. Альбов, научный сотрудник, Г.А. Федорова, зав. лабораторией, М.Г. Зайцева, старший научный сотрудник, Е.В. Волчкова, доцент

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, 119571 Россия

**МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия*

e-mail: alikberovalyu@mail.ru

*Представлены синтез, результаты ИК-спектроскопии, ДТГ и РСА ранее не описанных комплексных соединений празеодима и гольмия с биуретом $NH_2CONHCONH_2$ (BU) состава $PrBr_3 \cdot 2BU \cdot 4H_2O$ (**I**) и $HoBr_3 \cdot 2BU \cdot 4H_2O$ (**II**). Показано, что в кристаллах **I** и **II** присутствуют комплексные катионы состава $[Ln(H_2O)_4(BU)_2]^{3+}$ (Ln = Pr, Ho) и некоординированные бромид-ионы. Молекулы биурета координируются бидентатно через атомы кислорода, при этом они переходят из исходной транс- в цис-конфигурацию. Молекулы воды также координированы через атом кислорода (форма полиэдра атомов Ln – двухшапочная тригональная призма). Атомы кислорода обеих молекул BU и атомы кислорода первой и второй молекул воды образуют тригональную призму, атомы кислорода третьей и четвертой молекул воды образуют две шапки координационного полиэдра. Координированные молекулы биурета объединены с бромид-ионами и молекулами воды соседних комплексных катионов водородными связями. Обсуждается степень превращения транс-BU в цис-BU в комплексах данного типа для хлоридов и бромидов лантанидов. При термическом разложении комплексных соединений хлоридов и бромидов лантанидов с биуретом сначала идет отщепление молекул воды, а затем деструкция биурета.*

Ключевые слова: *комплексные соединения, празеодим, гольмий, биурет, бромид, строение, координационный полиэдр, термическое разложение.*

Введение

Биурет $NH_2CONHCONH_2$ (BU) – амид аллофановой кислоты, неизвестной в свободном виде, образуется как один из продуктов термического разложения карбамида в интервале температур 150–170°C. Интересная особенность биурета – наличие водородных связей (ВС), объединяющих соседние молекулы, и, как следствие, склонность к образованию соединений включения. Так, в структуре нестехиометрического гидрата $BU \cdot 0.8H_2O$ [1], который выделяется при кристаллизации биурета из водных растворов, найдены протяженные полости, и в них располагаются зигзагообразные цепочки из молекул воды. В комплексных соединениях биурет может координироваться атомами комплексообразователя как полидентатный лиганд, поскольку в его молекуле присутствуют две карбонильные группы, а также две амидные и одна имидная. При координации через атомы кислорода биурет нередко переходит из *транс*-формы в *цис*-форму, а исходная плоская молекула BU в той или иной степени искажается [2].

Исследования взаимодействия галогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ) с биуретом начались более 25 лет назад, когда были синтезированы соединения состава $LnCl_3 \cdot 3BU \cdot 3H_2O$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho) [3]. По мнению авторов, BU в этих соединениях координируется бидентатно через атомы кислорода, однако присутствие молекул воды вносит в такую интерпретацию данных ИК-спектроскопии некоторую неопределенность.

В ходе изучения фазовых равновесий в системах $PrBr_3$ – BU – H_2O и ErI_3 – BU – H_2O установлено образование кристаллических комплексных соединений состава $PrBr_3 \cdot 3BU$ [4] и $ErI_3 \cdot 4BU$ [5]. Структура полученных соединений не изучалась. На основании исследования, выполненного методом ИК спектроскопии, для производного иодида эрбия было предположено [8], что биурет координируется через атом кислорода и проявляет себя как монодентатный лиганд; координационная формула соединения $[Er(BU)_4]I_3$. Однако образование комплексного соединения, в котором атом РЗЭ имеет КЧ, равное 4, представляется маловероятным. Позднее было детально изучено строение биуретовых комплексов хлоридов иттрия, гадолиния и лантана $[Ln(BU)_2(H_2O)_4]$ (Ln = Y, Gd, La) [6 – 8] и хлорида скандия $[Sc(BU)(H_2O)_5]Cl_3 \cdot H_2O$. В кристаллической структуре соединений хлоридов иттрия и гадолиния с BU присутствуют комплексные катионы $[Y(BU)_2(H_2O)_4]^{3+}$ и/или $[Gd(BU)_2(H_2O)_4]^{3+}$ (КЧ 8, координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма) и некоординированные хлорид-ионы [6, 7]. В то же время кристаллический комплекс хлорида лантана с биуретом содержит однозарядные комплексные катионы $[La(BU)_2(H_2O)_2Cl_2]^+$ (КЧ 9, координационный полиэдр неправильной формы); а во внешней сфере, помимо хлорид-иона, присутствуют две молекулы воды и катион оксония [8]. В кристаллах $[Sc(BU)(H_2O)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ обнаружены комплексные катионы $[Sc(BU)(H_2O)_5]^{3+}$ (КЧ 7, координационный полиэдр – искаженная пентагональная бипирамида), некоординированные хлорид-ионы и одна внешнесферная молекула воды [9]. Во всех перечисленных соединениях

большую роль играют водородные связи, помогающие реализации трехмерной сетчатой структуры.

В нашей предыдущей работе [10] приведены сведения о строении комплексов состава $LnCl_3$ 2BU $\cdot 4H_2O$ (Ln = La, Pr, Ho, Er, Lu). Показано, что в комплексных катионах $[Ln(H_2O)_4(BU)_2]^{3+}$ молекулы биурета координируются бидентатно через атомы кислорода, при этом они переходят из исходной *транс*- конфигурации в *цис*-конфигурацию; КЧ 8, форма координационного полиэдра – двухшапочная тригональная призма. Переход биурета в *цис*-форму при координации обусловлен вращением фрагмента $[–C(O)–NH_2]$ вокруг атома азота иминогруппы, в результате чего молекула BU становится неплоской, причем степень компланарности монотонно уменьшается по ряду лантанидов [10].

Исследования структуры биуретовых комплексов бромидов РЗЭ до настоящего времени не проводились. Между тем представлялось целесообразным выявить влияние замены внешнесферного хлорид-иона более объемным бромид-ионом на геометрическую конфигурацию координированных молекул биурета в соответствующих комплексных катионах.

Цель настоящей работы – синтез и изучение строения комплексных соединений бромидов празеодима и гольмия с биуретом.

Экспериментальная часть

Исходными соединениями служили биурет марки «ч.» (ТУ 6-09-1121-76) и гептагидраты бромидов празеодима и гольмия, полученные взаимодействием соответствующих карбонатов с бромоводородной кислотой марки «ч.д.а.» (ГОСТ 2062-77). Полученные растворы бромидов РЗЭ выпаривали при нагревании до начала выделения кристаллов, охлаждали, отделяли кристаллы от маточного раствора вакуумным фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и выдерживали в эксикаторе над гидроксидом натрия до постоянной массы.

Синтез комплексных соединений **I** и **II** вели при комнатной температуре, смешивая $LnBr_3 \cdot 7H_2O$ (Ln – Pr, Ho) и биурет в мольном отношении 1 : 2. Для гомогенизации к каждой реакционной смеси добавляли по несколько капель воды до образования прозрачных растворов. После выдерживания на воздухе из растворов выделились гигроскопичные призматические кристаллы светло-зеленого (Pr) и светло-оранжевого (Ho) цвета.

*$PrCl_3 \cdot 2BU \cdot 4H_2O$ (**I**)*. Найдено/вычислено, масс. %: C – 7.18/8.64; H – 2.36/1.79; N – 12.3/15.12; Pr – 21.4/21.39; молярное отношение $PrBr_3$: BU = 1 : 1.97.

*$HoCl_3 \cdot 2BU \cdot 4H_2O$ (**II**)*. Найдено/вычислено, масс. %: C – 6.45/7.03; H – 3.19/1.47; N – 11.4/12.31; Ho – 24.2/24.16; молярное отношение $HoBr_3$: BU = 1 : 1.85.

Для определения содержания лантанида в полученных комплексах использовали трилонометрическое титрование [11]. Определение содержания C, H, N вели на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия), ошибка определения 0.2–0.3%. Расхождения теоретического и практически определенного содержания металла и C, N, H можно объяснить гигроскопичностью кристаллов.

ИК-спектры поглощения биурета и комплексов **I** и **II** получали на ИК-Фурье спектрометре EQUINOX 55 (Bruker, Германия) в интервале 400–4000 $см^{-1}$ (суспензии в вазелиновом масле). Частоты основных полос поглощения комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Частоты максимумов основных полос поглощения ($см^{-1}$) в ИК-спектрах биурета и комплексных соединений **I** и **II**

Биурет		**I**	**II**	Отнесение полос
[3]	Наши данные			
1325	1328	1331	1330	δ(NH)
1500	1502	1481	1489	ν(CN) + ν(C–NH_2)
1580	1588	1597	1600	ν(CO) +ν(CN)
1620	1625	1616 1633	1618 1627	δ(NH_2)
1680 1725	1685 1725	1680 1698	1683 1698	ν(CO) + δ(NH_2)
3260 3290 3410	3253 3414	3187 3267 3368	3198 3274 3353	ν(OH)+ ν(NH_2) + ν(NH)

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений для комплексов **I** и **II** получали при температуре 293(2) К на дифрактометре CAD-4 (AgK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервалах углов θ 12–14° (**I**) и 12–13° (**II**). Поправку на поглощение вводили методом ψ-сканирования отдельных рефлексов. Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [12, 13]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX–97 [14]. Кристаллическую структуру полученных соединений определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода вводили в вычисленные позиции и уточняли в изотропном приближении методом «наездника». Строение комплексов **I** и **II** показано на рис. 1–6, полученных с использованием программы MERCURY CSD 1.5 [15]. Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры соединений **I** и **II** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№925695 и 925696, соответственно); http://www.ccdc.cam.ac.uk,data_request@ccdc.cam.ac.uk). Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики комплексных соединений бромидов празеодима и гольмия с биуретом приведены в табл. 2.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры соединений **I** и **II**

Параметр	Значение	
	I	**II**
Эмпирическая формула	$Br_3C_4H_{18}N_6O_8Pr$	$Br_3C_4H_{18}HoN_6O_8$
Мол. масса	658.88	682.90
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	*C*2/*c*	*C*2/*c*
a, Å	7.806(3)	7.664(3)
b, Å	13.191(4	13.682(5)
c, Å	18.480(7)	17.579(7)
α, град.	90.00	90.00
β, град.	103.09(4)	98.70(4)
γ, град.	90.00	90.00
V, Å ^{3}	1853.4(11)	1822.1(11)
T, K	293(2)	293(2)
Z	4	4
$\rho_{выч.}$, г/см^3	2.361	2.489
Излучение	AgK_α	AgK_α
$\mu(K_\alpha)$, мм$^{-1}$	4.879	5.863
Область углов θ, град.	1.8-24	1.9-22
Интервал индексов	-11 ≤ h ≤ 10 0≤ k ≤ 19 0≤ l ≤ 26	-10 ≤ h ≤ 10 0≤ k ≤ 18 0≤ l ≤ 23
Размеры кристалла, мм	0.3 x 0.3 x 0.3	0.3 x 0.3 x 0.3
Всего отражений	2956	2273
Независимых отражений	2444	1966
Число уточняемых параметров	137	137
GOOF	1.056	1.087
R-фактор, %	2.85	2.78
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, э/Å^3	1.021/-1.038	0.738/-0.662

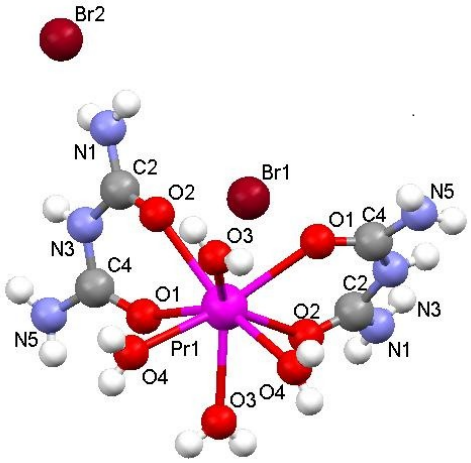


Рис. 1. Строение комплексного соединения $[Pr(BU)_2(H_2O)_4]Br_3$ **(I)**.

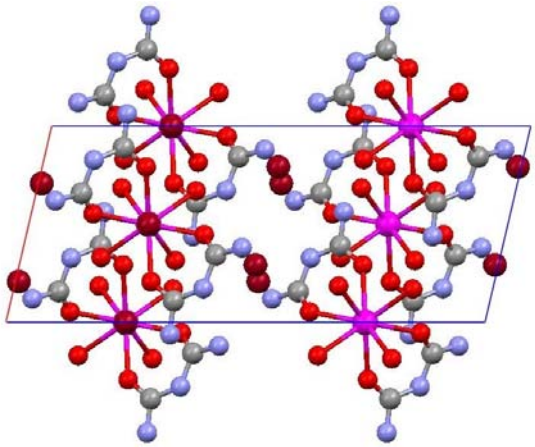


Рис. 2. Элементарная ячейка соединения $[Pr(BU)_2(H_2O)_4]Br_3$ **(I)** (проекция вдоль оси *a*, атомы водорода координированных молекул биурета и воды не показаны).

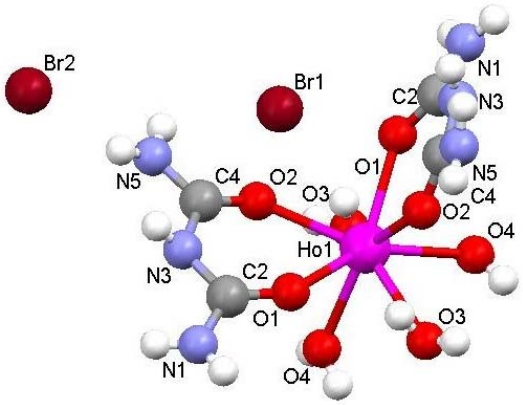


Рис. 3. Строение комплексного соединения $[Ho(BU)_2(H_2O)_4]Br_3$ **(II).**

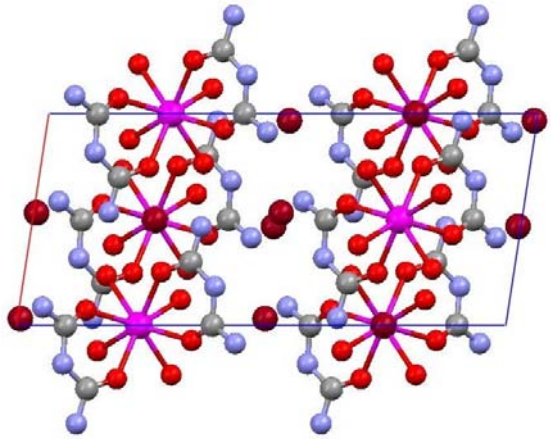


Рис. 4. Элементарная ячейка соединения $[Ho(BU)_2(H_2O)_4]Br_3$ **(II)** (проекция вдоль оси *a*, атомы водорода координированных молекул биурета и воды не показаны).

Термическое разложение синтезированных комплексных соединений (на примере соединения **II**, а также производных хлорида лантана и празеодима) исследовали методом дериватографии на дериватографе Q-1500 D со скоростью нагрева 5 град./мин при одновременной записи кривых нагревания (Т и ДТА) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях, на воздухе. Навески образцов составляли 40÷100 мг (погрешность взвешивания ± 0.4 мг). Температуру измеряли термопарой платина–платинородий (ПП-1) с погрешностью ±5°С в интервале температур от 20 до 1000°С. Результаты исследования соединений методом ДТГ представлены в табл. 3.

Таблица 3. Последовательные стадии термического разложения $LaCl_3 \cdot 2BU \cdot 4H_2O$, $PrCl_3 \cdot 2BU \cdot 4H_2O$ и $HoBr_3$ $2BU \cdot 4H_2O$ (**II**)

Соединение	Интервал температур, °С	TG: Δm, % (эксп.)	TG:Δm, % (теор.)	Предполагаемый процесс
$LaCl_3 \cdot 2BU \cdot 4H_2O$	80–127	12.45	13.76	Отщепление 4 H_2O (полнота протекания процесса 90%)
$PrCl_3 \cdot 2BU \cdot \cdot 4H_2O$	96–130	13.50	13.71	Отщепление 4 H_2O (полнота протекания процесса 98%)
$HoBr_3 \cdot 2BU \cdot \cdot 4H_2O$ (**II**)	91–98	1.80	2.73	Отщепление 1 H_2O
	100–149	8.60	8.20	Отщепление 3 H_2O
		Всего: 10.40	Всего 10.93	Отщепление 4 H_2O (полнота протекания процесса 95%)

Результаты и их обсуждение

Характер ИК-спектров и наличие смещений полос поглощения позволяют сделать предварительный вывод о характере координации лиганда в катионной части комплекса. С точки зрения установления характера координации представляют интерес полосы поглощения 1680–1725 $см^{-1}$, включающие валентные колебания карбонильной группы. Как видно из спектральных данных (табл. 1), смещение указанных полос поглощения происходит в область меньших значений волновых чисел. Отсюда следует вывод о характере координации биурета через атом кислорода карбонильной группы. Такое смещение полосы поглощения может быть обусловлено ослаблением связи CO в результате образования координационной связи лиганда с металлом через атом кислорода.

Расщепление полосы поглощения при 1620 $см^{-1}$, отвечающей деформационным колебаниям $\delta(NH_2)$, на мультиплеты, указывает на возможные искажения координированной молекулы биурета. Наличие широких диффузных полос поглощения $\nu(OH) + \nu(NH_2) + \nu(NH)$ в области 3200–3400 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии координированных молекул воды.

РСА комплексов **I** и **II** показал присутствие в кристаллах комплексных катионов состава $[Ln(H_2O)_4(BU)_2]^{3+}$ (КЧ рано 8) и некоординированных бромид-ионов (рис. 1 – 4). Координированные молекулы биурета объединены с бромид-ионами и молекулами воды соседних комплексных катионов водородными связями N–H…Br…H–O, длина которых составляет 2.53 – 2.57 Å.

Известно, что длины связей могут служить важной характеристикой их прочности. По данным РСА, длины связей атом РЗЭ – кислород в случае координации атомом Ln молекул воды (2.485, 2.495 для **I** и 2.360, 2.375 для **II**) заметно больше, чем в случае биурета (2.417, 2.314 для **I** и 2.314, 2.329 для **II**). Это свидетельствует о более прочном связывании в составе комплексного катиона органического лиганда по сравнению с молекулами воды. То же самое наблюдалось и ранее, в случае биуретовых комплексов хлоридов La, Pr, Ho, Er, Lu [10].

Этот вывод подтверждают и данные дериватографии (табл. 3): термическая дегидратация (одностадийная в случае $LnCl_3$ 2BU $4H_2O$ или двухстадийная – в случае $LnBr_3$ 2BU $4H_2O$), происходит при более низкой температуре, чем отщепление BU.

Молекулы биурета в составе комплексных катионов выступают как бидентатные лиганды, координированные через атомы кислорода. Переход биурета в *цис*-форму при координации атомом Ln обусловлен вращением фрагмента $[–C(O)–NH_2]$ вокруг атома азота иминогруппы. В результате молекула BU становится неплоской: углы между плоскостями C4–O4–N3 и N3–C2–O2 в координированных молекулах биурета равны 23.97° (**I**) и 20.15° (**II**). Это несколько меньшие значения, чем для соответствующих биуретовых комплексов хлоридов празеодима (25.36°) и гольмия (21.75°) [10], что указывает на уменьшение стерических затруднений в структурах комплексов бромидов. Вероятно, именно поэтому преобразование биурета в частицу с *цис*-конфигурацией в случае бромидов облегчается.

Известно, что при КЧ, равном= 8, возможно несколько вариантов координационного полиэдра, среди которых наиболее устойчивы квадратная антипризма и тригональный додекаэдр, реже встречаются двухшапочная тригональная призма и куб [16]. Для точного определения формы координационного полиэдра комплексного катиона использовали критерий, разработанный авторами [17]. В соответствии с этим критерием следует определить значения двугранных углов δ между парами граней, пересекающимися по ребрам типа *b*, которые связывают друг с другом четыре вершины типа *B*, т.е. вершины, в которых сходится по пять ребер. Для катиона $[Pr(BU)_2(H_2O)_4]^{3+}$ в комплексе **I** вершинами типа *B* являются атомы O4, O4A, O1 и O1A (рис. 5), а угол O1–(O2–O2A)–O1A = δ_1 = 6.46°, угол O4–(O3–O3A)–O4A = δ_2 = 42.41°, угол O4–(O3–O2A)–O1A = δ_3 = 34.90°, угол O4A–(O3A–O2)–O1 = δ_4 = 34.90°. Для **II** значения соответствующих углов равны 12.56, 32.92, 31.96 и 31.96°, соответственно.

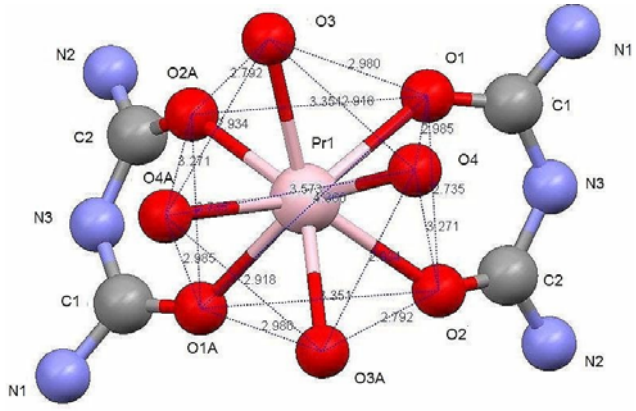


Рис. 5. Определение координационного полиэдра комплексного катиона на примере соединения $[Pr(BU)_2(H_2O)_4]Br_3$ (атомы водорода координированных молекул биурета и воды не показаны).

Поскольку в двухшапочной тригональной призме значения углов должны быть другими (δ_1 = 0, δ_2 = 21.7°, $\delta_3 = \delta_4$ = 48.2°), мы применили

дополнительный критерий степени «неплоскостности» диагональных трапецоидов [17]. Определяли угол φ между двумя плоскостями: 1) проходящими по короткому основанию трапецоида и через середину длинного основания и 2) по длинному основанию трапецоида через середину короткого. Длинными основаниями трапецоида служат ребра O4–O1A и O4A–O1, а короткими – ребра O3–O2A и O3A–O2 (рис. 3). Угол φ между соответствующими плоскостями составил 18.60° (**I**) и 17.45° (**II**) , в то время как в идеальной двухшапочной тригональной призме φ = 16.1°, в идеальном додекаэдре – 0, в антипризме – 24.5° [16]. Следовательно, форма координационного полиэдра наиболее близка к двухшапочной тригональной призме.

Координированные молекулы биурета в кристаллах **I** и **II** расположены параллельными слоями и объединены между собой водородными связями N–H…O (рис. 2, 4). Длина каждой такой ВС составляет 2.186 Å (**I**) и 2.091 Å (**II**). Кроме того, соседние комплексные катионы объединены между собой водородными связями координированных молекул воды через бромид-ионы, длина которых O–H…Br…H–O составляет 2.528 и 2.595 Å (**I),** 2.557 и 2.635 (**II**).

Упаковки комплексов **I** и **II** однотипны. Они включают в себя волнообразные поверхности, образованные координированными молекулами биурета и некоординированными бромид-ионами одного типа. В полостях между этими поверхностями располагаются молекулы воды, координированные соседними комплексными катионами, и бромид-ионы второго типа (рис. 6).

Система водородных связей N–H…O, N–H…Br и O–H…Br стабилизирует упаковку и приводит к трехмерной сетчатой структуре соединений. В этом отношении упаковки комплексов бромидов празеодима и гольмия с биуретом сходны с упаковками аналогичных комплексов хлоридов РЗЭ [10].

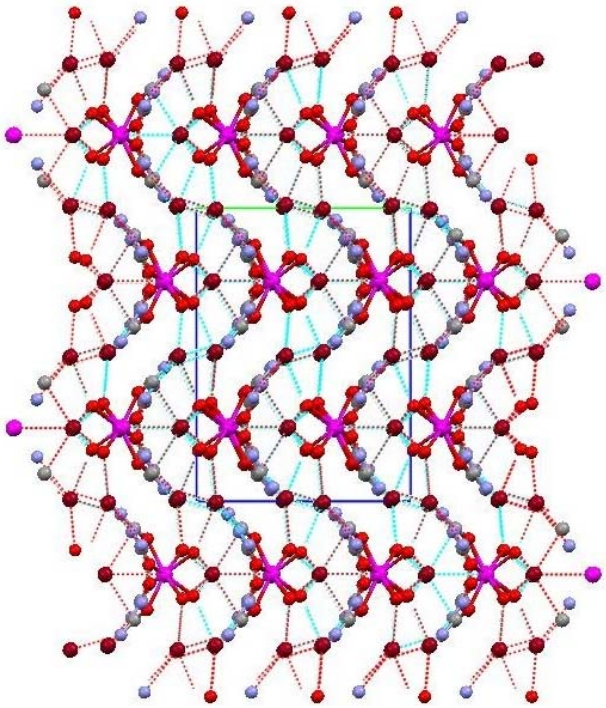


Рис. 6. Упаковка комплексного соединения $[Pr(BU)_2(H_2O)_4]Br_3$ **(I)**.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Hughes E.W., Yakel H.L. The crystal structure of biuret hydrate // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 345–352.
2. Nardelli M., Chierici I. Biuret complexes of bivalent metal chlorides // J. Chem. Soc. 1960. P. 1952–1954.
3. Seminara A., Musumeci A., Condorelli G. Nuovi composti di coordinazione dei lantanidi // Ann. Chim. (Rome) 1969. V. 59. № 11. P. 9784–9785.
4. Юнусова З.Ю., Давранов М.Д., Балбаев М.К., Сулайманкулов К.С. Изучение взаимодействия биурета с сульфатом празеодима и бромидом самария в водных растворах // Изв. АН Киргиз. ССР. 1985. № 1. С. 39–41.
5. Рукк Н.С., Зайцева М.Г., Аликберова Л.Ю., Степин Б.Д. Взаимодействие иодида эрбия с биуретом в водной среде при 25°С // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2610–2612.
6. Harrison W.T.A. Tetraaquabis(biuret-k^{2}O,O')-yttrium(III) trichloride // Acta Cryst. 2008. E64. m619–704.
7. Harrison W.T.A. Tetraaquabis(biuret-k^{2}O,O')-gadolinium(III) trichloride // Acta Cryst. 2008. E64. m620.
8. Harrison W.T.A. Hydroxonium triaquabis(biuret-k^{2}O,O')-dichlorolanthanum(III) dichloride // Acta Cryst. 2008. E64. m681.
9. Harrison W.T.A. Two scandium-biuret complexes: $[Sc(BU)(H_2O)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ and $[Sc(BU)_4](NO_3)_3$ // Acta Cryst. 2008. C64. m205–208.

10. Антоненко Т.А., Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. О продуктах взаимодействия хлоридов лантанидов с биуретом // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 3. С. 187–192.

11. Patrovsky V. Komplexometrische titrationen (chelatometrie). XLIV. Yttriumbestimmung im gemische von yttriumerden // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.

12. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.

13. Farrugia L.J. WinGX Suite for single crystal small molecule crystallography // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.

14. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997.

15. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.

16. Киперт Д. Неорганическая стереохимия: пер. с англ. – М.: Мир, 1983. 280 с.

17. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журн. структ. химии. 1972. Т. 13. № 2. С. 266–276.

BIURET COMPLEXES OF PRASEODYMIUM AND HOLMIUM BROMIDES

L.Yu. Alikberova[@], *T.A. Antonenko, *D.V. Albov, G.A. Fedorova, M.G. Zaitseva, E.V. Volchkova

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

**M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, 119991 Russia*

[@] *Corresponding author e-mail: alikberovalyu@mail.ru*

*We present the synthesis of new complexes of praseodymium and holmium bromides and biuret ($NH_2CONHCONH_2$ - BU), $PrBr_3 \cdot 2BU \cdot 4H_2O$ (I) u $HoBr_3 \cdot 2BU \cdot 4H_2O$ (II) and the results of IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. In the crystals of I and II we find complex cations $[Ln(H_2O)_4(BU)_2]^{3+}$ (Ln = Pr, Ho) and uncoordinated bromide ions existing in the external sphere. Biuret molecules serve as bidentate ligands (through the oxygen atoms) and are transformed from the original **cis**- to **trans**-configuration. Four molecules of water are coordinated in the internal sphere through the oxygen atoms too. The coordination polyhedron is a two-capped trigonal prism. The oxygen atoms of two BU molecules and the first and second oxygens of the water ligands form a trigonal prism. The third and fourth oxygens of the water ligand form two caps of the coordination polyhedron. The coordinated BU molecules are joined with the bromide ions and water molecules of the neighbour complex cations by hydrogen bonds. We discuss the conversion of trans-BU to cis-BU in the complexes of this type for the lanthanide chlorides and bromides.*

Key words: *complexes, structure, biuret, praseodymium, holmium, bromide, coordination polyhedra, thermal decomposition.*

УДК 543.442.

СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА КОРАЛЛОВИДНЫХ МОЧЕВЫХ КАМНЕЙ. ТЕОРИИ РОСТА

М.О. Антонова, аспирант, Г.М. Кузьмичева, профессор, *В.И. Руденко, доцент, **А.А. Натыкан, научный сотрудник, ***Н.В.Садовская, ведущий научный сотрудник

кафедра Физики и химии твердого тела МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 117571 Россия
**кафедра Урологии Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, Москва, 119991 Россия*
***Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 1119991 Россия*
****ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, 105064 Россия*
e-mail: mary-andre@inbox.ru

Впервые комплексом методов (рентгенография, рентгеноспектральный микроанализ, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, спектрофотометрия, газовая хроматография с пламенно-ионизационной детекцией) выполнено исследование мочевых камней (состав, микроструктура), включая коралловидные камни, большого (>2 см) размера по их объему, а также исследование состава мочи, в котором произошло их образование и рост. Анализ полученных результатов совместно с литературными данными позволил уточнить и расширить теории образования мочевых камней и предложить объяснение процесса их роста.

Ключевые слова: *мочекаменная болезнь, коралловидные камни, теории роста, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ.*

Физические, химические и физико-химические методы исследования могут быть с успехом применены в медицине, в частности, для изучения мочевых камней и среды их образования [1]. Применение этих методов, усовершенствованных и адаптированных к данному виду объектов, оправданно, целесообразно и необходимо вследствие актуальности проблемы камнеобразования: мочекаменная болезнь (МКБ) встречается у 3% населения, затрагивая не только трудоспособную часть, но и новорожденных, и опасна своими осложнениями и рецидивами.

Среди более 500 изученных (2000–2012 гг.) образцов мочевых камней пациентов Научно-исследовательского института уронефрологии и репродуктивного здоровья человека, кафедры урологии Первого МГМУ им. И.М. Сеченова на долю камней большого размера (~20 мм и более) приходится ~10%. Среди них ~15% оксалаты, ~30% – фосфаты, ~30% – ураты, а остальные 25% – камни смешанного состава с преобладанием смесей (оксалаты + ураты, оксалаты + фосфаты). Если же провести подобную статистику среди камней всех размеров (от ~1 мм и более), то оксалаты, фосфаты и ураты составляют ~67%, ~11% и ~4%, соответственно, а остальные ~18% – смешанные камни (оксалаты+ураты и оксалаты+фосфаты). Около 50% больших камней составляют коралловидные мочевые камни, занимающие практически всю полостную систему почки (слепок). Они представлены фосфатами и смешанными фосфатно-оксалатными камнями без конкретного указания состава; данные по микроструктуре и особенностям роста отсутствуют. Данные камни встречаются в ~3–5% случаев; вероятность их рецидива достигает ~10%, а в течение 5 лет при отсутствии адекватного лечения – уже ~50%.

Несмотря на то, что росту мочевых камней посвящено довольно много публикаций (см. например, [1–28]), к настоящему времени отсутствует единая теория их образования и роста, а представления о механизмах их формирования до сих пор находятся на уровне гипотез. Отнесение или подтверждение той или иной теории делается на основании изучения только состава мочевых камней с применением качественного рентгенофазового анализа [1–9] и количественной ИК-спектроскопии [11], исследования их морфологии (в основном, поверхности камней) – с использованием петрографических шлифов (увеличение в 60 раз) [1–3] и сканирующей электронной микроскопии (увеличение в 8000 раз) [9]. При этом в подавляющем большинстве случаев состав мочи, в которой произошли образование и рост мочевых камней (в том числе, и коралловидных) исследователи или вообще не изучали, или не приводили в литературных источниках соответствующие данные.

Изучение состава и строения камней большого размера, включая коралловидные камни, от центра до периферии совместно с исследованием состава мочи с использованием новых знаний, а также новых, ранее не применявшихся (газовая хроматография с пламенно-ионизационной детектцией), усовершенствованных (спектрофотометрический метод Лоури) или оптимизированных (количественный рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия) методов исследования и их анализ позволит уточнить, подтвердить или расширить теории роста мочевых камней. Отсюда появляется возможность влиять на процесс камнеобразования. Это и явилось мотивацией настоящей работы.

Методическая часть

Из всех изученных мочевых камней нами отобраны 44 камня размером более 20 мм, которые наиболее представительны для каждого рассматриваемого случая. Камни разрезаны на две части по осевой линии, и для исследования выбрана периферийная и центральная части.

Изучение фазового состава мочевых камней проводили качественным и количественным рентгенографическим методом (РФА) [29], позволяющим надежно определять состав двух-, трех-, а, в ряде случаев, и четырехкомпонентных образцов (чувствительность анализа не менее 2%). При этом впервые разделены апатиты на карбонат-, гидроксил- и карбонат-гидроксилапатит и струвиты – на струвит и гексагидрат смешанного фосфата калия и магния рентгенографическим методом с выбором группы отражений (не всегда максимальных и не подверженных текстуре), однозначно характеризующих отдельную фазу. Содержание белка в составе камней (предел повторяемости 5%) определяли с помощью усовершенствованного спектрофотометрического метода Лоури [29].

Исследование микроструктуры и определение элементного состава камней осуществляли комплексом методов: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) совместно с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Изучение микроструктуры проводили на электронном микроскопе высокого разрешения с автоэмиссионным катодом 7500F фирмы JEOL (Япония). Образцы наносили на проводящий углеродный скотч и загружали в высоковакуумную камеру (2.6×10^{-8} Па) электронного микроскопа. Изображения микроструктуры мочевых камней получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов (20 кВ), обеспечивающем наиболее высокое разрешение. С целью исключения эффектов зарядки поверхности образцов, а также их разрушения под воздействием электронного пучка, применяли следующие методические подходы:

- исследования проводили при низком токе электронного пучка (3×10^{-11} А), что обеспечивалось наличием автоэмиссионного катода с холодной полевой эмиссией;

- применяли специальный режим Gentle Beam, при котором электроны зонда замедлялись непосредственно у поверхности образца, в результате, с одной стороны, энергия первичных электронов уменьшалась до ультранизких значений (2 кВ), что приводило к снижению зарядовых эффектов и исключению разрушения образца, с другой стороны, диаметр электронного зонда оставался небольшим, что способствовало сохранению высокого разрешения;

- на поверхность скола наносили методом магнетронного напыления металлическую пленку платины (толщина около 5 нм, режимы процесса: электрический ток – 30 мкА, время напыления – 40 с, расстояние от мишени до образца – 40 см, давление – 5 Па).

Количественный и качественный рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) выполняли на энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе INCA Penta FETx 3 фирмы OXFORD (Великобритания), установленном в той же высоковакуумной камере микроскопа. Калибровку прибора (6 иттераций) осуществляли по двум линиям *K*-серии стандартного образца кобальта. Количественный анализ элементов с атомным номером N≥3 проводили с использованием программы INCA Penta FET. Предел повторяемости результатов – 0.05%.

Для изучения состава мочи мы воспользовались результатами клинического анализа мочи (общий анализ; суточная экскреция – СЭ: ионы Na^+, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}, PO_4^{3-}, Cl^-, $C_5H_4N_4O_3$ – мочевая кислота, $CO(NH_2)_2$ – мочевина, креатинин и др; бактериологическое исследование: *Pseudomonas aeruginosa, St. pyogenes, Entcoccus faecalis, E. coli, Acinetobacter sp.* и т.д.) и химического анализа (безреагентная ионная хроматография – БИХ: ионы Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, цитрат-ион $[(CH_2)_2C(OH)(COO)_3]^{3-}$, изоцитрат-ион $[(CH)_2(OH)CH_2(COO)]^{3-}$, урат-ион $C_5H_3N_4O_3^-$ и урат-ионы, связанные с калием или натрием; титриметрия – ионы $C_2O_4^{2-}$) [30]. Применение химических методов анализа связано с необходимостью определения содержания в моче важных для процесса камнеобразовании ионов, прежде всего, цитратов, оксалатов и сульфатов, которые в клинических лабораториях в подавляющем большинстве случаев не определяются. Необходимо подчеркнуть, что используемый в данной работе комплекс методов применяется впервые для изучения мочевых камней большого размера и является необходимым и достаточным для решения поставленной цели.

Результаты и их обсуждение

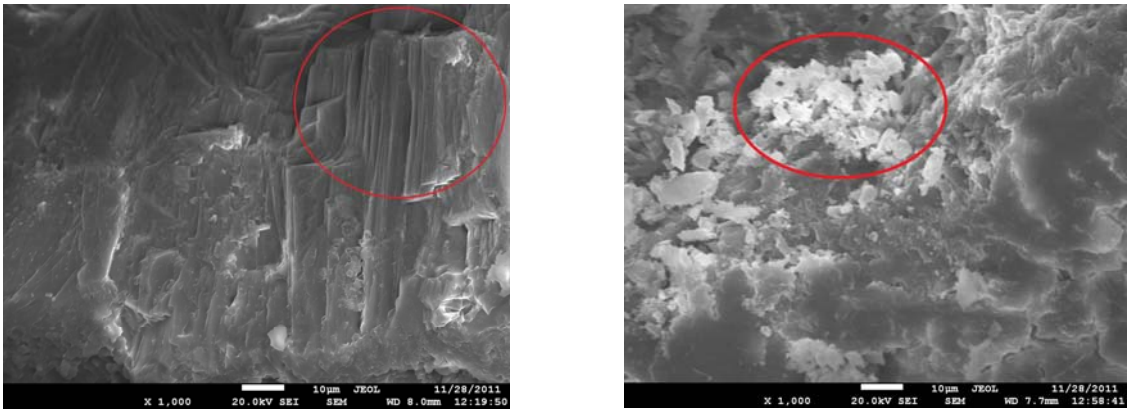
Полученные результаты проанализированы и систематизированы нами в рамках имеющихся теорий роста. Приведены отдельные примеры для каждой из них.

В настоящее время известны четыре основные теории, которые объясняют образование отдельных видов мочевых камней: органическая, коллоидная, инфекционная и нанобактериальная.

I. Органическая (матричная) теория роста. Основная идея данной теории заключается в том, что центром кристаллизации является вещество белковой природы (матрикс), на котором послойно начинают осаждаться малорастворимые вещества, образуя зоны роста для дальнейшего развития камня [1], причем осаждение органических компонентов на поверхности камня замедляет процесс кристаллизации [2]. В почках постоянно присутствует

протеин Тамма-Хорсвалла (ТХП) – ингибитор камнеобразования [4], который в некоторых патологических условиях может преобразовываться с последующим стимулированием камнеобразования [4–8] и выступать в качестве органического слоя в камне. Так образуется слоистая структура мочевого камня: на органическом зародыше формируется слой минеральной природы, затем на нем откладывается органический слой, а потом все опять повторяется. При повышении концентрации камнеобразующих ионов в моче скорость осаждения органических компонентов уменьшается, что приводит к ускорению роста камня. По имеющимся литературным данным, этот механизм роста характерен для оксалатов [3] и уратов [2, 9]. Так, авторами [2, 3, 9] при исследовании петрографических шлифов обнаружена слоистая структура с чередованием органических (темные полосы на фотографиях) и минеральных (светлые полосы на фотографиях) слоев, а общий состав мочевых камней определялся качественным рентгенофазовым анализом.

На рис. 1 дан фрагмент изученного нами смешанного по составу мочевого камня I.1: периферия представлена смесью вевеллита (97%) и мочевой кислоты (3%), а центр – только мочевой кислотой.



а б

Рис. 1. Фотография микроструктуры мочевого камня смешанного состава I.1: а – периферии; б – центральной части камня.

На фотографии микроструктуры периферии камня можно увидеть слои из плотных кристаллических образований (рис. 1а), а в центральной части преобладают кристаллиты размером ~5 мкм (рис. 1б). Данные РФА подтверждаются элементным анализом: на периферии обнаружено бóльшее количество кальция (12.5% мас.), чем в центре (0.27% мас.). Результаты РСМА (количество N: 1.5% мас. на периферии, 41% мас. – в центре) согласуются с данными спектрофотометрии: содержание белка в центральной части этого камня в 4 раза больше, чем на периферии (здесь и далее количество белка мы будем соотносить с содержанием азота, так как кислород входит во все виды камней, а углерод может выступать в качестве примеси в процессе проведения РСМА).

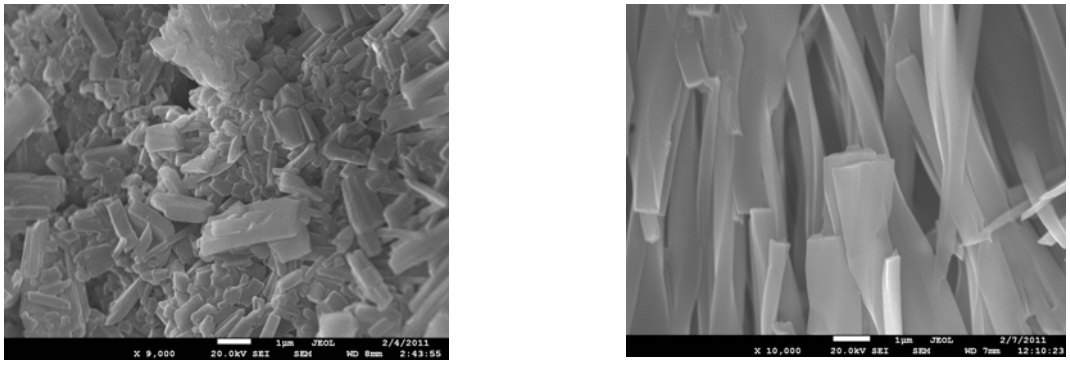
При анализе состава мочи больного мочекаменной болезнью (МКБ) с удаленным камнем I.1 комплексом методов найдено, что до лечения (т.е. до удаления камня) содержание кальция, по данным суточной экскреции, составило 14 ммоль/сут (нормальный показатель – 2.5–7.5 ммоль/сут), т.е. больше нормы, а содержание уратов по данным БИХ – 808 мг/сут (нормальный показатель – 850–2250 мг/сут) – меньше нормы.

В работе [24] представлены результаты изучения уратного мочевого камня: по данным РФА (периферия: мочевая кислота; центр: мочевая кислота – 93% + дигидрат мочевой кислоты – 7%). На приведенной в работе фотографии микроструктуры также видны слои, отличающиеся по цвету и по элементному составу: в темных слоях содержание азота намного больше (31.83% мас.) по сравнению с белыми слоями (17.85% мас.), где тоже присутствует кальций (4.59% мас.). На рис. 2 представлен уратный мочевой камень I.2, на периферии которого (мочевая кислота – 45% + дигидрат мочевой кислоты – 55%) видны кристаллиты размером ~1–10 мкм (рис. 2а), а в центральной части (мочевая кислота – 50% + урат аммония – 50%) впервые обнаружены полосчатые, вытянутые в одном направлении кристаллические образования длиной более 10 мкм (рис. 2б).

На основании полученных нами данных с учетом литературных можно говорить об органическом механизме образования и этого камня. В составе мочи пациента с использованием метода БИХ обнаружено, что концентрация урат-ионов составляет 652 мг/сут (нормальный показатель – 850–2250 мг/сут), т.е. меньше нормы.

Таким образом, рост камней по органической теории характерен для уратных (по нашим и литературным данным), смешанных оксалатно-уратных (по нашим данным) и оксалатных (по литературным данным) камней. При образовании камней по представленному

механизму на срезе можно увидеть слои различного цвета, содержащие либо белковую, либо кристаллическую составляющие. Нами обнаружено, что в составе мочи содержание камнеобразующих ионов (оксалат-ионов и мочевой кислоты для оксалатных и уратных мочевых камней, соответственно), меньше нормы.

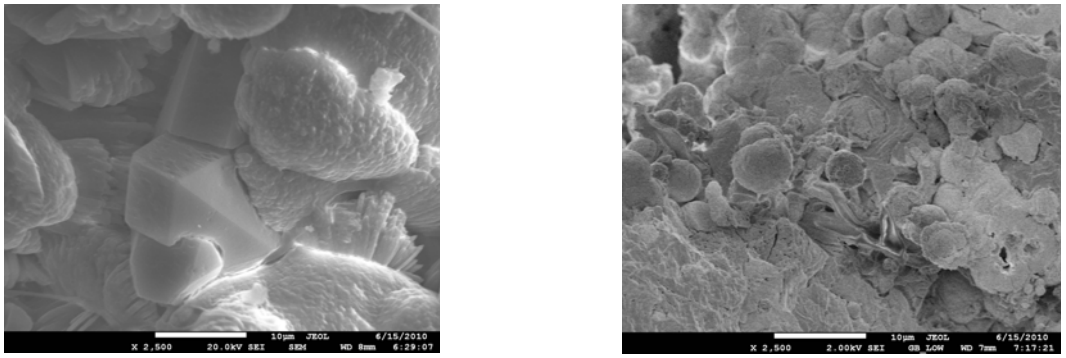


а б

Рис. 2. Фотография микроструктуры уратного мочевого камня I.2: а – периферии; б – центральной части камня.

II. Коллоидная теория роста. Моча – пересыщенный коллоидный раствор, состоящий из воды, минеральных солей и макромолекул органических веществ (в частности, белков) [1, 10, 21]. При нарушении во взаимодействии между минеральными и органическими веществами в моче может наступить кристаллизация камнеобразующих компонентов [4]. При этом коллоиды, состоящие из минерального компонента, окруженного органической матрицей, за счет потери электрических зарядов из лиофильных превращаются в лиофобные, обладающие свойствами коагуляции, конгломерации и седиментации, т.е. способностью к образованию частиц большого размера, служащие центрами кристаллизации [4, 9, 10]. Этот механизм роста характерен для фосфатов [2, 9, 11]. Однако коллоидный механизм камнеобразования на сегодняшний день изучен недостаточно, так как проникновение в мочу органических веществ, способных нарушить коллоидное равновесие, практически невозможно из-за их крупного размера. Кроме того, непонятно, почему коллоиды, находящиеся в моче в пересыщенном состоянии, не выпадают в осадок.

На рис. 3 представлен коралловидный фосфатный мочевой камень II.1: периферия – струвит (65%)+карбонатгидроксилапатит (35%), центр – струвит.



а б

Рис. 3. Фотография микроструктуры фосфатного мочевого камня II.1:
а – периферии; б – центральной части камня.

Морфология струвита представлена призматическими многогранными кристаллами размером ~10 мкм (рис. 3а), а смесь фосфатов (струвит + карбонатгидроксилапатит) – в виде сросшихся между собой округлых форм размером от 1 мкм (рис. 3б). Содержание фосфат-ионов в составе мочи этого пациента, определенное методом БИХ ($c(PO_4^{3-})$ = 4000 мг/сут), соответствует нормальным показателям: ($c(PO_4^{3-})$ = 1000–6500 мг/сут).

В связи с тем, что для коллоидной теории характерно образование сферических кристаллитов различного размера, сросшихся друг с другом, что мы наблюдали для камня II.1, он образован по коллоидной теории, что согласуется с известными литературными данными [9, 10]. На примере данного камня и аналогичных из изученных 44 камней мы впервые показали, что в составе мочи пациента содержание фосфат-ионов находится в пределах нормы.

III. Инфекционная теория роста. Некоторые фосфатные мочевые камни (струвиты, апатиты) формируются в результате деятельности бактерий [11–15]. К ним относятся хорошо изученные штаммы *Pseudomonas aeruginosa и Proteus mirabilis* (их классифицируют как

urease-positive-up), выделенные у пациентов с хроническим калькулезным пиелонефритом [12–14]. Указанные бактерии расщепляют мочевину $(NH_2)_2CO$, которая входит в состав мочи, что приводит к повышению величины pH (реакция 1 и 2):

Реакция 1:

$$(NH_2)_2CO + H_2O \xrightarrow{\text{Фермент уреаза}} CO_2 + 2NH_3$$

Реакция 2:

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Авторам [15] удалось обнаружить в моче пациентов с оксалатами и фосфатами (карбонатапатит, гидроксилапатит, брушит) существование бактерий (при пересеве на среду, не характерную для уреазапродуцирующих бактерий), не расщепляющих мочевину (они были названы *urease-negative-up*), которые не определяются при обычном посеве мочи на бактерии. В составе мочи присутствуют также и другие бактерии (*Escherichia coli*, *Klebsiella sp.*, стафилококки и кишечная палочка), которые, по данным [12–14], не влияют на камнеобразование.

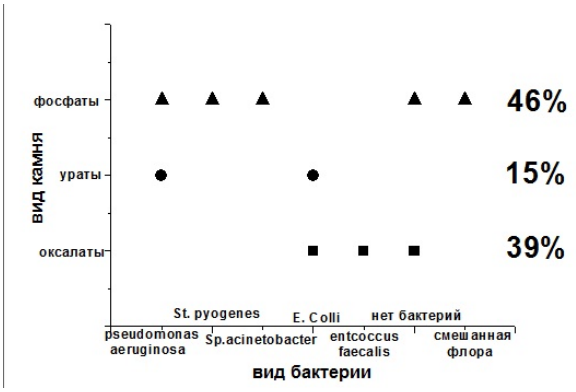
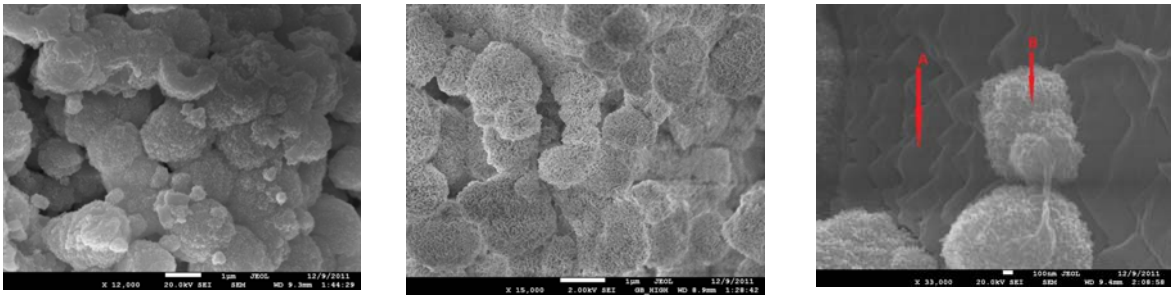


Рис. 4. Виды бактерий в моче пациентов с различными типами камней [11].

В рамках инфекционной теории для определения вида бактерий проведено бактериологическое исследование мочи [11–15]; для исследования состава камней применяли качественный РФА [12–15] и количественную ИК-спектроскопию [11]. В моче пациентов с коралловидными камнями обнаружены микроорганизмы *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Acinetobacter sp.*, некоторые разновидности кокков (*Streptococcus pyogenes, Enterococcus faecalis*). На основании анализа изученных камней подтверждено [11], что для пациентов с фосфатными камнями характерны *Pseudomonas aeruginosa*, *St. pyogenes* и *Acinetobacter sp*. В моче пациентов с уратными и оксалатными камнями также найдены, соответственно, *Pseudomonas aeruginosa и Enterococcus faecalis,* которые не вызывают образование таких камней [11] (рис. 4).

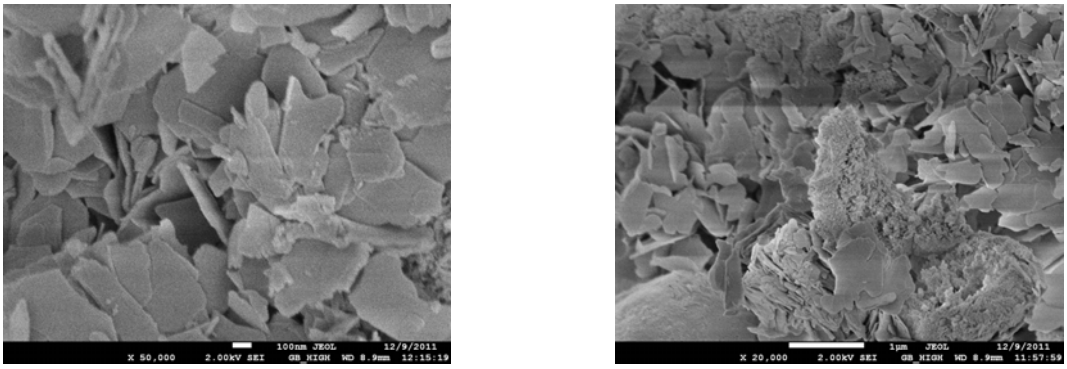
На фотографии микроструктуры периферии коралловидного камня III.1 (струвит – 65% + карбонатгидроксилапатит – 35%) видны сросшиеся друг с другом округлые формы размером ~0.5–1.5 мкм (рис. 5а), характерные для роста камней по коллоидной теории, а в моче данного пациента обнаружены бактерии *Pseudomonas aeruginosa*, что является отличительным признаком инфекционной теории, согласно данным [11]. При ультранизких значениях энергии первичных электронов на поверхности сфер обнаружены образования овальной формы размером 50 нм (рис. 5б). В центральной части этого камня (карбонатгидроксилапатит – 60% + струвит – 40%) наблюдаются образования ромбовидной формы размером 0.5 мкм, содержащие в большом количестве Mg (10.73% мас.), относящиеся к струвиту (область А на рис. 5в). На их поверхности присутствуют образования округлой формы размером 1 мкм с большим содержанием Ca (10.10% мас.), принадлежащие карбонатгидроксилапатиту (область В на рис. 5в). Концентрация фосфат-ионов в моче этого пациента, по данным БИХ ($c(PO_4^{3-})$ = 2500 мг/сут), находится в норме при повышенном значении pH мочи (pH 8).



а б в

Рис. 5. Фотография микроструктуры фосфатного мочевого камня III.1: а – периферии; б – периферии при ультранизких значениях энергии первичных электронов; в – центральной части камня.

Бактерии *St. pyogenes* обнаружены в моче пациента с коралловидным фосфатным камнем III.2: периферия – гидроксилапатит (70%) + струвит (30%), центр – гидроксилапатит (50%) + струвит (50%). На периферии данного камня видны плоские бесформенные сросшиеся образования размером ~1 мкм (рис. 6а), а в центральной части – плоские образования размером 1.5 мкм вместе с кристаллитами игольчатой формы размером 100 нм (рис. 6б).

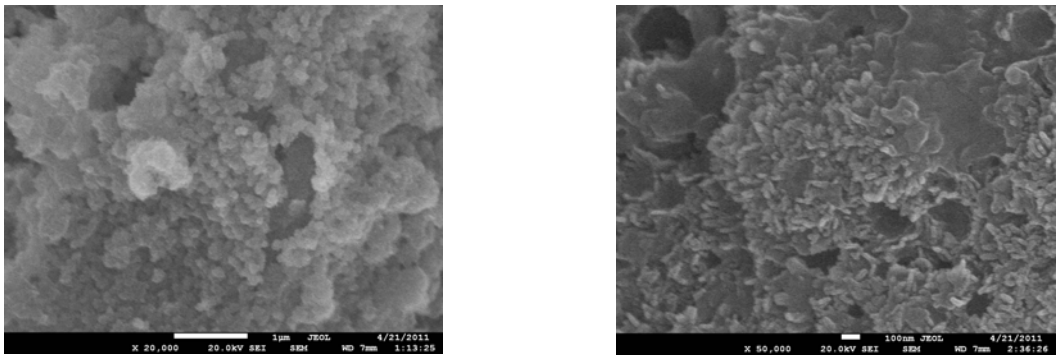


а б

Рис. 6. Фотография микроструктуры фосфатного мочевого камня III.2:
а – микроструктура периферии; б – центральной части камня.

Содержание фосфат-ионов в моче этого пациента (с(PO_4^{3-}) = 3999 мг/сут) – в норме.

Бактерии *Acinetobacter sp.* обнаружены в моче пациента с коралловидным фосфатным камнем III.3: периферия – карбонатгидроксилапатит (55%) + струвит (45%); центр – карбонатгидроксилапатит (50%) + струвит (40%) + брушит (10%). Морфология наружной части (рис. 7а) камня представлена сферическими образованиями (размер 0.3–1 мкм), а на кристаллитах центральной части (рис. 7б) обнаружены частицы удлиненной палочковидной формы (размер 20–50 нм).



а б

Рис. 7. Фотография микроструктуры фосфатного мочевого камня III.3:
а – периферии; б – центральной части камня.

Содержание фосфат-ионов, по данным БИХ [30] в моче пациента (с(PO_4^{3-}) = 2837 мг/сут), находится в норме. В составе мочи пациентов с оксалатными мочевыми камнями бактерий нами не обнаружено.

Итак, нами впервые установлено, что при образовании камней по инфекционной теории содержание фосфат-ионов в моче пациента находится на уровне нормальных показателей. Кроме того, в ней присутствуют уреазопродуцирующие бактерии *Pseudomonas aeruginosa*, *St. pyogenes*, *Acinetobacter sp.*, а в состав камня входит струвит и гидроксилапатит, что согласуется с литературными данными [11]. На поверхности отдельных камней нами впервые обнаружены частицы палочковидной формы размером ~50–100 нм (рис. 5б, 7б) и сферические образования размером ~100 нм (рис. 6б), которые ранее никем не были зафиксированы на поверхности мочевых камней.

IV. Нанобактериальная теория роста. Данная теория своим названием обязана нанобактериям, понятие о которых привело к одному из самых больших споров в современной микробиологии [18, 19], а природа этих образований до сих пор не определена окончательно.

Впервые частицы палочковидной формы, напоминающей по форме бактерии, размером ~100 нм, были обнаружены в горячих источниках Viterbo (Италия) в 1989 г. и названы ультрамикробактериями [20]. В 1998 г. частицы овальной и сферической формы с теми же размерами, найденные в крови и мочевых камнях, получили название *нанобактерии* [21] («нанобактерии – частицы, которые в 100 раз

меньше бактерии и в 10 раз меньше вируса, т. е. достигающие нескольких десятков нанометров в диаметре» [19]). Появившаяся в 1998 г. теория камнеобразования [21], в которой предполагалось, что нанобактерии являются «затравкой» для начала кристаллизации, была названа нанобактериальной. Этими же авторами было показано, что формирование нанобактерий связано с процессами отвердевания, так как в составе образований с нанобактериями присутствует белок фетуин – мощный ингибитор скелетного отвердевания и образования апатита. Авторы [19] предположили, что нанобактерии не являются живыми организмами, а подобные «биоморфные» неорганические образования связаны с кристаллизацией гидроксилапатита, при этом молекулы фосфата являются центром кристаллизации, с чем связаны наблюдаемый «рост» и «размножение» кристаллов гидроксилапатита. По данным [16], именно нанобактерии являются первопричиной образования кристаллических частиц на стенках почек – бляшек Рэндала, на которых затем образуются камни. На поверхности нанобактерий происходит кристаллизация оксалат-ионов, но влияние нанобактерий на начало процесса кристаллизации не доказано. В 2006 г. на Международной конференции по нанобактериям было принято называть эти частицы как наноразмерные кальцификаты. Тем не менее, в литературе наноразмерные кальцификаты продолжают называть нанобактериями, и авторами [18] сформулировано определение нанобактерий как «круглых либо овальных органо-минеральных структур размером от 30 до 200 нм».

Необходимо отметить, что до сих пор не существует прямых доказательств принадлежности нанобактерий к живым организмам: одни авторы пытаются доказать наличие ДНК у нанобактерий [17], другие – обнаружить живой организм внутри апатитного панциря [25]. Так, в работе [17] на основании исследования влияния нанобактерий мочевых камней на полимеразную цепную реакцию (ПЦР) установлено, что они являются живыми организмами (обнаружена 16s-РНК-последовательность) и, следовательно, активируют камнеобразование в организме человека. В то же время в работе [18] показано, что 16s-РНК-последовательность бактерий *Phyllobacterium mysinacearum*, которые часто являются загрязнителями проб в ПЦР, неотличима от 16s-РНК-последовательности нанобактерий. Авторы [23] описывают влияние нанобактерий и на образование желчных камней, не исключают влияние нанобактерий на биоминерализацию и относят эти образования к живым организмам. Согласно [24], нанобактерии относятся к микробиологическому фактору в камнеобразовании, но в работе не утверждается принадлежность этих образований к живым организмам. Нанобактерии, по мнению [25], представляют собой овальные или сферические апатитные образования с микроорганизмами внутри, наличие которых не доказано, а, согласно [26], нанобактерии относятся к наночастицам, а не к микроорганизмам, влияющим на минералообразование. Рост «биоморфных» неорганических частиц детально изучен в работе [22], где показано образование внешне похожих на бактерии частиц путем кристаллизации в присутствии растворов хлорида бария и силикатов. Поразительная схожесть этих образований с предполагаемыми нанобактериями говорит о том, что исследователи не должны полагаться лишь на морфологию частиц как на доказательство наличия жизни у исследуемых объектов [22]. Необходимо отметить, что в рассмотренных работах [16–26] состав мочи не был изучен.

Подведя итоги вышесказанному, можно отметить общее во всех литературных источниках: нанобактерии – частицы овальной формы размером от 50 до 200 нм, в состав которых входит фосфат кальция, т.е. нанобактериальный механизм роста характерен для фосфатов, При взаимодействии с компонентами мочи (например, с ионами Ca^{2+}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, OH^-) образуются гранулы апатита диаметром до нескольких десятков нанометров, а далее на их поверхности происходит осаждение камнеобразующих компонентов, которыми могут выступать те же фосфат-ионы и ионы кальция.

Вышеперечисленным признакам удовлетворяют частицы, обнаруженные нами при исследовании микроструктуры периферии камней III.1 и III.3. Как видно из рис. 3б и 5б, частицы размером ~50 нм овальной формы, состоящие из фосфата кальция, похожи на частицы, обнаруженные в [18, 19] на кальцификатах артерий (частицы, похожие на нанобактерии). Основываясь на этих признаках, образование камней III.1 и III.3 можно отнести не к инфекционной, а к нанобактериальной теории роста мочевых камней.

Таким образом, обобщая итоги проведенных исследований мочевых камней большого размера, в том числе коралловидных, с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа, а также результаты, имеющиеся в литературе по изучению состава и строения мочевых камней, и данные проведенных нами впервые методом безреагентной ионной хроматографии анализов мочи, можно сделать следующие выводы:

- органический механизм образования характерен для уратных, оксалатных и смешанных оксалатно-уратных камней, а для фосфатных камней (прежде всего, коралловидных) – коллоидный, инфекционный и нанобактериальный механизмы;

- в соответствии с коллоидной теорией бактериальная флора в моче отсутствует;

- бактерии в моче являются инициаторами роста струвитных, струвитно-апатитных и коралловидных струвитно-апатитных камней по инфекционной теории;

- основные отличительные черты нанобактериальной теории роста мочевых камней – их форма (удлиненная, овальная, палочковидная), размер (~20–100 нм) и состав (элементы Ca, P, O) образованных частиц на поверхности мочевого камня;

- для инфекционной и нанобактериальной теорий наблюдается присутствие в моче бактериальной флоры, представленной *Pseudomonas aeruginosa, St. pyogenes, Acinetobacter sp.*

Основываясь на описанных в литературе процессах роста мочевых камней [9–11] с добавленными и уточненными данными наших исследований и с учетом полученных нами результатов изучения состава мочи, можно предположить, что в случае *органической теории*:

1. В моче появляются белковые частицы – зародыши будущего мочевого камня, что приводит к нарушению равновесия между ионами в моче [9, 10].

2. На зародыше начинается рост мочевого камня с камнеобразующим ионом (ионами) A_i в составе, концентрация которого в моче повышена, что сопровождается уменьшением концентрации этого иона в моче по мере роста камня с дальнейшим замедлением или прекращением роста камня данного состава. Это подтверждается при изучении состава мочи пациентов с камнями I.1 (вевеллит + мочевая кислота) и I.2 (мочевая кислота).

3. Если кристалл растет достаточно быстро, то в моче диффузия ионов не успевает выровнять содержание остальных кристаллообразующих компонентов (аналогично механизму роста кристаллов, описанному в работе [27]). Данное обстоятельство может способствовать повышению содержания других ионов в моче – B_i, которые начинают осаждаться на поверхности уже образованного камня с ионами A_i в составе. При этом уменьшение концентрации иона B_i в моче по мере роста камня сопровождается дальнейшим замедлением или прекращением роста камня другого состава и т.д.

При образовании мочевых камней по *коллоидной, инфекционной и нанобактериальной теориям* стадии образования камня иные (по нашим данным):

1. В моче появляются коллоидные частицы или бактерии (смещение равновесия в моче), способствующие образованию зародыша мочевого камня.

2. На зародыше начинается рост мочевого камня с камнеобразующим ионом (ионами) C_i в составе, концентрация которого (которых) в моче находится в пределах нормы.

3. В процессе роста камня в моче постоянно присутствует инициатор роста (бактериальная флора, инфекционный агент), не связанный с катионами и анионами.

Таким образом, нами впервые установлено, что рост мочевых камней может происходить как при значительных отклонениях содержания камнеобразующих компонентов от нормы (оксалаты и ураты) – рост мочевых камней по органической теории, так и при колебаниях их концентрации в пределах нормы (фосфаты) – рост мочевых и коралловидных камней по коллоидной, инфекционной и нанобактериальной теориям.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Голованова О.А., Франк-Каменецкая О.В., Пунин Ю.О. Особенности патогенного минералообразования в организме человека // Рос. хим. журн. 2010. Т. IV. № 2. С. 124–136.
2. Голованова О.А. Комплексное изучение почечных камней // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. № 1. С. 3–12.
3. Al-Atar U., Bokov A.A., Gates B.D., Ye Z.-G., Branda N.R., Marshall D., Teichman J.M.H. Mechanism of calcium oxalate monohydrate kidney stones formation: Layered spherulitic growth // Chemistry of Materials. 2010. № 22. P. 1318–1329.
4. Зверев Я.Ф., Жариков А.Ю., Брюханов В.М., Лампатов В.В. Модуляторы оксалатного нефролитиаза. Ингибиторы кристаллизации // Нефрология. 2010. Т. 14. № 1. С. 29–49.
5. Tiselius H. A hypothesis of calcium stone formation: An interpretation of stone research during the past decades // Urol. Res. 2011. № 39. P. 231–243.
6. Benzerara K., Miller V.M., Barell G. Search for microbial signatures within human and microbial calcifications using soft X-ray spectromicroscopy // J. Invest. Med. 2006. № 54. P. 367–379.
7. Kumar V., Farell G., Yu S., Harrington S., Fitzpatrick L., Rzewuska E., Miller V.M., Lieske J.C. Cell biology of pathologic renal calcification: Contribution of crystal transcytosis, cellmediated calcification, and nanoparticles // J. Invest. Med. 2006. № 54. P. 412–424.
8. Miftioplu N., Vejdani K., Lee O. Association between Randall's plaque and calcifying nanoparticles // Int. J. Nanomed. 2008. V. 3. № 1. P. 105–115.
9. Пятанова П.А. Физико-химические исследования почечных камней, формальный генезис : дис. … канд. хим. наук. – М., 2004. 157 с.
10. Тиктинский О.Л., Александров В.П. Мочекаменная болезнь. – СПб.: Питер, 2000. 384 с.
11. Голованов С.А. Клинико-биохимические и физико-химические критерии течения и прогноза мочекаменной болезни : дис. … д-ра мед. наук. – М.: НИИ урологии, 2002. 253 с.

12. Satoh M., Munakata K.-I., Takeuchi H., Yoshida O. Evaluation of the usefulness of a novel injectable cephalosporin, E1040, and ceftazidime for management of complicated urinary tract infections caused by *Pseudomonas aeruginosa* and *Proteus mirabilis* by using the rat urolithasis model // Antimicrob. Agents & Chemotherapy. 1992. V. 36. № 7. P. 1580–1583.

13. Beynon L.M., Dumanski A.J., McLean D-J.C.; MacLean L.L., Richards J.C., Perry M.B. Capsule structure of *Proteus mirabilis* (ATCC 49565) // J. Bacteriol. 1992. V. 174. № 7. P. 2172–2177.

14. Takeuchi H., Okada Y., Kobashi K., Yoshida O. Treatment of infected urinary stones in rats by a new hydroxamic acid, N-(pivaroyl)glycinohydroxamic acid // Urol. Res. 1982. № 10. P. 217–219.

15. Sabinski F., Leusmann D.B. Potential contribution of optional urease positive bacteria to idiopathic urinary calcium stone formation. 1. Expression of urease activity in bacteria from the urinary-tract that are commonly classified as urease-negative // Urol. Res. 1996. № 24. P. 51–54.

16. Зверев Я.Ф., Жариков А.Ю., Брюханов В.М, Лампатов В.В. Механизм формирования кристаллов при оксалатном нефролитиазе // Нефрология. 2009. Т. 13. № 4. С. 37–50.

17. Вощула В.И. Мочекаменная болезнь: этиотропное и патогенетическое лечение, метафилактака : автореф. дис. … д-ра мед. наук. – Минск, 2008. 32 с.

18. Young J.D., Martel J., Young L., Wu C.-Y., Young A., Young D. Putative nanobacteria represent physiological remnants and culture by-products of normal calcium homeostasis // J. List. PLoS ONE. 2009. V. 4. № 2. P. 1–35.

19. Cisar J.O., Xu De-Qi, Thompson J., Swaim W., Hu L., Kopecko D.J. An alternative interpretation of nanobacteria-indused biomineralization // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2000. V. 97. № 21. P. 11511–11515.

20. Folk R.L. SEM imaging of bacteria and nanobacteria in carbonate sediments and rocks // J. Sediments Petrol. 1993. № 63. P. 990–999.

21. Kajander E.O., Ciftçioglu N. Nanobacteria: An alternative mechanism for pathogenesis intra- end extracellular calcification and stone formation // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1998. V. 7. № 14. P. 8274–8279.

22. García-Ruiz J.M., Melero-García E., Hyde S.T. Morphogenesis of self-assembled nanocrystalline materials of barium carbonate and silica // Science. 2009. V. 323. № 5912. P. 362–367.

23. Боровкова Е.В., Филлипов В.Н. Микровключения в пигментном холелите // Вестник Томского гос. университета. 2009. № 8. С. 9–11.

24. Каткова В.И. Проблема генезиса уролитов // Вестник Томского гос. университета. 2011. № 10. С. 14–17.

25. Пономарев А.П., Гарасько Е.В. Морфология клеток нанобактерий при воздействии *in vitro* некоторых антимикробных препаратов // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2011. Т. 6. № 1. С. 34–40.

26. Тедиков В.М. О мнимых нанобактериях и явных наночастицах // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2011. Т. 6. № 1. С. 42–49.

27. Урусов В.С. Симметрия–диссимметрия в эволюции мира / Бюллетень Комиссии РАН по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. № 19. – М.: Наука, 2008. С. 103–151.

28. Рашкович Л.Н., Перова И.В. Кристаллизация оксалата кальция // Химия и жизнь. 2006. № 1. С. 24–27.

29. Антонова М.О., Кузьмичева Г.М., Руденко В.И. Применение физико-химических методов для изучения мочевых камней *in vitro* // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 4. С. 437–445.

30. Кузьмичева Г.М., Антонова М.О., Чернобровкин М.Г., Руденко В.И., Мельников Д.В. Определение состава мочи и мочевых камней и установление связи между ними // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2012. № 2. С. 26–30.

COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF STAGHORN URINARY STONES. THEORIES OF GROWTH

M.O. Antonova[@], G.M. Kuzmicheva, *V.I. Rudenko, **A.A. Natykan, ***N.V Sadovskaya

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia
**I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, 119991 Russia*
***M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, 119991 Russia*
****Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, 105064 Russia*

[@]*Corresponding author e-mail*: *mary-andre@inbox.ru*

For the first time the composition and microstructure of large (more than 2 cm) urinary stones, including staghorn stones, were studied according to their volume by a set of techniques (X-ray, X-ray microanalysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, spectrophotometry, gas chromatography with a flame ionization detector), as well as the composition of the urine, in which their formation and growth occurred. The results and analysis combined with the published data have allowed to clarify and expand the theories of formation and suggest the process of urinary stones growth.

Key words: *urinary stone disease, staghorn stones, growth theories, X-ray method, scanning electron microscopy.*

УДК 621.315.592.2

ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ КВАНТОВЫХ ЯМ InGaAs/AlGaAs МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

***Т.А. Багаев, аспирант, **М.А. Ладугин, нач. лаборатории,**

****А.А. Падалица, нач. отдела, *, **А.А. Мармалюк, зам. директора по науке**

**кафедра Материалов микро-, опто- и наноэлектроники*
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
***ООО «Сигм Плюс», Москва, 117342 Россия*
e-mail: bagaevtimur@mail.ru

Представлены результаты по определению границы устойчивости гетероструктур с квантовыми ямами InGaAs/AlGaAs в процессе МОС-гидридной эпитаксии. Экспериментально доказано наличие критического значения эффективного напряжения, после превышения которого начинается активное дефектообразование. Установлено, что компенсация упругих напряжений в сильнонапряженных квантовых ямах InGaAs приводит к увеличению интенсивности их фотолюминесценции. Показано, что исключение влияния обменного взаимодействия As/P на гетерограницах квантовых ям позволяет существенно поднять интенсивность излучения.

Ключевые слова: *квантовая яма, InGaAs, компенсирующий слой GaAsP, дислокации несоответствия, упругие напряжения, МОС-гидридная эпитаксия.*

Введение

Напряженные квантовые ямы (КЯ) InGaAs/AlGaAs играют важную роль в создании целого ряда приборов: лазерных диодов спектрального диапазона 0.9 – 1.1 мкм, псевдоморфных транзисторов с высокой подвижностью электронов, фотоприемников на основе структур с квантовыми ямами спектрального диапазона 3 – 5 мкм и др. Одним из достоинств и одновременно значительной проблемой является возникновение упругих напряжений в КЯ InGaAs/AlGaAs, вызванных различием периодов кристаллической решетки твердых растворов $In_xGa_{1-x}As$ и $Al_xGa_{1-x}As$. Особый практический интерес представляют такие КЯ, в которых величины данных напряжений находятся на границе области устойчивости по отношению к образованию дислокаций несоответствия, поскольку в этом случае происходит увеличение продолжительности работы и выходной мощности приборов. Небольшие изменения состава и толщины КЯ во время эпитаксиального роста, увеличение внутренних напряжений в случае использования нескольких КЯ могут приводить к превышению критических значений и релаксации напряжений с образованием дислокаций несоответствия. Они являются причиной деградации выходных параметров приборов. Граница устойчивости КЯ зависит не только от уровня накопленных упругих напряжений, задаваемых толщиной и составом КЯ, но и от условий проведения процесса эпитаксии, в первую очередь, температуры и скорости роста, определяющих кинетические ограничения возможности релаксации избыточных напряжений. Указанное обстоятельство приводит к необходимости уточнения границ устойчивости КЯ в зависимости от конкретного метода получения и условий проведения процесса.

Возможным путем повышения технологической устойчивости процесса получения гетероструктур (ГС) с КЯ является использование дополнительных эпитаксиальных слоев (ЭС), компенсирующих напряжения, введенные квантоворазмерной активной областью InGaAs. С этой целью зачастую используются слои с напряжением противоположного знака (растяжения), компенсирующие напряжения сжатия в КЯ InGaAs [1]. При этом компенсирующие слои не должны ухудшать качество гетерограниц и способствовать образованию промежуточных слоев с неконтролируемым составом. Ведущую роль в получении КЯ с заданными свойствами играют условия процесса эпитаксии и способы компенсации возникающих напряжений.

Цель данной работы – определить границы устойчивости КЯ и выявить влияние компенсирующих слоев GaAsP с деформацией растяжения на процесс получения напряженно-сжатых КЯ InGaAs/AlGaAs методом МОС-гидридной эпитаксии.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили квантоворазмерные гетероструктуры InGaAs/AlGaAs, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии на установке горизонтального типа. Рост происходил при пониженном давлении (60 - 70 торр) и температуре 720–770ºС на подложках GaAs ориентации (100). Исходными соединениями служили триметилалюминий (ТМА), осч 18–4 ЕТО.335647 ТУ, триэтилгаллий (ТЕГ), осч 17–4 ТУ 40–57–90, триметилиндий (ТМИ), ЕТО.335.648.ТУ; 100%-ные арсин, осч ТУ 6–02–7–178–84, и фосфин, осч ТУ ГК215–Э914; газ – носитель – водород (ГОСТ 3022–88).

Определение границы устойчивости относительно генерации дислокаций несоответствия

проводили путем создания и исследования ГС с КЯ InGaAs/AlGaAs с широкой вариацией толщин КЯ d=50 – 150 Å и составов x(InAs) = 0.2 – 0.5.

С целью исследования влияния компенсирующих слоев формировали 4 типа квантоворазменых ГС с различной геометрией (рис. 1):

1) с барьерами GaAs;

2) с барьерами AlGaAs;

3) с барьерами GaAsP;

4) с барьерами AlGaAs и компенсирующим слоем GaAsP.

Структурное совершенство КЯ оценивали путем измерения спектров фотолюминесценции при комнатной температуре на установке RPM SIGMA. Для накачки использовали лазер с длиной волны 532 нм.

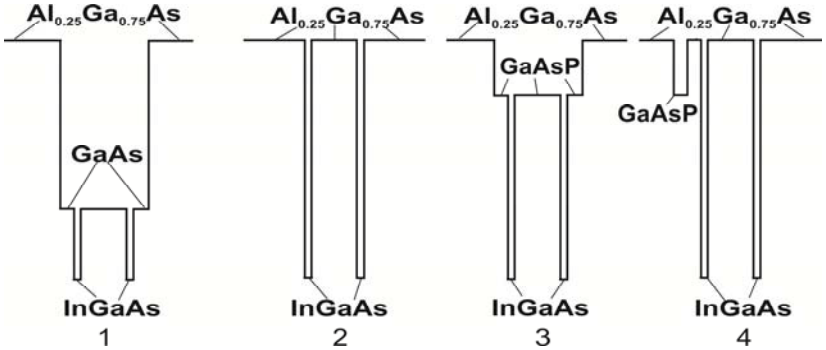


Рис. 1. Схематическая диаграмма зоны проводимости: 1) тип А; 2) тип Б; 3) тип В; 4) тип Г.

Определение кристаллического совершенства всей структуры и состава компенсирующих слоев проводилось методом рентгеновской дифракции на установке Vector.

Результаты и их обсуждение

КЯ InGaAs/AlGaAs без компенсации напряжений. Получение ГС с напряженными КЯ InGaAs/AlGaAs (x(InAs)≥0.3) высокого качества требует тщательного контроля состава и ширины КЯ. Выбор указанных параметров следует осуществлять в подкритической области по отношению к процессу генерации дислокаций несоответствия. В качестве первого приближения, как правило, используют известное выражение для определения критической толщины КЯ [2].

$$h_{cr} = \frac{b(1-\nu\cos^2\alpha)}{\kappa\cdot 2\pi\varepsilon(1+\nu)\cos\lambda}\left(\ln\frac{\beta h_{cr}}{b}+1\right), \qquad (1)$$

где b – величина вектора Бюргерса дислокации; α – угол между вектором Бюргерса и линией дислокации; λ – угол между вектором Бюргерса и лежащим в плоскости границы раздела перпендикуляром к пересечению плоскости скольжения дислокации и поверхности подложки (λ=60°); β – параметр ядра дислокации; ν – коэффициент Пуассона материала КЯ; ε – двумерная упругая деформация в ЭС, возникающая из-за разницы периодов кристаллической решетки ЭС и подложки. Коэффициент κ принимает значение 4 для ЭС; 2 – для КЯ и 1 – для сверхрешетки.

Указанная зависимость предполагает генерацию пары дислокаций несоответствия на нижней и верхней границах КЯ. Результаты расчета для КЯ InGaAs/AlGaAs по формуле (1) представлены на рис. 2 (сплошная кривая). Экспериментально показано, что рассчитанные значения критической толщины образования дислокаций представляют собой нижнюю границу устойчивости. Как правило, реальные величины критической толщины для КЯ InGaAs/AlGaAs превышают расчетные оценки, причем величина превышения зависит от конкретных условий процесса осаждения. Существуют кинетические ограничения на процесс генерации дислокаций несоответствия. Например, в [3] показано, что развитию дефектов препятствуют «тормозящие» силы. Длительный отжиг при высокой температуре позволяет преодолеть «тормозящие» силы, что приводит к резкому повышению плотности дислокаций для напряженных ГС в метастабильной области.

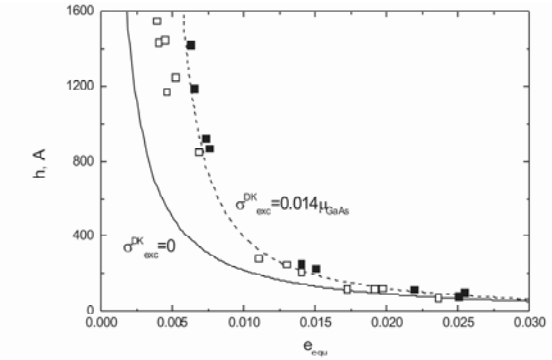


Рис. 2. Экспериментальные данные по интенсивности фотолюминесценции ГС с КЯ InGaAs/AlGaAs в координатах: эквивалентное напряжение – толщина активной области (□ – высокая интенсивность; ■ – низкая интенсивность). Сплошная кривая – граница термодинамической устойчивости ГС к генерации дислокаций несоответствия в соответствии с [2]; пунктир – граница между «разрешенной» и «запрещенной» метастабильными областями.

Определение границ устойчивости ГС с КЯ осуществляли с использованием модели, основанной на рассмотрении баланса действующих на прорастающую дислокацию сил [4]. Важная особенность этой модели состоит в возмож-

ности исследования многослойных ГС с напряженными слоями произвольной геометрии и состава. Рассматривали вариант релаксации напряженной ГС с КЯ парными дислокациями несоответствия на нижней и верхней границе напряженной активной области. Эффективное напряжение, являющееся движущей силой распространения дислокаций несоответствия в напряженных слоях, определяли по выражению

$$\sigma_{exc}^{DC} = \left| 2\mu \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{z-h}^{z} \varepsilon(z') \frac{dz'}{h} \right| - \frac{\mu}{\pi} \left(\frac{1-\nu\cos^2\beta}{1-\nu} \right) \frac{\ln(4h/b)}{h/b}, \quad (2)$$

где μ – модуль сдвига для напряженного слоя; h – суммарная толщина напряженной активной области, z – общая толщина ГС с учетом прикрывающего слоя; b – величина вектора Бюргерса дислокации; β = 60° – угол между вектором Бюргерса и линией дислокации; ν – коэффициент Пуассона КЯ; ε – двумерная упругая деформация в ЭС. Для ЭС InGaAs, выращенного на подложке GaAs, $\varepsilon = (a_{InGaAs} - a_{GaAs})/a_{GaAs}$.

В случае ГС с множественными КЯ толщину активной области принимали равной сумме толщин КЯ и барьеров между ними, а эквивалентное напряжение в активной области определяли по выражению:

$$\varepsilon_{equ} = \int_{z-h}^{z} \varepsilon(z') \frac{dz'}{h} \quad (3)$$

Значение σ^{DC}_{exc} является критерием оценки устойчивости ГС по отношению к генерации дислокаций несоответствия. При значениях эффективного напряжения меньше нуля ГС термодинамически устойчива к релаксации напряжения; при значении σ^{DC}_{exc} больше нуля ГС переходит в термодинамически метастабильную область, в пределах которой должна наблюдаться генерация дислокаций несоответствия в равновесных условиях. Однако за счет кинетических ограничений генерации дислокаций не наблюдается до определенного порогового значения эффективного напряжения («разрешенная» метастабильная область). В случае превышения порога плотность дислокаций резко возрастает, и такие ГС, как правило, не пригодны для приборных применений. Величина порогового эффективного напряжения зависит от условий процесса роста напряженной ГС и устанавливается экспериментально.

Применительно к выбранному методу получения ГС InGaAs/AlGaAs с КЯ экспериментально установлено наличие критического значения эффективного напряжения, при превышении которого начинается активное дефектообразование (рис. 2). В условиях используемых режимов МОС-гидридной эпитаксии значение эффективного напряжения, отделяющее «разрешенную» метастабильную область от «запрещенной», составляет $0.014\mu_{GaAs}$ (где μ_{GaAs} – модуль сдвига GaAs).

Таким образом, при проектировании приборных ГС на основе квантоворазмерных напряженных слоев InGaAs необходимо выбирать ГС, находящиеся в «разрешенной» метастабильной области с учетом условий роста, так как наилучшие характеристики у гетероструктур с напряженными КЯ InGaAs/AlGaAs лежат именно в этом диапазоне.

КЯ InGaAs/AlGaAs с компенсацией напряжений. Воспроизводимое получение сильнонапряженных КЯ InGaAs, находящихся в разрешенной метастабильной области, осложнено необходимостью прецизионного контроля процесса роста. Одним из путей решения данной задачи является снижение упругих напряжений в ГС путем использования компенсирующих слоев. При этом важно учитывать также критическую толщину компенсирующего слоя, чтобы вырастить КЯ без релаксации напряжений, т.к. слои AlGaAs и GaAsP не согласованы по параметру решетки. Дополнительным ограничением может служить снижение качества гетерограниц КЯ за счет обменных процессов As/P [5]. Состав твердого раствора GaAsP необходимо выбрать таким, чтобы он компенсировал напряжения, возникающие в квантовой яме InGaAs. Исходя из вышеперечисленных условий, толщина слоя GaAsP была выбрана равной d=150 Å, содержание фосфора 22%.

Изучены четыре типа ГС с КЯ InGaAs/AlGaAs (рис. 1). Установлено, что интенсивность фотолюминесценции ГС InGaAs/AlGaAs с компенсирующими слоями GaAsP в структуре типа В по сравнению со структурами типов А и Б увеличилась на 30% (рис. 3).

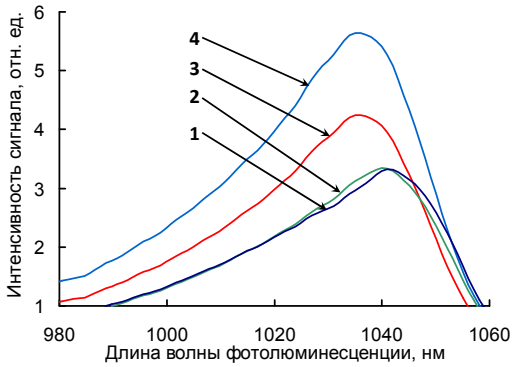


Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции для различных типов гетероструктур: 1) тип А; 2) тип Б; 3) тип В; 4) тип Г.

Две КЯ InGaAs, помещенные в поле упругих напряжений компенсирующего слоя, с целью исключения их прямого контакта с GaAsP (структура типа Г), продемонстрировали увеличение сигнала в 1.5 раза по отношению к образцу типа В и практически в два раза – по отношению к образцам типа А и Б. Это, на наш взгляд, связано с влиянием качества гетерогра-

ниц GaAsP/InGaAs по сравнению с гетерограницей AlGaAs/InGaAs при росте соответствующих эпитаксиальных структур. Обменные процессы As/P приводят к формированию переходных слоев неконтролируемого состава в структурах типа В, что снижает люминесцентные характеристики КЯ [5]. По этой причине в данной работе проведен эксперимент по разделению источника компенсирующих напряжений и КЯ InGaAs.

Кроме того, установлено изменение интенсивности фотолюминесценции в зависимости от положения слоя GaAsP в образце типа Г (таблица).

Видно, что чем ближе компенсирующий слой к КЯ, тем сильнее его положительное влияние на излучательные характеристики ГС InGaAs/AlGaAs. При этом исключается возможность образования переходных слоев InGaAsP на границе GaAsP и InGaAs, которые ответственны за ухудшение качества КЯ.

Зависимость интенсивности фотолюминесценции гетероструктур типа Г от толщины слоя AlGaAs между компенсирующим слоем GaAsP и КЯ InGaAs

Расстояние от КЯ, нм	Интенсивность, отн. ед.
0	1.26
30	1.57
60	1.24
100	1.09

Таким образом, установлено, что компенсация упругих напряжений позволяет существенно повысить излучательные характеристики КЯ InGaAs с составами, находящимися в метастабильной области относительно генерации дислокаций несоответствия. Помещение КЯ в зону упругих напряжений компенсирующего слоя GaAsP обеспечивает дополнительное увеличение интенсивности фотолюминесценции, исключая образование промежуточных слоев неконтролируемого состава на границе барьер – квантовая яма. Предложенный подход позволяет более, чем в два раза увеличить интенсивность фотолюминесценции, что открывает перспективы его использования в технологии создания приборных ГС.

Заключение

Определены границы устойчивости ГС с КЯ InGaAs/AlGaAs в использованных режимах МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что компенсация упругих напряжений в сильнонапряженных КЯ InGaAs приводит к увеличению их излучательных характеристик. Снижение остаточных напряжений в КЯ способствует возрастанию интенсивности сигнала фотолюминесценции. Исключение влияния обменного взаимодействия As/P на гетерограницах КЯ позволяет поднять интенсивность излучения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дураев В.П., Мармалюк А.А., Падалица А.А., Петровский А.В., Рябоштан Ю.А., Сумароков М.А., Сухарев А.В. Влияние барьерных слоев GaAsP на параметры лазерных InGaAs/AlGaAs-диодов спектрального диапазона 1050–1100 нм // Квантовая электроника. 2005. Т. 35 С. 909–911.

2. Matthews J.W., Blakeslee A.E. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations // J. Cryst. Growth. 1974. V. 27. P. 118–125.

3. Dodson B.W., Tsao J.Y. Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 17. P. 1325–1327.

4. Tsao J.Y., Dodson B.W. Excess stress and the stability of strained heterostructures // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 10. P. 848–850.

5. Brown D. Anion exchange at the interfaces of mixed anion III-V heterostructures grown by molecular beam epitaxy: diss… Ph.D. in Electrical and Computer Engineering. Georgia Institute of Technology, 2003. 131 p.

THE EFFECT OF ELASTIC STRESS ON THE PROCESS OF OBTAINING InGaAs/AlGaAs QUANTUM WELL BY MOCVD

***T.A. Bagaev[@], **M.A. Ladugin, **A.A. Padalitsa, *, **A.A. Marmalyuk**

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

***Sigm Plus, Moscow, 117342 Russia*

[@] *Corresponding author e-mail: bagaevtimur@mail.ru*

Strained InGaAs/AlGaAs quantum wells based on GaAs substrates are successfully used in wide optoelectronic applications. In this paper the advantages of these strained wells and their manufacturing difficulties in MOCVD have been described. In order to estimate the quality of InGaAs/AlGaAs quantum wells with and without GaAsP compensation layer the photoluminescence method at room temperature was used. It is shown that optimal thickness and content of InGaAs layers lies in the small metastable region, which was accurately calculated. The effective critical stress, which leads to misfit dislocations formation, was found and equals to 0.014mGaAs (where mGaAs is rigidity modulus in GaAs). The GaAsP compensation layers close to highly strained quantum wells for better reproducibility of the growth method were proposed. Finally, the best position of the GaAsP layer for higher photoluminescence signal has been chosen and discussed.

Key words: *quantum well, InGaAs, compensation layer GaAsP, misfit dislocation, elastic stresses, MOCVD.*

УДК 621.315.592.3

МЕХАНИЗМ ТРАВЛЕНИЯ GaAs В ПРОЦЕССЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДОМ УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

***Т.А. Багаев, аспирант, **М.А. Ладугин, нач. лаборатории,**

****А.А. Падалица, нач. отдела, *, **А.А. Мармалюк, зам. директора по науке**

**кафедра Материалов микро-, опто- и наноэлектроники*

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

***ООО «Сигм Плюс», Москва, 117342 Россия*

e-mail: bagaevtimur@mail.ru

Изучен процесс травления эпитаксиальных слоев GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода в технологически привлекательном диапазоне режима роста (t = 600–800°C) в условиях МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что с повышением температуры ведущим механизмом становится травление GaAs с образованием летучего $GaCl_3$.

Ключевые слова: *GaAs, легирование CCl_4, механизм травления, МОС-гидридная эпитаксия.*

Введение

В последние годы все большую актуальность в практических приложениях метода МОС-гидридной эпитаксии приобретает создание эпитаксиальных слоев (ЭС) *p*-типа проводимости путем легирования углеродом. Низкий коэффициент диффузии углерода, особенно по сравнению с цинком[*], который является широко используемой примесью *p*-типа в полупроводниках A^3B^5, высокий предел растворимости в соединении A^3B^5, что позволяет легировать до более высокого ($p>10^{20}$ $см^{-3}$) уровня, и отсутствие «эффекта памяти» делают углерод чрезвычайно привлекательным при создании приборных гетероструктур [1–3]. В условиях МОС-гидридной эпитаксии в качестве источника углерода обычно используют галоген-углероды: CCl_4, CBr_4 и CI_4 [2–8]. Ниже мы остановимся на особенностях легирования GaAs с использованием CCl_4 и сопряженных с этим процессами травления.

Наличие хлорсодержащих соединений в зоне роста усложняет процессы, протекающие при легировании ЭС. Наряду с внедрением атомов углерода в растущий слой, протекают реакции образования легколетучих хлоридов галлия, что снижает скорость роста. Выделяют две группы реакций, приводящих к снижению скорости роста. Первая из них обеспечивает легирование слоя атомами углерода с одновременным травлением ЭС, и чем выше требуемый уровень легирования, тем больше необходимая концентрация CCl_4 в парогазовой смеси и, соответственно, выше скорость травления при прочих равных условиях. Вторая группа реакций ответственна только за снижение скорости роста и не оказывает влияния на уровень легирования.

Конкуренция между указанными группами реакций приводит к сложному характеру зависимости результирующей скорости роста от параметров процесса легирования. В частности, известно, что при низких температурах получения легированных углеродом ЭС GaAs (t = 400 – 550°C) ведущим механизмом снижения скорости роста является взаимодействие исходного галлийсодержащего реагента с CCl_4 с образованием летучего GaCl [9, 10]. При этом второй возможный механизм, связанный с прямым травлением CCl_4 поверхности ЭС GaAs с образованием $GaCl_3$, в значительной степени подавлен. Однако в [9] отмечается различный характер температурной зависимости указанных процессов, что может существенно изменить картину травления в технологически привлекательном диапазоне режимов роста приборных гетероструктур 600–800°C. В [11, 12] представлены данные по снижению скорости роста при легировании углеродом ЭС GaAs в указанных условиях, но вопрос о ведущем механизме данного процесса остался невыясненным. Отсюда цель настоящей работы – установление механизма травления GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода.

Экспериментальная часть

Эпитаксиальные слои осаждали методом МОС-гидридной эпитаксии. Рост ЭС происходил на установке с реактором горизонтального типа, при пониженном давлении (60-70 торр) и температуре 600–800ºС на подложках GaAs ориентации (100). Исходными соединениями служили триэтилгаллий (ТЕГ), о.с.ч. 17–4 ТУ 40–57–90; 100%-ный арсин, 100%-ный арсин, о.с.ч. ТУ 6–02–7–178–84; газ-носитель – водород (ГОСТ 3022–88).

Толщину эпитаксиальных слоев определяли с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL T220. Уровень легирования определяли с помощью установки C/V-профилирования PN4300. Для оценки структурного

[*] Коэффициент диффузии углерода для GaAs при t=770°C $D_C=2\times10^{-16}$ $см^2/с$, коэффициент диффузии цинка $D_{Zn}=6\times10^{-14}$ $см^2/с$.

совершенства ЭС проводились измерения спектров рентгеновской дифракции при комнатной температуре на установке Vector.

Результаты и их обсуждение

Проведена серия экспериментов для выявления механизма травления ЭС GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода В температурном интервале 600 – 800°С выбрано несколько реперных точек, и при каждой температуре роста проведено три эксперимента: в первом осаждали нелегированный ЭС GaAs без введения в газовую фазу CCl_4, во втором – создавали легированный углеродом ЭС GaAs, для чего в условиях первого эксперимента дополнительно вводили CCl_4, и, наконец, в третьем эксперименте исследовали процесс травления поверхности ЭС GaAs тетрахлоридом углерода. С этой целью ЭС первого эксперимента подвергали обработке в тех же условиях без введения ТЕГ, но с введением CCl_4.

В первом эксперименте устанавливали скорость роста согласно результирующей реакции:

$$(C_2H_5)_3Ga+AsH_3 = GaAs +3C_2H_6 \quad (1)$$

Во втором эксперименте определяли скорость травления ЭС GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода. Согласно [10], этот процесс наиболее вероятен с протеканием следующих реакций:

$$3CCl_4 + 12(C_2H_5)_3Ga+16AsH_3 = 12GaCl + 8As_2 + 3CH_4+ 36C_2H_6 \quad \text{(газовая фаза)} \quad (2)$$

$$3CCl_4 + 4GaAs = 4GaCl_3 + 2As_2 + 3C \text{ (реакция на поверхности ЭС GaAs)} \quad (3)$$

При этом реакция (2) ответственна за снижение концентрации исходного реагента-источника Ga до образования ЭС, а по реакции (3) протекает травление уже сформированного ЭС GaAs. Скорость травления по реакции (2) в 3 раза превышает аналогичную величину по реакции (3) при той же исходной концентрации CCl_4. В результате проведения данного эксперимента устанавливали суммарную скорость травления по реакциям (2) и (3).Третий эксперимент был направлен на определение скорости травления по реакции (3). Очевидно, что совместное рассмотрение результатов всех трех экспериментов позволяет определить вклад каждого из механизмов травления.

Повторение указанной серии при различных температурах позволило оценить динамику процесса травления. Результаты представлены на рис. 1.

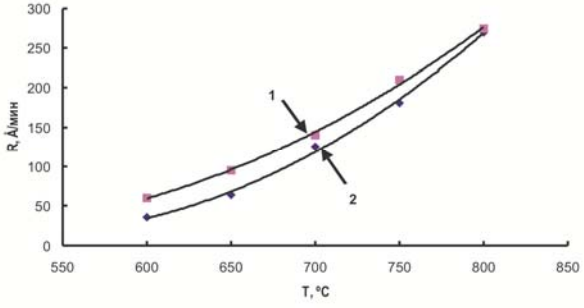


Рис. 1. Скорость травления ЭС GaAs R при различных температурах:
1 – по реакциям (2) и (3); 2 – по реакции (3).

Видно, что при повышении температуры процесса кривые сближаются, отражая уменьшение вклада обеднения газовой смеси путем формирования летучего GaCl по реакции (2). В исследованном температурном диапазоне, наиболее широко используемом для формирования приборных гетероструктур на основе GaAs, снижение скорости роста определяется процессом травления ЭС по реакции (3). Снижение температуры приводит к существенному изменению картины травления. Так, при t=800 °С вклад реакции (2) составляет всего лишь 1.5%, тогда как при t=600 °С эта величина достигает 42%. Полученная тенденция хорошо согласуется с данными [10], согласно которым при t=400°С вклад реакции (2) будет уже основным.

Таким образом, для использования преимуществ легирования углеродом необходимо учитывать сопряженные процессы травления ЭС и соответствующим образом корректировать условия получения гетероструктур с заданной геометрией.

Заключение

Уточнен механизм травления ЭС GaAs в процессе легирования тетрахлоридом углерода в технологически привлекательном диапазоне режимов роста в условиях МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что с повышением температуры процесса ведущим становится вклад травления ЭС с образованием летучего $GaCl_3$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дураев В.П., Мармалюк А.А., Падалица А.А., Петровский А.В., Рябоштан Ю.А., Сумароков М.А., Сухарев А.В. Влияние барьерных слоев GaAsP на параметры лазерных InGaAs/AlGaAs-диодов спектрального диапазона 1050–1100 нм // Квантовая электроника. 2005. Т. 35 С. 909–911.

2. Matthews J.W., Blakeslee A.E. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations // J. Cryst. Growth. 1974. V. 27. P. 118–125.

3. Dodson B.W., Tsao J.Y. Relaxation of strained-layer semiconductor structures via plastic flow // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 17. P. 1325–1327.

4. Tsao J.Y., Dodson B.W. Excess stress and the stability of strained heterostructures // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 10. P. 848–850.

5. Brown D. Anion exchange at the interfaces of mixed anion III-V heterostructures grown by molecular beam epitaxy: diss… Ph.D. in Electrical and Computer Engineering. Georgia Institute of Technology, 2003. 131 p.

ETCHING MECHANISM OF CCl_4-DOPED GaAs GROWN BY MOCVD

***T.A. Bagaev[@], **M.A. Ladugin, **A.A. Padalitsa, *, **A.A. Marmalyuk**

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

***Sigm Plus, Moscow, 117342 Russia*

[@] *Corresponding author e-mail: bagaevtimur@mail.ru*

Recently carbon-doped epitaxial layers become more attractive in most practical applications. In this paper we have considered the mechanisms of etching of CCl_4-doped GaAs grown by MOCVD in the temperature range of 600–800°C. It has been shown that, as temperature increases, the etching of solid GaAs with the formation of volatile $GaCl_3$ becomes the leading contribution to the growth rate reduction.

Key words: *GaAs, CCl_4 doping, etching mechanism, MOCVD.*

УДК: 544.77.032.1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СПИРТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $PdCl_2$–NaCl–H_2O

Е.А. Бахтиева, аспирант, А.В. Крылов, доцент,
М.С. Соловьев, студент, Т.А. Морозова, доцент

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: ekaterinabakhtieva@gmail.com

Исследованы основные каналы образования палладийсодержащих частиц в водно-спиртовых растворах. Выявлены факторы, влияющие на их образование. Определены электрокинетические характеристики дисперсий наноразмерных частиц.

***Ключевые слова**: наночастицы, спирт, вязкость, диэлектрическая проницаемость, ξ-потенциал.*

Введение

Каталитические процессы на основе солей палладия на протяжении нескольких последних десятилетий развиваются весьма бурно. Большое внимание сегодня уделяют наночастицам переходных металлов, в том числе, палладия, как катализаторам реакций органического синтеза. Однако четкая граница между гомогенными и гетерогенными реакционными формами Pd отсутствует. Это могут быть наночастицы Pd^0 или PdO, а также растворимые формы иона Pd(II) [1].

Наноразмерные частицы (НРЧ) палладия, в основном, получают химическими методами – восстановлением солей палладия [2]. Исходными соединениями, как правило, выступают дихлорид палладия, ацетилацетонат или диацетат палладия; в качестве восстановителей интерес представляет использование мягких восстановителей – спиртов, например, этанола, этиленгликоля, различных полиолов, гидроксикислот. При этом обеспечивается возможность регулировать скорость процесса восстановления и размеры образующихся НРЧ.

Известно [3], что в водных растворах ионы $[PdCl_4]^{2-}$ акватируются с образованием хлораквакомплексов общего состава $[Pd(H_2O)_nCl_{4-n}]^{n-2}$. В зависимости от концентрации хлорид-иона n варируется от 1 до 4, при этом, как видно из общей формулы, меняется и заряд комплексного иона от -2 до +2. Образующиеся хлораквакомплексы обладают различной реакционной способностью по отношению к спиртам и могут быть использованы для получения НРЧ.

Из тетрааквакомплекса палладия(II) получали коллоидный палладий. Изучена и кинетика восстановления с участием катионного тетрааквакомплекса палладия(II) [4, 5]. Показано, что тетрааквапалладат(II) – ион, полученный из $Pd(NO_3)_2$ в избытке перхлората натрия или из $PdCl_2$ при осаждении хлорид – иона нитратом серебра, взаимодействует со спиртами в сильнокислых средах с образованием НРЧ Pd^0 и окисленных форм спиртов. Установлено [6], что скорость окисления спиртов увеличивается в ряду: метанол ≈ 2-пропанол < этанол ≈ 2-бутанол < 1-пропанол < 1-бутанол. Авторы [6] полагают, что основной стадией процесса является стадия отщепления молекулы воды от спирта с образованием π-аллильных комплексов. Наименее изучена кинетика восстановления НРЧ Pd^0 в нейтральных и слабокислых хлоридных средах. Установлена связь между размером наночастиц и концентрацией спирта в растворителе в присутствии защитного полимера поли-N-винилпирролидона (ПВП) [7]. Наблюдается уменьшение диаметра монодисперсных наночастиц Pd в ряду метанол > этанол > 1-пропанол. Минимальный диаметр частиц образуется при содержании около 40% по объему спирта в смешанном растворителе. В этом случае скорость восстановления ионов $[PdCl_4]^{2-}$ является важным фактором для получения более мелких частиц.

Кроме многообразия аквакомплексов палладия, особенностью систем $PdCl_2$ – H_2O – NaCl является также способность образующихся комплексов $[Pd(H_2O)_nCl_{4-n}]^{n-2}$ к гидролизу, что позволяет характеризовать образующиеся комплексы как слабые кислоты:

$$[PdCl_3(H_2O)]^- + H_2O \rightleftarrows [PdCl_3(OH)]^{2-} + H_3O^+$$

Согласно [8], величина pK = 2.1 для $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ и pK = 3.83 для гидролиза воды в $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$ [9] при концентрации Cl^- 0.3–1.0 М. Значение pH свежеприготовленного водно–спиртового раствора $PdCl_2$ зависит от величины хлоридного фона и меняется в широких пределах от 4.19 до 5.44 при изменении концентрации хлорид-иона от 0.067 М до 1.2 М, что затрудняет исследование кинетики процесса.

Цель настоящей работы – установление зависимостей, характеризующих восстановление палладия(II) в водных растворах $PdCl_2$ + NaCl алифатическими спиртами и полиолами, а также влияния природы спиртов на агрегативную и седиментационную устойчивость образующихся НРЧ Pd^0.

Экспериментальная часть

В качестве исходной палладийсодержащей системы использовали гомогенный водный или водно-спиртовый раствор $PdCl_2$ в присутствии постоянной концентрации NaCl. Концентрация свежеприготовленного водного раствора дихлорида палладия (квалификация «ч», ТУ 6–09–2025–86) составляет 10^{-2} моль/л и NaCl – 0.2 моль/л, значение pH 6.36. По мере выдерживания растворов pH медленно уменьшается до равновесного значения 3.175, что указывает на протекание процессов гидролиза аквахлоридных комплексов палладия. В качестве восстановителей использовали алифатические одноосновные и многоосновные спирты (гликоли) и полиолы – ПВС (400 кДа).

Исследование кинетики образования палладийсодержащих наночастиц проводили методом потенциометрии на иономере ЭКСПЕРТ-001 с электродом ЭСК-10601/7 (комбинированный электрод общего назначения для измерения pH от 0 до 12, мембрана сферическая, встроенный электрод сравнения – хлорсеребряный двухключевой перезаполняемый) с автоматической регистрацией результатов измерения при комнатной температуре.

При введении в исходный раствор спиртов этанола, изопропанола и 1,3-бутиленгликоля с концентрацией 66.6% об. значение pH водно-органической системы изменяется в сторону увеличения значения pH в результате смещения равновесия в системе и изменения величин стандартных потенциалов полуэлементов.

Зависимость изменения величины pH от концентрации иона гидроксония была изучена нами при постоянной концентрации органического растворителя на растворах HCl, при изменении последней от 10^{-4} до 10^{-1} М. Полученные результаты обрабатывали по линейному уравнению:

$$pH = A + B \times pH_{H_2O}$$

Значения коэффициентов уравнения для различных спиртов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения (1) для водно-спиртовых растворов

Растворитель	ROH, об. %	A	B
H_2O	0	0	1
1,3 БГ	66.7	0.260	0.804
i-C_3H_7OH	66.7	0.107	0.966
C_2H_5OH	66.7	-0.594	1.197
ПВС	6.67	-0.126	1.469

С использованием приведенного выше уравнения, значения pH системы в водно-спиртовых средах пересчитывали в pH_{H_2O} и использовали для определения концентрации иона гидроксония в системе. При расчете концентрации иона гидроксония учитывали вклад начальной концентрации H_3O^+ за счет диссоциации аквахлоридных форм комплексов палладия.

Размеры образующихся из дисперсий наноразмерных частиц в изученных водно – органических системах и электрокинетические характеристики двойного электрического слоя определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС) на приборе Desla NaNo Submicron Particle Size and Zeta Potential; Particle Analyzer (Центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова).

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые образования иона гидроксония для различных спиртов, при концентрации последних 66.7% об. и при постоянной концентрации хлорид-иона, равной 0.067 М в спрямляющих координатах первого порядка приведены на рис. 1.

Скорость реакции с участием одноосновных спиртов заметно ниже, чем многоатомных спиртов. Увеличение разветвленности радикала для *i*-C_3H_7OH по сравнению с этанолом приводит к понижению константы скорости более чем в три раза, что совпадает с данными работы [6]. Полученный результат, по-видимому, можно объяснить хелатирующим эффектом 1,3-БГ при образования комплекса $[Pd(C_4H_8(OH)_2)Cl_3]^-$ с ионами палладия(II). Введение водорастворимого полимера ПВП в концентрации 2% об. практически не влияет на скорость реакции. Однако замена ПВП на гидроксилсодержащий полимер – поливиниловый спирт (ПВС) приводит к увеличению скорости выделения иона гидроксония. Заметим, что случае алифатических спиртов, диолов и ПВП наблюдается помутнение реакционной среды за счет выпадение НРЧ, раствор при этом остается окрашенным в характерный светло-коричневый цвет. При введении ПВС одновременно с помутнением раствора наблюдается выделение флоккул, и раствор в конце реакции остается практически неокрашенный.

Выводы кинетических исследований хорошо согласуются с электрокинетическими характеристиками частиц, полученными методом фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС) для реакционных дисперсий (табл. 2). Полученные методом ФКС значения диаметров образующихся из дисперсий наноразмерных частиц в изученных водно-органических системах приведены в табл. 2.

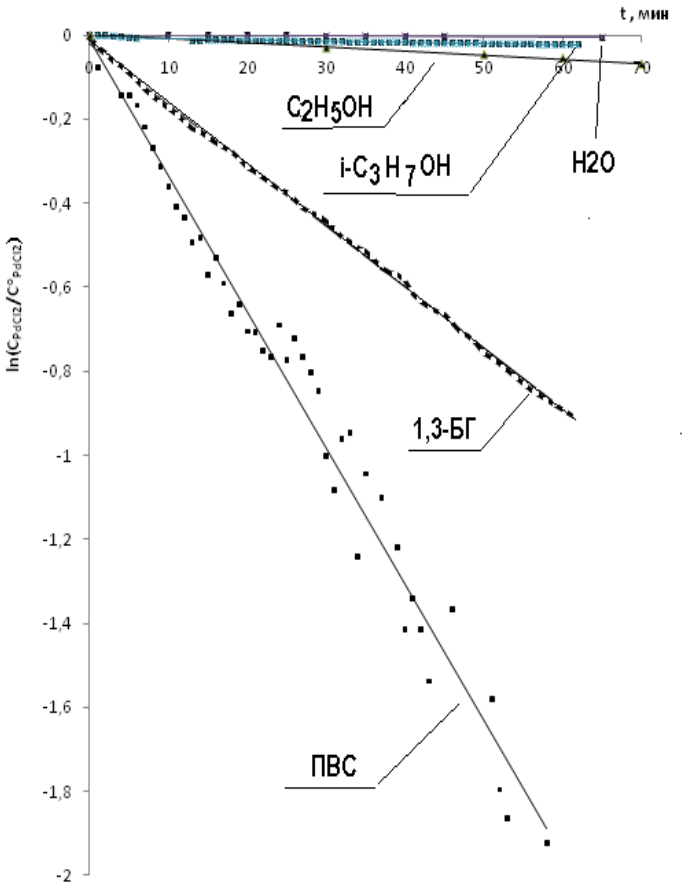


Рис. 1. Кинетические кривые образования иона гидроксония в спрямляющих координатах $\ln(C_{PdCl_2}/C^0_{PdCl_2})$.

Дисперсионная среда обычно характеризуется двумя величинами: диэлектрической проницаемостью (ε) и вязкостью (η). Диэлектрическая проницаемость ε среды изменяется от 42.6 до 78.3, в то время как вязкость среды увеличивается от 1 до 85 сПз для 1,3-БГ и до 283 сПз для раствора ПВС. Антибатная зависимость k от вязкости указывает на ее малое влияние на скорость реакции выделения иона гидроксония. В то же время эффект вязкости заметно проявляется на электрокинетических характеристиках системы.

Таблица 2. Электрокинетические характеристики частиц, образующихся в реакции восстановления в системе $PdCl_2 – H_2O – S – NaCl$

Растворитель (*S*)	S, % об.	η, сПз	ε*	Размер Z, нм	ξ, mV	$k\cdot10^4$, $мин^{-1}$
H_2O	100	0.894	78.3	–	–	0.7
i-C_3H_7OH	66.7	2.073	38.28			3.0
i-C_3H_7OH+ ПВП	66.7 +2.0	25.600	35.2	14.9	-0.75	4.0
C_2H_5OH	66.7	1.078	42.6	2421.3	-20.33	10.1
БГ (1,3)	66.7	85.049	48.6	115.6	-158.55	186
ПВС	6.67	283.164	~78.3	124.8	-1.52	327

* Диэлектрическую постоянную среды вычисляли по объемно-аддитивному уравнению:
$\varepsilon = \varepsilon_{H_2O}\cdot v_{H_2O} + \varepsilon_{ROH}\cdot v_{ROH}$, где v_i – объемная доля компонента смеси.

Необходимо подчеркнуть, что результаты измерения не относятся к данным по размерам частиц, образующихся непосредственно в течение кинетических опытов, т.к. получены через 7 дней после окончания реакции. Тем не менее, прослеживается прямая корреляция размеров частиц со скоростью их образования.

Как видно из табл. 2 , чем меньше скорость образования НРЧ Pd^0, тем большая агрегация частиц наблюдается, что согласуется с [7]. В менее реакционноспособном растворителе C_2H_5OH по сравнению с 1,3-БГ наблюдаются наиболее крупные частицы (Z=2421.3 нм), так как плохая стабилизирующая способность ROH для частиц палладия не препятствует последующему процессу агломерации частиц. Введение стабилизатора – ПВП значительно понижает скорость побочного процесса, и средний

размер частиц не превышает 15 нм даже через 7 дней после окончания реакции.

Обращает на себя внимание близость размеров НРЧ для диола и ПВС, несмотря на то, что скорости реакции отличаются практически вдвое. Полученный результат хорошо коррелируется с электрокинетическими характеристиками двойного электрического слоя. Характеристиками ДЭС служили измеренные нами величины ξ-потенциала дисперсий в соответствующих водно-органических растворителях. Время реакций до измерения характеристик составляло 7 дней.

Полимерный эффект стабилизации частиц за счет обволакивания НРЧ Pd^0 полимерной молекулой в системе *i*-C_3H_7OH+ПВП хорошо проявляется в характеристиках двойного электрического слоя. Величина ξ - потенциала падает от -20.33 mV в этаноле практически до нуля (ξ = -0.75mV) для системы *i*-C_3H_7OH+ПВП. В случае 1,3-БГ наблюдается эффект стабилизации дисперсии НРЧ при непосредственной адсорбции молекул диола на наночастицах, что характеризуется повышением ξ-потенциала до -158.55 mV. Однако более слабая стабилизация НРЧ Pd^0 по сравнению с комплексным ионом палладия Pd(II) приводит к увеличению во времени размеров частиц до 115.6 нм.

В растворах ПВС размеры частиц практически одинаковы с результатами для БГ, что подтверждает выводы кинетических исследований о реакционной способности диолов и полиолов. Полимерный эффект стабилизации образующихся НРЧ Pd^0 проявляется в резком снижении величины ξ = -1.52mV.

На основании полученных данных можно предложить следующую схему процесса восстановления (схема 1), включающую не только стадию (2) образования комплексов палладия со спиртами, но и стадии агрегации (4) и стабилизации (5) образующихся НРЧ молекулами спирта:

1. $[PdCl_4]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [Pd(H_2O)Cl_3]^- + Cl^-$

2. $[Pd(H_2O)Cl_3]^- + RCH_2OH \rightleftharpoons [Pd(RCH_2OH)Cl_3]^- + H_2O$

3. $[Pd(RCH_2OH)Cl_3]^- + 2H_2O \rightarrow Pd^0 + RCOH + 2H_3O^+ + 3Cl^-$

4. $nPd^0 \rightarrow (Pd)_n$

5. $(Pd)_n + mRCH2OH \rightleftharpoons (Pd)_n{*}(RCH2OH)_m$

Схема 1. Образование наночастиц палладия в водно-спиртовом растворе.

В случае диолов возможно бидентатное присоединение двухатомных спиртов. Однако маловероятно, что процесс пойдет с участием нейтрального комплекса $[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$, т.к. последний представляет собой сольватированный исходный $PdCl_2$.

Более вероятным представляется процесс:

$$2'.\ [Pd(H_2O)Cl_3]^- + HO(CH_2)_nOH \rightleftharpoons [Pd(HO(CH_2)_nOH)Cl_2]^0 + Cl^- + H_2O$$

Согласно представленной схеме, отсутствие зависимости константы скорости k от вязкости среды можно объяснить тем, что стадии агрегации НРЧ Pd^0 и стабилизации агрегатов протекают после лимитирующей стадии. Таким образом, можно предположить, что лимитирующей стадией является стадия (3) внутримолекулярного восстановления комплекса $[Pd(RCH_2OH)Cl_3]^-$.

Для проверки сделанного предположения мы исследовали зависимость скорости реакции от концентрации Cl^-. Концентрацию хлорид-иона меняли 0.067 до 1.2 М. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Значение тангенса угла наклона зависимости равно -1.9 , т.е. близко к -2. В этом случае зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации хлорид-иона описывается уравнением:

$$k_{\text{набл}} = k \cdot \frac{1}{C^2_{Cl^-}}.$$

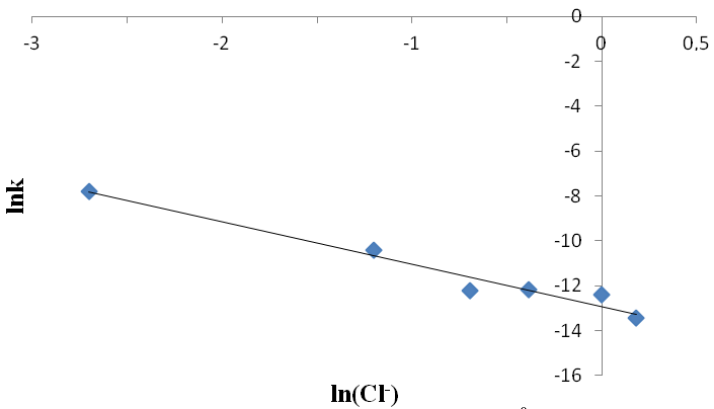


Рис. 2. Зависимость константы скорости восстановления Pd^0 от концентрации хлорид-иона в системе $PdCl_2$ + NaCl + H_2O + 1,3-БГ (66.7% об.).

Полученная зависимость указывает на то, что в величину k входит константы равновесия стадий (1) и (2), предшествующие лимитирующей стадии (3). В случае быстрых равновесных стадий можно применить метод квазиравновесных концентраций и конечное уравнение будет иметь вид:

$$W = k_3 \cdot [Pd(RCH_2OH)(H_2O)Cl_2] = k_3 \cdot K_1 \cdot K_2' \cdot \frac{(RCH_2OH)}{(Cl^-)^2} \cdot [PdCl_4]^{2-}$$

Концентрации БГ и Cl^- намного больше концентрации $[PdCl_4]^{2-}$, следовательно, их концентрации можно включить в константу:

$$W = k_{кажд} \cdot [PdCl_4]^{2-}, \text{ где } k_{кажд} = k_3 \cdot K_1 \cdot K_2' \cdot \frac{(RCH_2OH)}{(Cl^-)^2}$$

Полученное выражение совпадает с экспериментальным уравнением.

Заключение

На основании полученных кинетических данных и электрохимических характеристик НРЧ предложены основные каналы образования палладийсодержащих наночастиц в водно-спиртовых растворах. Сделан вывод, что реакция восстановления протекает с участием аквахлоридных комплексов палладия, концентрация которых определяется концентрацией хлорид-иона. Скорость реакции существенным образом зависит от природы спирта и способа его координации, что приводит к существенному ускорению реакции для диолов, способных к бидентатной координации с ионами палладия. Не менее важным для реакции является и стабилизация образующихся НРЧ Pd^0, которая наиболее заметно проявляется для полиола – ПВС.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шмидт А.Ф., Аль-Халайка А., Смирнов В.В., Курохтина А.А. О состоянии палладия в «безлигандных» каталитических системах для реакции Хека с неактивированным бромбензолом // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 669–674.
2. Губин С.П. Наночастицы палладия // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менде-леева). 2006. Т. L. № 4. С. 46–54.
3. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. – М.: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
4. Мацура В.А., Потехин В.В., Платонов В.В., Таценко О.М., Украинцев В.Б., Хохряков К.А. Изучение гидрирования и окисления аллилового спирта в присутствии коллоидного палладия *in situ* // Журн. общей химии. 2003. Т. 73. Вып. 12. С. 2009–2012.
5. Потехин В.В. Об образовании низковалентных частиц палладия при окислении спиртов тетрааквакомплексом палладия(II) // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 1477–1480.
6. Троцкий С.Ю., Федоров М.А., Лихолобов В.А. Изучение продуктов щелочного гидролиза $[PdCl_4]^{-2}$ // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1993. № 4. С. 675–680.
7. Teranishi T., Miyake M. Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures // Chem. Mater. 1998. V. 10 (2). P. 594–600.
8. Richens D.T. The Chemistry of Aqua Ions. – Oxford: John Wiley, 1997. 617 p.
9. Cruywagen J., Kriek R.J. Complexation of palladium(II) with chloride and hydroxide // J. Coord. Chemistry. 2007. V. 60. № 4. P. 439–447.

THE INFLUENCE OF THE NATURE OF ALCOHOLS ON THE FORMATION OF PALLADIUM NANOPARTICLES IN THE SYSTEM $PdCl_2$–NaCl–H_2O

E.A. Bakhtieva[@], A.V. Krylov, M.S. Solov'ev, T.A. Morozova

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

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

The main ways of formation of palladium particles in the water-alcohol solution were studied. The basic factors governing this process were established, and the electrokinetic characteristics of dispersions of nanoparticles were determined.

***Key words**: palladium, nanoparticles, alcohol, viscosity, dielectric constant, ξ-potential.*

УДК 621.315.5:548.55

РАСЧЕТ СКОРОСТИ РОСТА И СОСТАВА НАНОСЛОЕВ $In_XGa_{1-X}As$ НА ПОДЛОЖКЕ InP С ПОМОЩЬЮ 3D-МОДЕЛИ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО РЕАКТОРА МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

А.А. Горский, аспирант, Л.Б. Берлинер, ведущий научный сотрудник, Е.В. Титова, магистр

кафедра Материалов микро-, опто- и наноэлектроники
МИТХТ им М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: andrey.gorskiy@list.ru

Построена расчетная модель процесса выращивания эпитаксиальных изопериодических нанослоев гетероструктуры $In_{1-x}Ga_xAs$ на подложках InP в горизонтальном реакторе МОС-гидридной эпитаксии прямоугольного сечения с вращающимся подложкодержателем и индукционным нагревом. Установлена зависимость однородности состава и толщины нанослоев от скорости вращения подложкодержателя и смещения индуктора в двух направлениях: над реактором и вдоль газового потока.

Ключевые слова: *вращение подложкодержателя, горизонтальный реактор, МОС-гидридная эпитаксия, 3D-модель, моделирование, полупроводники, $In_xGa_{1-x}As$ на подложке InP, нанослои.*

Введение

Развитие электроники, в целом, и оптоэлектроники, в частности, требует совершенствования методов получения гетероструктур, что обусловлено возрастающими требованиями по мощности, долговечности, устойчивости, однородности и стабильности излучения, ширине полосы передачи информационного сигнала, уменьшению размеров, технологичности конструкции и снижению себестоимости конечного продукта. Полупроводниковые гетероструктуры на основе твердого раствора $In_xGa_{1-x}As$ на подложке InP используются при создании приборов силовой электроники, СВЧ-электроники, при создании линий волоконно-оптической связи, газоанализаторов и лазерных радаров. По сравнению с германием, такие гетероструктуры обладают большей подвижностью носителей заряда, меньшим темновым током и меньшим лавинным шумом, и это позволяет повысить выходные характеристики транзисторов с высокой подвижностью электронов (ТВПЭ), лавинных фотодиодов (где используются в виде лавинного слоя) и оптоэлектронных приборов ближней ИК-области.

Существует несколько основных методов получения эпитаксиальных слоев твердых растворов: хлоридно-гидридная эпитаксия, МОС-гидридная эпитаксия, жидкофазная эпитаксия и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). МОС-гидридная эпитаксия является наиболее перспективным методом, так как имеет ряд выгодных отличий: скорость роста, позволяющая выращивать квантоворазмерные слои, возможность получения эпитаксиальных слоев на большой площади, высокая производительность и меньшая по сравнению с МЛЭ стоимость оборудования, малая стоимость исходных веществ и возможность роста широкого ряда многослойных структур.

Очевидно, что для промышленного производства полупроводниковых структур необходимо находить оптимальные режимы роста. Отсюда возникает необходимость изучения физических эффектов, возникающих в процессе роста, так как они могут влиять на параметры выращенного эпитаксиального слоя. Перспективным направлением исследований является моделирование процессов, происходящих в реакторах во время роста. Модель включает в себя уравнения, описывающие тепловой, энергетический и массовый балансы реактора. Для численного решения таких сложных моделей используются программные продукты на основе методов конечных элементов (МКЭ) [1] и метода конечных объемов. В настоящее время широкое распространение получил МКЭ и программная среда, использующая этот метод – COMSOL Multiphysics [2].

Моделирование горизонтальных реакторов МОС-гидридной эпитаксии является темой множества теоретических, экспериментальных и расчетных исследований. Из-за ограничений в вычислительных ресурсах многие расчеты упрощаются и сводятся к двумерным (2D) задачам, но для получения более детальной и точной картины необходим переход к 3D-моделям. Краткое описание предыдущих исследований представлено в статье Cheng и Hsiao [3], а также Mucciatto и Lovergine [4]. Кроме горизонтальных реакторов, исследуются также вертикальные реакторы МОС-гидридной эпитаксии [5, 6]. В работах по исследованию горизонтальных реакторов с прямоугольным сечением смещение парогазовой смеси осуществляется за счет наклона пьедестала или стенки реактора [3, 4, 7–11], однако в некоторых отечественных реакторах смешение осуществляется за счет вращения подложкодержателя. Моделей, учитывающих вращение в горизонтальных реакторах, в литературных источниках не обнаружено.

Целью данной работы является построение расчетных моделей в программной среде COMSOL Multiphysics [2] процессов МОС-гидридной эпитаксии в горизонтальных реакторах прямоугольного сечения с вращающимся подложкодержателем и индукционным нагревом, используемых в ФГУП НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха. В качестве моделируемой системы, иллюстрирующей возможности метода, выбрана система $In_xGa_{1-x}As$ на подложке InP. Заметим, что эта система слоев актуальна, и ее исследованию посвящено множество работ [12–15].

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовались триметилиндий (TMIn, ЕТ0.035.648 ТУ), триэтилгаллий (TEGa, ЗАО «ЭЛМА-ХИМ») и арсин (AsH_3, ТУ ЯеО.036.003). В качестве газа-носителя используется водород (H_2 техн. ГОСТ 3022-80). Так как процесс проводят при температурах более 600ºС и в стократном избытке реагента V группы, то лимитирующей стадией процесса является диффузия реагентов III группы [16]. При моделировании процессов использовали параметры реального реактора, находящегося на ФГУП НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха. Моделируемая установка представляет собой горизонтальный кварцевый реактор прямоугольного сечения (*1*) с вращающимся графитовым подложкодержателем (*2*), закрепленный в стальном защитном кожухе (*3*) (рис. 1). На пьедестале располагаются три подложки, радиус подложкодержателя *Rp* = 61 мм, радиус подложки *Rs* = 25.5 мм. Необходимо подчеркнуть, что пьедестал расположен горизонтально, а не под наклоном к направлению газового потока. По нашим данным, ранее в литературе не описывалась модель с такой геометрией реактора.

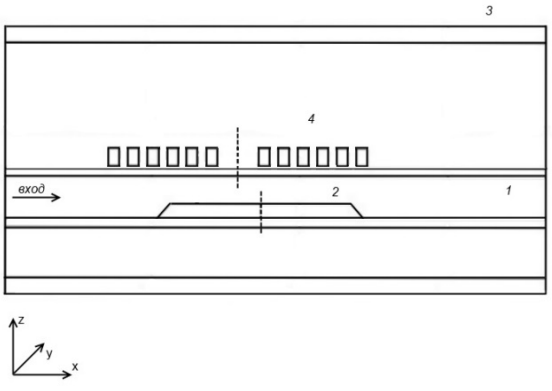


Рис. 1. Схематическое изображение сечения модели горизонтального реактора МОС-гидридной эпитаксии.
1 – реактор, *2* – подложкодержатель, *3* – защитный кожух, *4* – индуктор.

Нагрев осуществляется с помощью индуктора (*4*), имеющего вид колец с прямоугольным сечением. Для упрощения расчета положение оси индуктора *shift= -0.375·Rp*, зазор между индуктором и кварцевой стенкой 2 мм. Состав выращенных слоев определяли в лаборатории ФГУП НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха методом фотолюминесцентного анализа, толщину слоя устанавливали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

3D-модель реактора разработана в программной среде COMSOL Multiphysics [9], с помощью которой можно моделировать физические процессы методом конечных элементов (МКЭ) [1]. Модель включает уравнения Навье-Стокса, уравнения конвекции, диффузии, теплопроводности и электромагнитного потенциала. В отличие от других исследований [3–11] модель учитывает теплообмен со стенками кварцевого реактора, с подложкодержателем и теплообмен со стенками защитного кожуха, причем стенки и пьедестал не считаются изотермическими. Теплофизические параметры газовой фазы (коэффициенты диффузии, вязкость, теплопроводности и теплоемкости) определяли с применением уравнений кинетической теории газов [17–19]. Необходимые для расчета потенциалы Леннарда-Джонса [18] взяты из отчета NASA [19]. Индукционный нагрев рассчитывали на основе уравнений электромагнитной теории Максвелла с помощью электромагнитного потенциала в комплексной форме. Результатом вычислительных экспериментов явилось распределение температур в газовом пространстве реактора, в кварцевом реакторе, подложкодержателе, в защитном металлическом кожухе и в неподвижном газовом объеме между кожухом и реактором. Результатом вычисления стало также распределение скоростей потоков газа-носителя (H_2), при этом связь давления, плотности и температуры газа осуществлялась на основе уравнения состояния идеального газа.

После расчета температурных и скоростных полей в установке осуществляли расчет скоростей роста и состава системы $In_xGa_{1-x}As$ на основе уравнений конвективного массопереноса TMIn, TEGa и продукта разложения в объеме газовой фазы GaH_2. При этом концентрации реагентов на поверхности подложкодержателя полагали равными нулю, что соответствует диффузионному режиму при температурах более 600ºС. В результате решения уравнений конвективного массопереноса рассчитывали потоки TMIn, TEGa, GaH_2 (моль·м$^{-2}$) к поверхности подложкодержателя, из значений которых рассчитывали состав *x* (мол. доли) и скорость роста (Å·мин$^{-1}$) $In_xGa_{1-x}As$. Расчеты проводили на всей поверхности подложкодержателя, имея при этом в виду, что эпитаксиальный слой как совершенная структура формируется только на подожках InP. Вращение учитывали в уравнении теплопереноса для подложкодержателя введением скорости вращения ω (рад·с$^{-1}$) и в уравнениях газового

потока – за счет введения условия прилипания газа к вращающейся поверхности.

Зная скорости и составы на вращающемся подложкодержателе, рассчитывали скорости и составы на подложках по схеме, показанной на рис. 2.

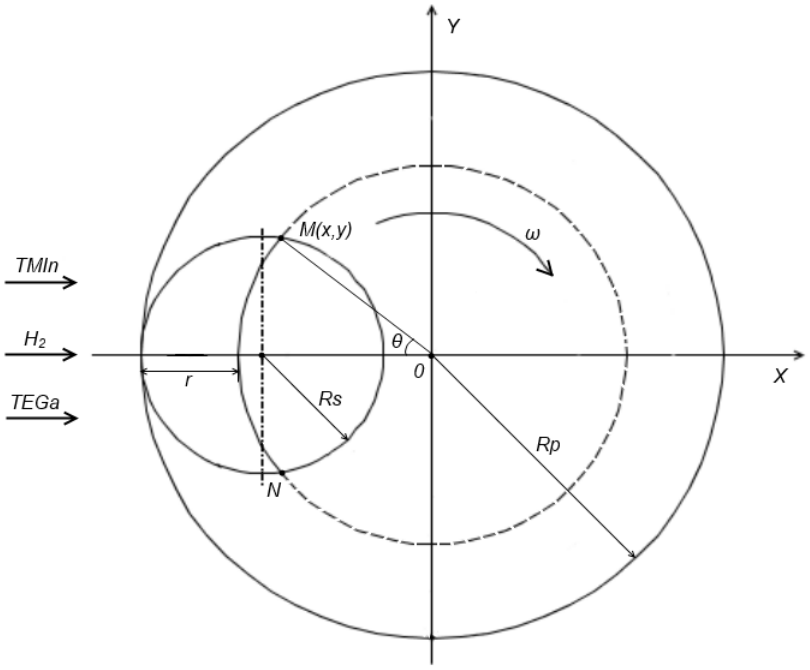


Рис. 2. Схема усреднения параметров процесса по подложке. Rs – радиус подложки, Rp – радиус пьедестала, θ – угол поворота, ω – скорость вращения пьедестала.

Формула для длины дуги *MN*, на которой скорости роста и составы одинаковы, выведена из геометрии:

$$L_{MN} = \frac{\pi(Rp - r)\arccos\left(x/(Rp - Rs)\right)}{180}, \quad (1)$$

где L_{MN} – длина дуги *MN*, r – координата продольного сечения подложки в направлении газового потока.

Рассчитывали также средние значения скорости и состава на подложке, для чего в каждой точке продольного сечения r считали скорость роста с учетом вращения:

$$A(r) = \int_0^{2\pi} A(r\cos\theta, r\sin\theta)d\theta / 2\pi . \quad (2)$$

Аналогично с учетом вращения считали состав продольного сечения.

Зная скорости и составы в сечении, вычисляли средние скорости на подложке:

$$\bar{A}(r) = \int_0^{Rs} A(r) L_{MN} dr / s , \quad (3)$$

где $s = \pi Rs^2$ – площадь подложки.

Аналогично определяли средний состав по подложке и по известным формулам – коэффициенты вариации как отношение среднеквадратичного отклонения к среднему значению в процентах.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3–5 показаны распределения скоростей роста, состава и температур на подложкодержателе в зависимости от скорости вращения и положения индуктора. При соосном положении индуктора температурная картина симметрична вне зависимости от скорости вращения; при смещенном положении индуктора) температурное поле становится симметричным (рис. 3 со скоростью вращения более 0.1 об·с$^{-1}$). Скорость роста на рис. 4 со смещением редуктора (рис. 4*б*) равномернее по поверхности подложкодержателя, как и однородность по составу (рис. 5).

На рис. 6 показана зависимость скорости роста эпитаксиального слоя (ЭС) (рис. 6*а*) и состава (рис. 6*б*) по подложке от угла поворота θ при разных r, указанных на рисунке справа в мм, по которым вычисляли средние значения, используя формулу (3). Видно, что скорость роста, соответствующая поперечному сечению ($\theta = 90^o$), уменьшается.

На рис. 7–9 показано влияние скорости вращения подложкодержателя на изменение температур, составов и скоростей роста в зависимости от ω в продольном сечении подложкодержателя. Установлено (рис. 8, 9), что вращение газового потока, примыкающего к подложкодержателю, меняет диффузионные потоки реагентов и, следовательно, меняет скорости роста и составы.

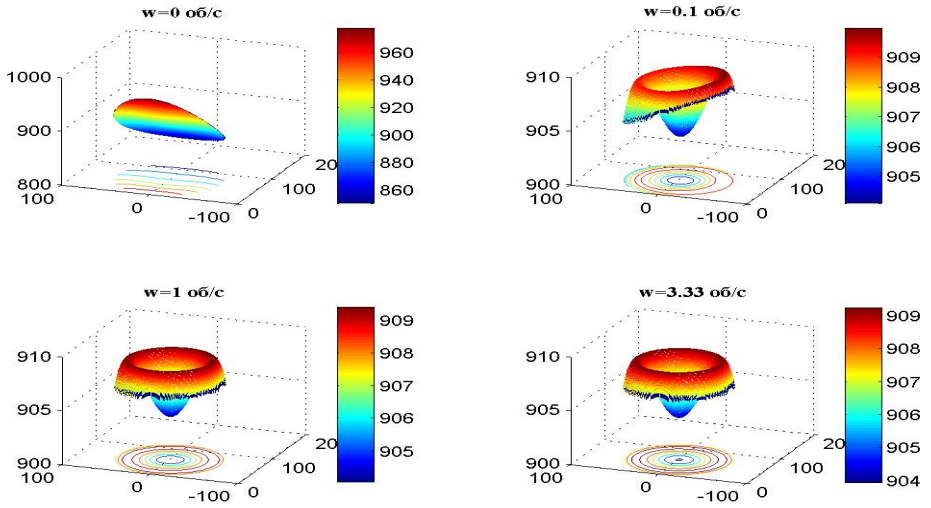
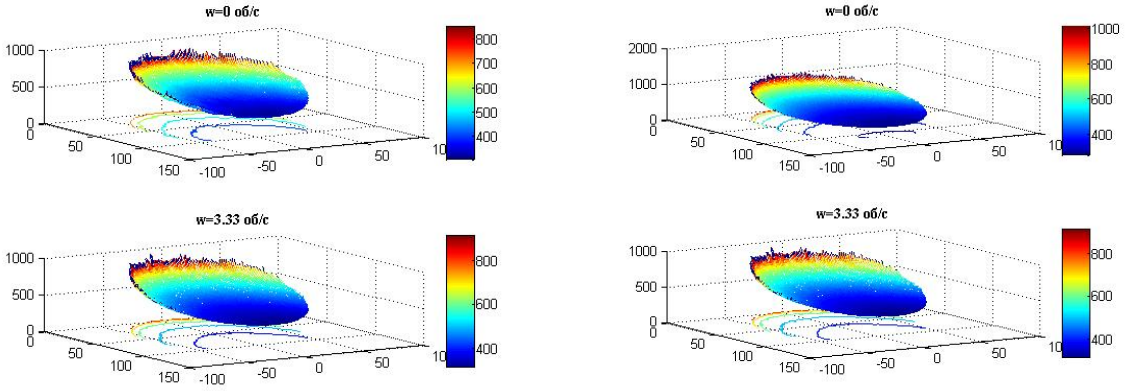
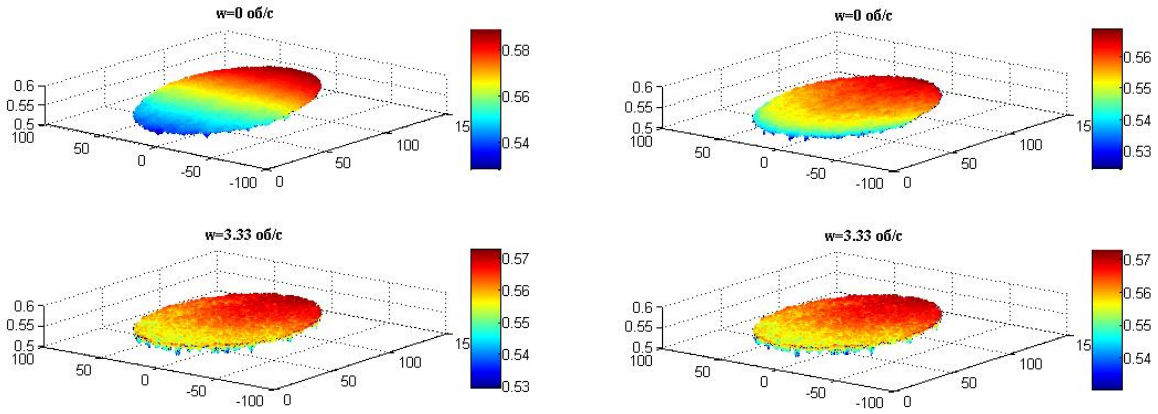


Рис. 3. Распределение температур по подложкодержателю при shift = -0.375·Rp с разной скоростью.



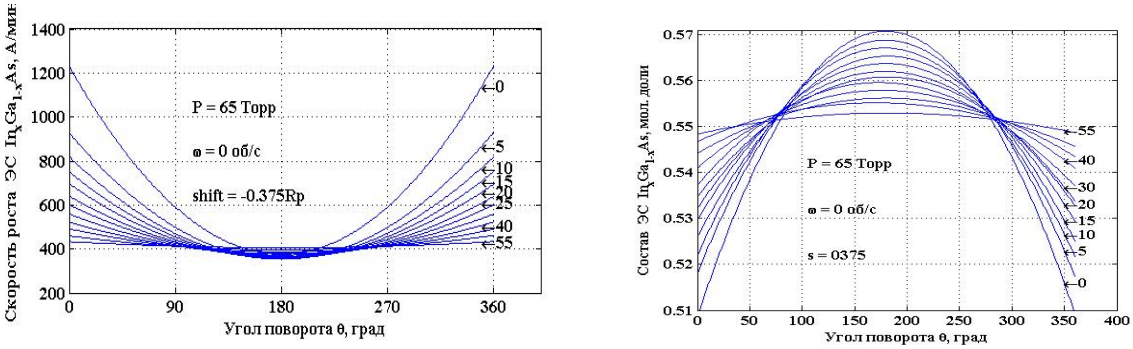
а) б)

Рис. 4. Скорость роста при разном положении индуктора: а) shift = 0, б) shift = -0.375·Rp.



а) б)

Рис. 5. Состав ЭС при разном положении индуктора: а) shift = 0; б) shift = -0.375·Rp.



а) б)

Рис. 6. Скорость роста (а) и состав (б) ЭС в зависимости от угла поворота θ при разных r.

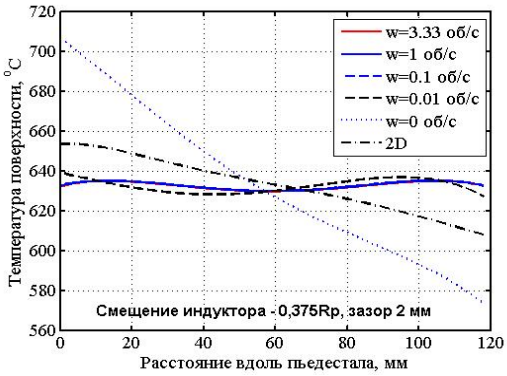


Рис. 7. Зависимость температуры (T) от скорости вращения ω на подложкодержателе.

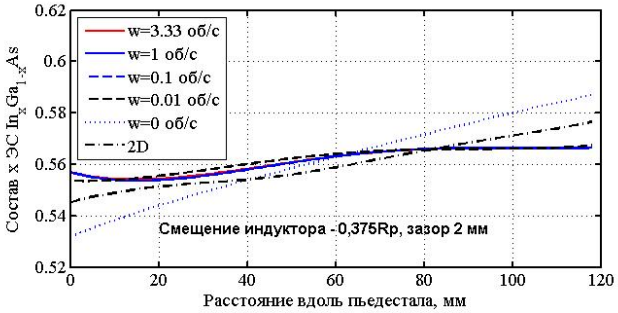


Рис. 8. Зависимость скорости роста ЭС от скорости вращения ω на подложкодержателе.

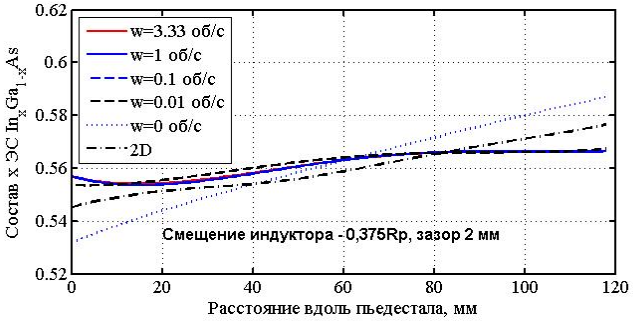
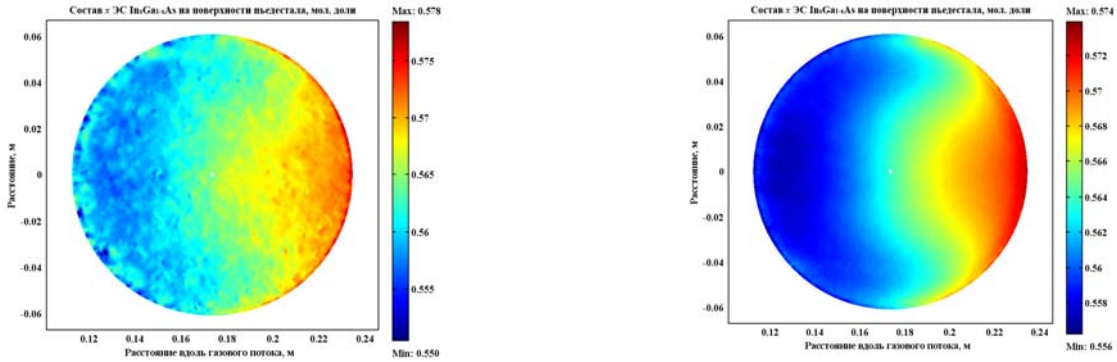


Рис. 9. Зависимость состава ЭС от скорости вращения ω на подложкодержателе.

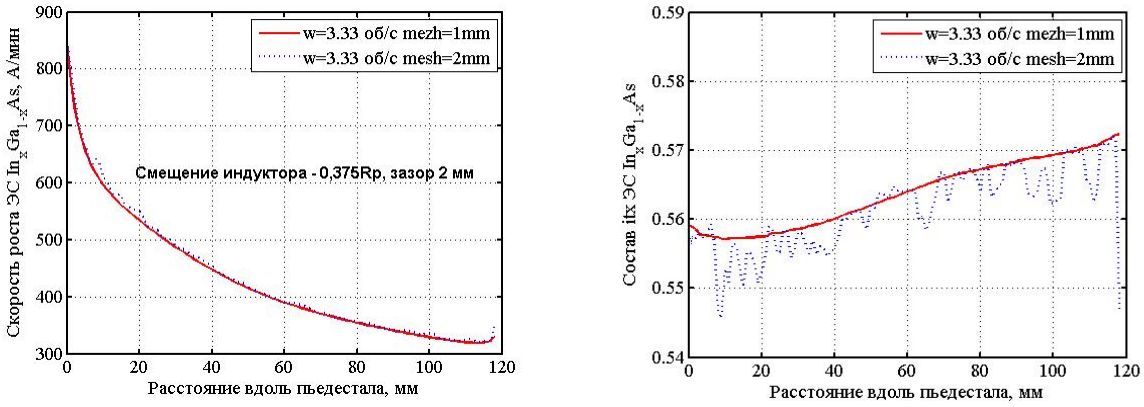
При ω > 0 (рис. 9) распределение компонентов по подложкодержателю в направлении газового потока практически одинаково. Эти зависимости обработаны полиномом третьей степени по методу наименьших квадратов. Таким образом, показано влияние вращения газовой среды на доставку компонентов, при этом, как видно, 2D-модель дает приемлемый результат. Влияние сеточного разбиения уравнений модели на точность результатов показано на рис. 10, с уменьшением размера ячейки сетки точность расчетов увеличивается.



а) б)

Рис. 10. Влияние размера сетки на характер распределения состава: а) сетка 2 мм; б) сетка 1 мм.

На рис. 11 представлены зависимости, полученные в результате вычислений с разной величиной сетки (точностью расчета). Видно, что для скорости роста величина сетки не так сильно влияет на параметр (рис. 11*а*), в отличие от состава (рис. 11*б*). Необходимо отметить также, что при уменьшении размера сетки время расчета увеличивается в разы: от 7–8 ч при сетке 2 мм до 1.5–2 суток с сеткой 1 мм. Грубость сетки влияет на состав в большей степени, чем на скорость роста.



а) б)

Рис. 11. Зависимость скорости роста (а) и состава (б) эпитаксиального слоя от величины сетки.

Результаты расчетов с усреднением по площади подложки представлены в табл. 1. Коэффициент вариации состава (CV_X) не превышает 0.2%, скорости роста (CV_A) – 9%, а средняя температура соответствует реальной, измеренной термопарой. По коэффициентам вариации и скоростям роста имеется полное совпадение с экспериментом при полном отсутствии подгоночных параметров модели. Все параметры модели брали из литературных данных, как и теплофизические параметры графита, стали и кварца [17–19]. Подбирали лишь силу тока, текущего по индуктору, для соответствия средним температурам процесса.

Таблица 1. Средние значения и коэффициенты вариации по подложке с учетом усреднения по углу при вращении

ω, об/с	$T_{ср}$, °C	$X_{ср}$	CV_X, %	A_ср, Å/мин	CV_A, %
shift = -0.375·Rp					
0	632.994	0.5623	0.019274	442.9584	8.9663
0.01	634.675	0.56075	0.19098	445.0119	8.0817
0.1	634.7585	0.56009	0.16789	445.8092	8.0431
1	634.6831	0.56008	0.1707	445.787	8.0409
3.33	634.577	0.5601	0.17057	445.664	8.0224
3.33	634.577	0.5629	0.078452	440.1576	7.7483
	634.152	0.55837	0.0562	4.4392	5.5295

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что в программной среде COMSOL Multiphysics [2] возможно адекватное моделирование процессов МОС-гидридной эпитаксии в реакторе горизонтального типа прямоугольного сечения с вращающимся пьедесталом. При этом расчетные значения скоростей роста и состав слоев соответствует экспериментальным значениям. Показано, что для получения точных результатов необходимо разбиение реакционной поверхности не более 1 мм, при этом расчет в системе (оперативная память 24 Gb, четырехъядерный процессор частотой 2.8 GHz и SD-диск емкостью 128 Gb) занимает не менее двух суток. Исследование влияния скорости вращения пьедестала на скорость роста и состав слоя показало, что для усреднения результатов достаточно вращение со скоростью 6 об·мин$^{-1}$.

Разработанная расчетная модель МОС-гидридной эпитаксии в горизонтальном реакторе прямоугольного сечения позволяет рассчитывать температурные и концентрационные поля в реакторе в условиях индукционного нагрева и может быть использована для оптимизации технологического процесса и при конструировании подобных установок. Кроме того, есть возможность с небольшими изменениями использовать эту модель для МОС-гидридной эпитаксии гетероструктур других составов, что увеличивает спектр применения этой модели для практики.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике. – М.: Мир, 1975. С. 3–310.
2. http://www.comsol.com/
3. Cheng T.S., Hsiao M.C. Computation of three-dimensional flow and thermal fields in a model horizontal chemical vapor deposition // J. Crystal Growth. 2006. V. 293. P. 475–484.
4. Mucciato R., Lovergine N. Detailed thermal boundary conditions in the 3-D fluid-dynamic modeling of horizontal MOVPE reactors // J. Crystal Growth. 2000. V. 221. P. 758–764.
5. Han J.-H., Yoon D.-Y. 3D CFD for chemical transport profiles in a rotating disk CVD reactor // 3D Research. 2010. V. 1. P. 26–30.
6. Zhong S.Q., Ren X.M., Huang Y.Q., Wang Q., Huang H. Numerical studies on flow and thermal fields in MOCVD reactor // Sci. China Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010. V. 55. № 6. P. 560–566.
7. Cheng T.S., Hsiao M.C. Numerical investigations of geometric effects on flow and thermal fields in a horizontal CVD reactor // J. Crystal Growth. 2008. V. 310. P. 3097–3106.
8. Ouazzani J., Rosenberrger F. Three-dimensional modeling of horizontal chemical vapor deposition // J. Crystal Growth. 1990. V. 100. P. 545–576.
9. Ingle N.K. Reaction kinetics and transport phenomena underlying the low-pressure metalorganic chemical vapor deposition of GaAs // J. Crystal Growth. 1996. V. 167. P. 543–556.
10. Salinger G. A., Shadid J.N. Analysis of gallium arsenide deposition in horizontal chemical vapor deposition reactor using massively parallel computations // J. Crystal Growth. 1999. V. 203. P. 516–533.
11. Kuan H., Su Y.K. Growth of GaAs and InGaAs by MOCVD using a tertiarybutylarsine source // Semiconductor Science Technology. 1995. V. 10. P. 540–545.
12. Jasik A., Wnuk A., Gaca J., Wójcik M., Wójcik-Jedlińska A., Muszalski J., Strupiński W. The influence of the growth rate and V/III ratio on the crystal quality of InGaAs/GaAs QW structures grown by MBE and MOCVD methods // J. Crystal Growth. 2009. V. 311. P. 4423–4432.
13. Zhao J.H, Tang X.H, Mei T., Zhang B.L., Huang G.Sh. MOCVD growth of InGaAsP/InGaAs multi-step-quantum well structure for QWIP application by using TBA and TBP in N_2 ambient // J. Crystal Growth. 2004. V. 268. P. 432–436.
14. Мармалюк А.А. Легирование GaAs в условиях МОС-гидридной эпитаксии // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2004. № 3. С. 14–18.
15. Brokaw R.S. Predicting transport properties of dilute gases // Ind. & Eng. Chem. Process Design & Development. 1969. V. 8. № 2. P. 240–253.
16. Wilke C.R., Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions// AIChe J. 1955. P. 264–270.
17. Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals (l; s) for the Lenndard-Jones (12-6) potential // J. Chem. Physics. 1972. V. 57. P. 1100–1102.
18. Lennard-Jones J.E. On the determination of molecular fields // Proc. Roy. Soc. 1924. V. A 106. P. 463–477.
19. Svehla A.R. Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures // Lewis Research Center. 1962. Technical report R-132. P. 10–120.

CALCULATION OF GROWTH RATES AND COMPOSITIONS OF NANOLAYERS $In_XGa_{1-X}As$ ON A InP SUBSTRATE USING A 3D MODEL OF A HORIZONTAL MOVPE REACTOR

A.A. Gorskiy[@], L.B. Berliner, E.V. Titova

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

[@]*Corresponding author e-mail: andrey.gorskiy@list.ru*

A three-dimensional (3D) detailed heat, mass and momentum transfer model was constructed to describe the thermal behavior, fluid dynamics and the diffusion in a horizontal metal-organic vapor-phase epitaxy (MOVPE) reactor with a rectangular section and a rotated substrate keeper with inductive heating used for numerical studying to obtain optimum conditions for the growth process and to calculate the growth rate and the composition of $In_xGa_{1-x}As$ nanolayers.

Key words: *rotating substrate keeper, horizontal reactor, MOCVD, MOVPE, 3D model, numerical studying, $In_xGa_{1-x}As/InP$, nanolayers.*

УДК 620.193:537.63

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ОРИЕНТАЦИИ И НАПРЯЖЕННОСТИ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА

А.С. Набоко, аспирант, *С.С. Маклаков, научный сотрудник, *С.А. Маклаков, старший научный сотрудник, *И.А. Рыжиков, доцент, Р.Х. Акчурин, профессор, *М.В. Седова, старший научный сотрудник

кафедра Материалов микро-, опто- и наноэлектроники

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

**Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, 125412 Россия*

e-mail: nas.webwork@gmail.com

Представлены результаты исследования скорости электрохимической коррозии тонких ферромагнитных пленок железа в присутствии внешнего однородного магнитного поля. Показано, что направление внешнего магнитного поля по-разному влияет на характер зависимости скорости коррозии от напряженности магнитного поля.

Ключевые слова: *ферромагнитные тонкие пленки, коррозия, влияние магнитного поля, микрорельеф, доменная структура.*

Введение

Ферромагнитные тонкие пленки находят широкое применение для изготовления записывающих головок в современных жестких дисках, в СВЧ-системах, в качестве активных элементов микроиндукторов и микротрансформаторов. Пленки являются активным элементом датчиков магнитного поля и СВЧ-антенн. В последнее время эти объекты также представляют интерес в качестве радиопоглощающего материала.

К ферромагнитным тонким пленкам предъявляются строгие требования по качеству и магнитным характеристикам, среди которых: заданная коэрцитивная сила, малое поле перемагничивания, высокая магнитная проницаемость при высоких частотах, термическая стабильность магнитных свойств, низкие потери, высокая намагниченность насыщения, одноосная анизотропия. На длительную стабильность этих характеристик оказывает значительное влияние стойкость ферромагнитных пленок к коррозии в присутствии магнитных полей до 1000 Э. Вследствие коррозии полезные свойства магнитомягких пленок ухудшаются. Отсюда большое значение имеет изучение коррозии таких объектов и поиск способов ее ингибирования.

Проблемой коррозии ферромагнитных материалов в присутствии внешнего магнитного поля занимались многие исследователи. Так, обнаружено, что при травлении стальных шариков в кислой среде в присутствии внешнего магнитного поля на поверхности образца присутствуют области с разной скоростью коррозии [1]. При обработке тонких ферромагнитных пленок железа раствором уксусной кислоты в присутствии внешнего магнитного поля на поверхности формируется микрорельеф, форма которого зависит от ориентации внешнего магнитного поля [2]. Причиной возникновения рельефа на поверхности ферромагнитных образцов является различие скоростей коррозии смежных областей. Измерить скорость коррозии в локальных областях можно, определяя среднюю скорость коррозии по поверхности образца и анализируя изменение формы микрорельефа при различной ориентации и напряженности внешнего магнитного поля.

Цель настоящей работы – установление влияния ориентации и напряженности внешнего магнитного поля на скорость коррозии ферромагнитных тонких пленок железа.

Экспериментальная часть

Исследования скорости электрохимической коррозии проводили методом кулонометрии в потенциостатическом режиме. Стенд по контролю скорости коррозии включал три основных блока: двухэлектродную электролитическую ячейку, потенциостат и электромагнит. Рабочий электрод ячейки – это исследуемый образец ферромагнитной тонкой пленки, нанесенной методом магнетронного распыления в вакууме [3]. В работе использовали пленки железа толщиной 150 нм, нанесенные на подложки двух типов: жесткую стеклянную и гибкую – из полиэтилентерефталата толщиной h = 12 мкм. Контакт пленки с внешней электрической цепью обеспечивался с помощью проводящего зажима. В качестве вспомогательного электрода служила платина. Оба электрода включены в электрическую цепь с внешним блоком питания Б5-47. Электромагнит обеспечивал магнитное поле высокой однородности в диапазоне от 0 до 1500 Э, которая достигалась за счет использования концентраторов напряженности магнитного поля, выполненных из магнитомягкого материала. Исследования скорости коррозии проводили в 0.1 М растворе уксусной кислоты (pH 2.4).

Контроль скорости коррозии осуществляли путем регистрации тока, проходящего через ячейку в течение всего времени травления, после чего строили зависимость плотности тока от времени. Окончание процесса растворения определяли по резкому снижению плотности тока. Суммарный заряд (Q) всего процесса [Кл] определяли интегрированием полученных кривых. Скорость коррозии железа рассчитывали по формуле:

$$V = \left[\frac{Q_{уд}}{nq_e} Ar(Fe)k \right] / t ,$$

где $Q_{уд}$ [Кл] – удельный заряд полного травления, n – число отданных в полуреакции окисления железа электронов, q_e [Кл] – заряд электрона, Ar(Fe) – относительная атомная масса железа, k – коэффициент пропорциональности, t [с] – время полного травления пленки. При проведении эксперимента использовали разницу потенциалов между рабочим и вспомогательным электродом ΔU = 3.0 ± 0.1 В. Количество электронов n принимали равным 3 (реакция Fe → Fe^{3+}), поскольку использованное напряжение заведомо превышает потенциал перепассивации для железа.

Скорость коррозии определяли для каждого значения напряженности магнитного поля от 0 до 1000 Э с шагом 100 Э в полях, перпендикулярном и параллельном плоскости пленки. Затем строили зависимости скорости травления от напряженности внешнего магнитного поля для двух разных направлений магнитного поля: параллельного и перпендикулярного.

Результаты и их обсуждение

Нами установлено, что для пленок, нанесенных на стеклянную подложку, скорость коррозии в параллельном магнитном поле практически не меняется с ростом напряженности внешнего магнитного поля (рис. 1а). В перпендикулярном поле, напротив, с ростом напряженности внешнего магнитного поля скорость коррозии монотонно возрастает (рис. 1б).

В диапазоне напряженности 200–400 Э наблюдается нарушение монотонности полученной зависимости. Это явление, вероятно, связанно с процессами, происходящими в ферромагнетике при достижении магнитного насыщения. Среди таких процессов важное место занимает изменение механических напряжений в объеме пленки.

Зависимости скорости коррозии от магнитного поля для лавсановой подложки аналогичны (рис. 2). Разница заключается в отсутствии участка нарушения монотонности в диапазоне 200–300 Э для пленок на гибкой подложке, а также в более высокой скорости коррозии во всем диапазоне напряженности для пленок на жесткой подложке. Возможно, это связано с тем, что перераспределение механических напряжений в объеме ферромагнетика при достижении состояния насыщения для полимерной подложки происходит иначе. В пленке железа на стекле осложнена релаксация напряжений решетки в подложку, и она в целом более напряжена.

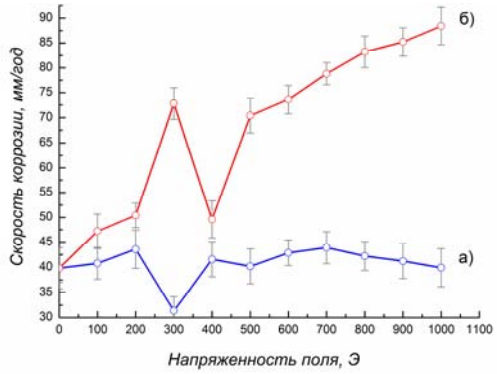


Рис. 1. Зависимость скорости травления пленок железа на стеклянной подложке от напряженности внешнего магнитного поля: а) линии магнитной индукции поля ориентированы параллельно плоскости пленки; б) линии магнитной индукции поля ориентированы перпендикулярно плоскости пленки.

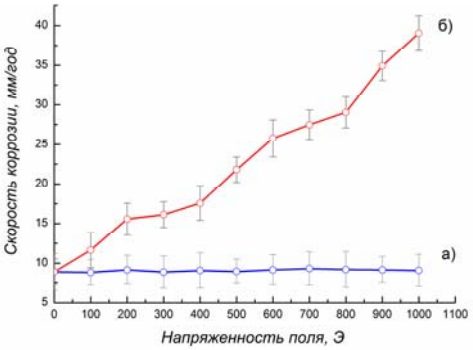


Рис. 2. Зависимость скорости травления пленок железа на лавсановой подложке от напряженности внешнего магнитного поля:
а) параллельного, б) перпендикулярного.

Причины различия характера зависимости скорости коррозии для разных ориентаций магнитного поля, вероятно, обусловлены действием, по крайней мере, двух процессов. Первый процесс протекает в приповерхностной области раствора и связан с диффузией парамагнитных продуктов реакции и реагентов под действием внешнего магнитного поля. Он также способствует формированию микрорельефа из слаборастворимых продуктов на поверхности пленки в процессе травления. Второй процесс связан с неравномерным распределением свободной поверхностной энергии по площади пленки, вызванной локальными напряжениями кристаллической решетки в области доменных границ.

Изменение ориентации внешнего магнитного поля повышает площадь активных участков поверхности, в которых облегчена коррозия. Это наблюдается для ориентации поля перпендикулярного плоскости пленки и увеличивает скорость коррозии пленки в целом. В то же время вблизи поверхности пленки происходит вынужденная диффузия парамагнитных продуктов реакции, которая определяется сочетанием собственного поля рассеяния пленки и налагаемого внешнего поля.

Объяснить характер кривых, представленных на рис. 1 и 2, можно, анализируя микрорельеф, формирующейся в перпендикулярном и параллельном магнитных полях. Как было обнаружено в работе [1], микрорельеф, полученный на поверхности ферромагнитных пленок железа после их обработки в уксусной кислоте, отражает доменную структуру этой пленки на момент обработки. Форма элементов микрорельефа стремится повторить конфигурацию доменов. Так, в результате обработки в параллельном магнитном поле на поверхности пленки формируются элементы, имеющие протяженный в направлении действия поля характер. При этом плотность границ этих элементов к общей площади пленки не высока. В случае обработки в перпендикулярном магнитном поле форма элементов микрорельефа претерпевает ряд изменений, в результате чего протяженные области дробятся на более мелкие, имеющие круглую форму (рис. 3). В результате такой перестройки общий периметр фигур микрорельефа увеличивается в несколько раз по сравнению с параллельным полем.

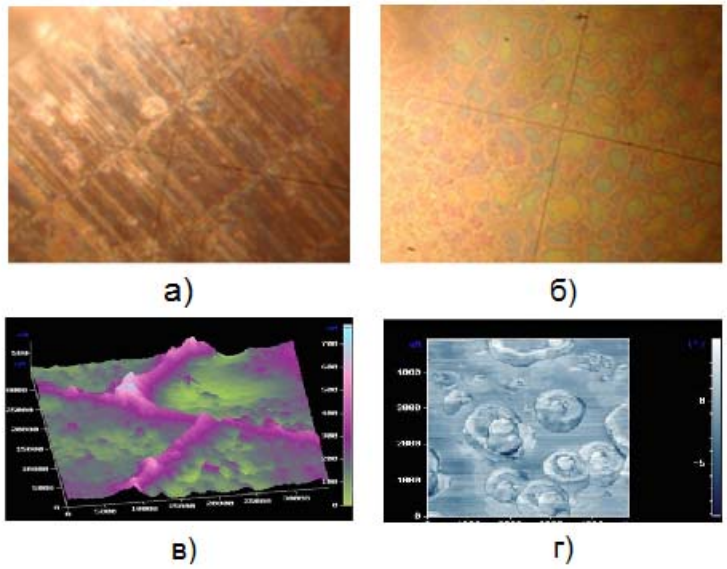


Рис. 3. Фотография микрорельефа на поверхности железной пленки: а) параллельное магнитное поле, оптический микроскоп; б) перпендикулярное поле, оптический микроскоп; в) параллельное магнитное поле, атомно-силовой микроскоп; г) перпендикулярное магнитное поле, атомно-силовой микроскоп.

Профиль рельефа представляет собой выступ высотой 35 нм, сформированный малорастворимыми продуктами (рис. 4).

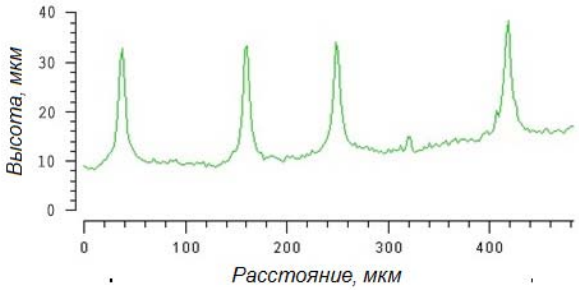


Рис. 4. Профиль микрорельефа, полученный при помощи интерференционного топографа Zygo NewView 7300.

Окислению подвергается вся поверхность пленки, но реакции проходят более интенсивно на границе доменов. При действии перпендикулярного магнитного поля перестройка доменной структуры происходит в сторону преобладания цилиндрических доменов, имеющих протяженность вдоль действия поля (вдоль нормали к пленке) и слабо развитую площадь в плоскости пленки [4]. Таким образом, с увеличением напряженности параллельного магнитного поля происходит перестройка доменной структуры, практически не увеличивающая суммарный периметр доменных границ, а, следовательно, и областей интенсивного протекания реакций окисления. В случае же увеличения напряженности перпендикулярного магнитного поля происходит не разрастание доменов, а, напротив, дробление на более мелкие области, принимающие округлую форму. С увеличением напряженности внешнего магнитного поля плотность таких цилиндрических доменов увеличивается и суммарный периметр их границ – областей интенсивного протекания реакций окисления – растет.

Заключение

Показано, что скорость химической коррозии ферромагнитных пленок железа в магнитном поле зависит от направления и величины внешнего магнитного поля. Указанные факторы оказывают непосредственное влияние на доменную структуру ферромагнитной пленки, ключевые элементы которой, в свою очередь, влияют на скорость окисления. Во внутренних областях доменов скорость окисления относительно невелика, в то время как у границ доменов окисление происходит гораздо быстрее, что и объясняет формирование выступов на поверхности пленки. Под действием внешнего магнитного поля эти границы изменяют свою форму таким образом, что в случае перпендикулярного магнитного поля они стремятся сформировать рельеф, состоящий из замкнутых областей малой площади, близких по форме к окружностям, а в случае действия параллельного магнитного поля – сохраняют лентообразную конфигурацию, направленную вдоль действия внешнего магнитного поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проектов №13-08-12112 ОФИ_М и №14-02-31427 МОЛ_А.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Агапонова А.В., Быков И.В., Маклаков С.А., Маклаков С.С., Пухов А.А., Рыжиков И.А., Седова М.В., Шалыгина Е.Е., Якубов И.Т. Визуализация доменной структуры ферромагнитных пленок с использованием магнетохимического эффекта // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 5. С. 951–955.

2. Ilchenko M.Yu, Gorobets O.Yu, Bondar I.A., Gaponov A.M. Influence of external magnetic field on the etching of a steel ball in an aqueous solution of nitric acid // J. Magnetism & Magnetic Materials. 2010. № 322. P. 2075–2080.

3. Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок : справочник в 2-х т. – М.: Сов. Радио, 1977. Т. 1. 664 с.

4. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. 1032 с.

THE INFLUENCE OF THE ORIENTATION AND STRENGTH OF THE EXTERNAL MAGNETIC FIELD ON THE CORROSION PROCESS OF FERROMAGNETIC THIN FILMS OF IRON

A.S. Naboko[@], *S.S. Maklakov, *S.A. Maklakov, *I.A. Ryzhikov, R.H. Akchurin, *M.V. Sedova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia
**Institute of Theoretical and Applied Electromagnetics RAS, Moscow, 125412 Russia*

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

The results of a study on the rate of galvanic corrosion of thin ferromagnetic iron films in an external uniform magnetic field are presented. It is shown that the direction of the external magnetic field has different influence on the corrosion rate in the presence of a magnetic field. The shape of the micro-relief surface iron film subjected to a short-term treatment with a solution of acetic acid was studied. The relief is formed on the surface due to the heterogeneity of the corrosion rate on the surface of the film. Areas of high corrosion rates correspond to areas of the domain boundaries of the ferromagnetic film. When the orientation of the external magnetic field is changed, the domain structure changes, which is reflected in the change of the average rate of corrosion.

Key words: *ferromagnetic thin films, corrosion, magnetic field effect, domain structure.*

УДК 546.814: 546.824

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ NiO – ZnO

В.Н. Цыганков, доцент, В.В. Сафонов, профессор, Н.В. Манулик, студент

кафедра Общей химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: v.tsigankov@yandex.ru

Изучены электрофизические свойства твердых растворов системы NiO – ZnO. Определены значения удельного объемного электросопротивления, коэффициенты температурной чувствительности и температурные коэффициенты сопротивления фаз. Исследованы изменения электросопротивления в процессе распада твердого раствора ZnO(NiO). Отмечена перспективность применения твердых растворов на основе NiO(ZnO) в термочувствительных датчиках.

Ключевые слова: *твердые растворы, электропроводность, распад твердого раствора.*

Введение

Оксиды никеля и цинка обладают полупроводниковыми и каталитическими свойствами [1–8] и находят широкое применение в современной технике. Так, оксид никеля применяют для производства терморезисторов, полифункциональных сенсоров, катализаторов процесса конверсии метана и крекинга нефтяных продуктов; оксид цинка используют при изготовлении варисторов, тиристоров, солнечных батарей, катализаторов синтеза метанола, высших спиртов и др.

Исследование фазовых равновесий системы NiO – ZnO [9–11] позволило установить существование областей твердых растворов и на основе NiO, и на основе ZnO [12]. Предельные составы при температурах синтеза до 1200°С: $Ni_{0.7}Zn_{0.3}O$ и $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$. Сведения об электрофизических свойствах твердых растворов и их стабильности отсутствуют. Известно, однако, что твердые растворы в зависимости от концентрации катионов легирующих компонентов могут направленно корректировать такие полупроводниковые свойства, как электросопротивление, ширина запрещенной зоны, термочувствительность, магнитные, люминесцентные и другие электрофизические характеристики.

Цель настоящей работы – установление электрофизических характеристик (электросопротивление, температурный коэффициент сопротивления) твердых растворов на основе оксида никеля и оксида цинка, а также стабильности электросопротивления при термообработке для оценки перспективности их применения в термочувствительных датчиках.

Экспериментальная часть

В работе использовали для синтеза использовали оксиды никеля и цинка марки «х.ч.». Синтез проводили на воздухе при температурах 900–1200°С в течение 30–50 ч с периодическим перемешиванием и последующей закалкой.

Основным методом исследования твердых растворов служил метод политермической резистометрии, который обладает высокой чувствительностью к твердофазным взаимодействиям [13]. Измерения электрофизических характеристик равновесных фаз и изучение их стабильности при термообработке проводили в соответствии с методикой [14]. Измерения осуществляли на холоднопрессованных (давление прессования 200 МПа) поликристаллических образцах при постоянном и переменном (1000 Гц) токах на установке, смонтированной на базе мостов типов Р 577, Е7-8 (цифровой измеритель L,C,R), Щ-34 (цифровой омметр) и Е6-13А (терраомметр) в интервале температур 20–700ºС. Все измерения осуществляли в строго идентичных условиях. Погрешность составляла ~3%. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (метод порошка). Съемку образцов осуществляли на дифрактометре типа ДРОН-2М (Cu K_a-излучение, Ni-фильтр).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости удельного объемного электросопротивления (p_V) твердых растворов на основе оксида никеля в интервале концентраций 80–95% мол. NiO, а на рис. 2 – твердых растворов на основе оксида цинка в интервале концентраций 95–99% мол. ZnO.

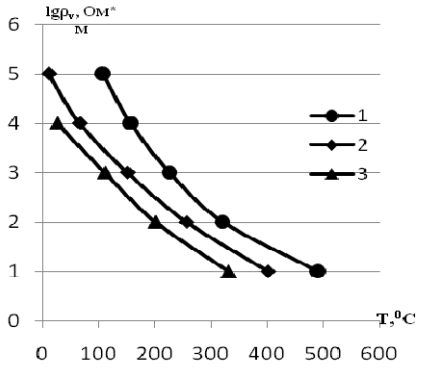


Рис. 1. Зависимость $p_V = f(T)$ для твердых растворов в системе NiO – ZnO:
1 – 95% мол. NiO + 5% мол. ZnO;
2 – 85% мол. NiO + 15% мол. ZnO;
3 – 80% мол. NiO + 20% мол. ZnO.

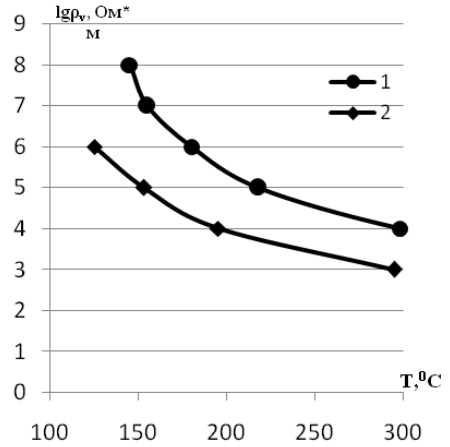


Рис. 2. Зависимость $p_V = f(T)$ для твердых растворов в системе NiO – ZnO:
1 – 5% мол. NiO + 95% мол. ZnO;
2 – 1% мол. NiO + 99% мол. ZnO.

Результаты, полученные при постоянном и переменном токах, практически совпадают, что указывает на отсутствие заметной ионной составляющей в общей проводимости образцов. По полученным зависимостям p_V от температуры рассчитаны значения коэффициентов температурной чувствительности (B) и температурные коэффициенты сопротивления(a), которые находятся в интервалах 3500–11000 К и 3.0–8.9%/ºС, соответственно.

Расчеты проводили по формулам:

$$B = 2.303\frac{\lg R_{T2} - \lg R_{T1}}{1/T_2 - 1/T_1} \text{ и } a = \frac{dR}{RdT},$$

где R_1 и R_2 – сопротивление образца при T_1 и T_2 ($T_1 < T_2$), Ом·м.

Установлено, что твердые растворы на основе оксида никеля (интервал 80–95% мол. NiO) при термообработке на воздухе до 700°С стабильны – электросопротивление, значения B и a не изменяются. Твердые растворы на основе оксида цинка – нестабильны. Отмечено, что более низкой концентрации NiO соответствует более высокая температура начала распада. Процесс распада сопровождается увеличением удельного объемного электросопротивления. Он происходит непрерывно в одну стадию и начинает протекать с заметными скоростями при температурах выше 350ºС. При изотермической термообработке наблюдается плавное изменение электросопротивления (рис. 3), характерное для диффузионного механизма распада твердых растворов с образованием новых фаз по предложенной автором [12] схеме:

$$\text{rs-Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O} \rightarrow [(z-x)/(z-y)]\ \text{rs-Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O} + [(x-y)/(z-y)]\ \text{w-Ni}_{1-z}\text{Zn}_z\text{O}.$$

При этом кубическая фаза исходного твердого раствора распадается на два твердых раствора с вюрцитной и кубической структурой.

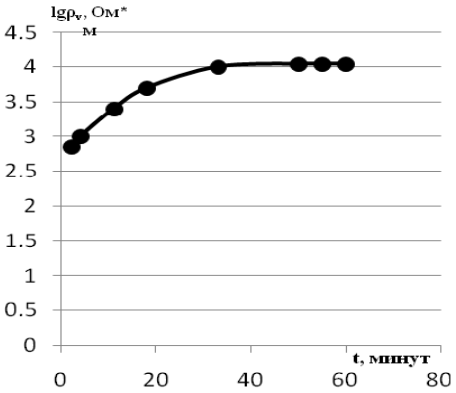


Рис. 3. Зависимость p_V от времени термообработки твердого раствора состава 1% мол. NiO + 99% мол. ZnO при 370°С.

Выводы

Изучены закономерности изменения удельного объемного электросопротивления твердых растворов системы NiO – ZnO в интервале температур 20–700°С. Установлено, что все составы твердых растворов имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Электросопротивление твердых растворов стабильно при термообработке на воздухе до 700°С. Твердые растворы на основе оксида цинка распадаются при температурах выше 350°С. Твердые растворы на основе оксида никеля имеют высокие значения коэффициентов температурной чувствительности: 3500–11000 К, превышающие значения серийно выпускаемых терморезисторов [5, 6]. Из полученных значений величин B и a, стабильности их свойств при термообработке можно сделать вывод о перспективности использования твердых растворов на основе NiO в качестве материалов для изготовления высокотемпературных термочувствительных устройств в интервале температур 20–700°С.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. 239 с.
2. Лазарев В.Б., Краснов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность оксидных систем и пленочных структур. – М.: Наука, 1979. 168 с.
3. Физико-химические свойства оксидов / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. 472 с.
4. Шефтель И.Т. Терморезисторы. – М.: Наука, 1973. 416 с.
5. Маклин Э.Д. Терморезисторы. – М.: Радио и связь, 1983. 208 с.

6. Медведев Ф., Никитин П., Текстер-Проскуряков Г., Тесленко С. Керамические полупроводниковые нелинейные резисторы // Электроника: Наука. Технология. Бизнес. 2002. № 6. С. 10–15.

7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.

8. Промышленная химия и катализ : сб. науч. трудов. Вып. 185. / Под ред. В.И. Грунского. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 240 с.

9. Bates C.R., White W.B., Roy R. The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{2+} and Fe^{2+} in tetrahedral fields // J. Inorg. & Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 2. P. 397–405.

10. Паньков В.В., Башкиров Л.А., Саксонов Ю.Г. Взаимодействие окиси железа с NiO, ZnO и твердым раствором (Ni, Zn)O // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 5. С. 922–927.

11. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов : справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 3. / Сост.: А.К. Ширвинская, М.А. Петрова. Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. – Л.: Наука, 1987. 287 с.

12. Соколов П.С. Синтез кубической модификации оксида цинка и твердых растворов на ее основе при высоких давлениях и температурах : автореф. дис. … канд. хим. наук. – М., 2010. 25 с.

13. Цыганков В.Н., Сафонов В.В. Применение метода политермической резистометрии при изучении физико-химических свойств сложнооксидных соединений и материалов на их основе // Тез. докл. «Всероссийские научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева». – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2002. С. 95–96.

14. Цыганков В.Н. Устройство для физико-химического анализа : а.с. 1221525 СССР. № 3711364; заявл. 21.03.1984; опубл. 1986. Бюл. № 12. С. 204.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS NiO – ZnO

V.N. Tsygankov[@], V.V. Saphonov, N.V. Manulik

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 117571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: v.tsigankov@yandex.ru*

Regularities of changes in the electrical conductivity of solid NiO – ZnO solutions in the temperature range of 20–700°C were studied. It was found that all the compositions of solid solutions have a negative temperature coefficient of resistance. The change in electrical resistance is 3-4 orders of magnitude. Solid solutions of NiO(ZnO) are stable under thermal treatment up to 700°C, and changes in electrical resistance upon the heat treatment do not occur. Solid solutions of ZnO(NiO) decompose at temperatures above 350°C. Decomposition occurs by the diffusion mechanism with the formation of two new phases of solid solutions. Solid solutions of NiO – ZnO have the values of coefficients of temperature sensitivity 4000–11000 K. Solid solutions of NiO(ZnO) are perspective for use in temperature sensors and thermistors.

***Key words**: solid solutions, resistivity, stability phases.*

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.067.5

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ НА РЕОКИНЕТИКУ ТЕПЛОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

А.Ю. Зарубина, аспирант, В.С. Кожевников, ведущий научный сотрудник,*А.Н. Трофимов, генеральный директор, **Т.М. Павлова, научный сотрудник, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
**ОАО «НПО Стеклопластик», Московская область, 141551 Россия*
***ОАО «Институт Пластмасс», Москва, 111024 Россия*
e-mail: zaroubina@yandex.ru

Исследованы реокинетические свойства полифункционального эпоксидного олигомера при различных температурах с низковязким активным разбавителем (АР), содержащим глицидиловый эфир, а также температуры стеклования и деструкции теплостойкой полимерной матрицы. АР повышает температуру стеклования на 37°С, снижает вязкость в 4 раза, а время отверждения не изменяется. Разработано технологичное теплостойкое полимерное связующие на основе эпоксидного олигомера и активного разбавителя с низкой вязкостью, высокой температурой стеклования (~ 280°С) и с температурой деструкции ~ 335°С.

Ключевые слова: *эпоксидные олигомеры, активный разбавитель, отвердитель, вязкость, температура стеклования, температура деструкции.*

В настоящее время одними из наиболее востребованных материалов являются теплостойкие полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) с рабочей температурой более 200°С. Эпоксидные связующие с высокой теплостойкостью (температура стеклования), как правило, имеют высокую вязкость, что ухудшает пропитку армированного волокнистого наполнителя при создании ПКМ. Для снижения вязкости в состав связующего вводят жидкие отвердители, растворители и активные разбавители, однако их введение сопровождается, как правило, снижением температуры стеклования ($T_{ст}$) полимерной матрицы. Таким образом, создание технологичных, теплостойких полимерных связующих является достаточно сложной оптимизационной задачей.

В данной работе исследовали влияние низковязкого активного разбавителя на реокинетические свойства высоковязкого полифункционального ЭО при различных температурах, а также на температуру стеклования и деструкцию полученных эпоксидных матриц.

В качестве объекта исследования был выбран полифункциональный ЭО (ПЭО) на основе глицидиловых производных многоатомных спиртов, в который вводили активный разбавитель (АР) на основе глицидилового эфира и отвердитель (АрД) – ароматический диамин, использованный для достижения высокой температуры стеклования эпоксидной матрицы. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов. Для снижения вязкости связующего на основе полифункционального ЭО вводили активный разбавитель в количестве 10, 20, 30, 40 мас. %. При увеличении содержания АР снижается температура стеклования, теплостойкость, прочность, модуль упругости и другие характеристики ПКМ [1–7], что требует оптимизационного подхода к решению задачи. Основные характеристики ПЭО и АР приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики ПЭО и АР

Компонент	Вязкость, Па·с	Содержание, мас. %			
		эпоксидных групп, не менее	летучих веществ, не более	иона хлора, не более	омыляемого хлора, не более
ПЭО	0.48*	19.5	1.0	0.018	1.0
АР	0.03**	24.5	-	0.016	0.7

* значение вязкости при 100°С; ** значение вязкости при 25°С.

Для изучения влияния активного разбавителя и температуры на реокинетические свойства высоковязкого полифункционального ЭО был выбран метод ротационной вискозиметрии. Исследования проводили на вискозиметре Brookfield DV-II+PRO [8, 9] при постоянных скоростях сдвига в температурном интервале 120–140°С. Выбор температуры обусловлен тем, что при 20°С эпоксидный олигомер и отвердитель представляют собой твердые вещества, которые переходят в жидкое состояние только при 120°С. Температуру стеклования и деструкции эпоксидной матрицы определяли, используя термомеханический анализ

(ТМА), который проводили на приборе ТМА Analysator «Q series 400EM» фирмы TA Instruments (США). Для сопоставления данных, полученных по ТМА, температуру деструкции определяли термогравиметрическим анализом (ТГА), используя прибор Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000 фирмы PerkinElmer (США). Образцы матрицы на основе ПЭО получали отверждением по ступенчатому режиму в интервале температур 100–180°С (для достижения высоких степеней конверсии эпоксидных групп в процессе отверждения).

О начальных стадиях процесса отверждения можно судить по реокинетическим зависимостям – изменению вязкости ЭО во времени при заданной температуре отверждения.

Экспериментальные данные обрабатывали согласно работам [8, 11, 12] и определяли по реокинетическим кривым характерные точки [13–15]: времени начала гелеобразования ($t_{нг}$) и гелеобразования ($t_г$).

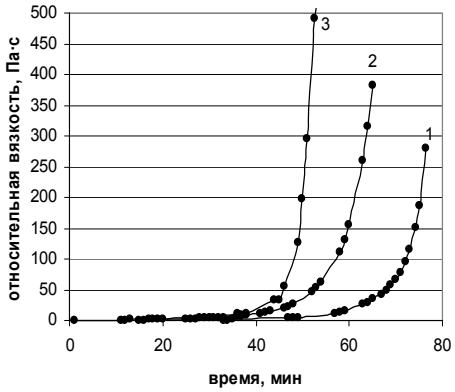


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени при отверждении системы: ПЭО + АрД.
1 – 120°С, *2* – 130°С и *3* –140°С.

На рис. 1 приведены реокинетические кривые относительной вязкости композиции ПЭО + АрД от времени при разных температурах. Значения относительной вязкости ($\eta_{отн}$) рассчитывали как отношение вязкости при i-ом времени к начальной вязкости и строили реокинетические кривые. Повышение температуры приводит к ускорению процесса отверждения и реокинетическая кривая сдвигается в сторону меньших времен начала гелеобразования с 76 до 53 мин.

Время гелеобразования определяет скорость протекания процесса отверждения и построив зависимость $t_г$ от температуры в координатах уравнения Аррениуса, можно оценить значение энергии активации. Для композиции ПЭО + АрД оно составляет 19 кДж/моль.

Введение АР может привести к изменению закономерностей процесса отверждения системы ПЭО+АрД. На рис. 2 показаны реокинетические кривые отверждения для систем ПЭО +АрД + АР (от 0 до 40 мас. %) при 140°С.

Установлено, что при введении низковязкого АР в связующее на основе полифункционального эпоксидного олигомера реокитические кривые сдвигаются в сторону увеличения времени $t_{нг}$ и $t_г$. Введение 10-20 мас. % активного разбавителя практически не оказывает влияния на реакцию отверждения ЭО, что, по-видимому, связано с небольшим уменьшением концентрации функциональных групп при введении АР. Дальнейшее увеличение содержания АР оказывает эффект разбавления, и на первом этапе до $t_{нг}$ скорость реакции отверждения снижается и при 40 мас. % АР $t_{нг}$ и $t_г$ возрастает на ~40-45 % (табл. 2).

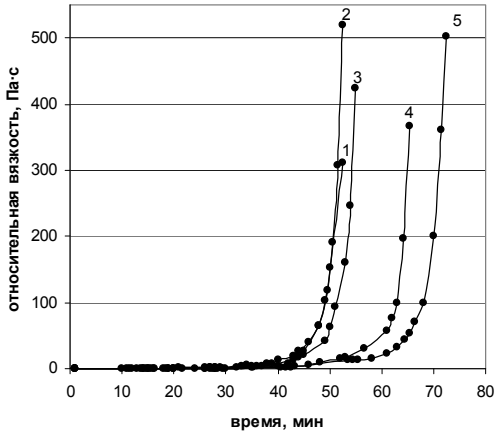


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости композиций ПЭО + АрД +АР при 140°С.
1 – ПЭО + АР (0 мас. %); *2* – ПЭО + АР (10 мас. %); *3* – ПЭО + АР (20 мас. %); *4* – ПЭО + АР (30 мас. %) *5* – ПЭО + АР (40 мас. %).

Таблица 2. Характеристики связующего на основе ПЭО + АрД + АР при 140°С

Состав связующего, мас. %		Вязкость, Па·с	$t_{нг}$, мин	$t_г$, мин	$T_{ст}$, °С,*	$T_{ст\ макс}$ ($T_д$), °С	$T_д$, °С
ЭО	АР						
100	0	0.60	39	53	241	345	360
90	10	0.30	40	54	278	342	348
80	20	0.14	42	57	271	345	338
70	30	0.10	48	65	235	320	334
60	40	0.08	58	76	155	313	337

* термообработка при 180°С.

Введение низковязкого АР позволяет снизить вязкость теплостойкого ПЭО с 0.6 до 0.08 Па с (табл. 2). Добавление в композицию до 20 мас. % АР практически не влияет на реокинетику отверждения ПЭО. Вязкость связующего при этом снижается в 4 раза (с 0.6 до 0.14Па·с), что способствует получению изделия с пористостью менее 2%. При введении низковязкого активного разбавителя в эпоксидное связующее время гелеобразования увеличивается с 53 до 76

мин (при температуре 140°С), и этого вполне достаточно для проведения технологической стадии процесса пропитки волокнистого наполнителя эпоксидным связующим на основе полифункционального ЭО.

Таким образом, эпоксидные связующие на основе композиций ПЭО +АР +АрД обладают низкой вязкостью (до 0.08 Па·с) и достаточным временем отверждения (до 76 мин) для проведения технологической стадии пропитки. При введении активного разбавителя до 20% время гелеобразования практически не меняется, а вязкость связующего снижается до 0.14 Па·с, что позволяет создавать ПКМ с низкой пористостью.

Увеличение молекулярной подвижности при введении АР, с одной стороны, может приводить к снижению температуры стеклования ЭО, а с другой, к ее повышению при встраивании молекул АР в химическую сетку трехмерного отвержденного полимера.

На рис. 3 приведена зависимость температуры стеклования эпоксидной матрицы на основе полифункционального олигомера при отверждении при 180°С от содержания активного разбавителя.

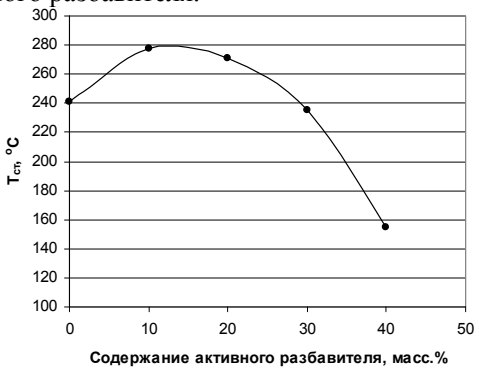


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования полимерной матрицы на основе ПЭО+АрД+АР от содержания активного разбавителя.

При введении 10–20 мас.% активного разбавителя температура стеклования полимерной матрицы возрастает с 240 до 270–280°С. Такое повышение $T_{ст}$ при достаточно низких температурах отверждения (не выше180°С), по-видимому, связано с тем, что ПЭО является полифункциональным олигомером, и при взаимодействии с отвердителем образуется сетка с большим количеством узлов, при этом уменьшается число звеньев в линейных фрагментах цепи. Активный разбавитель содержит эпоксидную группу, благодаря чему он также встраивается в химическую сетку, а наличие двойных связей способных раскрываться под действием высоких температур, может приводить к увеличению размера узлов [16]. Повышение $T_{ст}$ может быть связано с тем, что при формировании трехмерной полимерной сетки, благодаря наличию во фрагментах цепи бензольных ядер, гидроксильных групп и атомов азота, между узлами сетки возможны сильные межмолекулярные взаимодействия [17].

Таким образом, в результате взаимодействия ПЭО, АР и АрД образуется трехмерная структура с довольно протяженными линейными фрагментами между узлами, которые связаны не только прочными химическими, но и межмолекулярными связями.

При содержании 30 мас.% АР температура стеклования ПЭО снижается до 235°С.

С увеличением количества активного разбавителя до 40 мас.%, происходит резкое снижение $T_{ст}$ (до 155°С), что, по-видимому, связано с уменьшением концентрации функциональных групп в единице объема при введении АР.

Следует отметить, что при дальнейшем прогреве композиций при 200°С в течение 2-4 часов, температура стеклования остается неизменной, из чего можно сделать вывод, что достигнута максимальная степень конверсии уже при 180°С.

По результатам термомеханического анализа установлена температура деструкции – $T_д$ (табл. 2). В композициях с содержанием активного разбавителя до 20 мас. % $T_д$ практически одинакова и составляет ~ 345°С, при введении 30 и 40 мас. % АР она снижается до 313°С. Для подтверждения полученных данных проведен термогравиметрический анализ. Из табл. 2 видно, что значения температуры деструкции по двум методам имеют примерно тот же порядок (313–360°С). По результатам ТГА значения $T_д$ с введением активного разбавителя снижаются с 360 до 337°С.

Из полученных данных следует, что композиция на основе полифункционального ЭО обладает вязкостью 0.6 Па·с, а введение АР снижает ее до 0.08 Па·с, что гарантирует хорошую пропитку связующим волокнистых наполнителей. Время гелеобразования системы ЭО + отвердитель составляет 53 мин при 140°С, а с активным разбавителем оно увеличивается на 25%, что достаточно для проведения технологической стадии отверждения. При содержании 10–20 мас. % активного разбавителя $T_{ст}$ ПЭО повышается с 240 до 280°С при температуре отверждения 180°С, что является технологическим достижением для создания теплостойких ПКМ на основе эпоксидных связующих. Следовательно, получение эпоксидных связующих на основе полифункционального ЭО с регулируемыми технологическими и эксплуатационными характеристиками предполагает введение 10-20 мас. % активного разбавителя для снижения вязкости композиции и повышения температуры стеклования.

Таким образом, разработаны новые теплостойкие технологичные полимерные связующие на основе ПЭО и активного разбавителя с низкой вязкостью и с температурой стеклования не менее 270°С и температурой деструкции ~345°С.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. 232 с
2. Кардашов Д.А., Петров А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. – М.: Химия, 1983. 256 с.
3. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
4. Туисов А.Г., Белоусов А.М. Исследование влияния модификатора эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем ДЭГ-1 // Ползуновский вестник. 2007. № 4. С. 186–190.
5. Morell M., Erber M., Ramis X., Ferrando F., Voit B., Serra A. New epoxy thermossets modified hyperbranched poly (ester-amide) of different molecular weight // European Polymer Journal. 2010. № 46. С. 1498–1509.
6. Белых А.Г., Ситников П.А., Васенева И.Н. Разработка новых эпоксиполимерных композиционных материалов с повышенными эксплутационными характеристиками // Институт химии 50 Коми НЦ УрО РАН. Ежегодник. 2009. С. 47–50.
7. Herman M.F. Encyclopedia of polymer science and technology. – NY: Wiley, 2004. 827 p.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – М.: Химия, 1979. 304 с.
9. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. анг. – СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
10. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. – М.: Наука, 2008. 269 с.
11. Malkin A.Y., Kulichikhin S.G. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers. – John & Sons, Inc., 1998. 326 p.
12. Тараненко Е.В., Кандырин Л.Б. Реологические свойства и реокинетика отверждения модифицированных термореактивных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 82–88.
13. Симонов-Емельянов И.Д., Зарубина А.Ю., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Щеулова Л.К. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 102–107.
14. Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Щеулова Л.К. Обобщенные зависимости влияния молекулярных характеристик и гетерогенности структуры эпоксидных олигомеров и их смесей на вязкостные и реокинетические свойства // Пластические массы. 2010. № 11. С.14–20.
15. Пахомов К.С., Зарубина А.Ю., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние модификаторов на реокинетику отверждения хлорсодержащих эпоксидных связующих // Пластические массы. 2012. № 5. С. 19–22.
16. Смирнов Ю.Н., Главина Т.А., Ефремова А.И. Влияние молекулярной подвижности эпоксиаминных сетчатых полимеров на релаксационные и физико-механические свойства // Высокомолек. соед. Сер. А. 2011. Т. 53. С. 32–38.
17. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. 544 с.

THE INFLUENCE OF REACTIVE DILUENT ON REOKINETICS OF HEAT-RESISTANCE BINDERS BASED ON POLYFUNCTIONAL EPOXY RESIN

A.Yu Zarubina[@], V.S. Kozhevnikov, *A.N. Trofimov, **T.N. Pavlova, I.D. Simonov-Emelyanov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia
**«NPO Stekloplastic», Moscow region, 141551 Russia*
***«Institut Plastmass», Moscow, 111024 Russia*

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

Reokinetic properties of multifunctional epoxy resin at diffrent temperatures with low-viscosity reactive diluents containing glycidyl ether, and the glass transition temperature and the degradation temperature of heat-resistant polymer matrix was investigated. The reactive diluents increases the glass transition temperature at 37°C, reduces the viscosity of 4 times, and the curing time is not changed. It was developed technological polymer binder based on epoxy resin and reactive diluents with low viscosity, and high glass transition temperature (~ 280°C) and degradation temperature ~ 335°C.

***Key words**: epoxy resin, reactive diluent, hardener, viscosity, glass transition temperature, the degradation temperature.*

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541.64:546.286

СИНТЕЗ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

В.М. Копылов, профессор, К.С. Андриянова, младший научный сотрудник, *Т.Р. Салихов, аспирант, **Д.И. Шрагин, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия*

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

e-mail: Salikhov_timur@mail.ru

Исследованы процессы соконденсации 3-аминопропилметилдиметоксисилана с α,ω-дигидроксиолигодиметилсилоксанами различной длины, а также замещения в полученных продуктах метоксигруппы на триметилсилоксигруппу взаимодействием с различными силилирующими агентами. Показано, что данный способ синтеза позволяет получать аминосодержащие силоксаны заданного состава и строения с количественным выходом.

Ключевые слова: *аминосилоксаны, аминоалкоксисиланы, гетерофункциональная конденсация, триметилсиланол, N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимид, гексаметилдисилазан.*

В настоящее время аминосодержащие силоксановые олигомеры и полимеры представлены самостоятельным и большим направлением в химии и технологии кремнийсодержащих соединений. Они находят широкое применение в качестве компонентов косметических смесей, шампуней, пеногасителей, ПАВ, а также при получении полиорганополисилоксановых блок-сополимеров: полисилоксан-полиимидов, полисилоксан-полиуретанов, полисилоксан-полимочевин, используемых в качестве газоразделительных мембран, изолирующих пленок в солнечных модулях, клеев-расплавов [1–3].

Наиболее часто для синтеза блок-сополимеров используют α,ω-бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксаны. Их обычно получают равновесной полимеризацией октаметилциклотетрасилоксана в присутствии регулятора молекулярной массы – 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Однако ввиду труднодоступности и высокой стоимости аминосодержащего дисилоксана, является актуальным поиск альтернативных путей синтеза аминокарбофункциональных олигомеров.

Целью данной работы является исследование нового подхода к синтезу α,ω-бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов, заключающегося во взаимодействии α,ω-дигидроксиолигодиметилсилоксанов с 3-аминопропилметилдиметоксисиланом (АПМДМС).

Экспериментальная часть

*Синтез α,ω-бис-(3-аминопропилметилметокси)олигодиметилсилоксанов (продукт **1**)*

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл загрузили 146.90 г (0.90 моль) 3-аминопропилметилдиметоксисилана (АПМДМС), при перемешивании добавляли по каплям 70.00 г α,ω-дигидроксиолигодиметилсилоксана (СКТН-6, содержание ОН-групп 7.3% мас.). Реакцию проводили при комнатной температуре без доступа влаги воздуха. Процесс вели до установления постоянного соотношения содержания метанола и избытка АПМДМС по данным ГЖХ. Избыток АПМДМС и метанол удаляли отгонкой в глубоком вакууме. Состав и структуру полученного продукта определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si (табл. 2).

Продукт **2** получен с использованием СКТН-12 (содержание ОН-групп 3.7% мас.) по аналогичной методике. Характеристики приведены в табл. 1 и 2.

*Синтез α,ω-бис-(3-аминопропилметилтриметилсилокси)олигодиметилсилоксанов (продукт **3**)*

В одногорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, загрузили 23.45 г продукта **1** (содержание CH_3O-групп 8.6% мас.), добавили 2-х-кратный избыток (по отношению к CH_3O-группам) триметилсиланола (ТМС) (11.70 г, 0.13 моль), реакцию вели при 105^{0}C в течение 40 ч. Избыток ТМС, гексаметилдисилоксан удаляли отгонкой в глубоком вакууме. Состав и структуру полученного продукта определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si (табл. 2).

Продукт **4** получен с использованием продукта **2** по аналогичной методике. Характеристики приведены в табл. 1 и 2.

*Гидролиз метоксигрупп в продукте **1**. Синтез продукта **5***

В круглодонную колбу загрузили продукт **1** и дистиллированную воду в объемном соотношении 1:3. Процесс вели в течение 3 ч при комнатной температуре, после чего отделяли воду в делительной воронке.

Операцию повторили 5 раз. Остатки воды из олигомера удаляли отгонкой азеотропной смеси с толуолом. Состав и структуру полученного продукта определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si (табл. 2).

*Триметилсилиллирование продукта **5** N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимидом (БТМСКД). Синтез продукта **6***

В одногорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл загрузили 23.11 г (содержание NH_2-групп 4.5% мас.) продукта **5**, добавили эквимольное (по отношению к NH_2-группам) количество БТМСКД (12.09 г, 0.065 моль). Реакцию вели при 50°C в течение 10 ч. Наблюдалось выделение белого осадка дициандиамида. Остаток БТМСКД удаляли отгонкой в глубоком вакууме. Дициандиамид отфильтровали на складчатом фильтре. Состав и структуру полученного продукта определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si (табл. 2).

*Триметилсилилирование продукта **5** гексаметилдисилазаном (ГМДСЗ). Синтез продуктов **7** и **8***

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, загрузили 23.11 г (содержание NH_2-групп 4.5% мас.) продукта **5**, добавили двукратный избыток (по отношению к NH_2-группам) ГМДСЗ (20.93 г, 0.13 моль). Реакцию вели при 120°C в течение 17 ч. Наблюдалось выделение аммиака. Остаток ГМДСЗ удаляли отгонкой в глубоком вакууме. Получили продукт **7**.

Продукт **8** получали путем обработки продукта **7** избытком дистиллированной воды. Воду и образовавшиеся ТМС, гексаметилдисилоксан отгоняли в виде азеотропной смеси с толуолом. Состав и структуру полученных продуктов определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si (табл. 2).

Содержание аминогрупп определяли титрованием 0.1 н. раствором соляной кислоты.

Таблица 1. Состав и выходы полученных α,ω-бис((3-аминопропил)-метил-R-силокси)олигодиметилсилоксанов

Шифр продукта	n	R	Содержание NH_2, % мас.			Выход олигомера, %
			Найдено		Вычислено	
1	6	OCH_3	4.4*	4.4**	4.5	98.9
2	12	OCH_3	2.9*	2.8**	2.7	99.0
3	6	$OSiMe_3$	3.7*	3.8**	3.8	98.2
4	12	$OSiMe_3$	1.9*	1.8**	1.9	97.7
5	6	-O-,-OH	4.6*	4.5**	4.7	95.0
6	6	-O-, $-OSiMe_3$	4.4*	4.2**	4.4	98.5
8	6	-O-, $-OSiMe_3$	4.3*	4.5**	4.4	98.0

* по данным кислотно-основного титрования; ** по данным спектроскопии ^{1}H-ЯМР.

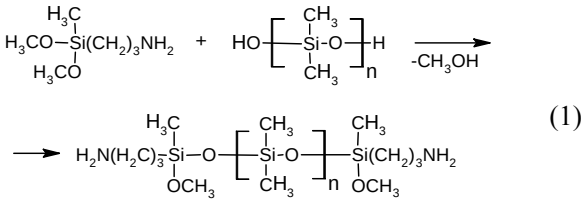
Таблица 2. Спектры ЯМР ^{29}Si и ^{1}H полученных α,ω-бис((3-аминопропил)-метил-R-силокси)олигодиметилсилоксанов

Шифр продукта	δ ^{29}Si, м.д.					δ ^{1}H, м.д.					
	-DD*D-	-DD*Si-$-NH_2$	-DSi*-$-NH_2$	OSi$(CH_3)_3$	OSi*(OH)-$-NH_2$; (NH-$Si(CH_3)_3$)	Si-CH_3	OCH_3	Si-CH_2	CH_2-CH_2*-CH_2	CH_2-N	NH_2
1	-22.45	-22.15	-12.46	–	–	-0.20 с	3.18 с	0.29 м	1.21 м	2.39 т	0.84 с
2	-22.47	-22.17	-12.48	–	–	-0.22 с	3.20 с	0.29 м	1.21 м	2.39 т	0.84 с
3	-22.49	-22.02	-22.95	6.78	–	-0.11 с	–	0.30 м	1.27 м	2.47 т	1.27 с
4	-22.45	-22.00	-22.99	6.78	–	-0.10 с	–	0.30 м	1.29 м	2.48 м	1.30 с
5	-22.31	-22.31	-22.31	–	-14.56	-0.05 с	–	0.38 м	1.36 м	2.52 т	2.47 с
6	-22.34	-21.85	-22.84	6.82	–	-0.03 с	–	0.41 м	1.38 м	2.54 т	1.40 с
7	-22.50	-22.03	-22.89	6.70	(2.26)	0.05 с	–	0.49 м	1.39 м	2.63 м	–
8	-22.49	-22.03	-22.88	6.70	–	0.06 с	–	0.48 м	1.39 м	2.65 м	1.42 с

*D – диметилсилоксановое звено -Si$(CH_3)_3$-O-; с – синглет, т – триплет, м – мультиплет.

Результаты и их обсуждение

Общую схему синтеза можно представить следующим образом:



(1)

n = 6 (продукт **1**); n = 12 (продукт **2**)

В качестве исходных α,ω-дигидроксиолигодиметилсилоксанов были использованы два олигомера СКТН-6 и СКТН-12 с содержанием гидроксильных групп 7.30 и 3.70% мас. или средней длиной цепи 6 и 12 силоксановых звеньев, соответственно.

Соконденсацию АПМДМС с олигомерами СКТН проводили при мольном соотношении АПМДМС:СКТН, равном 6:1, во избежание протекания реакций по обеим метоксигруппам аминопропилсилана с образованием высокомолекулярных полимеров.

Состав полученных олигомеров исследован с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si (табл. 2). Спектр ^{1}H-ЯМР продукта **1** представлен на рис. 1.

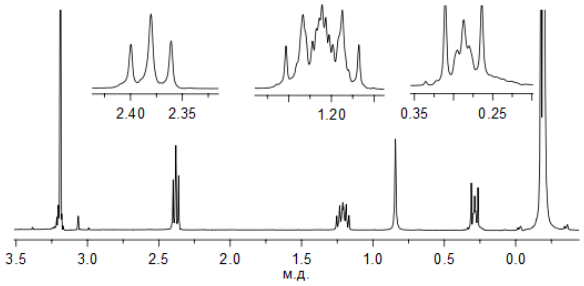


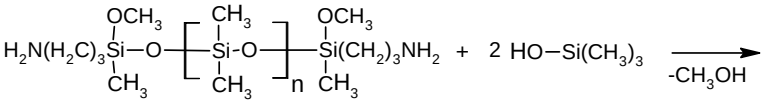
Рис. 1. Спектр ^{1}H-ЯМР продукта **1**.

Содержание аминогрупп в полученном продукте согласуется с расчетным, при условии протекания реакции по уравнению (1). Из соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов CH_2-, -OCH_3, NH_2- и Si-CH_3-групп в спектре ^{1}H-ЯМР следует, что состав олигомера **1** соответствует заданному. По данным спектроскопии ^{1}H-ЯМР количество аминопропильных групп в продукте равно количеству метоксигрупп. Этот факт позволяет сделать вывод, что присоединение исходного силана происходит по одной метоксигруппе. Это связано как с большим избытком АПМДМС относительно стехиометрического количества гидроксильных групп, так и со снижением реакционной способности второй метоксигруппы после замещения первой [4].

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния различных типов в спектре ^{29}Si-ЯМР (табл. 2) также подтверждает соответствие наблюдаемого состава олигомера расчетному.

Следует отметить, что спектры ЯМР ^{1}H и ^{29}Si продукта **2** аналогичны спектрам продукта **1**. Содержание титруемого азота и состав полученного олигомера, определенный на основании данных спектроскопии ЯМР, соответствуют расчетному (табл. 2).

Присутствующая в олигомерах метоксигруппа может проявлять высокую химическую активность в реакциях переэтерификации, гидролиза или конденсации. Поэтому нами было проведено замещение метоксигрупп на неактивные триметилсилильные группы переэтерификацией олигомеров **1** и **2** триметилсиланолом (ТМС) по следующей схеме:



(2)

n = 6 (продукт **3**), n = 12 (продукт **4**).

Спектр ^{1}H-ЯМР продукта **3** представлен на рис. 2.

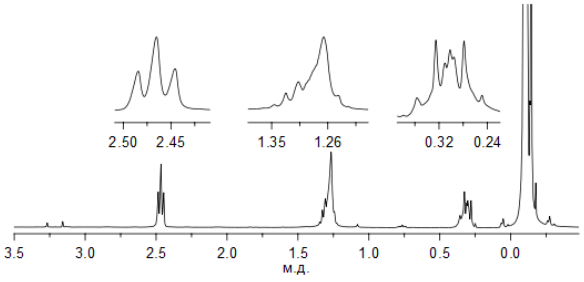
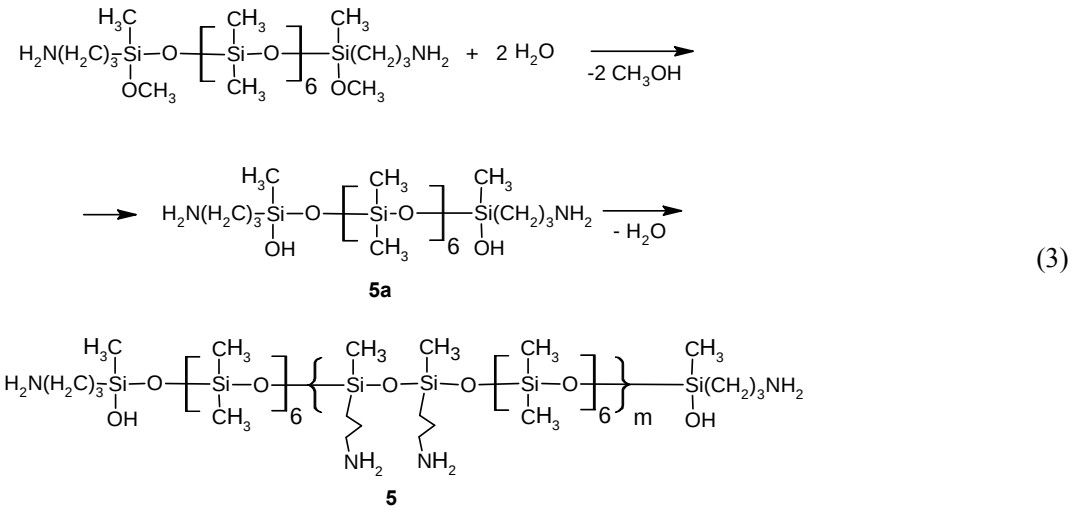


Рис. 2. Спектр ^{1}H-ЯМР продукта **3**.

В спектре ^{1}H-ЯМР продукта **3** отсутствуют сигналы протонов метоксигрупп (δ = 3.1-3.30 м.д.), а сигналы протонов β-CH_2 и NH_2 накладываются. Содержание титруемого азота и состав полученного олигомера, определенный на основании данных спектроскопии ЯМР, показывают, что состав продукта **3** соответствует расчетному (n = 6). Отсутствие в спектре ^{29}Si-ЯМР сигналов атомов кремния, связанных с метоксигруппой (δ = -10.0… -12.0 м.д.) также подтверждает полное прохождение реакции по схеме 2.

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{29}Si продукта **4** аналогичны спектрам продукта **3**. Содержание титруемого азота и состав полученного олигомера, определенный из спектров ЯМР (табл. 2), соответствуют предлагаемой формуле.

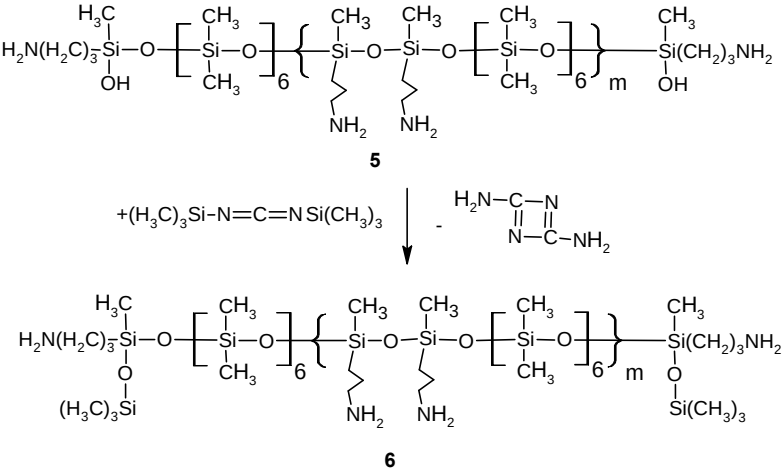
Помимо ТМС в качестве силилирующего агента использовали *N,N'*-бис(триметилсилил)-карбодиимид (БТМСКД), который проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии с силанольными группами. Замещение метоксигрупп на триметилсилокси-группы проводили в две стадии: вначале осуществляли гидролиз олигомера **1** (схема 3) при 90^{0}C в течение 20 ч:



(3)

По данным спектроскопии ^{1}H-ЯМР метоксигруппы в полученном продукте отсутствуют, а в спектре ^{29}Si-ЯМР появились сигналы атомов кремния силанольных групп (табл. 2). Отношение интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния силанольных групп и диметилсилоксановых звеньев оказалось заниженным по сравнению с ожидаемым, что указывает на протекание частичной гомоконденсации Si-OH-групп в продукте **5a** с образованием продукта **5** с m = 2.3.

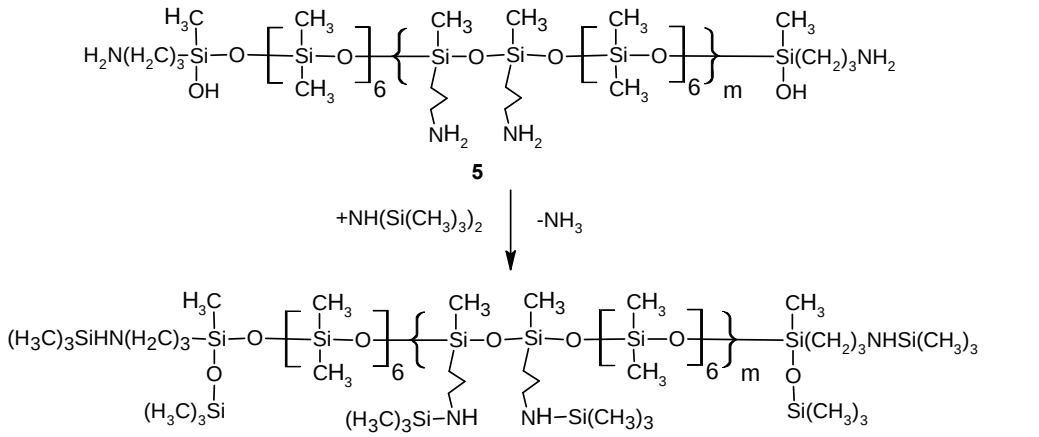
На второй стадии мы проводили замещение силанольных групп продукта **5** на триметилсилильные группы взаимодействием с БТМСКД по схеме 4. Триметилсилилирование проводили с эквимольным (по отношению к аминогруппам) количеством БТМСКД при 50^{0}C в течение 10 ч.



(4)

Состав и структуру полученного продукта **6** исследовали методом спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si (табл. 2). Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si, содержание триметилсилоксигрупп в продукте **6** существенно ниже расчетного, что также подтверждает частичную конденсацию промежуточного силоксандиола **5a** с образованием более высокомолекулярного продукта **5** с m = 2.2.

Триметилсилилирование продукта **5** проводили также с помощью гексаметилдисилазана (ГМДСЗ). При этом наблюдали триметилсилилирование как силанольных, так и аминогрупп с образованием продукта **7** по схеме 5. Реакцию проводили с 2-х-кратным избытком ГМДСЗ по отношению к аминогруппам продукта **5** при 120^{0}C в течение 17 ч.



(5)

В спектре ^{29}Si-ЯМР продукта **7** (табл. 2) присутствуют сигналы атомов кремния двух типов триметилсилильных групп: триметилсилильной группы, связанной с азотом аминопропильной группы, и концевой триметилсилоксигруппы. При реакции продукта **7** с водой происходит отщепление триметилсилильных групп с расщеплением связей Si–N и образованием продукта **8**, аналогичного продукту **6**. Исходя из содержания титруемого азота и данных спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{29}Si для продукта **8** рассчитано среднее значение m = 2.5.

Близкие значения средней степени поликонденсации продуктов **5**, **6**, **7** и **8** указывают, что частичная гомоконденсация силанольных групп продукта **5а** протекает только на стадии гидролиза продукта **1**.

Выводы

В результате проделанной работы разработан метод синтеза олигодиметилсилоксанов с заданной длиной силоксановой цепи и концевыми аминопропильными группами соконденсацией АПМДМС с α,ω-дигидроксиолигодиметилсилоксанами.

Метоксигруппа в аминопропилметоксисилоксановых олигомерах может быть сравнительно легко и количественно замещена на триметилсилоксигруппу при переэтерефикации триметилсиланолом, при этом образуются олигосилоксандиамины с фиксированной длиной цепи.

При омылении метоксигрупп в аминопропилметоксисилоксановых олигомерах происходит увеличение длины полимерной цепи в результате частичной конденсации силанольных групп с образованием аминосилоксанов, где строго чередуются диметилсилоксановый блок фиксированной длины и пара аминопропил-силоксановых звеньев. Показана возможность замещения остаточных силанольных групп на триметилсилоксигруппы реакцией с БТМСКД и ГМДСЗ. Установлено, что при реакции продуктов гидролиза с ГМДСЗ наряду с триметилсилилированием остаточных силанольных групп происходит также триметилсилилирование аминопропильных групп.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Hoffman J.J., Leir C.M. Tetramethylammonium 3-aminopropyl dimethylsilanolate: A new catalyst for the synthesis of high purity, high molecular weight α,ω-bis(aminopropyl)-polydimethylsiloxanes // Polym. Int. 1991. V. 24. P. 131–138.
2. Lee T.H., Kim J.H., Bae B.S. Synthesis of colorless imide hybrid nanocomposites using amine functionalized oligosiloxane nano-building clusters // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P 1657–1664.
3. Senthilkumar U., Rajini R., Reddy B.S. Gas permeation and sorption properties of non-ionic and cationic amino-hydroxy functionalized poly(dimethylsiloxane) membranes // J. Memb. Sci. 2005. V. 254. P. 169–177.
4. Никитин А.В. Исследование реакционной способности мономерных и олигомерных аминосодержащих кремнийорганических соединений : дис. … канд. хим. наук. – М., 2004. 127 с.

SYNTHESIS OF AMINO-CONTAINING OLIGODIMETHYLSILOXANES

V.M. Kopylov, K.S. Andrijanova,*T.R. Salikhov[@], **D.I. Shragin

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

** D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

*** N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS, Moscow, 117393 Russia*

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

The process of co-condensation of 3-aminopropylmethyldimethoxysilane with α,ω-dihydroxyoligo-dimethyl-siloxanes is studied. It is shown that the method proposed allows obtaining aminosiloxanes with a definite structure in quantitative yield. The methoxy group in aminopropylmethoxysiloxane oligomers can be quantitatively replaced by trimethylsiloxy group by transesterification with trimethylsilanol, leading to aminosiloxanes with the same chain length. The hydrolysis of the methoxy groups in aminopropylmethoxysiloxane oligomers causes the increase of the polymer chain length due to partial co-condensation of silanol groups leading to aminosiloxanes with a strictly alternating dimethylsiloxane block of the fixed length and a pair of aminopropylmethylsiloxane units. The reaction of N,N'-bis(trimethylsilyl)carbodiimide or hexamethyldisilazane with residual silanol groups leads to trimethylsiloxy-substituted polyaminopolysiloxanes. The trimethylsililation of the residual silanol groups with hexamethyldisilazane is accompanied by the trimethylsililation of the amino groups.

***Key words**: aminosiloxane, aminoalkoxysilane, heterofunctional condensation, trimethylsilanol, N,N'-bis(trimethylsilyl)carbodiimide, hexamethyldisilazane.*

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 665.939.57

О ВЫБОРЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Л.Р. Люсова, заведующий кафедрой, А.Ю. Селина, аспирант
М.В. Хлюстина, магистр, Ю.А. Наумова, доцент, *С.Г. Карпова, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, 119334 Россия*
e-mail: mkhly@mail.ru

Изучены разбавленные и концентрированные растворы изопрен-стирольных термоэластопластов в органических летучих растворителях различной природы и пленки, сформированные из них. Показано влияние растворителя на комплекс технологических и эксплуатационных свойств клеевых композиций.
Ключевые слова: *термоэластопласт, растворитель, растворы полимеров, клей, изопрен, стирол.*

Введение

Практический интерес, возникший к применению различных типов адгезионных материалов в XX веке, значительно вырос в XXI. Среди применяемых в настоящее время адгезивов около 20% составляют растворные клеи. Несмотря на настойчивые требования со стороны экологов сократить их применение, рост производства растворных клеев только в Западной Европе составляет в среднем около 5% [1]. Это обусловлено невозможностью использования водных дисперсий в ряде технологических процессов, а также в определенных климатических зонах, а зачастую и экономическими соображениями – иногда водные клеи менее технологичны и дороже растворных.

В последнее время все большее применение находят растворные клеи на основе винил-ароматических термоэластопластов (ТЭП). Но если клеи на основе бутадиен-стирольных ТЭП довольно широко описаны в литературе [2], то сведений о клеях на основе изопрен-стирольных термоэластопластов (ИСТЭП) сравнительно мало и они носят, как правило, чисто описательный характер [1].

Важнейшим компонентом в рецептуре растворных клеев является растворитель – он оказывает сильное влияние на структуру и свойства, как самих растворов, так и клеевых пленок, сформированных из них [3, 4]. Выбор растворителей для клеев на основе винил-ароматических термоэластопластов представляет собой довольно сложную задачу, так как они состоят из двух блоков. И, чаще всего, растворитель оказывается «хорошим» лишь для какого-нибудь одного блока, а для другого – осадителем [5], так для ИСТЭП этилацетат является хорошим для полистирольных блоков, а для полиизопреновых – осадителем. Поэтому целесообразно использовать многокомпонентные системы растворителей, в состав которых могут входить не только растворители для полимера, но и вещества, не растворяющие его или вызывающие его набухание [4].

Объекты исследования

В качестве объекта исследования выступали разбавленные и концентрированные растворы ИСПЭП в органических летучих растворителях, пленки, сформированные из них и клеевые композиции. В качестве ИСТЭП были выбраны отечественный и зарубежный марки – ИСТ-20 и Kraton 1161, представленные на российском рынке и рекомендованные для применения в адгезионных композициях.

Растворителями служили – толуол **(Т)** (ГОСТ 14710-78), а также бинарные системы, содержащие органические жидкости, вызывающие набухание и нерастворяющие полимер – этилацетат **(ЭА)** (ГОСТ 8992-78) и нефрас С 2 80/120 **(Н)** (ТУ 38.401-67-108-92) в соотношении (% мас.) ЭА:Н=50:50 и ЭА:Н=90:10.

Методы исследования

Визкозиметрические исследования разбавленных растворов проводили с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда (ГОСТ 18249-72). Реологическое поведение концентрированных растворов оценивали по величине условной вязкости на вискозиметре ВЗ-246 (ГОСТ 8420). Кинетику испарения смесевых растворителей при формировании полимерной пленки определяли на газовом хроматомасс спектрометре Shimadzu GCMS-QP 2010 Ultra. Исследование динамики молекулярной подвижности определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследование физико-механических свойств пленок (ГОСТ 270-75) проводили на разрывном электромеханическом испытательном комплексе компании Instron модели 3345. Адгезионные свойства ИСТЭП оценивали при испытании образцов на прочность связи резина-резина при расслаивании (ГОСТ 6768-75). Клейкость клеевых композиций определяли на приборе Tel-tack марки ТТ-1 фирмы Монсанто. Липкость клеевых пленок оценивали стандартным методом испытания липких лент на приборе Roll–ball.

Результаты и их обсуждение

Выбор полимерной основы клеевой композиции осуществляли по значениям клейкости широко представленных на российском рынке винил-ароматических термоэластопластов [2, 6]. Среди них несомненное преимущество имели изопрен-стирольные термоэластопласты – ИСТ-20 и Kraton 1161, обладающие высокой клейкостью. Сравнительный анализ отечественного и зарубежного марок изопрен-стирольных термоэластопластов показал, что по основным физико-механическим и адгезионным характеристикам Kraton 1161 превосходит ИСТ-20 по всему комплексу показателей, что и обусловило выбор Kraton 1161 для дальнейших исследований.

В настоящее время известно влияние растворителя на свойства сформованных из растворов полимерных материалов [3–5]. В то же время сведения о влиянии природы растворителей на свойства ИСТЭП крайне скудны.

Результаты изучения влияния природы растворителей на комплекс технологических и эксплуатационных свойств клеевых композиций на основе ИСТЭП приведены в таблице.

Интерпретацию полученных результатов проводили с позиций термодинамического качества применяемых растворителей. Качественную оценку термодинамического сродства растворителей к изопрен-стирольному термоэластопласту проводили согласно значениям характеристической вязкости разбавленных растворов. Отличные значения характеристической вязкости растворов полимеров обусловлены тем, что в различных растворителях молекулярные клубки имеют неодинаковые размеры. В хороших растворителях клубки гибкоцепных полимеров набухают больше, чем в плохих, поэтому в хороших растворителях характеристическая вязкость больше. Очень жесткие цепи, даже в разбавленных растворах в клубки не сворачиваются и в различных растворителях имеют близкие формы и размеры.

Согласно сказанному можно сделать вывод, что на величину характеристической вязкости растворов изопрен-стирольных термоэластопластов в большей степени оказывает влияние изменения качества растворителя по отношению к изопреновым блокам. Таким образом, у растворов Kraton 1161 в толуоле, который является хорошим растворителем для обоих блоков, наблюдаются большие значения характеристической вязкости. С ухудшением термодинамического качества смесевых растворителей по отношению к полиизопреновым блокам (ПИ) значения характеристической вязкости уменьшаются, а сами молекулы полиизопреновых блоков начинают «сворачиваться».

Влияние типа растворителя на свойства растворов и клеевых пленок из Kraton 1161

Показатели	Тип растворителя		
	толуол	ЭА:Н 1:1	ЭА:Н 9:1
Характеристическая вязкость, дл/г	1.09	0.83	0.43
Условная вязкость 15% / 25% растворов, с	14.0 / 100.7	10.7 / 65.3	14.9 / 143.7
Условная прочность пленок при разрыве, МПа	25.8	22.9	16.4
Прочность связи резина-резина, кН/м	2.1	1.9	1.6
Клейкость без термоактивации, кПа	32	38	40
Клейкость с термоактивацией, кПа	78	76	74
Время корреляции вращения зонда $\cdot 10^{10}$, с	2.2	2.8	3.1
Липкость, см	12	8.1	17.6

Реологическое поведение концентрированных растворов оценивали по величине условной вязкости. Вязкость является очень важным технологическим показателем клеев и зависит от многих факторов, в том числе от природы и состава растворителя. Высокая вязкость растворов приводит к ухудшению условий смачиваемости и растекания клея по поверхности субстрата, тем самым создавая неудобства при нанесении клея на соединяемые поверхности. Низкая вязкость клеевых растворов делает их более технологичными при переработке, обеспечивая необходимую смачиваемость поверхности субстрата.

В области невысоких концентраций – до 15% – условная вязкость растворов существенно не различается, что обусловлено низким уровнем взаимодействий «полимер-полимер». При дальнейшем увеличении концентрации растворов наблюдается значительное возрастание условной вязкости растворов, где в качестве растворителя использовалась смесь ЭА:Н в соотношении 9:1, которое объясняется «разрыхлением» ПС-блоков в хорошем для него растворителе ЭА, и, напротив «поджатием» ПИ-блоков с образованием ассоциатов [6].

Летучесть является одним из важнейших характеристик растворителей. От этого показателя зависит не только продолжительность формирования клеевого соединения и способность его наноситься тем или иным методом, но и свойства клеевого соединения. Чрезмерно высокая летучесть может привести к дефектам пленки, а низкая летучесть способствует удерживанию большого количества растворителя, что существенно сказывается на эксплуатационных свойствах. Поэтому при разработке и применении адгезионных материалов необходимо

учитывать летучесть растворителей и влияние на нее различных факторов.

На практике очень редко используются индивидуальные растворители – это обусловлено как экономическими соображениями, так и технологическими требованиями. И поэтому, при составлении рецептуры клеевой композиции часто используют смеси растворителей. Они обычно обладают разной летучестью компонентов, и в процессе формирования пленки меняет свой состав. При этом очень важно, чтобы хороший растворитель, входящий в состав системы, имел минимальную летучесть, то есть испарялся последним [2–5].

Кинетика удаления растворителя во многом определяет условия формирования структуры получаемых пленок. С помощью газовой хроматографии была изучена кинетика испарения растворителей из растворов Kraton 1161. В растворе, где в качестве растворителя использовали смесь этилацетатата с гептаном в соотношении 1:1, при испарении быстрее всего из системы удаляется этилацетат. Таким образом, конечная структура пленки формируется из хорошего растворителя для ПИ-блоков (нефраса), что согласуется с данными по кинетике испарения индивидуальных растворителей. В бинарной системе растворителей ЭА:Н = 9:1 при испарении происходит иное изменение состава растворителей, не согласующееся с кинетикой испарения индивидуальных растворителей. В начальный период уменьшается количество ЭА, но в последующий период его становится все больше в системе, что по нашему мнению, связано с образованием сольватов (рис. 1).

Свойства полученных из растворов полимерных пленок, в том числе когезионные и адгезионные, в значительной мере определяются характером взаимодействия полимера с растворителем, так как после удаления растворителя в пленках сохраняется структура, образующаяся в растворе [3, 4].

Динамику молекулярных движений исследовали методом электронного парамагнитного резонанса. Наименьшим временем корреляции вращения зонда, а, следовательно, большей подвижностью молекулярных цепей обладают образцы Kraton 1161, в которых в качестве растворителя был взят толуол.

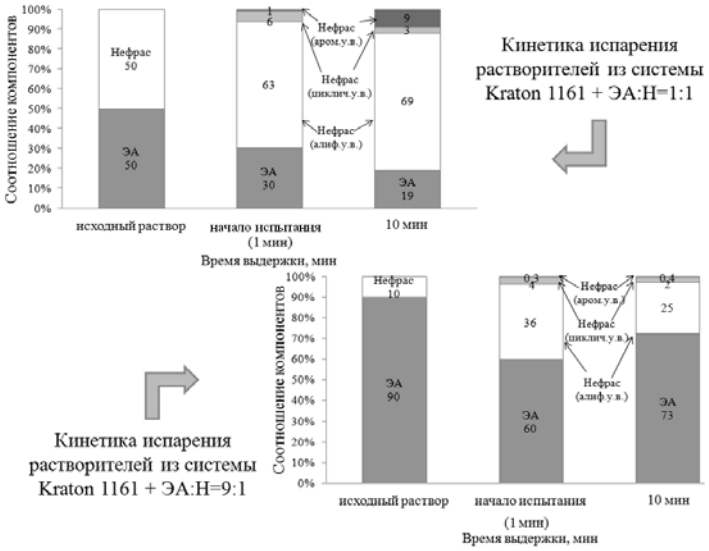


Рис. 1. Кинетика испарения растворителя, определенная при помощи газовой хроматографии.

Физико-механические исследования пленок, сформированных из растворов ИСТЭП, показали, что наибольшей условной прочностью обладают пленки, полученные из толуола. Это можно объяснить тем, что применение «хорошего» растворителя (толуола) для обоих блоков ИСТЭП обусловливает регулярное расположение сферических ПС-доменов в ПИ-матрице в шахматном порядке при четко выраженном фазовом разделении. Пленки из смеси растворителей ЭА : Н имеют меньшие показатели.

Наибольшей прочностью связи резина-резина обладают пленки, полученные из растворов в толуоле, тогда как пленки из смеси растворителей ЭА:Н с соотношением компонентов 9:1 и 1:1 имеют меньшие показатели (таблица).

Наибольшей конфекционной клейкостью при неполном удалении растворителя обладают образцы при использовании клеев на основе Kraton 1161 в смеси растворителей ЭА:Н=9:1. Это объясняется тем, что при соединении двух образцов с нанесенным липким слоем при неполностью испарившемся растворителе, мы приводим в контакт, по сути, два раствора, поэтому клейкость будет обеспечиваться за счет увеличения числа контактов однородных макромолекул ПИ-блоков в плохом для него растворителе – ЭА.

Наибольшей клейкостью с термоактивацией обладает композиция, в которой в качестве растворителя использовали толуол, так как в ней клубки ПИ фазы под влиянием хорошего растворителя более рыхлые, обеспечивая тем

самым хорошие условия для полноты межфазного контакта. Развернутость полистирольной (ПС) фазы в системе растворителей, где больше хорошего растворителя для ПС, то есть ЭА, напротив, приводит к затруднению контакта гибких эластомерных цепей с субстратом. Это состояние фаз подтверждается значениями времени корреляции вращения зонда в пленках. Большей клейкостью обладают пленки с большей подвижностью молекулярных цепей.

Наибольшей липкостью после высыхания обладают пленки, полученные из смеси растворителей ЭА:Н=1:1. Важно то, что эти пленки сохраняют высокую остаточную липкость (таблица). Это говорит о том, что данная клеевая композиция может относиться к липким клеям. Высокая липкость разработанной системы обусловлена следующими факторами:

- концентрированные растворы имеют наименьшую условную вязкость, тем самым обеспечивая необходимую смачиваемость адгезивом поверхности субстрата;
- при испарении растворителя конечная структура пленки формируется из хорошего растворителя для ПИ-блоков, макромолекулы которых находятся в более развернутом состоянии; они становятся более рыхлыми, увеличивая тем самым площадь контактов с субстратом;
- растворитель обеспечивает выход на поверхность цис-1,4-структуры ПИ, которые обладают большей подвижностью и создают благоприятные условия диффузии макромолекул в поры и в межмолекулярное пространство субстрата, а также обеспечивают проникновение макромолекулы в поры и межмолекулярное пространство субстрата;
- в клеевых пленках молекулярные цепи обладают большой подвижностью.

Заключение

Таким образом, для получения клеевых композиций на основе ИСТЭП с оптимальным комплексом эксплуатационных свойств, как адгезионных, так и когезионных, следует рекомендовать хороший растворитель для обоих блоков – толуол. Однако он все реже применяется в производстве промышленных клеев, что заставляет производителей заменять его комбинациями растворителей, среди которых большое распространение получила смесь этилацетата с нефрасом. Было показано, что увеличение содержания в ней хорошего растворителя для полиизопреновых блоков (нефрас) положительно сказывается на адгезионных характеристиках растворных адгезионных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России» на 2009–2013 гг. Соглашение №14.B37.21.0291 от 30.07.12.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты: пер. с англ. / под ред. Б.Л. Смирнова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 720 с.

2. Дорохова Т.Н., Люсова Л.Р., Попов А.А., Шибряева Л.С., Карпова С.Г. Исследование физико-химических свойств и структурных параметров диен-винилароматических термоэластопластов как полимерной основы адгезионных композиций // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 2. С. 22–26.

3. Крохина Л.С., Кулезнев В.Н., Люсова Л.Р., Глаголев В.А. Влияние растворителя на взаимодействие полимеров в растворе и свойства получаемых пленок // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18. № 3. С. 663–667.

4. Наумова Ю.А. Синергические системы растворителей для адгезионных композиций на основе хлоропреновых каучуков: дис. …канд. техн. наук. – М., 2001. 205 с.

5. Филимонов А.В. Адгезионные композиции на основе винилароматичеких термоэластопластов: дис. …канд. техн. наук. – М.,1996. 124 с.

6. Люсова Л.Р., Селина А.Ю., Хлюстина М.В., Наумова Ю.А., Карпова С.Г. Исследование влияния растворителей на свойства клеевых комозиций на основе изопрен-стирольных термоэластопластов // Промышленное применение и использование эластомеров. 2013. № 2. С. 46–49.

THE CHOICE OF SOLVENT FOR ADHESIVES BASED ON STYRENE-ISOPRENE THERMOPLASTIC ELASTOMERS

L.R. Lyusova, **A.Y. Selina**, **M.V. Khlyustina**, **Yu.A. Naumova**, ***S.G. Karpova**

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia
**N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, 119334 Russia*
@ Corresponding author e-mail: mkhly@mail.ru

In this paper concentrated and dilute solutions of a styrene-isoprene thermoplastic elastomer in volatile organic solvents of different nature and films formed of them were studied. The influence of the solvent on the complex of technological and operational properties of the adhesive compositions is shown.

***Key words**: thermoplastic elastomer, solvent, solutions of polymers, adhesive, isoprene, styrene.*

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.686

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

А.А Пыхтин, аспирант, П.В. Суриков, доцент, Л.Б. Кандырин, профессор
В.Н. Кулезнев, профессор

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: plastmassy@mitht.ru

В работе показано, что введение малых добавок углеродных нанотрубок, технического углерода или аэросила приводит к повышению физико-механических свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера марки ЭД-20. Установлено появление минимумов на кривой зависимостей вязкости от содержания частиц нанометровых размеров в дисперсиях на основе олигомеров и низкомолекулярных жидкостей в области малых концентраций.

Ключевые слова: *эпоксидные олигомеры, полимерный композиционный материал, модуль упругости, разрушающее напряжение при сжатии, оптическая плотность.*

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных олигомеров находят широкий спектр применения [1]. Достоинствами эпоксидных связующих являются: хорошая адгезия к большинству наполнителей, отсутствие выделения летучих побочных продуктов при отверждении, пониженная усадка. Научные разработки и совершенствование технологических процессов направлены на поиски методов повышения эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов. Это достигается путем подбора их состава и воздействия на фазовую структуру композиций. Для этого используют различные модификаторы и наполнители (в последнее время все чаще применяют такие ультрадисперсные наполнители, как углеродные нанотрубки и тонкодисперсная сажа [2]).

В работе приведены результаты исследования физико-механических свойств дисперсно-наполненных ПКМ, матрицу которых формировали из олигоэпоксида ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). В качестве наполнителей применяли углеродные нанотрубки (УНТ), технический углерод (N220) и аэросил (А380) размеры частиц которых лежат в пределах десятков нанометров. Основные характеристики наполнителей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики наполнителей

№	Наполнитель	Плотность, г/см^3	*φ_{max}	Размер частиц, нм	$S_{уд.}$, м^2/г
1	Углеродные нанотрубки [3]	2.16-2.22	0.25	10-20 Длина ~ 1000	400-440
2	Технический углерод N220 ASTM D1765	1.76-1.95	0.2	24-33	114
3	Аэросил А-380 ГОСТ 14922-77	2.2-2.4	0.03	5-15	380

*φ_{max} – максимальная степень упаковки наполнителя.

Для установления общих закономерностей в поведении дисперсий с частицами нанометровых размеров были изучены реологические и оптические свойства дисперсий приведенных в табл. 1 наполнителей в олигоэпоксиде ЭД-20, олигоэфире Vicast A596-LAC-15 (AOC) и в таких жидкостях, как гептан (ГОСТ 25828-83), вазелиновое масло (ГОСТ 3164-78), полиметилсилоксан ПМС-100 (ГОСТ 13032-77). Выбранные дисперсионные среды отличаются друг от друга вязкостью (от 0.0004 Па·с для гептана до 20 Па·с для ЭД-20) и плотностью (от 684 кг/м^3 для гептана до 1200 кг/м^3 для ЭД-20).

Оптические свойства дисперсий определяли с помощью дифференциального колориметра КФК-2. Для исследования реологических свойств применяли ротационный вискозиметр Брукфильда и стеклянный капиллярный вискозиметр Убелодде. Для равномерного распределения частиц наполнителя композиции готовили смешением компонентов с последующим 2-3-х-кратным разбавлением. Образцы ПКМ на основе ЭД-20 получали отверждением триэтилентетрамином. При отверждении композиции выдерживали после приготовления сутки при комнатной температуре и 8 ч при температуре 80°С. Физико-механические характеристики ПКМ оценивали измерением модуля упругости и разрушающего напряжения при сжатии (ГОСТ 9950-81 и 11262-80).

Исследование дисперсий УНТ, N220, А380 в гептане, вазелиновом масле, ПМС-100 и ЭД-20 показало, что при содержании дисперсной фазы, превышающей ~0.1–0.25% об., дисперсии

седиментационно неустойчивы и после приготовления постепенно разделяются на два слоя, причем, нижний слой содержит высококонцентрированный осадок дисперсной фазы. Дисперсии с меньшими концентрациями дисперсной фазы являлись седиментационно устойчивыми, их оптическая плотность относительно исходной дисперсионной среды во времени изменялась незначительно и достигала постоянного значения примерно через 30 мин после приготовления дисперсии.

Зависимости оптической плотности дисперсий от содержания дисперсной фазы представлены на рис. 1, 2.

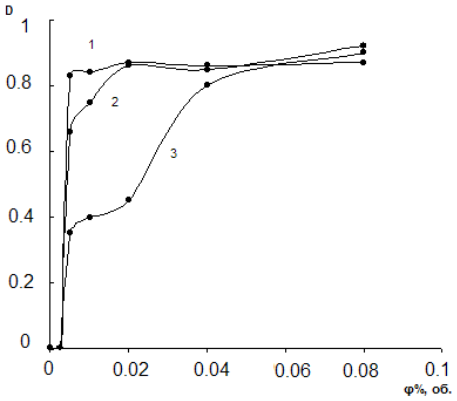


Рис. 1. Зависимость оптической плотности дисперсий на основе ЭД-20 от содержания дисперсной фазы:
1 – УНТ; 2 – N220; 3 – А380.

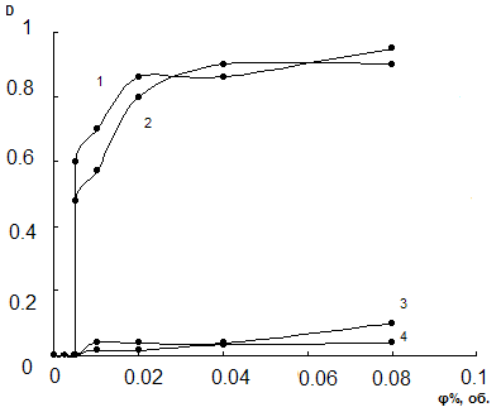


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от содержания дисперсной фазы.
Дисперсии: 1 – вазелиновое масло + N220;
2 – вазелиновое масло + УНТ; 3 – ПМС-100 + А380;
4 – вазелиновое масло + А380.

На рис. 1 представлены зависимости оптической плотности дисперсий от содержания дисперсной фазы УНТ, N220 и А380 в ЭД-20. При концентрациях менее 0.005% об. наполнителя во всех трех дисперсиях оптическая плотность соответствует оптической плотности олигомера. При более высоких концентрациях оптическая плотность возрастает. В интервале концентраций наполнителя от 0.01 до 0.02% об. возрастание оптической плотности становится более плавным. Небольшой рост оптической плотности продолжается до концентраций ~0.08% об. и выше. На рис. 2 представлены аналогичные зависимости для дисперсий УНТ, N220 в вазелиновом масле и А380 в ПМС-100. Закономерности возрастания оптической плотности аналогичны и наблюдаются примерно в тех же концентрационных интервалах, причем дисперсии, содержащие А380, показывают более низкие значения оптической плотности. Отметим, что по достижению концентраций порядка 0.1–0.25% об., в зависимости от типа дисперсионной среды и дисперсной фазы, дисперсии теряют седиментационную устойчивость.

Таким образом, зависимости оптической плотности от содержания дисперсной фазы для всех дисперсий (УНТ, N220 и А380) имеют общий вид. Имеется область концентраций, в которой оптическая плотность дисперсий не отличается от дисперсионной среды. При концентрациях ~0.005% об. оптическая плотность возрастает и далее следует область плавного нарастания оптической плотности до области потери седиментационной устойчивости дисперсий.

Для оценки эффективных размеров частиц дисперсий оптическая плотность дисперсий была измерена при различных длинах волн видимой части спектра. С помощью уравнения Ангстрема методом «спектра мутности» [4] была получена оценка эффективных размеров частиц дисперсий. Было установлено, что при концентрациях ~ 0.005% об. наблюдается образование агрегатов частиц. Дальнейшее увеличение содержания дисперсной фазы ведет к росту размера частиц, рассеивающих свет. Например, эффективный размер частиц, содержащих УНТ, в области концентраций от 0.005 до 0.02% об. возрастает от 100 до 200 нм. То есть, в области концентраций превышающих ~0.005% об. до области концентраций, соответствующих потере седиментационной устойчивости, формируется область дисперсий агрегатов наночастиц, являющихся агрегативно устойчивыми и остающихся по размерам наночастицами. Подобные свободнодисперсные системы являются агрегативно устойчивыми за счет теплового движения частиц дисперсной фазы [5].

Результаты исследования зависимости реологических свойств дисперсий УНТ, N220 и А380 от содержания дисперсной фазы приведены на рис. 3–5.

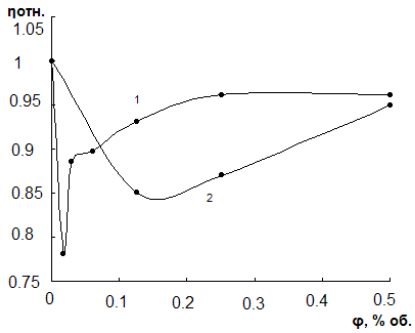


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости дисперсий от содержания УНТ в дисперсиях на основе: 1 – вазелиновое масло; 2 – ЭД-20.

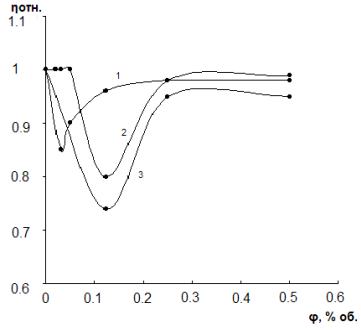


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости дисперсий от содержания N220 в дисперсиях на основе: 1 – вазелиновое масло; 2 – олигоэфир; 3 – ЭД-20.

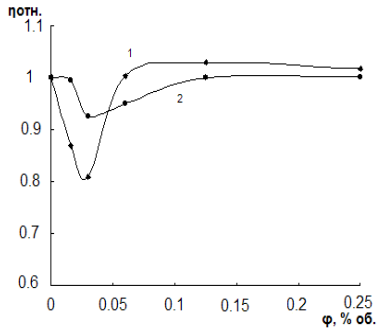


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости дисперсий от содержания А380 в дисперсиях на основе: 1 – ЭД-20; 2 – ПМС-100.

На рис. 3 видно, что в дисперсии вазелиновое масло+УНТ при концентрации ~0.02% об., а в дисперсии ЭД-20+УНТ в концентрационном интервале от 0.12 до 0.25% об. наблюдается снижение относительной вязкости.

На рис. 4 наблюдается аналогичное изменение вязкости дисперсий N220. В дисперсии вазелиновое масло+N220, минимум наблюдается в области концентраций ~0.02% об., а для дисперсий ЭД-20+N220 и олигоэфир+N220 в области концентраций ~0.12% об. На рис. 5 минимум вязкости дисперсии соответствует содержанию А380 ~0.03% об.

Таким образом, реологическое поведение всех дисперсий, содержащих три различных типа дисперсных фаз (УНТ, N220, А380), имеет общий вид. В области малых концентраций дисперсной фазы (зависит от типа дисперсионной среды и дисперсной фазы фазы) наблюдаются минимумы на зависимостях вязкости от содержания дисперсной фазы, с последующим возвращением показателей до значений, соответствующих дисперсионным средам. Подобное поведение дисперсий может быть связано с «вязкоупругим фазовым разделением в мягких средах», возникающим при динамическом воздействии на смеси, состоящие из двух компонентов, которые значительно различаются по скоростям релаксации (в том числе и в связи с большой разностью в размерах) [6]. В нашем случае, в качестве структурного перехода можно рассматривать агрегацию наночастиц как аналог фазового перехода. При течении подобной системы происходит разделение на различающиеся по вязкости слои и возникает стратифицированное (послойное) сдвиговое течение. Явление структурообразования и возникновение послойного течения в дисперсиях, содержащих наночастицы, продемонстрировано в работе [7]. Для объяснения снижения вязкости дисперсий ниже вязкости дисперсионных сред можно высказать следующее предположение. Поскольку все три ультрадисперсных наполнителя обладают высокой удельной поверхностью и, следовательно, высокой адсорбционной способностью, то на поверхности частиц дисперсной фазы наполнителя формируются граничные слои из молекул дисперсионной среды. Соответствующие граничные слои, образованные вокруг частиц наполнителя, являются более плотными по сравнению с дисперсионной средой. Возможно, это и приводит к некоторому снижению плотности находящейся в динамическом равновесии с граничными слоями дисперсионной среды и, соответственно, снижению ее вязкости.

Влияние введения малых добавок УНТ, N220 и А380 на физико-механические свойства отвержденных ПКМ на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 представлено на рис. 6 и 7.

На рис. 6 показаны зависимости модуля упругости при сжатии от содержания наполнителя. На данном графике видно, что зависимость модуля упругости у всех трех композиций проходит через максимум. У композиций, содержащих УНТ, модуль возрастает в ~1.5 раза в области концентраций ~0.12% об. У ПКМ, наполненного N220, можно отметить почти двукратное возрастание модуля упругости в области концентраций от 0.12 до 0.25% об., причем повышенное значение модуля упругости сохраняется до концентраций ~1% об. У композиций, наполненных А380, также наблюдается небольшое возрастание модуля упругости, достигающее максимума в области концентраций ~ 0.06% об. При содержании 0.5% об. (для А380 и УНТ) значение модуля упругости ПКМ снижается до уровня, соответствующего отвержденному ненаполненному эпоксидному олигомеру.

На рис. 7 представлены зависимости разрушающего напряжения при сжатии от содержания в ПКМ наполнителей. Все композиции демонстрируют прохождение концентрационных зависимостей разрушающего напряжения от содержания наполнителя через максимум (возрастание в пределах 1.3-1.5). Композиция, наполненная N220, достигает

максимума при содержании наполнителя в области ~0.12% об. Для композиций, наполненных УНТ, максимум достигается в области концентраций от 0.12 до 0.25% об. У композиции, наполненной А380, максимум достигается в диапазоне концентраций от 0.016 до 0.03%.

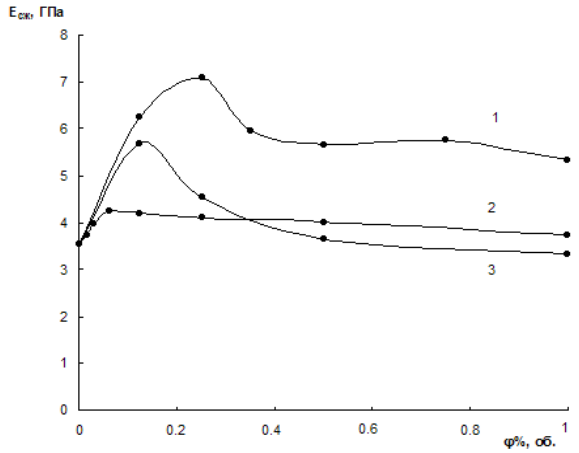


Рис. 6. Зависимость модуля упругости ПКМ на основе ЭД-20 от содержания наполнителя: 1 – N220; 2 – А380; 3 – УНТ.

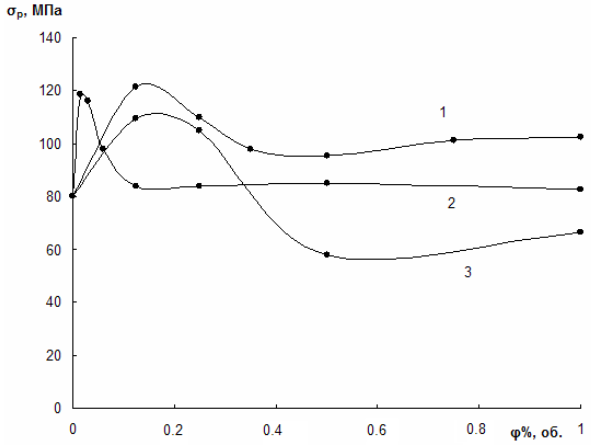


Рис. 7. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии ПКМ на основе ЭД-20 от содержания наполнителя: 1 – N220; 2 –А380; 3 – УНТ.

Таким образом, представленные на рис. 6 и 7 зависимости модуля упругости и прочности при сжатии для трех композиций (наполненных УНТ, N220 и А380) имеют аналогичный характер. Для всех трех композиций существует концентрационные интервалы, в которых наблюдается рост физико-механических характеристик ПКМ. Для композиций, наполненных УНТ и N220, возрастание наблюдается при концентрациях 0.12-0.25% об., а для композиций, наполненных А380, при 0.016-0.06% об. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к снижению физико-механических показателей к значениям, соответствующим не содержащему добавок отвержденному олигоэпоксиду.

Отмеченный рост физико-механических показателей определяется микродисперсионным упрочнением матриц ПКМ и связан с наличием включений в виде агрегатов наночастиц нанометровых размеров. Оценим структурные показатели дисперсно-наполненного ПКМ, рассчитав значение межчастичного расстояния между частицами наполнителя в матрице. Межчастичное расстояния в дисперсно-наполненных материалах оценивается по следующей формуле [8]:

$$a = d \cdot \left(\sqrt[3]{\phi_{\max} / \phi} - 1 \right), \qquad (1)$$

где a – межчастичное расстояние, d – диаметр частицы, φ – концентрация наполнителя (об. д.).

Как видно из формулы (1), с ростом содержания дисперсной фазы увеличивается количество частиц и уменьшается межчастичное расстояние. Оценка межчастичного расстояния с помощью формулы (1) дает величины порядка 300–500 нм для ПКМ, содержащих ~0.005% об. УНТ и N220, а для содержащих А380 ~100 нм. Дальнейшее возрастание содержания наполнителя в области приведенных выше концентраций не изменяет существенно расстояние между агрегатами частиц, которые увеличиваются в размере в пределах от 100 до 200 нм. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя ведет уже к существенному росту размеров частиц дисперсий и к потере эффекта микродисперсионного упрочнения.

Представленные в данной работе закономерности поведения дисперсий частиц нанометрового размера демонстрируют аналогию с явлениями обнаруженными ранее в смесях полимеров. В монографии [9] описан эффект снижения вязкости, возникающий в области расслаивания смесей полимеров. Указанная область составов смеси соответствует метастабильному состоянию смеси полимеров в которой формируются термодинамически устойчивые эмульсии с размером частиц ~100 нм. Отмечается экстремальное изменение свойств смесей в твердом состоянии, о чем свидетельствуют максимумы прочности и предела текучести.

Подводя итоги выполненной работы, необходимо отметить следующее.

Исследование дисперсных систем, содержащих УНТ, N220 и А380 в низкомолекулярных жидкостях и олигомерах, показало, что при содержании дисперсной фазы начиная с ~0.005% об. наблюдается рост оптической плотности. Дальнейшее повышение концентрации приводит к более плавному возрастанию оптической плотности, продолжающемуся до концентраций ~0.08% об. и более. Оценка эффективных размеров частиц фазы УНТ показывает величины порядка 100–200 нм.

Подобное поведение может быть объяснено образованием свободнодисперных систем, содержащих агрегаты наночастиц. По достижению концентраций порядка 0.1–0.25% об., в зависимости от типа дисперсионной среды и дисперсной фазы, дисперсии теряют седиментационную устойчивость.

На зависимостях вязкости от состава дисперсий наблюдается минимумы в диапазоне концентраций, лежащих в пределах от 0.02 до 0.25% об. Подобное поведение может быть объяснено наличием структурного перехода, связанного с агрегацией наночастиц, что может рассматриваться как аналог фазового разделения.

Зависимости физико-механических свойств (модуль упругости и напряжение разрушения при сжатии) отвержденных ПКМ на основе эпоксидного олигомера проходят через максимум в интервале концентраций УНТ и N220 от 0.125 до 0.25 % об., а для ПКМ, содержащих А380 от 0.02 до 0.06% об. Подобный рост физико-механических показателей определяется микродисперсионным упрочнением матриц ПКМ и связан с наличием включений в виде агрегатов наночастиц размером от 100 до 200 нм.

Таким образом, исследование дисперсий наночастиц позволило выделить три концентрационные области образуемых дисперсий:

область с низкой концентраций наночастиц, размеры которых соответствуют самим наночастицам;

области более высоких концентраций, соответствующих суспензиям агрегатов наночастиц и являющихся седиментационно неустойчивыми;

промежуточную между указанными выше областями в которой наночастицы образуют агрегаты, остающимися наночастицами и являющимися седиментационно и агрегативно устойчивыми.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов–Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. 560 с.

2. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2010. Т. 54. № 1. С. 5–11.

3. Скворцов И. Ю., Кандырин Л.Б., Суриков П.В., Кулезнев В.Н. Получение композитов на основе эпоксидных связующих, модифицированных малыми концентрациями углеродных нанотрубок и исследование их физико-механических свойств // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 108–109.

4. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1977. 177 с.

5. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Химия, 1982. 348 с.

6. Tanaka H., Araki T. Viscoelastic phase separation in soft matter: Numerical-simulation study on its physical mechanism // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 2108–2141.

7. Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. Переход хаос-порядок в критических режимах сдвига расплавов полимеров и нанокомпозитов // Высокомолек. соед. 2009. Т. 51. № 11. С. 2044–2053.

8. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Принципы создания композиционных материалов. – М.: МИТХТ, 1987. 56 с.

9. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. 304 с.

INFLUENCE OF ULTRAFINE FILLERS ON THE PROPERTIES OF LOW-MOLECULAR LIQUIDS AND COMPOSITIONS BASED ON EPOXY OLIGOMERS

A.A. Pykhtin[@], P.V. Surikov, L.B. Kandyrin, V.N. Kuleznev

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

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

In this work the preparation of polymeric composite materials (PCM) based on an ED-20 grade epoxy resin with the use of carbon nanotubes (MWNT), technical carbon (N220) and aerosol (A380) and the influence of midget additives of these fillers on the complex of optical, rheological and physicomechanical properties were investigated.

***Key words**: epoxy resins, resins, cure agent, PCM, elasticity module, durability at deformation, painting ability, optical density.*

Вестник МИТХТ / Fine Chemical Technologies

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 в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий.

● 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 23.08.2013 г. Формат 60×90/8 Печать цифровая
Уч.-изд. листов 15 Тираж 500 экз. Заказ 72

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. www.copycentr.su