

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

6/2012

декабрь

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
Зам. главного редактора:
проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
доц. Р.Р. Биглов
проф. Д.В. Дробот
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. Л.А. Серафимов
проф. С.М. Сухорукова
проф. В.А. Тверской
акад. РАН А.Ю. Цивадзе
акад. РАМН В.И. Швец
доц. В.Д. Юловская

**Международная
редакционная коллегия:**
проф. К.А. Кардона
(Carlos A. Cardona),
Колумбия
проф. Т. Пакканен
(Tapani Pakkanen),
Финляндия
проф. А. Трохимчук
(Andrzej W. Trochimczuk),
Польша

СОДЕРЖАНИЕ

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

6/2012

Редакция:
Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
Семерня Л.Г.
Сережина Г.Д.

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru

Подписано в печать
22.12.2012г. Формат 60×90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч.-изд. листов 7,0

Заказ № 591.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета
в «ГЕЛИОПРИНТ»
119602, Москва, ул. акад. Анохина, 38, к. 1

**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND
BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

МАТЕМАТИКА

ОТ АНАЛИЗА ЛИПИДОВ К ЛИПИДОМИКЕ

В.А. Акмурзина, аспирант, А.А. Селищева, ведущий научный сотрудник,

*В.И. Швец, заведующий кафедрой, научный консультант

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ООО «Технология лекарств», г. Химки Московской области

e-mail: akmurzina31@mail.ru

Данный обзор содержит информацию о существующих методах анализа липидов. Описаны методы извлечения, разделения и количественного анализа липидов, которые включают в себя как широко известные методики, так и современные достижения аналитической химии в липидном анализе.

This review provides information on the existing methods of lipid analysis. We describe the methods of extraction, separation and quantitative analysis of lipids, which include both well-known techniques and recent advances in analytical chemistry of lipid analysis.

Ключевые слова: липидомика, экстракция, хроматография, масс-спектрометрия, электрофорез, спектроскопия.

Key words: lipidomics, extraction, chromatography, mass spectrometry, electrophoresis, spectroscopy.

1. Введение

Липидомика – новое и интенсивно развивающееся направление науки, осуществляющее всеобъемлющий анализ липидных метаболитов биологических объектов. Обращая внимание на основные преимущества липидомики (и метабомики вообще) перед другими «омными» технологиями, можно указать на ее особую роль для медицины. В составе метаболитов наиболее быстро и выражено отображаются все изменения, происходящие в организме, инициируемые как внутренними, так и внешними факторами. Данное обстоятельство делает метабомику высоко эффективным средством диагностики заболеваний, мониторинга результатов лечения больного и токсических воздействий на организм. Сложности метаболомных исследований происходят от имеющегося разнообразия метаболитов, относящихся к разным классам химических веществ и, соответственно, имеющих различные физико-химические свойства. Однако исследователи уже сегодня имеют возможность выбрать из арсенала метаболомных технологий именно ту, которая наиболее полно подходит для достижения поставленных целей.

Метаболическое профилирование больше подойдет для тех специалистов, которые ориентируются на детальное изучение отдельных групп метаболитов с возможностью их идентификации, либо заняты поиском биомаркеров заболеваний.

Данная работа представляет собой обзор последних событий в быстро меняющемся мире липидного анализа, в котором будут рассмотрены как наиболее часто используемые системы извлечения липидов из разных образцов, так и аналитические методы, применяющиеся для разделения, идентификации и количественного анализа липидов. Наряду с традиционными методами тонкослойной, газовой, жидкостной хроматографии и электрофоретическими мето-

дами, будут описаны и самые последние применения методов масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса и колебательной спектроскопии.

2. Классификация липидов

На сегодняшний день не существует удовлетворительного общепринятого определения липидов, хотя большинство химиков и биохимиков, которые работают с этими природными объектами, интуитивно понимают этот термин. Большинство учебников описывают липиды как группу соединений, хорошо растворимых в неполярных органических растворителях. Тем не менее, определение такого рода вводит в заблуждение, поскольку многие из веществ, которые в настоящее время широко рассматриваются как липиды, могут быть почти так же хорошо растворимы в воде, как и в органических растворителях. По мнению авторов [1], это определение ограничивает использование термина «липиды» по отношению к жирным кислотам и их производным, а также к веществам, биосинтетически или функционально подобным этим соединениям. Fahu с соавт. [2], в целях достижения всеобъемлющей системы классификации липидов определили липиды как небольшие гидрофобные или амфифильные молекулы, которые могут полностью или частично образовываться путем карбанионной конденсации тиоэфиров (жирные кислоты, поликетиды и т. д.) и/или карбкатионной конденсации единиц изопрена (пренол (2-метилбутен-2-ол-4), стеринны и др.).

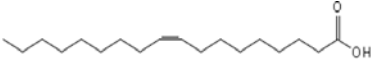
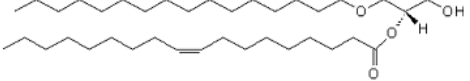
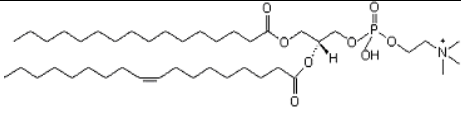
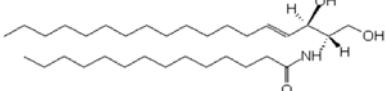
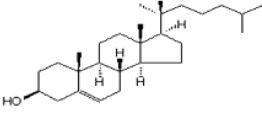
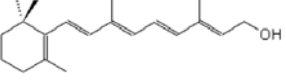
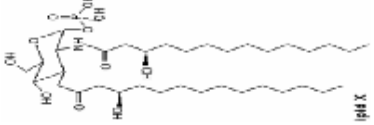
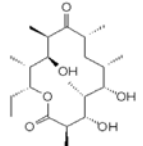
Липиды делятся на два больших класса. Простые липиды определяются как липиды, при гидролизе которых образуются не более двух типов основных продуктов в расчете на моль. Сложные липиды образуют три или более первичных продуктов гидролиза на моль. Сложные липиды подразделяются на глицерофосфоли-

пиды (или фосфолипиды), которые содержат полярную часть (остаток фосфорной кислоты) и глицериновый остов, и гликолипиды (гликоглицеролипиды или гликофинголипиды), которые содержат полярные углеводные части. Картина

еще более усложняется существованием фосфогликолипидов и сфингофосфолипидов.

В табл. 1 представлены различные классы липидов [2] и некоторые виды, принадлежащие к каждому классу.

Таблица 1. Классификация липидов

Класс липидов	Сокращение	Виды липидов		
1. Вещества ацильной природы	Ац	Жирные кислоты		
 9z-октадеценовая кислота (олеиновая кислота)		Октадеcanoиды		
		Эйкозаноиды		
		Докозаноиды		
		Жирные спирты		
		Жирные альдегиды		
2. Глицеролипиды	ГЛ	Жирные эфиры		
 1-гескадеcanoил-2-(9z-октадеценоил)-sn-глицерин		Моноацилглицерины		
		Диацилглицерины		
		Триацилглицерины		
3. Глицерофосфолипиды	ГФЛ	Фосфатидные кислоты		
 1-гескадеcanoил-2-(9z-октадеценоил)-sn-глицеро-3-фосфохолин		Фосфатидилхолины		
		Фосфатидилсерины		
		Фосфатидилглицерины		
		Фосфатидилэтанолламины		
		Фосфатидилинозитолы		
		Фосфатидилинозитиды		
		Кардиолипиды		
		Плазмалогены		
		4. Сфинголипиды	СФЛ	Сфингоидные основания
		 N-(тетрадеcanoил)-сфинг-4-енин (церамид)		Церамиды
Фосфосфинголипиды				
Фосфоносфинголипиды				
Нейтральные гликофинголипиды				
Кислые гликофинголипиды				
5. Стероидные липиды	СТЛ			Стерины
 Холест-5-ен-3β-ол		Стероиды		
		Секостероиды		
		Желчные кислоты		
		6. Пренольные липиды	ПЛ	Изопреноиды
 C ₂₀ изопрен: Ретинол, витамин А		Квиноны и гидроквиноны		
		Полипренолы		
		7. Гликолипиды	ГлЛ	Ациламиносахара
 Ациламиносахар: Липид X		Ациламиносахарогликаны		
		Ацилтригалазы		
		Ацилтригалазогликаны		
		8. Поликетиды	ПК	Макролиновые поликетиды
		Ароматические поликетиды		
		Нерибосомальные поликетидные гибриды		
		пептидные поликетидные гибриды		

Диоксиэритронолид В

Вещества ацильной природы (Ац) являются разнообразной группой молекул, синтезированных в реакции удлинения цепи при помощи ацетил-КоА. Соединения с глицериновым остовом представлены двумя классами: глицеролипиды (ГЛ), состоящие в основном из моно-, ди- и тризамещенного глицерина, и глицерофосфолипиды (ГФЛ), которые определяются наличием фосфатной (или фосфонатной) группы, этерифицированной по одному из гидроксильных групп глицерина.

Следующий класс соединений – сфинголипиды (СФЛ), которые в качестве основной структурной единицы содержат длинноцепочечное основание (аминоспирт). Стероидные липиды (СТЛ) содержат в своем составе циклопентанпергидрофенантеновое ядро. К этому классу соединений относятся спирты с гидроксильной группой в третьем положении – стерины и их эфиры с жирными кислотами. Наиболее распространенным стеринном у животных является холестерин, который в неэтерифицированном виде входит в состав клеточных мембран. Пренольные липиды (ПЛ) представляют собой первичные алифатические спирты, состоящие из 6-20 звеньев изопрена. Гликолипиды (ГЛЛ) представляют собой класс липидов,

содержащих остатки моно- или олигосахаридов. Они могут быть как производными глицерина, так и сфингозина. Последний класс липидов включает в себя поликетиды (ПК), которые представляют собой группу метаболитов из растений и микроорганизмов, чей биосинтез осуществляется полимеризацией ацетильных и пропильных групп.

3. Биологическая роль липидов

Биологические функции липидов весьма разнообразны. Липиды являются фундаментальными веществами в сохранении целостности клеточной структуры путем формирования двухслойной мембраны, состоящей из фосфолипидов, в животных и растительных тканях. Они выступают основной формой накопления энергии (в виде триацилглицеринов) и обеспечивают соответствующую гидрофобную среду для взаимодействий мембранных белков. Кроме того, мембранные липиды являются источником липидных вторичных мессенджеров, которые образуются под действиями различных внутриклеточных ферментов [3]. На рис. 1 представлены некоторые молекулярные виды липидов, выполняющие различные биологические функции.

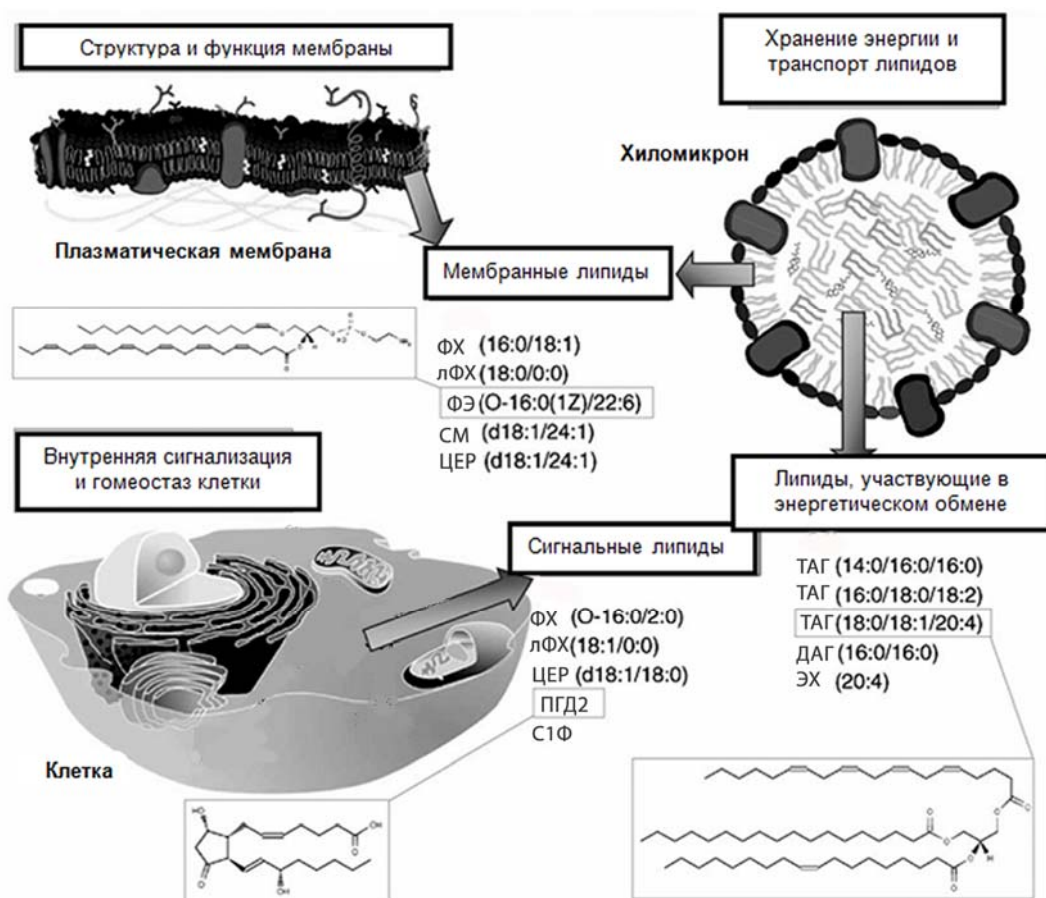


Рис. 1. Биологическая роль липидов. Показана химическая структура фосфатидилэтаноламина ФЭ (O-16:0(1Z)/22:6), простагландина D₂ (ПГД₂) и триацилглицерина (ТАГ (18:0/18:1/20:4)). ФХ – фосфатидилхолин, лФХ – лизофосфатидилхолин, ДАГ – диацилглицерин, ЦЕР – церамид,

СМ – сфингомиелин, ЭХ – эфир холестерина, С1Ф – сфингозин-1-фосфат [3].

Считается, что липидная сигнализация качественно отличается от других классических парадигм сигнализации, поскольку липиды могут свободно диффундировать через мембраны. Одним из следствий этого является то, что липидные мессенджеры не хранятся в везикулах до высвобождения, поэтому они часто синтезируются в ответ на потребность их в предполагаемом месте действия. Таким образом, многие сигнальные липидные молекулы не могут свободно циркулировать в растворе, и в сыворотке крови они существуют связанные со специальными белками носителями.

Одной из основных групп клеточных липидов, участвующих в передаче сигнала, являются глицерофосфолипиды. Основные классы фосфолипидов, содержащихся в мембранах клеток млекопитающих, включают в себя: фосфатидилхолин (ФХ), фосфатидилэтаноламин (ФЭ), фосфатидилсерин (ФС), фосфатидилинозитол (ФИ) и фосфатидилглицерин (ФГ).

Метаболизм фосфолипидов регулируется как с помощью G-белков, так и при помощи тирозинкиназного пути, в нем участвуют ферменты: фосфолипазы C, D, A₁ и A₂ (ФЛ-С, ФЛ-D, ФЛ-A₁ и ФЛ-A₂), а также несколько липидных киназ и фосфатаз. Эти ферменты преобра-

зуют липиды в биологически активные сигнальные молекулы, такие как фосфатидная кислота (ФК), диацилглицерин (ДАГ) и фосфоинозитолы [4–6]. Общая структура фосфолипидов и места действия фосфолипаз показаны на рис. 2.

Механизмы липидной сигнализации представляют собой сложную форму взаимосвязанных путей. ФК, полученная в результате гидролиза ФХ при помощи ФЛ-D, связана с рядом клеточных процессов, таких как секреция, эндоцитоз, активация киназ и др. [6]. Лизофосфатидная кислота (ЛФК) может образовываться с помощью нескольких сигнальных путей: гидролиза ФК при помощи ФЛ-A₂, а также гидролиза лизо-ФХ при помощи лизо-ФЛ-D. ЛФК тесно связана с дифференцировкой, ростом, подвижностью и выживанием клетки и, таким образом, играет важную роль в физиологических и патофизиологических процессах, включая воспаление, ангиогенез и канцерогенез [7]. Фосфатидилинозитол-3,4-бисфосфат (ФИ-Ф₂, липидный «вторичный мессенджер») активирует фермент Akt, который имеет решающее значение для многочисленных биологических процессов, в том числе запрограммированной гибели клеток [8].

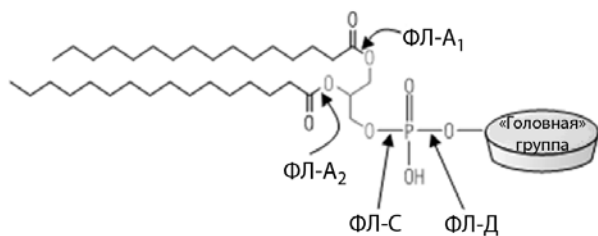


Рис. 2. Общая структура фосфолипидов и места действия различных фосфолипаз (ФЛ).

«Головная» группа	Фосфолипид
ОН	ФК
Холлин	ФХ
Этаноламин	ФЭ
Серин	ФС
Глицерин	ФГ
Инозитол	ФИ
Инозитолмонофосфат	ФИ-Ф ₁
Инозитолдифосфат	ФИ-Ф ₂
Инозитолтрифосфат	ФИ-Ф ₃

Многие липиды являются крайне необходимыми для жизни. Например, незаменимыми факторами питания являются определенные жирные кислоты (например, линолевая кислота и α-линоленовая кислота), потому что они не могут быть синтезированы из простых предшественников в нашем рационе. Однако, аномальные уровни некоторых липидов, в частности, холестерина (при гиперхолестеринемии) и *транс*-жирных кислот, являются факторами риска для развития сердечно-сосудистых заболеваний. Чрезмерное поглощение жиров повышает риск развития ожирения, диабета и атеросклероза.

Более полная картина липидного обмена и липидной регуляции появится тогда, как только новые аналитические методы измерения пре-

одолеют ограничения, связанные с разнообразием, быстротой взаимодействия и изменения липидных видов. Таким образом, улучшение и разработка методов анализа липидов являются основополагающими в науке, промышленности и клинических анализах.

Несмотря на то, что липиды представляют непростые вещества для анализа, поскольку они могут заметно отличаться по полярности и у них недостаточно хромофоров, которые могли бы облегчить их спектрофотометрическое обнаружение, в последнее десятилетие наметился явный прогресс в липидном анализе.

В принципе, аналитические процедуры для определения отдельных липидных соединений включают в себя три основных шага:

- 1) извлечение из образца;

- 2) аналитическое разделение;
- 3) идентификация и количественное определение.

Эти процедуры означают, что после успешного извлечения липидов из их источника, должен быть проведен анализ для выявления конкретных соединений. Рис. 3 показывает три основных этапа в анализе липидов, а также все используемые аналитические методы.

Еще одна проблема аналитического определения липидов проистекает из-за неустойчивости данных соединений. Окисление ненасы-

щенных жирных кислот является одной из наиболее фундаментальных реакций в химии липидов. Когда ненасыщенные липиды подвергаются воздействию воздуха, то образуются окисленные соединения. Синглетный кислород, полученный в результате фотоокисления в присутствии сенсбилизатора (например, некоторых пигментов – хлорофилл, гемоглобин) или металлов (железо, свинец или медь), атакует двойные связи в жирных кислотах с образованием пероксидных соединений.



Рис. 3. Аналитические процедуры, используемые для анализа липидов.

ЖЖЭ – жидкостная экстракция, ТФЭ – твердофазная экстракция, СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция, МВЭ – микроволновая экстракция, ТСХ – тонкослойная хроматография, ГХ – газовая хроматография, ЖХ – жидкостная хроматография, ПИД – пламенно-ионизационный детектор, МС – масс-спектрометрия, ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография, ELSD – лазерный детектор испарительного светорассеяния, CAD – детектор заряженного аэрозоля, КЭ – капиллярный электрофорез, ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

Линолевая кислота окисляется в 20 раз быстрее, чем олеиновая кислота, и каждая дополнительная двойная связь в жирных кислотах увеличивает скорость деградации в 2-3 раза. Фосфолипиды, содержащие ненасыщенные жирные кислоты, в основном линолевою и арахидоновую, более восприимчивы к окислению. Полная информация об окислении липидов представлена в монографии [1].

4. Извлечение липидов из биологических образцов

Перед анализом нового биологического образца аналитик должен решить три сложные задачи:

- 1) выделить липиды из матрицы;
- 2) удалить из экстракта нелипидные соединения;
- 3) фракционировать и определить классы липидов в экстракте [9].

В некоторых случаях два первых этапа являются целью анализа (например, когда определяется содержание жира в пищевых продуктах и кормах). Из-за того, что липиды обычно не встречаются в свободном виде в организмах, а встроены в матрицу, то для их анализа необхо-

дим этап экстракции. В настоящее время наиболее часто применяются следующие виды экстракции: жидкостная, твердофазная, сверхкритическая флюидная экстракция.

4.1. Жидкостная экстракция

Набор веществ, полученных в липидном экстракте, зависит от используемого метода экстракции, особенно от выбранного растворителя. Плохо растворяясь в воде, липиды требуют особых подходов при их выделении и разделении. Важное место в исследовании липидов занимают неполярные растворители (например, гексан, петролейный эфир), которые используются для экстракции простых нейтральных липидов (например, сложных эфиров жирных кислот и ацилглицеринов). Более сложные и более полярные липиды (например, фосфолипиды, липопротеины, гликолипиды) и свободные жирные кислоты требуют более полярных растворителей (например, метанол или ацетонитрил). В качестве экстрагентов были предложены различные растворители или их комбинации, но наиболее частое сочетание растворителей – смесь хлороформа и метанола в двухстадийной экстракции. Этот подход был разра-

ботан в конце 1950-х Фолчем [10] и использует систему хлороформ–метанол в соотношении 2:1 и большие объемы солевого раствора для вымывания нелипидных компонентов. Для максимальной степени извлечения отдельных интересных липидных компонентов из матрицы были разработаны модификации метода Фолча [1, 11–13].

Экстракция органическими растворителями, как правило, является первым шагом в процессе анализа липидов, поэтому результаты различных исследовательских групп, использующих

различные методы выделения липидов, могут отличаться. Поэтому когда исследователи хотят извлечь все простые и сложные липиды из ткани в ближайшем количественном соотношении, то они обычно используют метод Фолча или его варианты.

4.2. Твердофазная экстракция

Для выделения отдельных интересных классов липидов и для очистки липидного экстракта используют предварительные аналитические методики разделения, такие как твердофазная экстракция (ТФЭ).

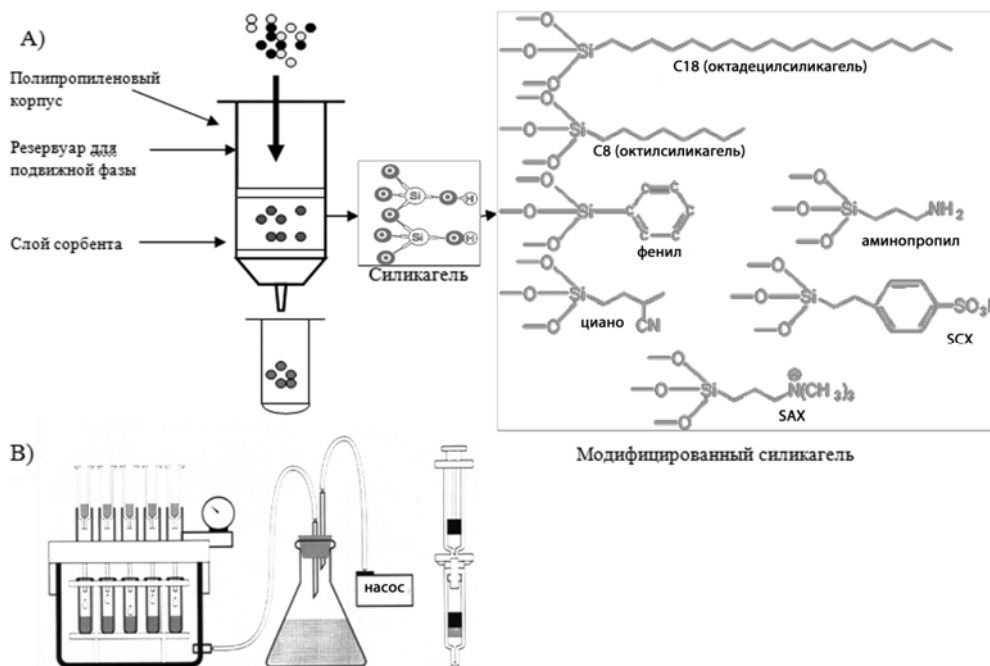


Рис. 4. Схема (А) и установка (В) для твердофазной экстракции.

Метод основан на распределении целевого компонента между подвижной и неподвижной фазами в результате сорбционных и/или ионообменных процессов, протекающих в специальной колонке (картридже) для ТФЭ. Неподвижная фаза представляет собой силикагель с модифицированной поверхностью (рис. 4). Различают два основных вида твердофазной экстракции. При проведении *удерживающей* ТФЭ целевой компонент сначала удерживается на сорбенте, при этом мешающие примеси сорбентом не удерживаются, а затем происходит элюирование целевого компонента. При *неудерживающей* ТФЭ на сорбенте сразу оседают мешающие примеси, а целевой компонент проходит через колонку, не задерживаясь. Таким образом, достигается его очистка от мешающих примесей. В ТФЭ используются три основных режима разделения: обращенно-фазовый, нормально-фазовый и ионный обмен. **Обращенно-фазовый** режим разделения – экстракция неполярных соединений из водных образцов за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. **Нормально-фазовый** режим разде-

ления – экстракция полярных соединений из неполярных органических растворителей за счет водородных связей, диполь-дипольных и π - π взаимодействий. **Ионообменный** режим разделения – экстракция заряженных соединений из органических или водных растворов с низкой ионной силой за счет кулоновских взаимодействий

ТФЭ уменьшает объем растворителя, который необходим для жидкостной экстракции и не требует использования смеси растворитель/вода [14]. Также преимуществами ТФЭ по сравнению с жидкостной экстракцией являются высокая воспроизводимость, селективность, специфичность, высокий выход (более 75%) и легкость в обращении.

Современные методы разделения для анализа липидных классов и родственных соединений на основе ТФЭ были опубликованы в работе [15].

4.3. Сверхкритическая флюидная экстракция

Однако в последние годы в качестве альтернативы традиционным методам был разработан метод сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ). Сверхкритические флюиды соз-

даются в результате повышения температуры и давления жидкости. Повышение температуры приводит к увеличению коэффициента диффузии и, следовательно, к увеличению скорости экстракции, в результате чего сокращается время экстракции [16]. СФЭ основана на газо- и жидкостноподобных свойствах сверхкритической жидкости, как правило, диоксида углерода (иногда смешанной с органическими модификаторами), что позволяет извлекать органические анализы из твердых матриц при температуре $>31.1^{\circ}\text{C}$ и давлении 74.8 атм (1070.4 пси).

Незначительные изменения липидных соединений при экстракции, удаление растворителя из экстракта и отсутствие токсичности являются одними из наиболее важных преимуществ СФЭ. Кроме того, оборудование для СФЭ может быть соединено с хроматографическими системами, обеспечивая тем самым возможность для автоматизации анализа липидов.

Липидные экстракты чувствительны к окислению. Их следует хранить растворенными в неполярных растворителях (например, гексан или хлороформ) при -20°C в стеклянной таре в атмосфере азота. Температура охлаждения $0-4^{\circ}\text{C}$ является приемлемой для краткосрочного хранения липидов. Для длительного хранения контейнеры должны быть запечатаны в вакууме [1].

В любом случае, необходимо подчеркнуть важность высоко контролируемых, стандартизованных процессов пробоподготовки и анализа образца. В настоящее время не существует единой платформы, с помощью которой в одном эксперименте можно было бы измерить все липидные компоненты ткани, клетки или любого образца, несмотря на усилия, предпринимаемые в этом направлении [17]. Эти усилия поддерживаются с помощью быстрого развития и совершенствования аналитического оборудования, но пока многие классы липидов должны быть проанализированы отдельно.

5. Методы разделения и количественного определения липидов

5.1. Классические методы

Большое количество классических химических методов используются для оценки качества и химических характеристик липидов в пищевых продуктах. Наиболее часто для характеристики качества жиров используется: число омыления, йодное число, кислотность и количество перекисей.

Эти параметры используются для определения чистоты (число омыления), количества ненасыщенных соединений (йодное число) и содержания свободных жирных кислот (кислотность). Хотя эти классические методы по-прежнему широко используются для анализа липидного состава пищевых продуктов, они все чаще заменяются более быстрыми и современными

методами, особенно в лабораториях контроля качества продуктов питания.

5.2. Хроматографические методы

В анализе липидов наиболее широкое применение нашли методы хроматографии

5.2.1. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) была первым хроматографическим методом, использованным для оценки липидов, и используется до сих пор. Данная методика позволяет провести быстрый скрининг изучаемых образцов. ТСХ дает много полезной информации в сочетании с небольшими усилиями и позволяет разделить смеси липидов с различной полярностью за один анализ. На рис. 5 представлена хроматограмма липидных стандартов, полученная на пластинах Alugram Sil G/UV₂₅₄.

Для достижения хороших аналитических результатов применяют автоматическую ТСХ. Однако этот метод имеет два серьезных недостатка – низкую разрешающую способность и низкую чувствительность.

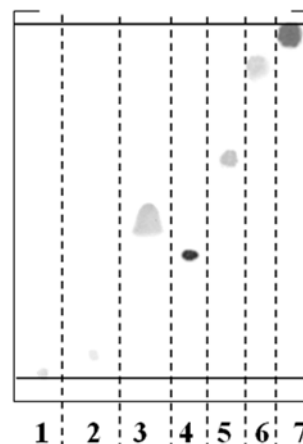


Рис. 5. ТСХ липидных стандартов в системе гексан–диэтиловый эфир–уксусная кислота (55:45:1), проявитель 10% раствор серной кислоты в метаноле: 1 – фосфатидилхолин (16:0/18:1), 2 – моноолеин, 3 – диолеин, 4 – холестерин, 5 – олеиновая кислота, 6 – триолеин, 7 – холестерина олеат.

В последние годы в целях улучшения эффективности разделения была разработана высокоэффективная тонкослойная хроматография (ВЭТСХ), обычно в сочетании с денситометрией [1, 18].

5.2.2. Газовая хроматография

Традиционно липиды анализируют с помощью метода газовой хроматографии (ГХ) с пламенно-ионизационным детектированием. Метод ГХ имеет ограничения, поскольку соединения должны быть термически стабильными и, не разрушаясь, испаряться во время инъекции. Хотя получение производных (дериватизация) может решить ряд проблем, связанных с недостаточной летучестью и стабильностью аналитов

при работе с простыми молекулами, для сложных биомолекул необходима более сложная дериватизация, включающая несколько химических стадий. Подготовка образца для ГХ может включать в себя предварительное разделение липидных классов, гидролиз, дериватизацию или пиролиз [19]. Липиды гидролизуются при нагревании их с обратным холодильником с избытком разбавленного водно-этанольного раствора щелочи. Свободные жирные кислоты и любые водорастворимые продукты гидролиза (омыляемая фракция) и неполярные компоненты (неомыляемые компоненты) отделяются для дальнейшего анализа. Неомыляемая фракция будет содержать углеводы, длинноцепочечные спирты (жирные спирты) и стерины, изначально присутствующие в липидных образцах в свободной или этерифицированной форме.

Жирнокислотный состав жиров и масел, как правило, определяется методом ГХ путем анализа соответствующих производных жирных кислот – метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) [1]. Жиры и масла преимущественно составляют эфиры глицерина с жирными кислотами (ацилглицерины). Для получения МЭЖК в метанольной среде применяется реакция

переэтерификации с использованием щелочного или кислотного катализа. Если сначала был проведен гидролиз, то для получения МЭЖК омыляемых фракций используют метилирование в кислых условиях. Разделение МЭЖК обычно достигается на весьма полярных жидких фазах, и аналиты разделяются в зависимости от их длины цепи и степени насыщенности. Для окончательной идентификации МЭЖК необходимо сравнить времена удерживания стандартов с временами удерживания образцов. Так как не все стандарты жирных кислот являются коммерчески доступными, то целесообразно использовать методы газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) или ИК-спектроскопию. Разделение *цис*- и *транс*-изомеров жирных кислот, как правило, не получается исключительно с помощью ГХ, и может быть необходимо сочетание ГХ с другими видами хроматографии [20].

На рис. 6 приведена хроматограмма стандартов метиловых эфиров жирных кислот, полученная методом ГХ с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 100 м.

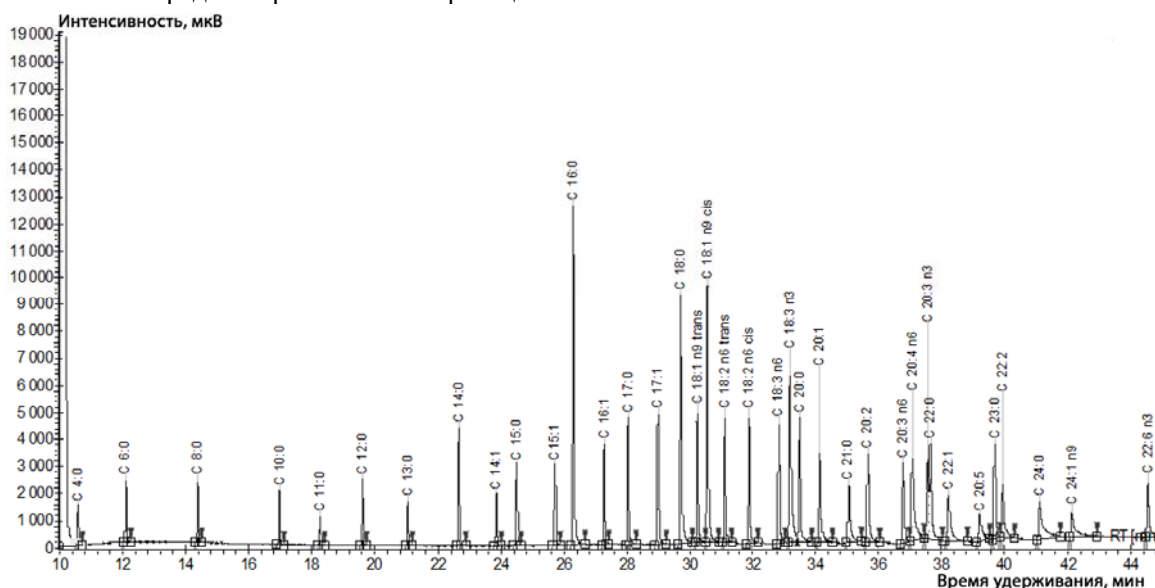


Рис. 6. Хроматограмма стандартов метиловых эфиров жирных кислот FAME Supelco mix-37.

Будучи весьма точным количественным методом, метод ГХ является трудоемким (разделение занимает час и более), и в процессе подготовки возможно искажение информации о структуре аналитов. Получение МЭЖК является критическим этапом анализа. Неполный выход реакции переэтерификации, изменение структуры жирных кислот (например, изменения в положении и геометрии изомеров) и образование артефактных соединений – все это влияет на полученную аналитическую информацию.

Тем не менее, современные ГХ-разделения

стремятся к сочетанию высокой скорости и высокого разрешения. Например, интересно отметить статью, в которой МЭЖК изучаются в различных липидных матрицах с использованием быстрой ГХ в течение нескольких минут [21]. Bondia-Pons и др. [22] применяли аналогичную стратегию для разделения 35 видов МЭЖК из человеческой плазмы в течение 3.2 мин. ГХ также может использоваться для прямого разделения триацилглицеринов в соответствии с числом атомов углерода. Анализ обычно выполняется при высоких температурах на неполярных каппи-

лярных колонках или колонках средней полярности, в этом случае получается разделение в группе триацилглицеринов в соответствии с их числом атомов углерода. Лучшее разрешение пиков может быть достигнуто при использовании капиллярных колонок с более полярной стационарной фазой.

Кроме того, ГХ может сочетаться с ИК-преобразованием Фурье (GC-FTIR). GC-FTIR может быть использована для идентификации различных видов МЭЖК [23], хотя низкая чувствительность является основным недостатком данного метода. Основное применение GC-FTIR находят в качестве дополнительного инструмента к ГХ-МС для выявления изомеров и выяснения структуры соединений.

5.2.3. Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) или высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) имеет гораздо более широкое применение в липидном анализе, чем ГХ.

В жидкостной хроматографии выделяют два режима разделения в зависимости от относительной полярности двух хроматографических фаз:

- нормально-фазная ЖХ (НФ-ЖХ), которая обычно используется для разделения липидов на классы;
- обращенно-фазная ЖХ (ОФ-ЖХ), с помощью которой разделяют липиды в соответствии с жирнокислотным составом [24].

Schaefer и др. [25] разработали НФ-ЖХ-метод идентификации и количественной оценки 12 липидных классов. ОФ-ЖХ является подходящим методом для определения позиционных изомеров триацилглицеринов, быстрого анализа свободных жирных кислот или МЭЖК и для идентификации геометрических изомеров в разнообразных биологических образцах.

Набор пиков триацилглицеринов, разделенных методом ОФ-ЖХ, отличается от набора пиков, полученных с помощью ГХ, где эти соединения разделяются в соответствии с различиями в числе атомов углерода. В ОФ-ВЭЖХ компоненты разделяются в соответствии с совокупным влиянием длины цепи жирнокислотных фрагментов, содержащихся в данном виде триацилглицерина, и их степенью ненасыщенности. Каждая двойная связь уменьшает время удерживания, что эквивалентно примерно двум атомам углерода. Для анализа липидов были разработаны методы ОФ-ЖХ с использованием как водных, так и неводных растворов.

Особенным типом ЖХ в липидном анализе является хроматография с комплексобразованием, в которой ионы серебра связаны с неподвижной фазой. Ионы серебра обратимо взаимодействуют с двойным связям липидных цепей с образованием полярных комплексов, поэтому соответствующие липиды сильнее

удерживаются в колонке. Этот вид хроматографии называют ВЭЖХ на основе ионов серебра (Ag-ВЭЖХ) [26]. В Ag-ВЭЖХ порядок элюции триацилглицеринов легко понять, потому что участвует только одно свойство молекул – степень ненасыщенности. Ag-ВЭЖХ является чрезвычайно мощным методом для аналитического и полупрепаративного разделения, а также для выделения *цис*- и *транс*-геометрических и позиционных изомеров МЭЖК и триглицеринов.

Более подробная информация о классических методах ЖХ для оценки минорных липидов можно найти в [1] и других специализированных источниках (например, для фосфолипидов [27]). Новые технологии привели к созданию колонок с размером частиц менее 2 мкм (микро-ЖХ) с высоким давлением (ультра-эффективная ЖХ (УЭЖХ) [28]), что позволяет получить более 100 пиков аналитов за один анализ.

Для обнаружения липидов используют следующие детекторы:

1. Рефрактометрический детектор
2. УФ-детектор
3. Детектор испарительного светорассеяния (ELSD)
4. Электрохимический детектор
5. Кондуктометрический детектор
6. Детектор заряженного аэрозоля (CAD)

Следует отметить, что ELSD является универсальным детектором и реагирует на любые аналиты, которые менее летучи, чем подвижная фаза. Он имеет низкий фоновый сигнал, совместим с широким спектром растворителей, а также позволяет использовать градиентное элюирование (в отличие от рефрактометрического детектора), и сигнал не зависит от степени насыщения и длины ацильных цепей (в отличие от УФ-детектора). Авторы работы [29] с помощью ОФ-ВЭЖХ с детектором ELSD определили молекулярные фракции триацилглицеринов в составе липопротеидов очень низкой плотности (ЛПОНП), предварительно отделив их от липидного экстракта методом ТФЭ на диольной колонке.

В последнее десятилетие детекторы, оснащенные лазером в качестве источника света, стали коммерчески доступны. Лазерный детектор испарительного светорассеяния (ELLSLD) превосходит другие детекторы светорассеяния (ELSD) по чувствительности, стабильности и воспроизводимости в течение длительного периода анализа. Детектор заряженного аэрозоля, разработанный в конце 2004 года, по-видимому, является более чувствительным, чем ELSD, и имеет широкий динамический диапазон [30].

Разрешающая способность хроматографических методов анализа может быть повышена путем использования многомерной хроматографической системы, которая по существу объе-

диняет два самостоятельных шага разделения. В недавнем обзоре [31] было рассмотрено применение многомерной хроматографии для липидного анализа, в том числе методы ГХ-ГХ, ЖХ-ЖХ, ЖХ-ГХ.

Для получения более подробной информации о применимости методов ЖХ к липидному анализу, в том числе о менее популярных методах (например, хиральной хроматографии [32], противоточной хроматографии или гель-фильтрационной хроматографии), следует обратиться к специализированным монографиям [1, 33]).

5.3 Электрофоретические методы

Существует несколько примеров, основанных на применении капиллярного электрофореза (КЭ) для разделения нескольких классов липидов или соединений, принадлежащих к одному классу липидов. КЭ имеет несколько режимов, наиболее часто используемых для определения липидов, среди которых:

- капиллярно-зонный электрофорез,
- капиллярная электрохроматография,
- электрокинетическая хроматография,
- мицеллярная электрокинетическая хроматография
- микроэмульсионная электрокинетическая хроматография.

ка хроматография.

Основные проблемы при использовании метода КЭ для анализа липидов – это плохая растворимость липидов в воде и их низкий коэффициент поглощения в УФ-диапазоне. КЭ предоставляет альтернативу методам ВЭЖХ в анализе фосфолипидных классов из-за своей высокой эффективности разделения, большой гибкости и простых приборов. Однако, из-за недостатков, отмеченных выше, было проведено лишь несколько работ по разделению фосфолипидов [34], которые включают в себя методы мицеллярной электрокинетической хроматографии с УФ или флуоресцентным детектированием, неводный КЭ с различными детекторами и капиллярную электрохроматографию [35].

Анализ жирных кислот методом КЭ был расширен в последние 10 лет. В результате были успешно проанализированы сложные смеси жирных кислот, имеющих от 10 до 24 атомов углерода [36]. В табл. 2 приведены хроматографические и электрофоретические методы, с помощью которых проанализированы различные классы липидов.

Таблица 2. Примеры липидов, проанализированных с помощью хроматографических и электрофоретических методов

Аналитический метод разделения	Липиды	
Хроматографические методы	ТСХ	Большинство липидных классов
	ГХ	Жирные кислоты, ДАГ, ТАГ, стерины, нейтральные гликофинголипиды, глицерофосфолипиды
	ВЭЖХ	Жирные кислоты, глицерофосфолипиды, стерины, сфинголипиды, фенольные липиды, ДАГ, ТАГ
	ГХ/ГХ	Жирные кислоты, стерины, жирные эфиры
	ЖХ/ЖХ	ТАГ
	ЖХ/ГХ	ТАГ, стерины, жирные кислоты
Электрофоретические методы	КЭ	Жирные кислоты, глицерофосфолипиды, кардиолипиды, сфинголипиды

5.4. Масс-спектрометрия

Наблюдаемое в последнее десятилетие развитие масс-спектрометрической техники привело к формированию ряда методов, позволяющих эффективно изучать метаболом и его изменения при различных патологиях, генетических вариациях и внешних воздействиях. Высокая селективность и чувствительность масс-спектрометров, а также возможность их комбинирования с хроматографической техникой, сделали масс-спектрометрию идеальным средством для подобных исследований, и уже имеющиеся на сегодняшний день научные публикации являются неоспоримым тому подтверждением. Тем не менее, метаболомика (и липидомика в том числе) продолжает интенсивно развиваться и, скорее всего, в ближайшее время можно будет наблюдать повсеместное внедрение метаболомных технологий в научную практику, подобно тому, как это недавно наблюда-

лось в отношении протеомных технологий. Существуют многочисленные типы масс-спектрометров, которые различаются по методу ионизации и масс-анализаторам, которые в них используются. В данной работе мы рассмотрим роль масс-спектрометрии в области липидного анализа.

В зависимости от способа разделения липидов масс-спектрометрический анализ реализуется в виде:

1. прямого масс-спектрометрического анализа;
2. высокоэффективной жидкостной хроматографии, сопряженной с масс-спектрометрией (ВЭЖХ/МС);
3. газовой хроматографии, сопряженной с масс-спектрометрией (ГХ/МС);
4. капиллярного электрофореза, сопряженного с масс-спектрометрией (КЭ/МС).

Масс-спектрометрия основана на разделе-

нии ионов в магнитном и электрическом полях. На рис. 7 приводится схема устройства типичного масс-спектрометра, на которой отмечены способы введения образца в МС, источники ионов и масс-анализаторы, применяемые в анализе липидов. В ионном источнике незаряженные органические молекулы ионизируются, образуя как положительно, так и отрицательно заряженные ионы.

Различают методы жесткой ионизации, которые дают значительный и хорошо воспроизводимый набор фрагментов (например, ионизация электронным ударом), и методы мягкой ионизации (например: матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI), ионизация электроспреем (ESI), термоспрей (TS), бомбардировка быстрыми атомами (FAB), химическая ионизация (CI), химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI), фотоионизация при атмосферном давлении (APPI).

Полученные ионы разделяются в масс-анализаторе на основе их отношения m/z (то есть отношения молекулярной массы иона к заряду иона). Основными видами анализаторов, которые используются для анализа липидов, явля-

ются: квадрупольный (Q); ионная ловушка (ion-trap IT); квадрупольно-ионная ловушка (Q-IT); тройной квадрупольный (QQQ); времяпролетный (TOF); квадрупольный времяпролетный (Q-TOF); FT ионного циклотронного резонанса (FT-ICR), ионная ловушка Orbitrap (IT-OT).

Тройной квадруполь или квадрупольный времяпролетный анализатор позволяют проводить фрагментацию липидов для их структурного анализа или идентификации. Ионные ловушки позволяют многократно фрагментировать липиды (получать фрагменты фрагментов), что увеличивает информативность получаемых масс-спектров и повышает вероятность идентификации липидов. Эти масс-анализаторы имеют различные свойства, в том числе диапазон m/z , который они могут охватывать, точность массы и разрешение.

В результате применения МС аналитик может получить информацию о точной молекулярной массе соединения, элементном составе и изотопном распределении, а применяя тандемную МС (МС/МС), аналитик получает структурную информацию и набор фрагментов соединения.



Рис. 7. Схема устройства типичного масс-спектрометра.

5.4.1. Прямой масс-спектрометрический анализ

Прямой масс-спектрометрический анализ подразумевает непосредственное внесение анализируемого материала в источник ионизации масс-спектрометра без предварительного хроматографического или электрофоретического разделения. В области липидного анализа было проведено много важных и новаторских исследований, в которых не применялось никакого предварительного разделения липидов на классы [37]. Для непосредственного ввода проб обычно используют инфузионные шприцы, с

помощью которых можно вводить растворенный липидный экстракт при скоростях потока от нескольких мкл/мин до нл/мин (в nano-источниках). Во время непрерывной инфузии пробы можно подбирать условия анализа и при этом можно существенно увеличить отношение сигнал/шум для минорных липидных видов. Основным преимуществом данного ввода проб является короткое время анализа. В основном, анализы с непосредственным вводом пробы были выполнены с использованием электроспрейного источника ионизации (ЭИИ) [13, 38]. На рис. 8 представлен масс-спектр липидного эк-

ракта плазмы крови человека, полученный прямым масс-спектрометрическим анализом при использовании ЭИИ в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов и масс-детектором, имеющим тройной квадруполь.

Были разработаны липидные библиотеки для идентификации и количественной оценки

около 450 отдельных видов фосфолипидов из грубых липидных экстрактов биологических жидкостей или тканей с применением ЭИИ и прямым вводом пробы [39]. Для повышения эффективности масс-спектрометрии некоторые исследователи применяют ЭИИ с нанопотоком впрыскиваемой пробы (нано-ЭИИ).

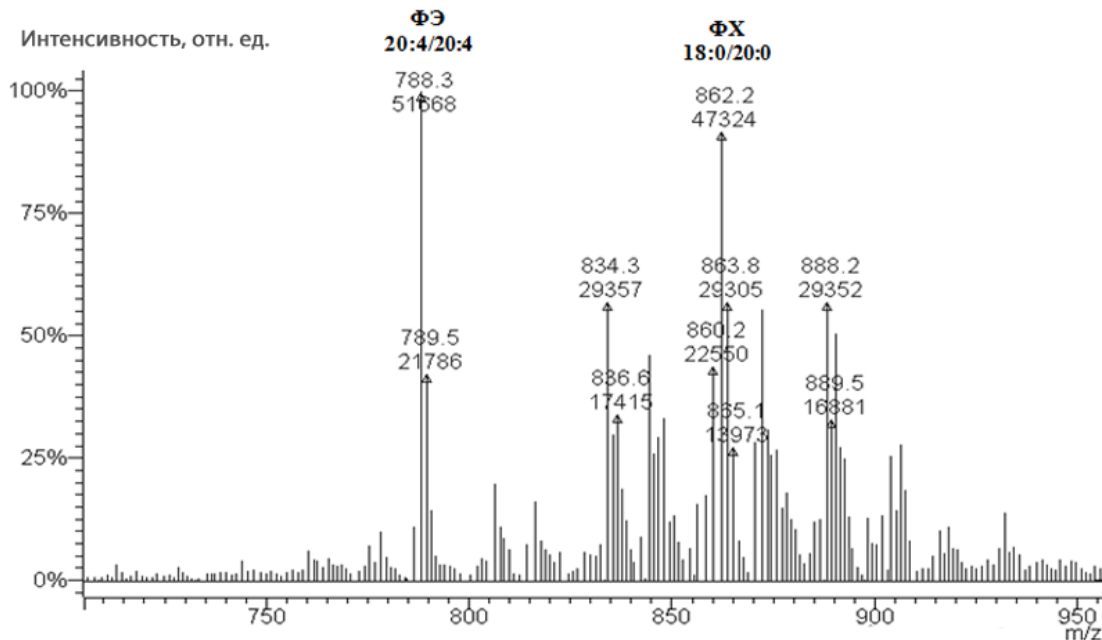


Рис. 8. Масс-спектр липидного экстракта плазмы крови взрослого человека.

Хотя масс-спектрометрический анализ с прямым вводом является быстрым и хорошо воспроизводимым методом, он имеет ряд серьезных недостатков. К примеру, химические изомеры из-за идентичности молекулярной массы не могут быть распознаны этим методом. Подавление ионизации является основным недостатком в этом виде масс-спектрометрических экспериментов. Подавление ионизации можно рассматривать как «конкуренцию за ионизацию» между молекулами, введенными в источник ионов одновременно. Для того, чтобы избежать совместного введения молекул, действующих как подавляющие агенты, требуется предварительное разделение с использованием разнообразных методов разделения (например, любых методов хроматографии, капиллярного электрофореза).

Эти методы могут уменьшить подавление ионизации, вызванное совместным элюированием соединений и изобарических примесей, и зачастую помогут отделить изомеры. Кроме того, хорошее аналитическое разделение приведет к улучшению пределов обнаружения и качества масс-спектрометрических данных в связи с уменьшением фонового шума.

5.4.2. Газовая хроматография, сопряженная с масс-спектрометрией (ГХ/МС)

Основным условием успешного ГХ/МС-анализа является достаточная летучесть и термическая стабильность анализируемых веществ.

Обычно перед анализом полярных соединений для увеличения их термической стабильности и летучести дериватизируют заряженные функциональные группы. Тиольные, amino-, гидроксильные и карбоксильные группы могут быть дериватизированы алкилированием, ацилированием или силилированием. Пробоподготовка биологических жидкостей для ГХ/МС может включать лиофилизацию.

Первые достижения масс-спектрометрии в области химии липидов были получены с использованием метода электронной ионизации (ГХ/ЭИ/МС). Как и в ГХ, в ГХ/ЭИ/МС липидные соединения можно анализировать в нативном виде [40], но часто их дериватизируют [41]. В 1970-х годах метод ГХ с масс-спектрометрическим детектированием с электронной ионизацией превратился в мощный и популярный инструмент для идентификации структуры липидов, а в 1980-х годах стали доступными поисковые базы данных, содержащие структурную информацию о многих жирных кислотах и липидах.

Эффективность метода ЭИ была продемонстрирована при исследовании больших липидов (например, триглицериды, гликолипиды, фосфолипиды), но определение молекулярных видов липидов, их остовов и головных групп оставалось очень трудоемкой задачей. Появление методов мягкой ионизации сделало революцию в использовании масс-спектрометрии в липид-

ном анализе и в значительной степени продвинуло вперед область липидомики.

Метод мягкой ионизации – химическая ионизация (ХИ) – также широко применяется для анализа многих липидов. Когда ХИ используется с ГХ, то наиболее распространенным газом-реагентом для ХИ является аммиак. Небольшие липидные молекулы (например, эфиры жирных кислот) подходят для анализа с помощью ГХ/ХИ/МС, но есть некоторые публикации, где данным методом также были исследо-

ваны глицерофосфолипиды.

В исследованиях с применением ГХ/МС (рис. 9) используют квадрупольные [42] или времяпролетные масс-анализаторы [43] и практически не используют ионные ловушки, считающиеся не адаптированными для ГХ. Времяпролетные масс-анализаторы преимущественно применяют из-за возможности быстрой детекции аналитов, что, например, крайне важно при анализе плазмы или сыворотки крови человека.

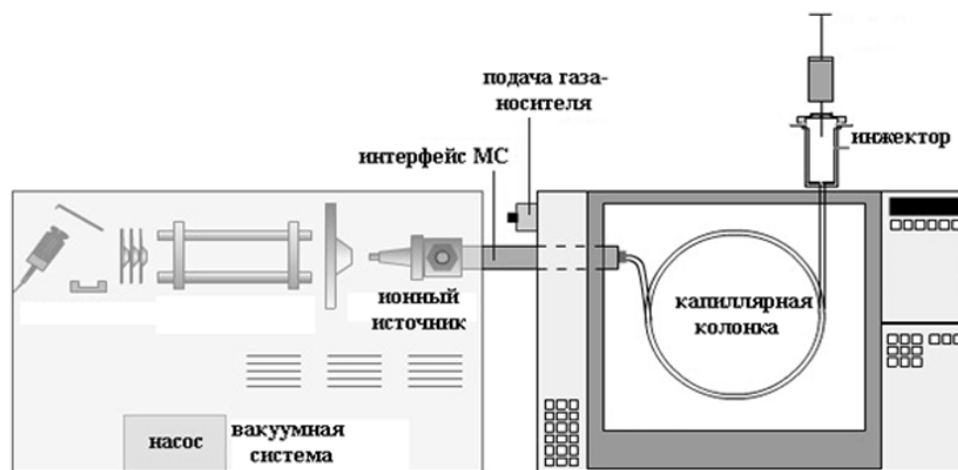


Рис. 9. Устройство газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.

5.4.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография, сопряженная с масс-спектрометрией (ВЭЖХ/МС)

В целях устранения недостатков, проявляющихся при прямом масс-спектрометрическом анализе сложных биологических объектов, разделение метаболитов с помощью жидкостной хроматографии может предшествовать масс-спектрометрическому детектированию. Жидкостная хроматография существенно снижает подавление ионизации и, устраняя фоновый шум, увеличивает динамический диапазон детектирования метаболитов. Как правило, для анализа липидов используют обращенно-фазовую жидкостную хроматографию с неподвижной фазой из углеводных цепочек длиной 18 атомов, прикрепленных к частицам размером 3–5 мкм. Однако, традиционное применение обращенно-фазовой ВЭЖХ часто недостаточно для разделения сложных биологических смесей. Одним из способов увеличения разрешающей способности хроматографии является использование частиц с меньшим размером. К недостаткам данного подхода можно отнести существенное увеличение давления, необходимого для осуществления потока элюентов через подобные колонки, что делает необходимым использование специальных УЭЖХ-систем. Перспективным для липидных исследований является применение нано-ВЭЖХ/МС. Эффективное разделение веществ хроматографией с нанопотоками элюентов значительно нивелирует подавление ионизации и позволяет количественно детекти-

ровать метаболиты.

Первым методом мягкой ионизации, который был разработан для метода ЖХ/МС, стал термоспрей. Для анализа липидов методом ЖХ наиболее широко используются следующие методы мягкой ионизации: FAB, ESI, APPI, APCI и MALDI.

Во многих исследованиях использовали метод FAB-MS для изучения структуры больших липидов (молекулярный вес >400) [44]. Основным недостатком этого метода ионизации в высоком уровне базового химического шума, который может ограничить чувствительность, особенно для липидов с низкой молекулярной массой. Использование этого метода ионизации снижается в последние годы.

Среди методов ионизации при атмосферном давлении (API) выделяют ESI, APCI и APPI. Широкое распространение для профилирования сложных липидных смесей получил ЭИИ (ESI) (рис. 10) [45]. Это мягкий метод ионизации редко нарушает химическую структуру аналита до попадания в масс-анализатор, что является особенно полезным для анализа полярных липидов (например, фосфолипидов и сфинголипидов), которые могут быть обнаружены в виде молекулярных ионов. Все цвиттер-ионные фосфолипиды (ФХ, лизо-ФХ, СМ, ФЭ) могут ионизироваться в режиме регистрации отрицательных и положительных ионов, за исключением ФЭ, который более эффективно ионизируется в режиме положительных ионов. Анионные фосфолипиды (ФИ, ФК, ФГ, ФС) из-

за их отрицательного заряда при нейтральном рН образуют в основном молекулярные ионы $[M - H]^-$ (депротонированная молекула сохраняет отрицательный заряд) и легко детектируется в режиме отрицательных ионов. Таким образом, для каждого образца можно получить два набора масс-спектров: один в режиме регистрации положительных ионов и второй – в отрицательных ионах. Идентификация структуры интересующих аналитов проводится на основе данных tandemной МС [46, 47]. Соответствующие ионы подвергаются индуцированным столкновениям с молекулами газа (азот, аргон). По спектрам фрагментации можно определить состав ацильных цепей и полярных групп фосфолипида.

Также и неполярные липиды (например, диацилглицерины и триацилглицерины), которые, как правило, лучше ионизируются методом АРСІ, были успешно измерены с помощью ЭИИ [48]. В последние годы применение ЭИИ в

тандемной масс-спектрометрии (ESI-MS²) для липидного анализа продемонстрировало несколько ключевых преимуществ:

- ESI-MS² спектры отдельных липидов часто могут быть получены из грубого липидного экстракта без необходимости предварительного разделения, гидролиза или дериватизации;

- tandemные масс-спектры основных классов липидов четко определяют длину углеродной цепи и степени ненасыщенности жирных кислот.

Методы ESI-MS² были использованы в качестве основы для новой области липидного профилирования, которая стала известна как липидомика. Из двух других методов ионизации при атмосферном давлении (APCI и APPI), APCI широко применяется для анализа неполярных липидов (например, триглицеринов, стероидов, и сложных эфиров жирных кислот) [49, 50].

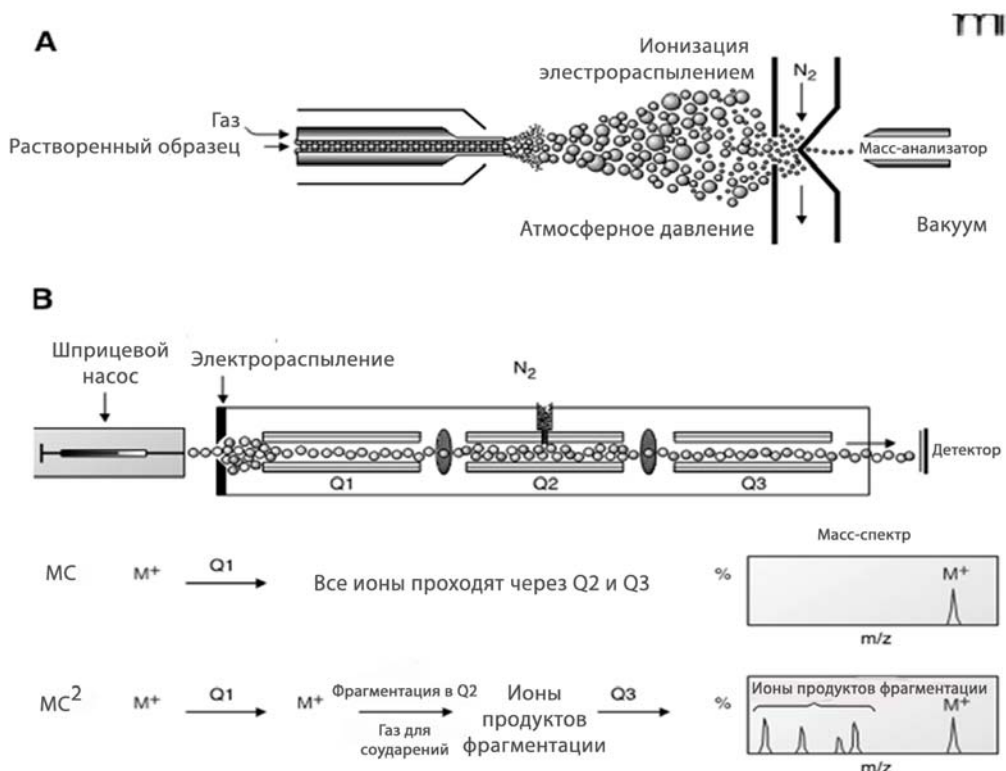


Рис. 10. Схема электроспрейного источника ионизации (А) и масс-спектрометра с тройным квадрупольным масс-анализатором (В).

Это метод ионизации легко производит ионы с мягкой фрагментацией крупных нейтральных молекул. Молекулы, которые легко ионизируются (например, фосфолипиды) образуют молекулярные ионы и диагностически полезные фрагментарные ионы. Простота и универсальность АРСІ делают его идеальным инструментом для использования в решении очень трудных аналитических задач.

APPI является новейшим методом мягкой ионизации, который продемонстрировал способность ионизировать эфиры жирных кислот,

моноацилглицерины, диацилглицерины и триацилглицерины с более высокой эффективностью, чем другие два метода API [51]. Стоит отметить, что некоторые производители приборов ВЭЖХ-МС продают сменные камеры ионизации, что позволяет использовать ESI, APCI и APPI (в двух полярностях) с тем же прибором, присоединив соответствующие камеры распыления.

MALDI является методом мягкой ионизации, который часто используется для анализа белков, но также успешно применяется для ана-

лиза липидов. Одним из преимуществ MALDI является скорость анализа. Анализ может быть выполнен менее чем за 1 мин с хорошей воспроизводимостью и минимальной пробоподготовкой [52]. Большинство приборов MALDI оборудованы времяпролетными ионными анализаторами (TOF) и обычно не требуют предварительного хроматографического разделения образца (рис. 11). MALDI-TOF обычно применяют для скрининга полярных и неполярных липидов из различных источников.

В некоторых биохимических исследованиях использовали MALDI-TOF для получения данных о молекулярных видах фосфолипидов, и

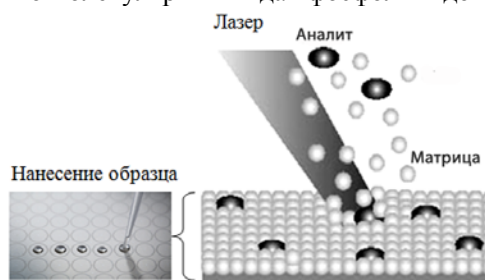


Рис. 11. Схема процесса ионизации в спектрометре MALDI-TOF.

хотя понятно, что ЭИИ до сих пор используется

Таблица 3. Примеры липидов, проанализированных методами масс-спектрометрии

Аналитический метод	Липиды	
Масс-спектрометрия	Электронная ионизация	Жирные кислоты, глицерофосфолипиды
	Химическая ионизация	ТАГ, жирные кислоты
	Ионизация быстрыми атомами	Жирные кислоты, глицерофосфолипиды, желчные кислоты, стероиды, ТАГ
	MALDI	Жирные кислоты, глицерофосфолипиды, сфинголипиды, ДАГ, ТАГ, стероиды
	Электрораспыление	Жирные кислоты, глицерофосфолипиды, сфинголипиды, фенольные липиды, желчные кислоты, стероиды
	Химическая ионизация при атм. давлении	Жирные кислоты, глицерофосфолипиды, ТАГ, стерины
	Фотоионизация при атм. давлении	Жирные кислоты, глицеролипиды, стерины (свободные и этерифицированные)
	Полевая десорбция	Глицерофосфолипиды
	Термоспрей	Глицерофосфолипиды, МАГ, ДАГ, эйкозаноиды

5.4.4. Капиллярный электрофорез, сопряженный с масс-спектрометрией (КЭ/МС)

Капиллярный электрофорез в комбинации с масс-спектрометрией можно применять как средство анализа липидов. Однако, в сравнении с ВЭЖХ, капиллярный электрофорез существенно проигрывает в разрешающей способности, что привело к его более редкому применению в липидомике. Подробно недостатки и достоинства КЭ/МС рассмотрены в обзоре Monton и Soga [57].

Почти во всех случаях, для анализа липидов был использован ЭИИ. Так, Zamfir и др. разработали подход для анализа ганглиозидов [58]. Неводный КЭ в сочетании с МС [59] был ис-

в большинстве исследований в липидомике, MALDI, вероятно, станет более популярным методом в этой области [53].

В табл. 3 приведены источники ионизации, с помощью которых методом МС были проанализированы липиды различных классов. Более конкретная аналитическая информация по использованию различных источников ионизации доступна в [33, 54].

Последние достижения в области масс-спектрометрии расширили аналитические возможности применения метода изотопного обогащения для определения интактных веществ. Введение изотопно-меченых предшественников (стабильных изотопов) дает возможность оценить кинетику синтеза и метаболизма липидов (динамическая липидомика). Введение дейтерированного холина, инозитола и этаноламина дает информацию о кинетике отдельных фосфолипидных молекулярных видах [55]. Данный подход имеет значительный потенциал для исследования заболеваний, связанных с нарушением липидного метаболизма. Более подробную информацию можно найти в обзоре [56].

пользован для разделения основных классов фосфолипидов.

Ранее перспективным методом для метаболомных исследований считалась капиллярная электрохроматография, являющаяся гибридом КЭ и ВЭЖХ, совместное применение которой с масс-спектрометрией подробно описано в обзоре Klampfl [60]. На сегодняшний день данный подход также не получил распространения в метаболомных исследованиях.

5.5. Спектроскопические методы

В последние годы спектроскопические методы стали рассматривать как привлекательные, перспективные аналитические методы для липидного анализа. Эта тенденция связана с инст-

рументальным развитием, широким использованием компьютеров и разработкой соответствующих хемометрических процедур. В этом разделе представлены характеристики, преимущества, ограничения и возможности некоторых спектроскопических методов.

5.5.1. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) стала универсальным методом в липидном анализе. Метод позволяет выяснить структуру, качественно и количественно проанализировать даже сложные смеси [61]. Не все ядра доступны для ЯМР, но те, которые доступны, играют важную роль в химии липидов (например, ^1H , ^{13}C , и ^{31}P). ЯМР является мощным инструментом для выяснения молекулярных структур очищенных липидов (^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР) или для исследования структуры и динамики липидных мембран (^1H -ЯМР, ^2H -ЯМР и ^{31}C с высоким разрешением и твердотельной ЯМР).

Метод ^{31}C -ЯМР на сегодняшний день является наиболее подходящим для анализа фосфолипидных смесей. Линейный отклик и относительно высокая скорость ^{31}C -ЯМР позволяет точно и селективно измерить большое число образцов.

По сравнению с хроматографическими методами (например, ГХ и ВЭЖХ), ЯМР-спектроскопия имеет некоторые преимущества. ЯМР является неразрушающим методом и для количественного определения не требуется никаких специфических стандартов. Тем не менее, по сравнению с МС, методы ЯМР менее чувствительны. Кроме того, методы липидного анализа основанные на ЯМР, как правило, ограничиваются перекрыванием сигналов в ^1H -ЯМР спектрах и низкой природной распростра-

ненностью атомов ^{13}C .

Метод ВЭЖХ/ЯМР является одним из наиболее мощных методов разделения и структурного определения неизвестных соединений в смесях и, таким образом, представляет собой потенциально интересный дополнительный метод анализа к методу ВЭЖХ/МС для анализа сложных биологических матриц. Но как ни странно, пока не существует публикаций, которые могут продемонстрировать полезность метода ВЭЖХ/ЯМР в липидном анализе.

5.5.2. Колебательная спектроскопия

В целом, методы колебательной спектроскопии применимы для обнаружения изменений в режиме реального времени, в естественных условиях, без каких-либо меток и с пространственным разрешением в мкм-диапазоне, поэтому они признаны перспективными аналитическими методами [62]. Спектроскопия средней ИК-области имеет давнюю историю в химии липидов, вместе с двумя другими видами колебательной спектроскопии (т.е. ближняя ИК-область (NIR) и спектроскопия комбинационного рассеяния (Raman)). Большинство фундаментальных работ по ИК-спектроскопии липидов проводилось в период 1945-1965 гг., после чего интерес уменьшился, так как были разработаны новые методы (например, ГХ и ЯМР-спектроскопия). Однако, возрождение количественного липидного анализа методом ИК-спектроскопии началось в середине 1970-х годов с развитием ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR).

В табл. 4 представлены различные типы ЯМР- и колебательной спектроскопии и классы липидов, которые могут быть проанализированы в каждом конкретном случае. В работе [63] представлена более подробная информация по многим спектральным методам.

Таблица 4. Примеры липидов, проанализированных различными спектроскопическими методами

Аналитический метод	Липиды
ЯМР	^1H Все липиды
	^{31}P Глицерофосфолипиды
	^{13}C Все липиды
Колебательная спектроскопия	NIR Жирные кислоты, стероидные липиды
	Raman Глицерофосфолипиды, стероидные липиды, сфинголипиды
	FTIR Жирные кислоты

6. Заключение

В настоящее время для анализа липидов используется широкий спектр аналитических платформ, в том числе ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия с непосредственным вводом пробы, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, ГХ/МС, ВЭЖХ/МС. Однако, несмотря на то, что значительный прогресс уже достигнут, вероятно, ни одна из этих платформ не удовлетворяет всем критериям, необходимым для идеального глобального профили-

рования липидов. Чем больше результатов мы получаем, используя разнообразные дополнительные методы, тем больше информации об образце мы будем знать.

Большинство путей метаболизма липидов уже известны. Не известно то, как эти пути ведут себя в сложных биологических системах и, еще более важно то, какие именно изменения в регулировании этих систем может привести к серьезным метаболическим и воспалительным заболеваниям. Новое направление – липи-

домика – это системное изучение всех липидов и молекул, с которыми они взаимодействуют, и их функции внутри клетки.

К счастью для исследователей, в настоящее время появляются аналитические методики, необходимые для построения этих интегриро-

ванных знаний. Новые аналитические возможности обещают сделать прорыв в понимании биологии липидов и изменений в их регуляции, приводящих к развитию различных заболеваний.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Lipid Analysis. Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids / W.W. Christie, X. Han (Eds.). – The Oily Press, 2003. 446 p.
2. Fahy E., Subramaniam S., Brown H.A. A comprehensive classification system for lipids // *J. Lipid Res.* 2005. V. 46. P. 839–861.
3. Orešič M., Hänninen V.A., Vidal-Puig A. Lipidomics: A new window to biomedical frontiers // *Trends in Biotechnology.* 2008. V. 26. P. 647–652.
4. Brown H.A., Gutowski S., Moomaw C.R., Slaughter C. ADP ribosylation factor, a small GTP-dependent regulatory protein, stimulates phospholipase D activity // *Cell.* 1993. V. 75. P. 1137–1144.
5. Singer W.D., Brown H.A., Sternweis P.C. Regulation of eukaryotic phosphatidylinositol-specific phospholipase C and phospholipase D // *Annu. Rev. Biochem.* 1997. V. 66. P. 475–509.
6. Wing M., Bourdon D.M., Harden T.K. PLC- ϵ : A shared effector protein in Ras-, Rho-, and G α $\beta\gamma$ -mediated signaling // *Mol. Interv.* 2003. V. 3. P. 273–280.
7. Mills G.B., Moolenaar W.H. The emerging role of lysophosphatidic acid in cancer // *Nat. Rev. Cancer.* 2003. V. 3. P. 3582–5391.
8. Franke T.F., Kaplan D.R., Cantley L.C. A. Toker. Direct regulation of the Akt proto-oncogene product by phosphatidylinositol-3,4-bisphosphate // *Science.* 1997. V. 275. P. 665–668.
9. Christie W.W. Preparation of lipid extracts from tissues // *Adv. Lipid Methodol.* 1993. V. 2. P. 195–213.
10. Folch J., Ascoli I., Lees M. Preparation of lipid extracts from brain tissue // *J. Biol. Chem.* 1951. V. 191. P. 833–841.
11. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification // *Biochem. Physiol.* 1959. V. 37. P. 911–917.
12. Lin J.T., Liu D.Y., Yang M.H. Ethyl acetate/ethyl alcohol mixtures as an alternative to Folch reagent for extracting animal lipids // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. P. 4984–4986.
13. Matyash V., Liebisch G., Kurzchalia T.V. Lipid extraction by methyl-*tert*-butyl ether for high-throughput lipidomics // *J. Lipid Res.* 2008. V. 49. P. 1137–1146.
14. Kim H.Y., Salem Jr.N. Separation of lipid classes by solid phase extraction // *J. Lipid Res.* 1990. V. 31. P. 2285–2289.
15. Ruiz-Gutierrez V., Perez-Camino M.C. Update on solid-phase extraction for the analysis of lipid classes and related compounds // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 885. P. 321–341.
16. Isaac G. Thesis: Development of enhanced analytical methodology for lipid analysis from sampling to detection. A targeted lipidomics approach / Sweden, Uppsala University, 2005. P. 230.
17. Han X., Yang J., Cheng H. Toward fingerprinting cellular lipidomes directly from biological samples by two-dimensional electrospray ionization mass spectrometry // *Anal. Biochem.* 2004. V. 330. P. 317–331.
18. Halkina T., Sherma J. Determination of sterols and fatty acids in prostate health dietary supplements by silica gel high performance thin layer chromatography with visible mode densitometry // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2007. V. 30. P. 2329–2335.
19. Gas Chromatography and Lipids. A Practical Guide / W.W. Christie. – The Oily Press, 1989. 191 p.
20. Mossoba M.M., Adam M., Lee T. Rapid determination of total trans fat content – an attenuated total reflection infrared spectroscopy international collaborative study // *J. AOAC Int.* 2001. V. 84. P. 1144–1150.
21. Mondello L., Casilli A., Tranchida P.Q. Evaluation of fast gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry in the analysis of lipids // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1035. P. 237–247.
22. Bondia-Pons I., Castellote A.I., Lopez-Sabater M.C. Comparison of conventional and fast gas chromatography in human plasma fatty acid determination // *J. Chromatogr. B.* 2004. V. 809. P. 339–344.
23. Mossoba M.M., McDonald R.E., Yurawecz M.P. Application of on-line capillary GC-FTIR spectroscopy to lipid analysis // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2001. V. 103. P. 826–830.
24. Lin J.T. HPLC separation of acyl lipid classes // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2007. V. 30. P. 2005.

25. Schaefer A., Kuchler T., Simat T.J. Migration of lubricants from food packagings. Screening for lipid classes and quantitative estimation using normal-phase liquid chromatographic separation with evaporative light scattering detection // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 1017. P. 107–116.
26. Nikolova-Damyanova B., Momchilova S. Silver ion HPLC for the analysis of positionally isomeric fatty acids // *Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2002. V. 25. P. 1947–1965.
27. Peterson B.L., Cummings B.S. A review of chromatographic methods for the assessment of phospholipids in biological samples // *Biomed. Chromatogr.* 2006. V. 20. P. 227–243.
28. Rainville P.D., Stumpf C.L., Shockor J.P., Plumb R.S., Nicholson J.K. Novel application of reversed-phase UPLC-oeTOF-MS for lipid analysis in complex biological mixtures: A new tool for lipidomics // *Proteome Res.* 2007. V. 4. P. 552–558.
29. Perona J.S., Ruiz-Gutierrez V. Simultaneous determination of molecular species of monoacylglycerols, diacylglycerols and triacylglycerols in human very-low-density lipoproteins by reversed-phase liquid chromatography // *J. Chromatogr. B*. 2003. V. 785. P. 89–99.
30. Moreau R. The analysis of lipids via HPLC with a charged aerosol detector // *Lipids*. 2006. V. 41. P. 727–734.
31. Mondello L., Tranchida P., Dugo P., Dugo G. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: A review // *Mass Spectrom Rev.* 2008. V. 27. P. 101–124.
32. Lesellier E. Analysis of non-saponifiable lipids by super-/subcritical-fluid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2001. V. 936. P. 201–214.
33. HPLC of Acyl Lipids / Lin J.T. – HNB Publishing. 2005. 576 p.
34. Gao F., Dong J., Li W. Separation of phospholipids by capillary zone electrophoresis with indirect ultraviolet detection // *J. Chromatogr. A*. 2006. V. 1130. P. 259–264.
35. Chen Y.L., Xu Y. Determination of lysophosphatidic acids by capillary electrophoresis with indirect ultraviolet detection // *J. Chromatogr. B*. 2001. V. 753. P. 355–363.
36. Mofaddel N., Desbene-Monvernay A. Fatty acid analysis using capillary electrophoresis // *Analysis*. 1999. V. 27. P. 120–124.
37. Han H., Gross R.W. Global analyses of cellular lipidomes directly from crude extracts of biological samples by ESI mass spectrometry: A bridge to lipidomics // *J. Lipid Res.* 2003. V. 44. P. 1071–1079.
38. Liebisch G., Binder M., Schifferer R. Glycerophospholipid identification and quantitation by electrospray ionization mass spectrometry // *Methods in Enzymol.* 2007. V. 432. P. 21–57.
39. Ivanova P.T., Milne S.B., Forrester J. S. LIPID rrays: New tools in the understanding of membrane dynamics and lipid signaling // *Mol. Interv.* 2004. V. 4. № 2. P. 86–96.
40. Biedermann W., Luercker E., Poerschmann J. Structural characterization of some fatty acids from the brain as biomarkers of BSE risk material // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 379. P. 1031–1038.
41. Keller S., Jahreis G. Determination of underivatized sterols and bile acid trimethyl silyl ether methyl esters by gas chromatography-mass spectrometry-single ion monitoring in faeces // *J. Chromatogr. B*. 2004. V. 813. P. 199–207.
42. Roessner U., Willmitzer L., Fernie A.R. High-resolution metabolic phenotyping of genetically and environmentally diverse potato tuber systems. Identification of phenocopies // *Plant Physiol.* 2001. V. 127. P. 749–764.
43. Winder C.L., Dunn W.B., Schuler S. Global metabolic profiling of *Escherichia coli* cultures: An evaluation of methods for quenching and extraction of intracellular metabolites // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. P. 2939–2948.
44. Kayganich-Harrison K.A., Murphy R.C. Characterization of chain-shortened oxidized glycerophosphocholine lipids using fast atom bombardment and tandem mass spectrometry // *Anal. Biochem.* 1994. V. 221. P. 16–24.
45. Milne S., Ivanova P., Forrester J. Lipidomics: An analysis of cellular lipids by ESI-MS // *Methods*. 2006. V. 39. P. 92–103.
46. Han X., Gross R.W. Structural determination of picomole amounts of phospholipids via electrospray ionization tandem mass spectrometry // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1995. V. 6. P. 1202–1210.
47. Smith P.B., Snyder A.P., Harden C.S. Characterization of bacterial phospholipids by electrospray ionization mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 1824–1830.
48. Han X., Gross R.W. Quantitative analysis and molecular species fingerprinting of triacylglyceride molecular species directly from lipid extracts of biological samples by electrospray ionization tandem mass spectrometry // *Anal. Biochem.* 2001. V. 295. P. 88–100.
49. Byrdwell W.C. Atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for analysis of lipids // *Lipids*. 2001. V. 36. P. 327–346.

50. Rezanka T., Sigler K. Structural analysis of a polysaccharide from *Chlorella kessleri* by means of gas chromatography-mass spectrometry of its saccharide alditols // *Curr. Anal. Chem.* 2007. V. 52. P. 246-252.
51. Cai S.S., Syage J.A. Comparison of atmospheric pressure photoionization, atmospheric pressure chemical ionization, and electrospray ionization mass spectrometry for analysis of lipids // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. P. 1191–1199.
52. Schiller J., Suss R., Arnhold J. Matrix-assisted laser desorption and ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry in lipid and phospholipid research // *Prog. Lipid Res.* 2004. V. 43. P. 449.
53. Schiller J., Suss R., Fuchs B. MALDI-TOF MS in lipidomics // *Front. Biosci.* 2007. V. 12. P. 2568–2579.
54. Murphy R.C., Fiedler J., Hevko J. Analysis of nonvolatile lipids by mass spectrometry // *Chem. Rev.* 2001. V. 110. P. 479–526.
55. Bernhard W., Pynn C.J., Jaworski A., Rau G.A., Hohlfeld J.M., Freihorst J., Poets C.F., Stoll D., Postle A.D. Mass spectrometric analysis of surfactant metabolism in human volunteers using deuteriated choline // *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 2004. V. 170. P. 54–58.
56. Postle A.D., Hunt A.N. Dynamic lipidomics with stable isotope labeling // *J. Chromatogr. B.* 2009. V. 877. P. 2716–2721.
57. Monton M.R., Soga T. Metabolome analysis by capillary electrophoresis-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1168. P. 237–246.
58. Zamfir A., Vukelic Z., Peter-Katalinic J. A capillary electrophoresis and off-line capillary electro-phoresis/electrospray ionization-quadrupole time of flight-tandem mass spectrometry approach for ganglioside analysis // *Electrophoresis.* 2002. V. 23. P. 2894–2903.
59. Fetsch D., Havel J. Capillary zone electrophoresis for the separation and characterization of humic acids // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 802. P. 189–202.
60. Klampfl C.W. Review coupling of capillary electrochromatography to mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1044. P. 131–144.
61. Diehl B.W.K. Multinuclear high resolution NMR spectroscopy / In: *Lipid Analysis of Oils and Fats.* – London: Chapman & Hall, 1998. 87 p.
62. Voort F.R., Sedman J., Russin T. Lipid analysis by vibrational spectroscopy // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2001. V. 103. P. 815–826.
63. Dufour E. Spectroscopic techniques (NMR, infrared and fluorescence) for the determination of lipid composition and structure in dairy products. – Springer, 2006. 240 p.

ЛИПОСОМАЛЬНАЯ ФОРМА ДЕСФЕРАЛА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ПРОТИВОХЛАМИДИЙНЫЙ АГЕНТ

Н.В. Рукусуева, аспирант, Д.А. Захарова, студент, Д.А. Безруков, доцент,

А.П. Каплун, профессор, В.И. Швец, заведующий кафедрой,

*Н.А. Зигангирова, руководитель лаборатории

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ГУ НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи РАМН

e-mail: Natali@list.ru

Десферал является блокатормом ионов свободного железа, уже более 30 лет применяемым при лечении последствий инфарктов и инсультов. В нескольких исследованиях *in vitro* было также показано, что десферал в концентрациях 15–100 мкМ вызывает нехватку железа у *Chlamydia pneumoniae* и *Chlamydia trachomatis*, влияя на рост и развитие данных бактерий. Основными проблемами применения этого соединения для лечения хламидиоза является его токсичность и низкая способность к прохождению через клеточную мембрану. В настоящей работе десферал инкапсулировали в липосомы из соевого фосфатидилхолина и исследовали *in vitro* токсичность и активность полученной дисперсии. Было продемонстрировано, что липосомальная форма хелатора менее токсична и более активна по сравнению с его раствором.

Desferal is a free iron ions blocker used for heart attacks and strokes treatment for more than 30 years. In several in vitro studies it was also shown that desferal concentrations of 15–100 mM cause shortage of iron in Chlamydia pneumoniae and Chlamydia trachomatis, affecting these bacteria growth and development. The main problems of this compound for treatment of chlamydia are its toxicity and low ability to pass through the cell membrane. In this research the in vitro toxicity and activity of desferal encapsulated in soybean phosphatidylcholine liposomes were studied. It was demonstrated that the liposomal form of the chelator is less toxic and more active as compared to its solution.

Ключевые слова: хламидиоз, десферал, липосомы, цитотоксичность.

Key words: chlamydiosis, desferal, liposomes, cytotoxicity.

Введение

Проблема лечения заболеваний, обусловленных патогенными для человека *Chlamydia*, является одной из острейших в современной медицине. Микроорганизмы данного рода, в частности, *Chlamydia trachomatis*, являются внутриклеточными облигатными паразитами, инфицирующими клетки нереснитчатого кубическоили цилиндрического эпителия слизистых оболочек (конъюнктивы, шейки матки, эндометрия, маточных труб, уретры), эпителиальные клетки внутренних органов, клетки ретикулоэндотелия, лейкоциты и макрофаги [1]. Бактерии *C. trachomatis* способны вызывать ряд необратимых патологических изменений органов малого таза, что, в итоге, может привести к развитию тяжелых хронических заболеваний, приводящих к бесплодию [2]. Сложность терапии урогенитальной хламидийной инфекции, основанной на применении антибиотиков и стимуляции иммунной системы пациента, обусловлена, во-первых, особенностями жизненного цикла патогена (наличием двух чередующихся функционально и морфологически различных жизненных форм: ретикулярных и элементарных тел), во-вторых, формированием устойчивости к традиционным антибиотикам (тетрациклам, макролидам и фторхинолонам), в-третьих, частым переходом инфекции в хроническую форму, плохо поддающуюся лечению [Ошибка! Залкадка не определена.]. При этом эпидемиологическая ситуация как в России, так и в мире остается очень напряженной,

поскольку развитие заболевания проте-

кает бессимптомно, а наличие патогена может быть выявлено только в ходе лабораторной диагностики образцов биоматериала пациента. Одним из возможных альтернативных подходов к лечению хламидийной инфекции, не связанных с использованием традиционных антибиотиков, является применение препаратов, связывающих свободные ионы железа, поскольку недостаток железа препятствует росту и развитию внутриклеточных бактериальных патогенов, включая и *C. trachomatis* [3]. Одним из таких веществ является десферал (десферроксамин) (рис. 1).

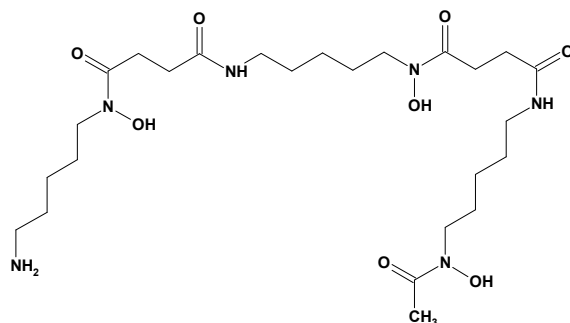


Рис. 1. Структурная формула десферала (десферроксамина).

Данное соединение уже более 30 лет широко применяется в клинической практике при лечении заболеваний, обусловленных присутствием в организме большого избытка свобод-

ного железа [4]. В нескольких исследованиях *in vitro* было показано, что десферал в концентрациях 15–100 мкМ вызывает нехватку железа у *C. pneumoniae* и *C. trachomatis*, влияя на рост и развитие данных бактерий [5]. Основными проблемами применения этого соединения для лечения хламидиоза в клинической практике является его токсичность (блокирование клеточного цикла в фазе G1/S [6]) и низкая способность к прохождению через клеточную мембрану. Задачей настоящей работы было создание средства доставки данного вещества, хорошо проходящего через клеточную мембрану, и определение активности полученного препарата в отношении *C. trachomatis in vitro*.

Результаты и их обсуждение

В качестве частиц-носителей нами были выбраны липосомы, поскольку данный вид наночастиц обладает высокой биосовместимостью, как правило, они не токсичны для клеток, относительно просты в получении [7]. Включение десферала в липосомы, по нашему мнению, позволит улучшить способность данного соединения проходить через клеточную мембрану, благодаря чему снизится его терапевтическая концентрация и уменьшится ток-

сическое воздействие на организм. Для получения липосом использовалась смесь состава соевый фосфатидилхолин (сФХ) : холестерин (Хол) 7:3 (моль/моль). С целью предотвращения быстрого окисления липидов в систему также добавляли α -токоферол (1% мол.). Липосомы получали экструзией мультиламеллярной дисперсии через ядерный поликарбонатный фильтр с размером пор 200 нм. В результате был приготовлен образец липосомальной дисперсии с концентрацией активного вещества 5 мг/мл, массовым соотношением десферал/липид 1:6 и степенью включения вещества 33%.

Токсичность данной дисперсии исследовали *in vitro* в культуре эпителиальных клеток легкого человека (HL) с окрашиванием метиленовым синим и последующей спектрофотометрической фиксацией результата после 24-часового инкубирования. Тест проводился в формате 96-луночного планшета, в качестве контрольных образцов использовали растворы десферала концентрации 100, 200, 400, 600 мкМ, дисперсию незагруженных липосом сФХ:Хол 7:3 с токоферолом (1% мол.), приготовленную аналогично липосомальным дисперсиям с десфералом (рис. 2).

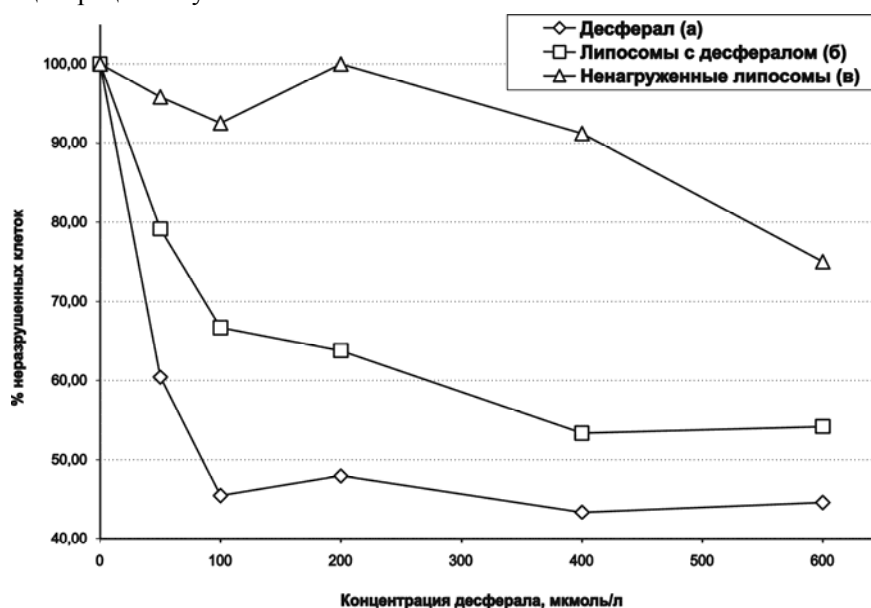


Рис. 2. Результаты теста на токсичность. Выживаемость клеток линии HL при различных концентрациях десферала: вводимого в виде раствора (а); вводимого в липосомах сФХ:Хол 7:3, соотношение липиды:десферал 6:1 (б); контрольный образец липосом с концентрацией липидов, совпадающей с концентрацией в образцах с десфералом (в).

Как видно из полученных данных, десферал в не включенном в липосомы виде проявляет токсический эффект по отношению к клеткам, начиная с минимальной исследованной концентрации 50 мкМ, тогда как липосомальный препарат сФХ:Хол 7:3 в диапазоне концентраций десферала 50–100 мкМ слабо токсичен для клеток. Незагруженные липосомы не токсичны до концентрации 1.7 мг/мл («400 мкМ» на графике), однако при дальнейшем

увеличении концентрации липидов наблюдается выраженный токсический эффект (порядка 26% при концентрации 2.5 мг/мл («600 мкМ» на графике)).

Исследование антихламидийной активности полученной дисперсии проводили в той же клеточной культуре, зараженной *C. trachomatis*. Результат оценивали методом флуоресцентной микроскопии с предварительным окрашиванием образцов с помощью моноклональных, ме-

ченных флуоресцеинизотиоцианатом (ФИТЦ) антител к белковому антигену всех серотипов *C. trachomatis* через 48 ч после заражения. В качестве контрольных образцов использовали: 1) пустую липосомальную дисперсию, 2) липосомальную дисперсию, смешанную непосредственно перед экспериментом с раствором десферала и 3) растворы десферала различной концентрации. Было показано, что липосомальная

форма десферала проявляет антихламидийный эффект уже при концентрации препарата 50 мкМ. При концентрации десферала в липосомальной форме 100 мкМ включения становятся мельче, значительно уменьшается их количество по сравнению с раствором десферала той же концентрации и контрольными образцами инфицированных клеток (рис. 3).

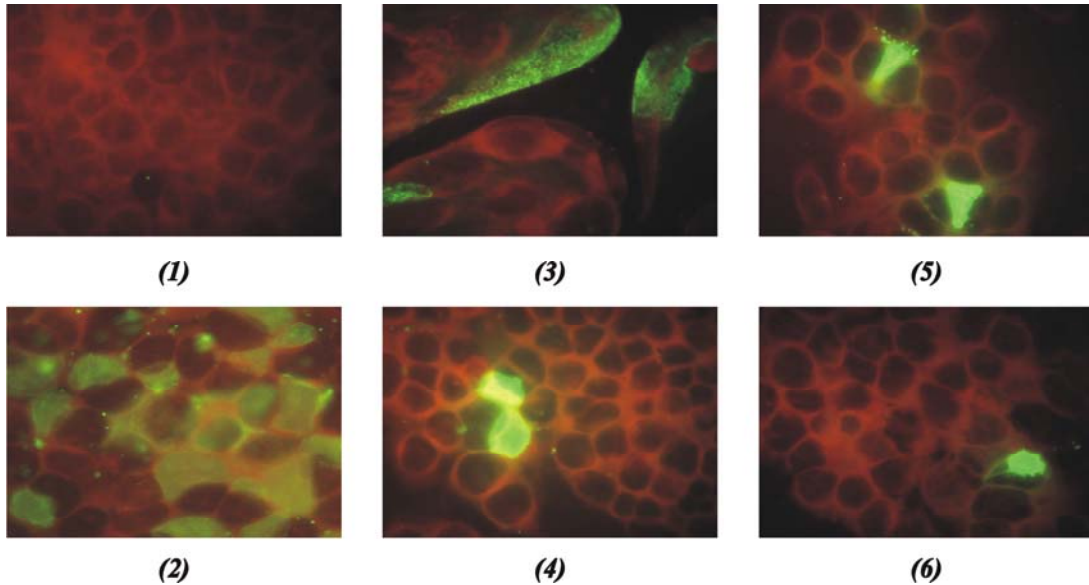


Рис. 3. Тест на противохламидийную активность:

- (1) – чистые клетки; (2) – клетки, инфицированные *C. trachomatis*; (3) – десферал 50 мкМ; (4) – липосомы сФХ:Хол 7:3 с десфералом 50 мкМ; (5) – десферал 100 мкМ; (6) – липосомы сФХ:Хол 7:3 с десфералом 100 мкМ.

Антихламидийный эффект оценивали также с помощью теста на жизнеспособность хламидий. Для этого монослой клеток после первичного воздействия препаратов и культивирования в течение 48 ч лизировали замораживанием и оттаиванием, после чего высевали на новый монослой клеток. Через 24 ч проводили количественную оценку жизнеспособности

хламидий при определении процента инфицированных клеток с помощью метода проточной цитометрии. В результате было установлено, что количество жизнеспособных хламидий на 18% меньше в случае воздействия на них липосомальной формы препарата по сравнению с раствором десферала с теми же концентрациями (рис. 4).

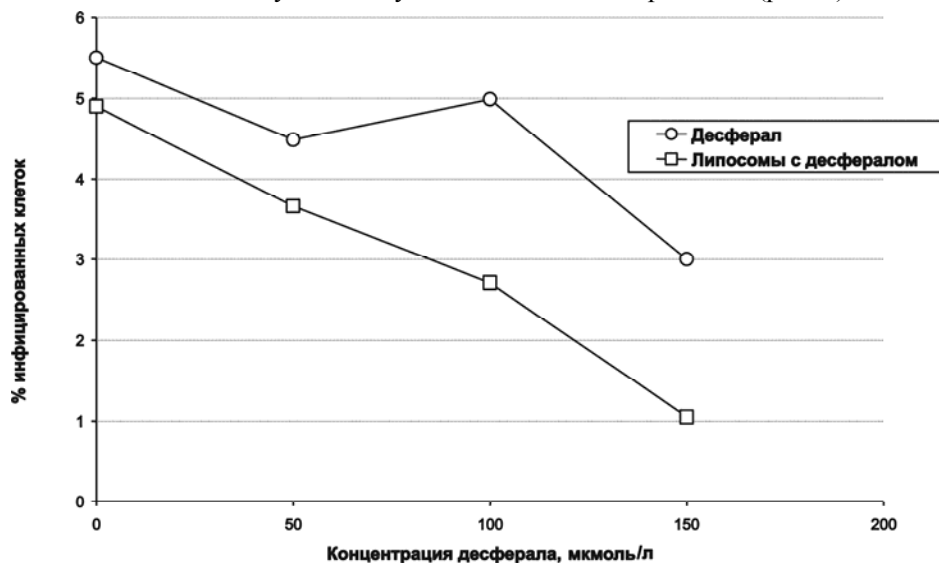


Рис. 4. Данные количественного теста определения процента инфицированных клеток методом проточной цитометрии. Процент инфицированных клеток линии HL, зараженных *C. trachomatis*, при различных концентрациях десферала: -○- – вводимого в виде раствора; -□- – вводимого

в липосомах сФХ:Хол 7:3, соотношение липиды:десферал 6:1.

Таким образом, было установлено, что дисперсия, содержащая липосомы состава сФХ:Хол 7:3 (моль/моль), загруженные десфералом, проявляет антихламидийную активность при концентрации десферала 50 мкМ, тогда как десферал в свободной форме начинает влиять на хламидийные включения в концентрации 100 мкМ. При этом композиция, содержащая липосомы, загруженные десфералом с концентрацией 50 мкМ, эффективнее контрольной смеси дисперсии пустых липосом и свободного десферала с той же концентрацией.

В результате исследования на жизнеспособность бактерий было показано, что липосомы с десфералом снижают количество жизнеспособных хламидийных включений более эффективно по сравнению со свободным десфералом, о чем можно косвенно судить по проценту инфицированных клеток после пересева. Кроме того, липосомальная форма десферала обладает более длительным действием по сравнению с раствором, очевидно, за счет постепенного высвобождения хелатора из липосом.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы: десферал, дезоксихолат натрия (ДХН), α -токоферол (Sigma-Aldrich); соевый фосфатидилхолин Lipoid S100 «Lipoid GmbH» (Германия); холестерин (Россия).

Растворители: хлороформ, ацетон, метанол, этанол («Химмед», Россия) квалификации не ниже «ч.д.а.». Хроматографию проводили на колонке с Sephadex G75.

Липосомы получали с использованием роторного испарителя «Heidolph» (Германия), экструдера LiposoFast Basic «Avestin» (Канада), поликарбонатных ядерных фильтров 200 нм «Тензор» (Россия).

В работе использовали перевиваемую культуру клеток легкого человека HL, *C. trachomatis*, биовар LGV, серовар L2, штамм Bu434. Инфицирование проводили в дозе 1 включениеобразующая единица (ВОЕ) на клетку. Культивирование осуществлялась на среде RPMI. Для проведения прямой иммунофлуоресценции с целью оценки эффективности действия препаратов против хламидий использовали коммерческие наборы ЗАО «НИАРМЕДИК плюс» при НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи РАМН «Хламоносцин-2» для определения моноклональных антител к видоспецифическому белковому антигену *C. trachomatis*.

Получение липосом с десфералом

Липосомы получали диспергированием липидной пленки (с добавлением 1% мол. токоферола) в водном растворе десферала с концентрацией 5 мг/мл с последующей экструзией через поликарбонатный ядерный фильтр с диа-

метром пор 200 нм.

В экспериментах получали дисперсии с конечной концентрацией липидов 30 мг/мл.

Определение степени включения вещества в липосомы

Проводили отделение липосом от не включившегося вещества колоночной хроматографией на Sephadex G75. Степень включения вещества в липосомы (ω) рассчитывали по данным измерения оптической плотности раствора при 226 нм после добавления к 1 мл образцов дисперсии и раствора десферала после разделения 100 мкл 5.4% водного раствора ДХН (2-х-кратный мольный избыток в пересчете на субстанцию-носитель). Расчетная формула:

$$\omega (\%) = \frac{Abs_1 * V_1}{Abs_1 * V_1 + Abs_2 * V_2} * 100\%$$

где Abs_1 – оптическое поглощение фракции липосом после добавления ДХН; Abs_2 – оптическое поглощение фракции не включившегося десферала после добавления ДХН; V_1 – суммарный объем фракции липосом; V_2 – суммарный объем фракции не включившегося десферала.

Оценка токсичности липосом с десфералом при помощи окрашивания клеток метиленовым синим

Работу проводили в формате 96-луночных планшетов. В суточном монослое клеток HL заменяли среду культивирования и вносили исследуемые образцы в транспортной среде RPMI. Клетки инкубировали в течение 48 ч в CO₂-инкубаторе при 37°C. Спустя 48 ч из лунок отбирали надосадочную жидкость и фиксировали клетки охлажденным метанолом (30 мкл) в течение 20 мин при 4°C. К фиксированным клеткам добавляли 40 мкл 0.5% метиленового синего и инкубировали 20 мин при комнатной температуре. После инкубации метиленовую синь отбирали из лунок и отмывали клетки фосфатно-солевым буфером (PBS), pH 7.4, 4×175 мкл. В лунки добавляли 100 мкл додецилсульфата натрия (SDS) в PBS и инкубировали в течение 1 ч при комнатной температуре до полного лизиса клеток, измеряли оптическую плотность полученных растворов при длинах волн 540 и 620 нм.

Оценка эффективности противохламидийных препаратов методом прямой иммунофлуоресценции

Работу проводили в культуре клеток HL, инфицированной *C. trachomatis* в формате 24-луночного планшета со стеклами (объем лунки 1 мл). Инфицирование проводили в дозе 1 ВОЕ на клетку. После внесения инфекционного материала в 0.5 мл транспортной среды план-

шет центрифугировали при 3000 об/мин 1 ч и 25°C. Вносили исследуемые образцы в 0.5 мл транспортной среды. Инкубировали клетки в течение 48 ч в CO₂-инкубаторе при 37°C. Затем из лунок отбирали надосадочную жидкость, стекла промывали PBS и высушивали. После этого клетки фиксировали ацетоном (по 50 мкл) в течение 15 мин при комнатной температуре. На фиксированные клетки наносили 50 мкл моноклональных, меченных ФИТЦ, антител к белковым антигенам всех серотипов *S. trachomatis* и инкубировали в течение 30 мин во влажной камере при 37°C. После инкубации клетки промывали PBS. Препарат полностью высушивали. Подготовленные таким образом стекла монтировали на предметное стекло. Готовые препараты исследовали при помощи люминесцентного микроскопа.

Количественный тест для определения процента инфицированных клеток

Проводили подготовку образцов аналогично тесту на активность, но в лунках без стекол. Через 48 ч отбирали надосадочную жидкость, добавляли 0.5 мл холодного сахарозно-фосфатно-глутаминового буфера (SPG) и замораживали клетки при -70°C в течение 15-20 мин. Отбирали 10-50 мкл клеточного лизата, предварительно хорошо ресуспендировали и вносили в суточный монослой клеток HL, где заранее

заменяли клеточную среду на транспортную. Планшет с инфицированными клетками центрифугировали при 3000 об/мин в течение 1 ч при 25°C. Инкубировали 1 ч в CO₂-инкубаторе при 37°C. Промывали клетки 2×1 мл промывочным буфером. Вносили 1 мл транспортной среды и инкубировали клетки в течение 24 ч в CO₂-инкубаторе при 37°C.

Процент инфицированных клеток оценивали с помощью проточной цитометрии. В основе метода лежит окрашивание препарата при помощи меченных ФИТЦ моноклональных антител к липополисахариду, для оценки наличия внутриклеточного возбудителя.

Суспензию клеток центрифугировали при 250 g в течение 10 мин при 10°C. Клетки однократно отмывали в PBS и фиксировали 70% раствором этанола в течение часа при температуре -20°C. После двукратной отмывки осадок клеток суспендировали и окрашивали мечеными ФИТЦ моноклональными антителами в течение 20 мин. Клетки однократно отмывали в PBS и суспендировали в 2 мл PBS. Процент инфицированных клеток оценивали с помощью проточного цитометра BD FACS Callibur в программе CellQuest Pro.

Работа поддерживается грантом Президента РФ МК-1145.2011.4.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карягина А.С., Алексеевский А.В., Спиринов С.А., Зигангирова Н.А., Гинцбург А.Л. Эффекторные белки хламидий // Мол. биология. 2009. Т. 43. Вып. 6. С. 963–983.
2. Dean D. Chlamydia trachomatis today: Treatment, detection, immunogenetics and the need for a greater global understanding of chlamydial disease pathogenesis // Drugs Today. 2009. V. 25 (supple B). P. 25–31.
3. Raulston J. E. Response of *Chlamydia trachomatis* serovar E to iron restriction *in vitro* and evidence for iron-regulated chlamydial proteins // Infect. Immun. 1999. V. 65. P. 4539–4547.
4. Chaston T.B., Richardson R. Iron chelators for the treatment of iron overload disease: Relationship between structure, redox activity, and toxicity // Amer. J. Hematology. 2003. V. 73. P. 200–210.
5. Al-Younes H.M., Rudel T., Brinkmann V., Szczepek A.J., Meyer T.F. Low iron availability modulates the course of *Chlamydia pneumoniae* infection // Cell. Microbiol. 2001. V. 3. № 6. P. 427–437.
6. Kim H.J., Hida H., Jung C.G., Miura Y., Nishino H. Treatment with deferoxamine increases neurons from neural stem/progenitor cells // Brain Res. 2006. V. 1092. № 1. P. 1–15.
7. Швец В.И., Каплун А.П., Краснополянский Ю.М., Степанов А.Е., Чехонин В.П. От липосом семидесятых к наночастицам XXI века // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 6–20.

СИНТЕЗ ДИГЛИЦЕРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

М.С. Цаплева, студент, Н.В. Плявник, старший научный сотрудник,
Г.А. Серебренникова, профессор

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: nplyavnik@mail.ru

Разработаны синтетические подходы к получению и осуществлен синтез диглицеридов, содержащих у С(2)-атома глицерина остатки полиненасыщенных жирных кислот, для последующего создания на их основе противоопухолевых липидов и липосом с фермент-управляемым механизмом высвобождения.

Synthetic approaches to obtain diglycerides containing polyunsaturated fatty acids at C(2) position of glycerol were developed. These compounds can be used to generate antitumor lipids and enzymatically triggered liposomes.

Ключевые слова: диглицериды алкил-ацильного типа, полиненасыщенные жирные кислоты, гидрофобный синтон, противоопухолевые глицеролипиды, эдельфозин, липосомы с фермент-управляемым механизмом высвобождения.

Key words: alkyl-acyl diglycerides, polyunsaturated fatty acids, hydrophobic synthon, antitumor glycerolipids, edelfosine, enzymatically triggered liposomes.

Все известные к настоящему моменту лекарственные препараты, применяемые в химиотерапии рака, проявляют побочные негативные эффекты: губят здоровые клетки организма, вызывают мутации. Алкильные глицеролипиды рассматриваются как класс перспективных агентов для лечения злокачественных опухолей [1–3]. В последнее время исследования по поиску противоопухолевых лекарственных средств липидной природы ведутся по двум направлениям:

а) химическая модификация липидной молекулы, приводящая к расширению структурной «библиотеки» глицеролипидов, обладающих противоопухолевой активностью;

б) улучшение эффективности действия уже известных соединений за счет включения их в липосомальные конструкции.

На границе этих областей успешно проводятся исследования по созданию липосом с контролируемым механизмом высвобождения лекарственного средства в определенных условиях (температура, pH, определенные фермен-

ты), характерных для опухолевых клеток организма [4]. Особое внимание привлекают липосомы с фермент-управляемым механизмом высвобождения, содержащие предшественники противоопухолевых алкильных глицеролипидов в виде неактивных глицеролипидов алкилацильного типа – AEL prodrugs (anticancer ether lipids prodrugs). Высвобождение активного агента (в данном случае высокотоксичного лизоглицеролипиды, обладающего антинеопластическим действием) запускается под действием эндогенного фермента фосфолипазы А₂ (sPLA₂ – secretory phospholipase A₂), содержание которого в опухолевых тканях, в отличие от нормальных клеток, чрезвычайно высоко [5–7].

Развитие исследований в этом направлении привело к получению пролекарственных алкилацильных глицеролипидов, ацильная компонента которых в свободном виде также способна оказывать противоопухолевое действие (хлорамбуцил, all-trans-ретиноидная кислота), что приводит к появлению аддитивного либо синергического эффектов [8, 9] (рис. 1).

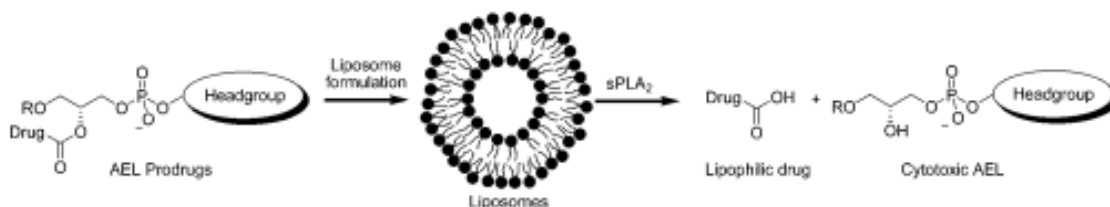


Рис. 1. Схематическое изображение концепции направленной доставки лекарственных средств с помощью липосом с фермент-управляемым механизмом высвобождения [8].

Мы предлагаем создавать алкилацильные глицеролипиды (фосфорсодержащие и катионные бесфосфорные), содержащие в С(2)-положении глицерина остатки омега-3 и омега-6 полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), обладающих сильными антинеопластическими свойствами [10, 11]. Сформированные из подоб-

ных глицеролипидов наночастицы будут целенаправленно разрушаться в раковых тканях с высвобождением двух активных агентов – высокотоксичного лизоглицеролипиды и противоопухолевой ПНЖК, которые должны оказывать аддитивное или синергическое действие [12, 13]. С целью создания таких глицеролипидов

нами была осуществлена разработка синтетических подходов к получению их гидрофобных синтонов – диглицеридов, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты в С(2)-положении глицеринового остова (рис. 2).

Для целенаправленного ацилирования по С(2)-положению глицерина защищали первичную гидроксильную группу, действуя на исходный *rac*-1-октадецилглицерин (**1**) *трет*-бутилдифенилсилилхлоридом (1.05 экв.) в присутствии имидазола (2.5 экв.). Добавление *трет*-бутилдифенилсилилхлорида проводили постепенно в течение 15 мин при 0°C, затем перемешивали 8 ч при комнатной температуре [14].

После очистки с помощью колоночной хроматографии на силикагеле *rac*-1-октадецил-3-*трет*-бутилдифенилсилилглицерин (**2**) был получен с выходом 86%. Структура соединения **2** была подтверждена данными масс-спектрометрии и ¹H-ЯМР-спектроскопии. В частности, о присоединении к молекуле *rac*-1-октадецилглицерина *трет*-бутилдифенилсилильной группы говорит появление в спектре сигналов соответствующих протонов: синглета OSiC(CH₃)₃ (δ 1.05 м.д.), дуплета CH₂OSi (δ 3.65 м.д., *J* = 5.4 Гц) и двух мультиплетов протонов фенильных колец (δ 7.33–7.43 и 7.61–7.67 м.д., соответственно).

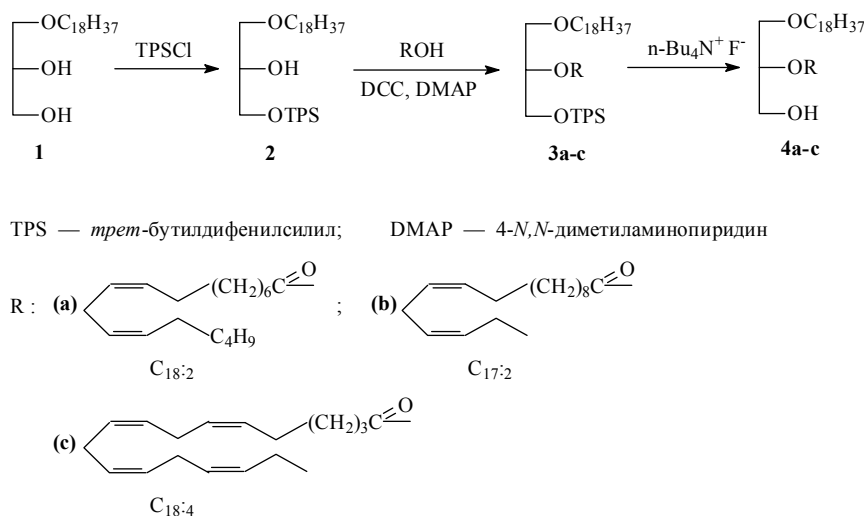


Рис. 2. Схема синтеза диглицеридов, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты в положении С(2).

С целью поиска оптимального метода введения ацильной компоненты в молекулу диглицерида мы осуществляли реакцию ацилирования несколькими способами: с использованием различных активирующих агентов (*N,N*-дициклогексилкарбодиимида (DCC) и 1,1'-карбонилдиимидазола (CDI)) и по методу Мицунобу (таблица). При подборе условий ацилирования в качестве модельной ПНЖК использовали линолевую (9*Z*,12*Z*-октадекадиеновую) кислоту. Поскольку синтез полиненасыщенных жирных кислот является сложным и трудоемким процессом, ацилирование осуществляли при избытке (1.1 экв.) гидроксильной компоненты. Чтобы предотвратить кислородиндуцированную изомеризацию двойных связей, синтез проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона.

В классическом варианте с DCC реакция проводилась в среде безводного хлористого метилена в присутствии каталитического количества *N,N*-диметиламинопиридина (DMAP) при комнатной температуре. После колоночной хроматографии на силикагеле выход соединения **3a** составил 74% (таблица). В спектре ¹H-ЯМР полученного триглицерида присутствуют

характеристические сигналы линолевой кислоты: триплет, соответствующий протонам α-CH₂-группы (δ 2.26 м.д.) и мультиплеты с химическими сдвигами 2.70–2.79 м.д. (=CHCH₂CH=) и 5.25–5.42 м.д. (2 CH=CH). Кроме того, наблюдается значительный сдвиг в область слабого поля сигнала протона СН-группы глицеринового остова – δ 3.82–3.92 (**2**) и 5.05–5.13 м.д. (**3a**).

При использовании CDI в качестве конденсирующего агента процесс ацилирования протекал медленно и приводил к целевому продукту с выходом 11% (таблица).

Реакция Мицунобу – это межмолекулярная дегидратация с участием спиртов и кислотных компонентов под действием реагента Мицунобу – диизопропилазодикарбоксилата (DIAD) и трифенилфосфина [15]. Она проходит в мягких условиях и широко применяется в химии углеводов для региоспецифической модификации незащищенных или частично защищенных сахаров. В последние годы этот способ стали применять и в химии липидов. Использование в реакции ацилирования реагента Мицунобу в среде безводного тетрагидрофурана привело к образованию целевого соединения **3a** с выходом 37% (таблица).

Реагенты, условия и выходы в реакции ацилирования

Реагенты	Условия реакции	Выход, %
DCC, DMAP	CH ₂ Cl ₂ безв., 24°C, 17 ч	74
CDI, DIEA	ТГФ безв., 24°C, 48 ч	11
Ph ₃ P, DIAD	ТГФ безв., 24°C, 25 ч	37

Таким образом, классический способ ацилирования с DCC в качестве конденсирующего агента оказался наиболее перспективным для введения ацильного заместителя по С(2)-атому глицерина. С использованием данного метода были получены диглицериды **3b,c**, содержащие остатки 11Z,14Z-гептадекадиеновой и 6Z,9Z,12Z,15Z-октадекатетраеновой кислот. Выход соединения **3b** составил 73%. В случае использования 6Z,9Z,12Z,15Z-октадекатетраеновой кислоты полного превращения исходного диглицерида достигнуть не удалось, вероятно, из-за стерических затруднений, вызванных объемом ацилирующего агента. Увеличение продолжительности протекания реакции и повышение температурного режима не приводило к сдвигу реакции в сторону образования продукта. После хроматографической очистки соединение **3c** было выделено с выходом 47%.

Удаление защитной группы осуществляли 0.2 М раствором тетра-*n*-бутиламмоний фторида в ТГФ в атмосфере аргона [16]. В ходе реакции наблюдалось образование двух соединений, незначительно различающихся по хроматографической подвижности (R_f 0.44 и 0.47) в системе толуол–этилацетат, 10:1. После выделения с помощью колоночной хроматографии на силикагеле выход соединения с меньшим R_f составил 60–61%. Анализ данных ¹H-ЯМР-спектроскопии показал, что данный продукт является целевым 1-алкил-2-ацилглицерином (**4a-c**) – сигналы протонов групп СH₂-ОН и СH-ОС(О)R находятся в области 3.55–3.63 и 4.92–5.02 м.д., соответственно. В спектрах соединений с большей хроматографической подвижностью сигналы протонов группы СH₂-ОН смещены в область слабого поля (δ 4.06–4.18 м.д.), а группы СH-ОС(О)R – в область сильного поля (δ 3.92–4.03 м.д.). Сопоставление с литературными данными позволяет предположить, что данные соединения являются продуктами ацильной миграции – 1-алкил-3-ацилглицеринами (выход 28–30%) [17].

Таким образом, нами были синтезированы диглицериды, содержащие в С(2)-положении остатки 9Z,12Z-октадекадиеновой, 11Z,14Z-гептадекадиеновой и 6Z,9Z,12Z,15Z-октадекатетраеновой кислот. Наиболее оптимальным методом для введения ацильного остатка является классический способ с использованием DCC в качестве конденсирующего агента. Полученные 1-алкил-2-ацилглицерины могут служить основой для создания противовоспалительных липидов и липосом с фермент-управляемым механизмом высвобождения.

Экспериментальная часть

В работе использовали перегнанные растворители и реагенты отечественного производства: хлороформ, толуол, этилацетат, тетрагидрофуран, хлористый метилен, гидроксид калия, сульфат натрия, а также имидазол, *трет*-бутилдифенилсилилхлорид, *N,N*-диметиламинопиридин (Merck, Германия), *N,N*-дициклогексилкарбодиимид (Fluka, Бельгия).

Полиненасыщенные жирные кислоты были синтезированы ассистентом кафедры ХТБАС МИТХТ Грозой Н.В. по методикам, описанным ранее [18, 19].

Идентификацию синтезированных соединений и контроль за ходом реакций осуществляли при помощи ТСХ на пластинах Kieselgel 60 (Merck), обнаружение – 10% раствором фосфорномолибденовой кислоты с последующим прокаливанием. Системы растворителей для ТСХ: толуол–этилацетат 10:1 (А), толуол (Б). Для колоночной хроматографии использовали силикагель Kieselgel 60 (0.040–0.063 мм) (Merck).

Спектры ¹H-ЯМР регистрировали на импульсном фурье-спектрометре «Bruker DPX-300» (300 МГц) (Германия), внутренний стандарт – тетраметилсилан. Масс-спектрометрию осуществляли на время-пролетном масс-спектрометре «Bruker Ultra-flex» (Германия) с лазерно-десорбционной ионизацией (MALDI-TOF) на матрице (2,5-дигидроксibenзойная кислота, цианогидроксикоричная кислота).

rac-1-О-Октадецил-3-О-трет-бутилдифенилсилилглицерин (2). 1.48 г (4.30 ммоль) *rac*-1-О-октадецилглицерина (**1**) растворили в 28 мл безв. ТГФ, охладили до 0°C, при перемешивании добавили 0.732 г (10.75 ммоль) имидазола и, по каплям, 1.15 мл (4.52 ммоль) *трет*-бутилдифенилсилилхлорида в течение 15 мин. Перемешивали при 0°C 8 ч, упарили. Добавили 80 мл хлороформа, промыли H₂O (3×50 мл), сушили Na₂SO₄, упарили. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя толуолом. Получили 2.23 г (89%) соединения **2**, R_f 0.57 (А). Спектр ¹H-ЯМР (δ , м.д., J , Гц): 0.86 (3 H, т, J 6.9, (CH₂)₁₅CH₃), 1.05 (9 H, с, C(CH₃)₃), 1.23 (30 H, уш.с, (CH₂)₁₅CH₃), 1.49–1.59 (2 H, м, ОСН₂СН₂), 3.41 (2 H, т, J 6.7, ОСН₂С₁₇H₃₅), 3.43–3.51 (2 H, м, СH₂ОС₁₈H₃₇), 3.65 (2 H, д, J 5.4, СH₂ОSi), 3.82–3.92 (1 H, м, СHОН), 7.33–7.43 (6 H, м, СH- β -Ph, СH- γ -Ph), 7.61–7.67 (4 H, м, СH- α -Ph). Масс-спектр, m/z : 605.2 [M + Na]⁺.

rac-1-О-Октадецил-2-О-октадека-(9Z,12Z)-

диеноил-3-*O*-трет-бутилдифенилсилилглицерин (3а). К охлажденному до 0°C раствору 0.162 г (0.566 ммоль) 9*Z*,12*Z*-октадекадиеновой (линолевой) кислоты в 7 мл безв. CH₂Cl₂ добавили 0.363 г (0.623 ммоль) *rac*-1-*O*-октадецил-3-*O*-трет-бутилдифенилсилилглицерина (2), 0.152 г (0.736 ммоль) DCC и 0.0533 г (0.042 ммоль) DMAP. Реакционную массу перемешивали 30 мин при 0°C, затем 10 ч при комнатной температуре. Добавили 60 мл CH₂Cl₂ и промыли H₂O (2×50 мл), сушили Na₂SO₄, упарили. К остатку добавили 7 мл CCl₄, отфильтровали *N,N*-дициклогексилмочевину, упарили, операцию повторили 3 раза. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя толуолом. Получили 0.353 г (74%) соединения 3а, R_f 0.67 (Б). Спектр ¹H-ЯМР (δ, м.д., J, Гц): 0.86 (6 H, т, J 6.9, (CH₂)₁₅CH₃), CH=CH(CH₂)₄CH₃, 1.05 (9 H, с, C(CH₃)₃), 1.23 (44 H, уш.с, (CH₂)₁₅CH₃, (CH₂)₄CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂(CH₂)₃), 1.47-1.61 (4 H, м, OCH₂CH₂, ОСОСН₂CH₂), 1.97-2.08 (4 H, м, CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂), 2.26 (2 H, т, J 7.6, ОСОСН₂-C₁₆H₂₉), 2.70-2.79 (2 H, м, =CHCH₂CH=), 3.32-3.47 (2 H, м, OCH₂C₁₇H₃₅), 3.55-3.61 (2 H, м, CH₂OC₁₈H₃₇), 3.77 (2 H, д, J 5.07, CH₂OSi), 5.05-5.13 (1 H, м, СНОСО), 5.25-5.42 (4 H, м, 2 СН=СН), 7.31-7.41 (6 H, м, СН-β-Ph, СН-γ-Ph), 7.61-7.67 (4 H, м, СН-α-Ph).

***rac*-1-*O*-Октадецил-2-*O*-гептадека(11*Z*,14*Z*)-диеноил-3-*O*-трет-бутилдифенилсилилглицерин (3б)** получали в условиях синтеза соединения 3а, исходя из 0.125 г (0.47 ммоль) 11*Z*,14*Z*-гептадекадиеновой кислоты, 0.301 г (0.517 ммоль) *rac*-1-*O*-октадецил-3-*O*-трет-бутилдифенилсилилглицерина (2), 0.126 г (0.611 ммоль) DCC и 0.043 г (0.035 ммоль) DMAP. Получили 0.285 г (73%) соединения 3б, R_f 0.67 (Б). Спектр ¹H-ЯМР (δ, м.д., J, Гц): 0.86 (3 H, т, J 6.9, (CH₂)₁₅CH₃), 0.96 (3 H, т, J 7.5, ОСОС₁₅H₂₆CH₃), 1.05 (9 H, с, C(CH₃)₃), 1.22 (42 H, уш.с, (CH₂)₁₅CH₃, (CH₂)₆CH₂CH=CH), 1.49-1.66 (4 H, м, OCH₂CH₂, ОСОСН₂CH₂), 1.93-2.12 (4 H, м, CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂), 2.27 (2 H, т, J 7.5, ОСОСН₂C₁₅H₂₇), 2.73-2.80 (2 H, м, =CHCH₂CH=), 3.31-3.47 (2 H, м, OCH₂C₁₇H₃₅), 3.51-3.62 (2 H, м, CH₂OC₁₈H₃₇), 3.77 (2 H, д, J 5.07, CH₂OSi), 5.02-5.11 (1 H, м, СНОСО), 5.26-5.41 (4 H, м, 2 СН=СН), 7.31-7.41 (6 H, м, СН-β-Ph, СН-γ-Ph), 7.61-7.67 (4 H, м, СН-α-Ph).

***rac*-1-*O*-Октадецил-2-*O*-октадека-(6*Z*,9*Z*,12*Z*,15*Z*)-тетраеноил-3-*O*-трет-бутилдифенилсилилглицерин (3с)** получали в условиях синтеза соединения 3а, исходя из 0.109 г (0.394 ммоль) 6*Z*,9*Z*,12*Z*,15*Z*-октадекатетраеновой кислоты, 0.253 г (0.433 ммоль) *rac*-1-*O*-октадецил-3-*O*-трет-бутилдифенилсилилглицерина (2), 0.122 г (0.591 ммоль) DCC и 0.04 г (0.033 ммоль) DMAP. Получили 0.155 г (47%)

соединения 3с, R_f 0.69 (Б). Спектр ¹H-ЯМР (δ, м.д., J, Гц): 0.86 (3 H, т, J 6.9, (CH₂)₁₅CH₃), 0.96 (3 H, т, J 7.5, ОСОС₁₆H₂₄CH₃), 1.03 (9 H, с, C(CH₃)₃), 1.23 (30 H, уш.с, (CH₂)₁₅CH₃), 1.31-1.68 (6 H, м, OCH₂CH₂, ОСОСН₂CH₂, ОСО(CH₂)₂CH₂), 1.92-2.11 (4 H, м, CH=CHCH₂CH₃, (CH₂)₃CH₂CH=), 2.36 (2 H, т, J 7.5, ОСОСН₂C₁₆H₂₅), 2.74-2.87 (6 H, м, 3 =CHCH₂CH=), 3.32-3.47 (2 H, м, OCH₂C₁₇H₃₅), 3.55-3.62 (2 H, м, CH₂OC₁₈H₃₇), 3.78 (2 H, д, J 5.07, CH₂OSi), 5.06-5.15 (1 H, м, СНОСО), 5.27-5.44 (8 H, м, 4 СН=СН), 7.32-7.44 (6 H, м, СН-β-Ph, СН-γ-Ph), 7.62-7.68 (4 H, м, СН-α-Ph).

***rac*-1-*O*-Октадецил-2-*O*-октадека-(9*Z*,12*Z*)-диеноилглицерин (4а).**

0.33 г (0.390 ммоль) *rac*-1-*O*-октадецил-2-*O*-октадека-(9*Z*,12*Z*)-диеноил-3-*O*-трет-бутилдифенилсилилглицерина (3а) растворили в 3 мл 0.2М раствора тетра-*n*-бутиламмоний фторида в безв. ТГФ. Перемешивали 3 ч при 0°C, упарили, добавили 35 мл хлороформа и промыли H₂O (3×30 мл), сушили Na₂SO₄, упарили. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой толуол-этилацетат, 20:1. Получили 0.144 г (61%) соединения 4а, R_f 0.44 (А). Спектр ¹H-ЯМР (δ, м.д., J, Гц): 0.86 (6 H, т, J 6.9, (CH₂)₁₅CH₃), CH=CH(CH₂)₄CH₃, 1.22 (44 H, уш.с, (CH₂)₁₅CH₃, (CH₂)₄CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂(CH₂)₃), 1.45-1.61 (4 H, м, OCH₂CH₂, ОСОСН₂CH₂), 1.90-2.03 (4 H, м, CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂), 2.36 (2 H, т, J 7.6, ОСОСН₂C₁₆H₂₉), 2.67-2.78 (2 H, м, =CHCH₂CH=), 3.36-3.46 (2 H, м, OCH₂C₁₇H₃₅), 3.57 (1 H, дд, J 5.1, 10.5, СНН₂ОН), 3.62 (1 H, дд, J 4.9, 10.5, СНН₂ОН), 3.76-3.82 (2 H, м, CH₂OC₁₈H₃₇), 4.94-5.01 (1 H, м, СНОСО), 5.24-5.43 (4 H, м, 2 СН=СН). Масс-спектр, m/z: 631.3 [M + Na + H]⁺.

***rac*-1-*O*-Октадецил-2-*O*-гептадека-(11*Z*,14*Z*)-диеноилглицерин (4б)** получали в условиях синтеза соединения 4а, исходя из 0.25 г (0.3 ммоль) *rac*-1-*O*-октадецил-2-*O*-гептадека-(11*Z*,14*Z*)-диеноил-3-*O*-трет-бутилдифенилсилилглицерина (3б) и 2 мл 0.2М раствора тетра-*n*-бутиламмоний фторида в безв. ТГФ. Получили 0.107 г (60%) соединения 4б, R_f 0.44 (А). Спектр ¹H-ЯМР (δ, м.д., J, Гц): 0.86 (3 H, т, J 6.9, (CH₂)₁₅CH₃), 0.95 (3 H, т, J 7.5, ОСОС₁₅H₂₆CH₃), 1.22 (42 H, уш.с, (CH₂)₁₅CH₃, (CH₂)₆CH₂CH=CH), 1.49-1.66 (4 H, м, OCH₂CH₂, ОСОСН₂CH₂), 1.91-2.11 (4 H, м, CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂), 2.32 (2 H, т, J 7.5, ОСОСН₂C₁₅H₂₇), 2.71-2.82 (2 H, м, =CHCH₂CH=), 3.34-3.44 (2 H, м, OCH₂C₁₇H₃₅), 3.55 (1 H, дд, J 5.1, 10.5, СНН₂ОН), 3.63 (1 H, дд, J 4.9, 10.5, СНН₂ОН), 3.75-3.83 (2 H, м, CH₂OC₁₈H₃₇), 4.92-5.02 (1 H, м, СНОСО), 5.24-5.43 (4 H, м, 2 СН=СН). Масс-спектр, m/z: 613.2 [M + Na - H]⁺.

***rac*-1-*O*-Октадецил-2-*O*-октадека-(6*Z*,9*Z*,12*Z*,15*Z*)-тетраеноилглицерин (4с)** получали в условиях синтеза соединения 4а, исходя из 0.2 г (0.237 ммоль) *rac*-1-*O*-октадецил-

2-О-октадека-(6Z,9Z,12Z,15Z)-тетраеноил-3-О-трет-бутилдифенилсилилглицерина (3с) и 1.5 мл 0.2 М раствора тетра-н-бутиламмоний фторида в безв. ТГФ. Получили 0.087 г (61%) соединения 4с, R_f 0.43 (А). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д., J, Гц): 0.86 (3 H, т, J 6.9, $(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$), 0.96 (3 H, т, J 7.5, $\text{OCOC}_{16}\text{H}_{24}\text{CH}_3$), 1.23 (30 H, уш.с, $(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$), 1.33-1.70 (6 H, м, OCH_2CH_2 , $\text{OCOCH}_2\text{CH}_2$, $\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.98-2.12 (4 H, м, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 2.35 (2 H, т, J 7.5, $\text{OCOCH}_2\text{C}_{16}\text{H}_{25}$), 2.70-2.85 (6 H, м, 3 $=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$), 3.38-3.47 (2 H, м,

$\text{OCH}_2\text{C}_{17}\text{H}_{35}$), 3.57 (1 H, дд, J 5.1, 10.5, CH_2OH), 3.62 (1 H, дд, J 4.9, 10.5, CH_2OH), 3.76-3.82 (2 H, м, $\text{CH}_2\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$), 4.94-5.01 (1 H, м, CHOCO), 5.25-5.43 (4 H, м, 2 $\text{CH}=\text{CH}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00995-а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.» (госконтракт № ПП340).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ruiter G.A., Verheij M., Zerp S.F., van Blitterswijk W.J. Alkyl-lysophospholipids as anticancer agents and enhancers of radiation-induced apoptosis // *Int. J. Radiation, Biology, Physics*. 2001. V. 49. P. 415–419.
2. Gajate C., Mollinedo F. Biological activities, mechanisms of action and biomedical prospect of the antitumor ether phospholipid ET-18-OCH₃ (edelfosine), a proapoptotic agent in tumor cells. // *Curr. Drug Metab.* 2002. V. 3. P. 491–525.
3. Plyavnik N.V., Shtil A.A., Serebrennikova G.A. Ether lipids as anticancer agents: Focus on non-phosphorus cationic glycerolipids // *Mini-Rev. Med. Chem.* 2006. № 6. P. 533–542.
4. Andresen T.L., Jensen S.S., Jørgensen K. Advanced strategies in liposomal cancer therapy: Problems and prospects of active and tumor specific drug release // *Progress Lipid Res.* 2005. V. 44. P. 68–97.
5. Jensen S.S., Andresen T.L., Davidsen J., Høyrup P., Shnyder S.D., Bibby M.C., Gill J.H., Jørgensen K. Secretory phospholipase A₂ as a tumor-specific trigger for targeted delivery of a novel class of liposomal prodrug anticancer etherlipids // *Mol. Cancer Ther.* 2004. V. 3. № 11. P. 1451–1458.
6. Andresen T.L., Jensen S.S., Madsen R., Jørgensen K. Synthesis and biological activity of anticancer ether lipids that are specifically released by phospholipase A₂ in tumor tissue // *J. Med. Chem.* 2005. V. 48. № 23. P. 7305–7314.
7. Peters G.H., Møller M.S., Jørgensen K., Ronnholm P., Mikkelsen M., Andresen T.L. Secretory phospholipase A₂ hydrolysis of phospholipid analogues is dependent on water accessibility to the active site // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 17. P. 5451–5461.
8. Pedersen P.J., Christensen M.S., Ruyschaert T., Linderoth L., Andresen T.L., Melander F., Mouritsen O.G., Madsen R., Clausen M.H. Synthesis and biophysical characterization of chlorambucil anticancer ether lipid prodrugs // *J. Med. Chem.* 2009. V. 52. P. 3408–3415.
9. Pedersen P.J., Adolph S.K., Subramanian A.K., Arouri A., Andresen T.L., Mouritsen O.G., Madsen R., Madsen M.W., Peters G.H., Clausen M.H. Liposomal formulation of retinoids designed for enzyme triggered release // *J. Med. Chem.* 2010. V. 53. № 9. P. 3782–3792.
10. Fukuzawa M., Yamaguchi R., Hide I., Chen Z., Hirai Y., Sugimoto A., Yasuhara T., Nakata Y. Possible involvement of long chain fatty acids in the spores of *Ganoderma lucidum* (Reishi Houshi) to its anti-tumor activity // *Biol. Pharm. Bull.* 2008. V. 31. № 10. P. 1933–1937.
11. Riediger N.D., Othman R.A., Suh M., Moghadasian M.H. A systemic review of the roles of n-3 fatty acids in health and disease // *J. Am. Diet Asso.* 2009. V. 109. P. 668–679.
12. Li Z., Tranb V.H., Duked R.K., Yangc D., Duke C.C. Synthesis and biological activity of hydroxylated derivatives of linoleic acid and conjugated linoleic acids // *Chem. Phys. Lipids.* 2009. V. 158. P. 39–45.
13. Jaracz S., Chen J., Kuznetsova L.V., Ojima I. Recent advances in tumor-targeting anticancer drug conjugates // *Bioorg. Med. Chem.* 2005. V. 13. P. 5043–5054.
14. Johns B.A., Grant C.M., Marshall J.A. Synthesis and utilization of indium (I) iodide for *in situ* formation of enantioenriched allenylindium reagents and their addition to aldehydes: (2R,3S,4S)-1-(*tert*-Butildiphenylsilyloxy)-2,4-dimethyl-5-hexyn-3-ol // *Org. Synth.* 2004. V. 10. P. 170–178.
15. Dembinski R. Recent advances in the Mitsunobu reaction: Modified reagents and the quest for chromatography-free separation // *Eur. J. Org. Chem.* 2004. V. 13. P. 2763–2772.
16. Wipf P., Xu W. Allylic alcohols by alkene transfer from zirconium to zinc: 1-[(*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy]-dec-3-en-5-ol // *Org. Synth.* 1997. V. 74. P. 205
17. Плявник Н.В., Маслов М.А., Серебренникова Г.А. Синтез катионных глицеролипидов алкильного типа с функциональными группами в полярном домене // *Биоорг. химия*. 2004. Т. 30. № 5. С. 507–511.
18. Groza N.V., Ivanov I.V., Romanov S.G., Shevchenko V.P., Myasoedov N.F., Nigam S., Myagkova G.I. Synthesis of tritium labelled 3(R)-HETE and 3(R),18(R/S)-DiHETE through a common synthetic route // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2004. V. 47. P. 11–17.
19. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification // *Canadian J. Biochem. Physiol.* 1959. V. 37. № 8. P. 911–917.

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МИНИМАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПУТЕЙ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛ H_2F_2 И H_2Cl_2 К МОЛЕКУЛАМ АЦЕТИЛЕНА И МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА

Ю.Б. Кириллов, научный сотрудник, Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник, *О.Н. Тёмкин, профессор

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина

*кафедра Химии и технологии основного и органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: fzhim@mitht.ru

Исследованы поверхности потенциальной энергии газофазных реакций присоединения молекул H_2F_2 и H_2Cl_2 к молекулам ацетилену и метилацетилену. Проведен *ab initio* расчет молекул H_2F_2 и H_2Cl_2 . Использованы неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутана, базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка), программа Gaussian-03. Рассчитаны теплоты и энергии активации реакций. Установлено, что как кинетически, так и термодинамически более выгодно присоединение молекул H_2F_2 и H_2Cl_2 к молекуле метилацетилена по правилу Марковникова с образованием 2-фторпропена и HF и соответственно 2-хлорпропена и HCl.

Surfaces of potential energy of gas phase addition reactions of H_2F_2 and H_2Cl_2 molecules to acetylene and methyl acetylene molecules were examined. An *ab initio* calculation of H_2F_2 and H_2Cl_2 molecules was carried out. A non-empirical Hartree-Fock-Roothaan method, 6-31 ++G** basis, taking into account electronic correlation in MP2 approximation (Møller-Plesset 2nd order) and Gaussian-03 software were used. Reaction heats and activation energies were calculated. It was established that addition of H_2F_2 and H_2Cl_2 molecules to a methyl acetylene molecule according to Markovnikov's rule with the formation of 2-fluoropropene and HF and 2-chloropropene and HCl respectively is more advantageous both kinetically and thermodynamically.

Ключевые слова: газофазные реакции, электрофил, нуклеофил, ацетилен, метилацетилен, алкины, димер H_2F_2 , димер H_2Cl_2 , неэмпирический метод Хартри-Фока-Рутана, Gaussian-03, электронная корреляция, правило Марковникова, мезомерный эффект, переходное состояние, теплота реакции, энергия активации.

Key words: gas phase reactions, electrophile, nucleophile, acetylene, methyl acetylene, alkynes, H_2F_2 dimer, H_2Cl_2 dimer, Hartree-Fock-Roothaan, Gaussian-03, electronic correlation, Markovnikov's rule, mesomeric effect, transition state, reaction heat, activation energy.

Проблема региоселективности в различных реакциях весьма актуальна. Опубликованы работы по экспериментальному и теоретическому исследованию проблемы, в частности, в реакциях с алкенами и алкинами [1-10]. Следует отметить работу [1], в которой показана возможность присоединения бромистого водорода к олефинам в неполярном растворителе как по, так и против правила Марковникова по молекулярному механизму. Обнаружено явление инверсионной селективности, позволяющее получать продукты реакции по и против правила Марковникова по молекулярному механизму с выходом до 100% в зависимости от соотношения реагентов и температуры. Такое же явление обнаружено в работе [2], в которой показано, что в смеси растворителей $CF_3COOH-CH_2Cl_2$ изменение концентрации Bg^- приводит также к инверсионной селективности.

Проблема региоселективности одна из важных проблем при использовании реакций нуклеофильного присоединения к тройной углерод-углеродной связи, поскольку в зависимости от условий протекания реакции, природы заместителя при кратной связи и типа нуклеофила возможно присоединение как по правилу, так и против правила Марковникова. Последнее установлено в случае мягких нуклеофилов (RS^-) и в реакциях ацетиленовых π -комплексов переходных металлов с нуклеофилами [11]. Понимание

факторов, управляющих региоселективностью реакций присоединения молекул HX ($X = F, Cl, Br, OH, OR, SR, NR_2$), особенно важно при создании селективно действующих гомогенных металлокомплексных катализаторов [6,9,12,13].

В связи с исследованием проблемы региоселективности выполнены *ab initio* расчеты реакций H^- и F^- с молекулами ацетилена и метилацетилена [14-16], реакции присоединения гидрида лития к молекуле ацетилена [17-19], гидрида лития к молекуле метилацетилена [20], молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена [21]. В последней работе анализировали реакции присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена по механизму:

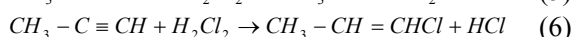
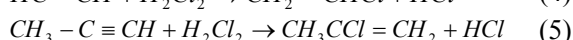
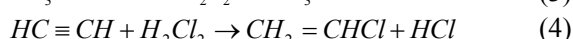
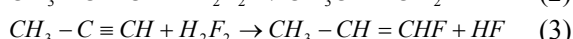
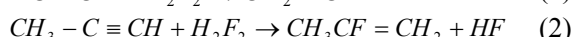
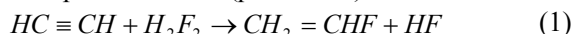


В стадии (II) рассматривали четырехцентровое переходное состояние (ПС). Получены высокие активационные барьеры (~201.1 – 224.2 кДж/моль), так как в этих реакциях запрет по симметрии играет существенную роль. Установлено, что более выгодно присоединение молекулы HF к метилацетилену по правилу Марковникова с образованием 2-фторпропена ($E_{\text{акт}}$ ниже на ~23.1 кДж/моль).

Поскольку в газовой фазе существует димер H_2F_2 [22] и есть вероятность образования димера H_2Cl_2 , целесообразно проведение теоретического исследования реакций присоединения димеров H_2F_2 и H_2Cl_2 к молекулам ацетилена и метилацетилена.

Исследование позволит оценить величины активационных барьеров в этих реакциях, когда реализуются шестицентровые циклические ПС, сравнить их с величинами активационных барьеров в реакциях присоединения HF и HCl к ацетилену и метилацетилену, четырехцентровыми циклическими ПС, установить региоселективность молекул HF и HCl, если в качестве реагентов будут участвовать димерные молекулы.

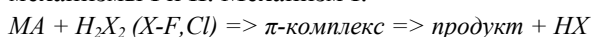
С этой целью выполнены неэмпирические расчеты минимальных энергетических путей реакций присоединения молекул H₂F₂ к молекулам ацетилена (А) с образованием фторэтена и HF (реакция 1) и метилацетилена (МА): (а) по правилу Марковникова (М) с образованием 2-фторпропена и HF (реакция 2) и (б) против правила Марковникова (аМ) с образованием (Е)-1-фторпропена и HF (реакция 3), а также присоединения молекул H₂Cl₂ к молекулам ацетилена (А) с образованием хлорэтена и HCl (реакция 4) и метилацетилена (МА): (а) по правилу Марковникова (М) с образованием 2-хлорпропена и HCl (реакция 5) и (б) против правила Марковникова (аМ) с образованием (Е)-1-хлорпропена и HCl (реакция 6).



Присоединение молекул H₂F₂ и H₂Cl₂ к молекуле ацетилена будет рассмотрено по механизму:



Для реакций присоединения молекул H₂F₂ и H₂Cl₂ к молекуле метилацетилена рассмотрены механизмы I и II. Механизм I:



Механизм II реакции с образованием промежуточного комплекса алкина с фторидным или хлоридным концом молекулы димера (σ-комплекс) также рассматривался, но σ-комплекс по данным расчета не удалось локализовать.

Расчетная процедура

Ab initio расчеты путей реакций присоединения молекул H₂F₂ и H₂Cl₂ к молекулам ацетилена и метилацетилена выполнены в при-

ближении МП (Меллера-Плессета 2-го порядка) с базисом 6-31++G** (программа Gaussian-03). Проведена полная оптимизация структурных параметров. Исследованы поверхности потенциальной энергии (с использованием «iгс»). Идентифицированы интермедиаты CH₂=CHF(HF) и CH₂=CHCl(HCl) в реакциях A + H₂X₂ (X = F, Cl).

Имеющиеся экспериментальные данные (метод молекулярной спектроскопии ([22], табл.1.) для димера H₂F₂, позволяющие сопоставить их с результатами расчета структурных параметров этого соединения.

Из табл.1. следует, что отличие рассчитанных межъядерных расстояний от найденных экспериментально лежат в пределах ~ 0,01-0,047 Å. Рассчитанная величина угла θ (~7°) совпадает с экспериментально полученной. Величина угла θ₂ занижена на 3,4° по сравнению с величиной угла, полученной экспериментально.

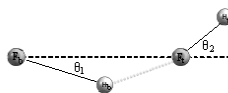
Рассчитанная величина энергии образования молекулы H₂F₂ из двух молекул HF меньше величины экспериментально полученной на 5.55 кДж/моль (экспериментально полученная величина энергии комплексообразования молекулы H₂F₂ ~ 19,35±0.71 кДж/моль). Таким образом, расчеты с используемым базисом 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-ого порядка) практически полностью подтверждают данные, полученные экспериментально, и свидетельствуют о достаточно высокой точности расчетных величин (сопоставимой с экспериментальной). Ранее [21] высокая точность расчетов с используемым базисом с учетом электронной корреляции была показана на примере расчета структурных параметров монофторэтена и сопоставлении их с экспериментально полученными.

Результаты расчетов – значений полных энергий (рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний) реагентов, π-комплексов и продуктов и значения относительных энергий приведены в табл. 2-6.

Структурные параметры и данные анализа заселенностей приведены на рис. 1-4.

Энергетические диаграммы реакций присоединения молекул HF и H₂F₂ и молекул HCl и H₂Cl₂ к молекуле ацетилена приведены на рис. 5-6.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные значения структурных параметров димера H₂F₂*



Метод	R(F _b -H _b), Å	R(F _t -H _t), Å	R(F _b -F _t), Å	R(H _b -F _t), Å	θ ₁ , град	θ ₂ , град
Расчет (базис MP2/6-31++G**)	0.932	0.930	2.777	1.857	7	64.9
Эксперимент	0.922	0.920	2.730	1.820	7	69.0

*F_bH_b и F_tH_t - мономерные фрагменты димера H₂F₂. Угол θ₁- между направлениями F_tF_b и F_bH_b, угол θ₂- между направлениями F_tF_b и F_tH_t.

Таблица 2. Полные энергии (ат. ед.) реагентов, π -комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения H_2F_2 к молекулам ацетилена и метилацетилена (базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка))

Молекула	$E_{\text{полн.}}$	Молекула	$E_{\text{полн.}}$
HF	-100.2065	2-фторпропен	-216.4644
H_2F_2	-200.4182	(E)-1-фторпропен	-216.4570
A	-77.0624	A+ H_2F_2 (интермедиат)	-277.5122
MA	-116.2249	A+ H_2F_2 (ПС)	-277.4217
A· H_2F_2 (π)	-277.4888	MA+ H_2F_2 (ПС, <u>M</u>)	-316.5942
MA· H_2F_2 (π)	-316.6532	MA+ H_2F_2 (ПС, <u>aM</u>)	-316.5807
Фторэтен	-177.3000		

Таблица 3. Полные энергии (ат. ед.) реагентов, π -комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения H_2Cl_2 к молекулам ацетилена и метилацетилена (базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка))

Молекула	$E_{\text{полн.}}$	Молекула	$E_{\text{полн.}}$
HCl	-460.2007	2-хлорпропен	-576.4671
H_2Cl_2	-920.4032	E-1-хлорпропен	-576.4629
A	-77.0624	A+ H_2Cl_2 (интермедиат)	-997.5081
MA	-116.2249	A+ H_2Cl_2 (ПС)	-997.4015
A· H_2Cl_2 (π)	-997.4712	MA+ H_2Cl_2 (ПС, <u>M</u>)	-1036.5742
MA· H_2Cl_2 (π)	-1036.6356	MA+ H_2Cl_2 (ПС, <u>aM</u>)	-1036.5635
Хлорэтен	-537.3041		

Таблица 4. Относительные энергии (кДж/моль), π -комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения H_2F_2 к молекулам ацетилена и метилацетилена (базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка))

Структура	A+ H_2F_2	MA+ H_2F_2 (<u>M</u>)	MA+ H_2F_2 (<u>aM</u>)
Реагенты	0	0	0
π -комплекс	-21.3	-26,3	-26.3
Переходное состояние	154.7	128.3	163.9
Интермедиат	-82.8	-	-
Продукт +HF	-68.1	-72.7	-53.5

Таблица 5. Относительные энергии (кДж/моль), π -комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения H_2Cl_2 к молекулам ацетилена и метилацетилена (базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка))

Структура	A+ H_2Cl_2	MA+ H_2Cl_2 (<u>M</u>)	MA+ H_2Cl_2 (<u>aM</u>)
Реагенты	0	0	0
π -комплекс	-14.6	-19,6	-19.6
Переходное состояние	168.0	141.3	169.3
Интермедиат	-111.6	-	-
Продукт +HCl	-104.1	-104.1	-93.2

Таблица 6. Относительные энергии (кДж/моль), π -комплексов, переходных состояний (ПС) и продуктов в реакциях присоединения HCl к молекулам ацетилена и метилацетилена (базис 6-31++G** с учетом электронной корреляции в приближении МП2 (Меллера-Плессета 2-го порядка))

Структура	A+HCl	MA+HCl (<u>M</u>)	MA+HCl (<u>aM</u>)
Реагенты	0	0	0
π -комплекс	-9.2	-13.8	-13.8
Переходное состояние	226.5	199.1	222.2
Продукты	-108.7	-108.7	-97.8

Димеры H_2F_2 и H_2Cl_2

Димер H_2F_2 стабилен, как показало исследование методом молекулярной спектроскопии и в газовой фазе и инертных средах матриц благородных газов, проведенное в [22]. Экспериментально полученные геометрические параметры H_2F_2 указывают на молекулярный комплекс с водородной связью. Действительно, расстояния между атомами фтора и водорода (относятся к составным (мономерным) частям комплекса, F_b-H_b и F_t-H_t), равны соответственно

0.922 и 920 Å (равновесное расстояние в молекуле HF~0.917 Å). Расстояние между атомами H_b-F_t равно 1.82 Å, что характерно для водородной связи. Расположение всех трех атомов водородной связи $F_b-H_b-F_t$, близкое к линейному (угол $\theta_1 = 7^\circ$), характеризует димер H_2F_2 как межмолекулярный комплекс с водородной связью.

Теоретическое исследование (*ab initio* расчет димера H_2Cl_2) также свидетельствует о стабильности ($\Delta H \sim -4.73$ кДж/моль) и межмолекулярном комплексе с водородной связью.

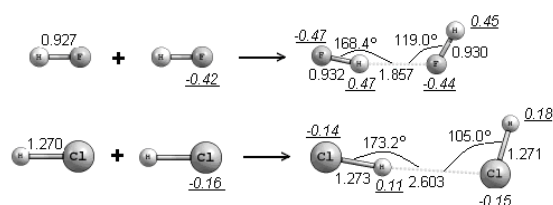


Рис 1. Структурные параметры и эффективные заряды атомов у молекул HF, HCl и их димеров (расчет в приближении МП2/6-31++G**)

Расстояния между атомами хлора и водорода (мономерные части комплекса) Cl_b-H_b и Cl_i-H_i* равны соответственно ~ 1.273 и 1.271 Å (равновесное расстояние в молекуле HCl ~ 1.270 Å). Расстояние между H_b-Cl_i равно 2.603 Å (характерное для водородной связи H...Cl). Расположение всех трех атомов водородной связи Cl_b-H_b-Cl_i близко к линейному (угол θ₁ = 4.5°), что также характерно для водородной связи. Таким образом, предполагая точность расчета димера H₂Cl₂ (экспериментальные данные отсутствуют) такой же, как у H₂F₂, можно констатировать, что димер H₂Cl₂ стабилен и является, как и димер H₂F₂, межмолекулярным комплексом с водородной связью. Димер H₂F₂ более прочен (расчитанная величина энергии образования молекулы H₂F₂ из двух молекул HF ~ 13.6 кДж/моль, величина энергии образования молекулы H₂Cl₂ из двух молекул HCl ~ -4.73 кДж/моль).

Результаты и их обсуждение

Газофазные реакции присоединения (1) – (6) являются экзотермическими (ΔH₁ ~ -68.1, ΔH₂ ~ -72.7, ΔH₃ ~ -53.5, ΔH₄ ~ -104.1, ΔH₅ ~ -104.1, ΔH₆ ~ -93.2 кДж/моль соответственно (табл. 4-5). Продукты присоединения H₂F₂ и H₂Cl₂ к МА по правилу Марковникова намного более стабильны, хотя разница их энтальпий составляет ~ 19.2 и 10.9 кДж/моль. В продуктах реакций димера H₂Cl₂ с ацетиленом и метилацетиленом (хлорэтене, 2-хлорпропене и (E)-1-хлорпропене) имеет место мезомерный эффект (+M) (эффективный заряд на атоме хлора практически равен нулю).

Активационные барьеры составляют соответственно ~ ΔE₁ = 154.7, ΔE₂ = 128.3, ΔE₃ = 163.9, ΔE₄ = 168.0, ΔE₅ = 141.3, и ΔE₆ = 169.3 кДж/моль (табл. 4-5). Энергия активации в реакциях МА + H₂F₂ меньше энергии активации в реакциях МА + H₂Cl₂ на ~ 6.6–14.7 кДж/моль. Теплоты образования π-комплексов ~ -21.3, -26.3, -14.6 и -19.6 кДж/моль (табл. 4-5).

Прочных π-комплексов алкинов с молекулами H₂F₂ и H₂Cl₂ не образуется (ΔH_{компл.} не превышает ~ 27.0 кДж/моль). Перенос электронной плотности с алкинов на молекулы H₂F₂ и H₂Cl₂ практически отсутствует, и поляризация

участвующих в комплексообразовании молекул незначительна. В участвующих в комплексообразовании молекулах существенно изменяются величины углов в молекулах H₂F₂ и H₂Cl₂ по сравнению с величинами углов в изолированных молекулах H₂F₂ и H₂Cl₂ (рис. 2-4).

ПС в реакциях с H₂F₂ и H₂Cl₂ имеют форму неправильного шестиугольника (шестицентровый цикл)**.

Энергии активаций для реакций А + H₂F₂ (табл. 4, рис. 5), МА + H₂F₂ (М) и МА + H₂F₂ (аМ) существенно понижаются соответственно на ~ 64.4, 72.8 и 60.3 кДж/моль по сравнению с энергиями активации для реакций А + HF, МА + HF(М) и МА + HF(аМ). Аналогичная ситуация наблюдается при сопоставлении энергий активации ацетилена и метилацетилена с молекулами H₂Cl₂ и HCl. Энергия активации для реакций А + H₂Cl₂ (табл. 5, рис. 6), МА + H₂Cl₂ (М) и МА + H₂Cl₂ (аМ) понижена соответственно на ~ 59.1, 57.8 и 52.9 кДж/моль по сравнению с энергией активации для реакций А + HCl (табл. 6, рис. 6), МА + HCl(М) и МА + HCl(аМ).

Резкое понижение активационных барьеров на (~ 65.7 – 56.6 кДж/моль) в реакциях с H₂F₂ и H₂Cl₂ по сравнению с реакциями HF и HCl обусловлено различными структурами ПС. Шестицентровая циклическая Хюккелевская система с делокализованной электронной плотностью должна быть ароматической и иметь низкую энергию. Исследуемые шестичленные циклические системы являются Антихюккелевскими. Но поскольку в них имеет место существенная делокализация электронной плотности, они имеют более низкую энергию ПС, чем четырехчленные системы (~ 128.3 – 163.9 кДж/моль).

Электронная плотность в переходном состоянии переносится с алкинов соответственно на молекулы H₂F₂ (~ 0.22 – 0.28ē) и H₂Cl₂ (~ 0.36 – 50ē) (рис. 2-4), что отвечает электрофильному характеру присоединения молекул H₂F₂ и H₂Cl₂ к алкинам.

Присоединенные по правилу Марковникова в реакции МА + H₂F₂ более выгодно как кинетически (ΔE ~ 128.3 и 163.9 кДж/моль соответственно для барьеров по и против правил Марковникова), так и термодинамически (ΔH ~ -72.7 и -53.5 кДж/моль по и против правила Марковникова). Присоединение по правилу Марковникова в реакции МА + H₂Cl₂ также более выгодно как кинетически (ΔH ~ 141.3 и 169.3 кДж/моль соответственно для барьеров по и против правила Марковникова), так и термодинамически (ΔH ~ -104.1 и -93.2 кДж/моль по правилу и против правила Марковникова).

*Обозначения аналогичны мономерным частям комплекса H₂F₂.

**Модель с участием двух молекул НХ (Х-галоген) с образованием ПС типа $\left[\begin{array}{c} \text{H} \cdots \text{X} \cdots \text{C} \equiv \text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{X} \\ \text{R}' \qquad \qquad \text{R}'' \end{array} \right]^\ddagger$, предложенная в работе [23], маловероятна по причине молекулярности ЭС (3) и вследствие необходимости гомолитического разрыва двух молекул НХ. Действительно нам не удалось реализовать эти ПС.

Близость значений энергий активации как в реакциях $MA + H_2F_2$, так и в реакциях $MA + H_2Cl_2$, соответственно по правилу и против правила

Марковникова означает возможность управления региоселективностью этих реакций.

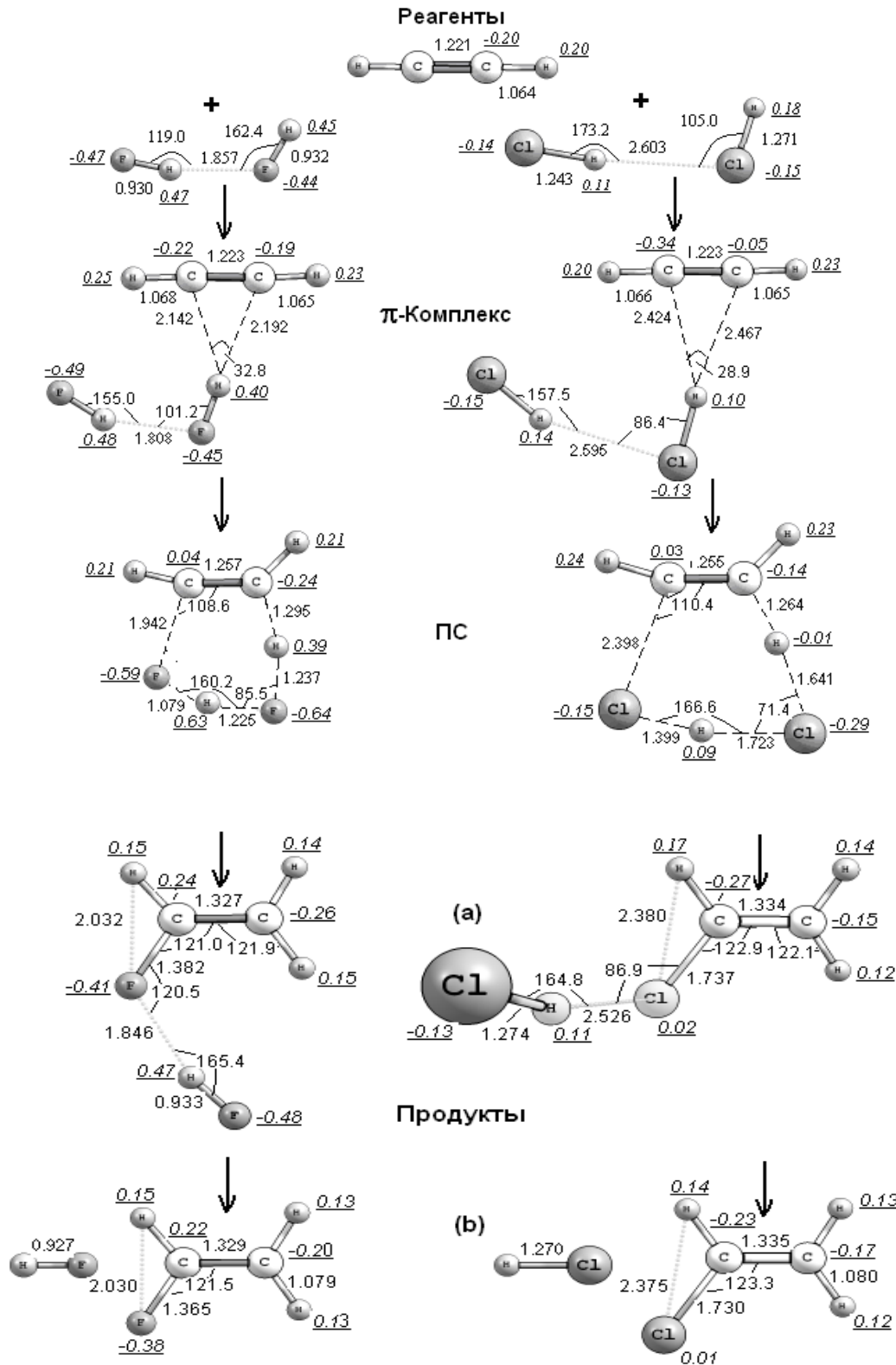


Рис. 2. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов, π-комплекса, переходных состояний и продуктов (а и б) присоединения димеров H_2F_2 и H_2Cl_2 к молекуле ацетилена.

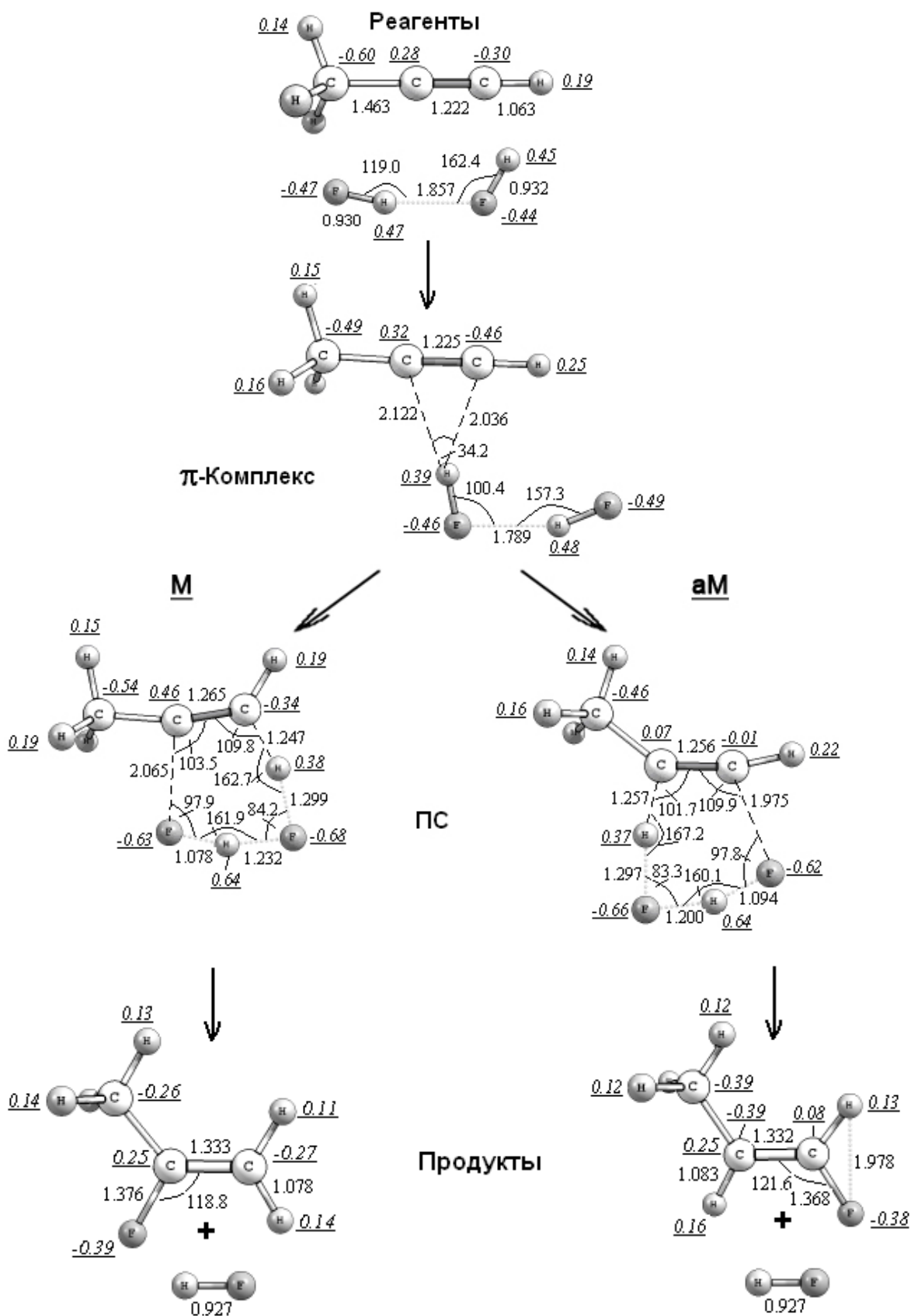


Рис. 3. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов, π -комплекса, переходных состояний и продуктов присоединения димера H_2F_2 к молекуле ацетилена.

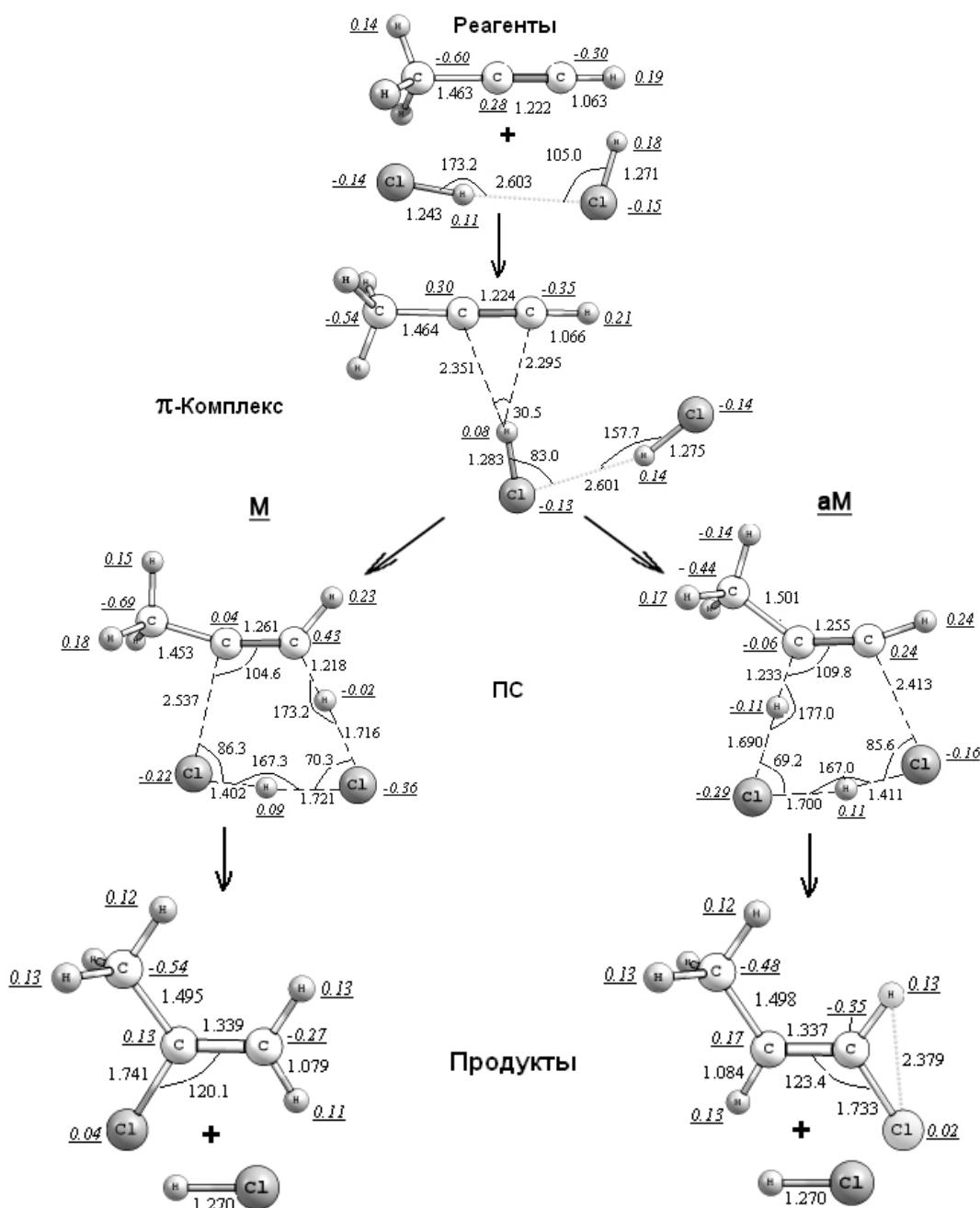


Рис. 4. Геометрия и эффективные заряды атомов для реагентов, π -комплекса, переходных состояний и продуктов присоединения димера H_2Cl_2 к молекуле метилацетилена.

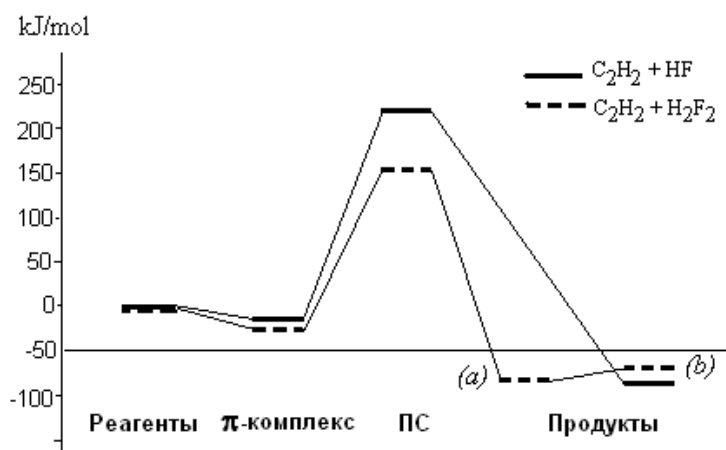


Рис. 5. Энергетическая диаграмма реакций присоединения молекул HF и H_2F_2 к молекуле ацетилена.

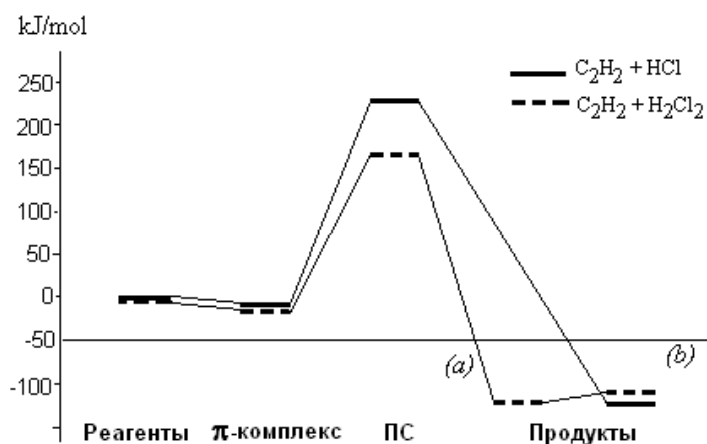


Рис. 6. Энергетическая диаграмма реакций присоединения молекул HCl и H₂Cl₂ к молекуле ацетилена.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сергеев Г.Б., Левенсон Н.А., Тюрина Л.А. Инверсия селективности и механизм гидробromирования олефинов в неполярных средах // Докл. Академии наук. 1978. Т. 240. № 6. С. 1390–1393.
2. Weiss H.M., Tonchette K.M., Angell S., Khan J. The concerted addition of HBr to aryl alkynes; orthogonal pi bond selectivity // Org. Biomol. Chem. 2003. № 1 (12). P. 2152–2156.
3. Ito S., Kakehi A. Orbital tilting and hybridization change. An illustrational molecular orbital approach to an addition ($\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) and an elimination reaction ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}/\text{Base} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$) // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. № 10. P. 2850–2856.
4. Siegbahn Per E.M., Strömberg S., Zetterberg K. Intrinsic aptitude of cationic methyl- and ethylpalladium to associate ethylene and to further undergo subsequent migratory insertion. A theoretical study // Organometallics. 1996. V. 15. P. 5542–5550.
5. Senn H.M., Blochl P.E., Togni A. Toward an alkene hydroamination catalyst: Static and dynamic *ab initio* DFT studies // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 4098–4107.
6. Beller M., Seayad J., Tillack A., Jiao H. Catalytic Markovnikov and anti-Markovnikov functionalization of alkenes and alkynes: Recent developments and trends // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 3368–3398.
7. Ilich P.-P., Rickertsen L.S., Becker E. Polar addition to C=C group: Why is anti-Markovnikov hydroboration – oxidation of alkenes not “anti –“? // J. Chem. Education. 2006. V. 83. № 11. P. 1681–1685.
8. Tsipis C.A., Kefalids C.E. How efficient are the hydrido-bridged diplatinum catalyst in the hydrosilylation, hydrocyanation, and hydroamination of alkynes: A theoretical analysis of the catalytic cycles employing electronic structure calculation methods // Organometallics. 2006. V. 25. P. 1696–1706.
9. Hintermann L., Labone A. Catalytic hydration of alkynes and its application in synthesis // Synthesis. 2007. № 8. P. 1121–1150.
10. Yang Z.-Z., Ding V.-Li, Zhag D.-X. Insight into Markovnikov reactions of alkenes in terms of *ab initio* and molecular face theory // Chem. Phys. Chem. 2008. № 9. P. 2379–2389.
11. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Тререр Ю.А. Ацетилен: химия, механизмы реакций, технология. – М.: Химия, 1991. 415 с.
12. Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M. Transition metal-catalyzed addition of heteroatom–hydrogen bonds to alkynes // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3079–3160.
13. Müller T.E., Hultzh K.C., Yus M., Fonbelo F., Tada M. Hydroamination – direct addition of amines to alkenes and alkynes // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3795–3892.
14. Яacobсон В.В., Гескин В.М., Клименко Н.М., Боженко К.В., Темкин О.Н. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения иона H⁺ к метилацетилену // Теор. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 3. С. 303–309.
15. Яacobсон В.В., Клименко Н.М., Боженко К.В., Темкин О.Н. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения H⁺ и F⁻ к молекуле ацетилена // Теор. и эксперим. химия. 1989. Т. 25. № 2. С. 149–159.
16. Клименко Н.М., Боженко К.В., Яacobсон В.В., Темкин О.Н. Неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии реакций нуклеофильного присоединения H⁺ и F⁻ к молекуле ацетилена и метилацетилена // Теор. и эксперим. химия. 1992. Т. 28. № 1. С. 5–12.
17. Zhao C.D., Chen B., Huang J.-A. Reaction ergodagraphy for the additions of HLi and its dimers to acetylene // Int. J. Quant. Chem. 1989. V. 36. № 1. P. 5–9.

18. Nork K.N., Schleyer R., Kaufmann E., Clark T. Transition structures for addition LiH and MeLi to ethylene and acetylene // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 2821–2823.
19. Apeloig Y., Clark T., Kos A.J., Jemmis E., Schleyer P.v.R. Geometrics, energies of dichloroethylene isomers and vinyl lithium. An *ab initio* study // *Israel J. Chem.* 1980. V. 20. P. 43–50.
20. Klimenko N.M., Bozhenko K.V., Strunina E.V., Rykova E.A., Temkin O.N. *Ab initio* calculations of minimal energy pathways for nucleophilic addition reactions of H⁻ anion, LiH molecule and Li⁺/H⁻ ionic pair to acetylene and methylacetylene // *Abstracts of WATOC'93.* – Toyohashi, Japan, 1993. P. 217.
21. Кириллов Ю.Б., Клименко Н.М. Неэмпирические расчеты минимальных энергетических путей реакций присоединения молекулы HF к молекулам ацетилена и метилацетилена // *Вестник МИТХТ.* 2009. Т. 4. № 1. С. 42–46.
22. Немухин А.В. Димер фторида водорода. Строение простейшего комплекса с водородной связью // *Соросовский образовательный журнал.* 1998. № 7. С. 65–69.
23. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. *Органическая химия: учебник для вузов.* – М.: Изд-во МГУ, 2005. 491 с.

РЕШЕНИЕ ПРИКЛАДНЫХ ОДНОМЕРНЫХ ЛИНЕЙНЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ С АВТОМАТИЧЕСКОЙ ТОЧНОСТЬЮ

*А.В. Коровайцев, профессор, **Е.А. Коровайцева, старший преподаватель,
В.А. Ломовской, заведующий кафедрой

кафедра Прикладной механики и основ конструирования МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

e-mail: lomovskoy@phychе.ac.ru

Анализируются возможные основные типы прикладных одномерных линейных краевых задач в задачах химической кинетики, прочности конструкций, аэрогидроупругости, волновых процессов в сплошных средах. Формулируется единая постановка таких задач, основанная на трех-параметрической формализации. На примере задач с произвольной топологией предлагается алгоритм решения краевых задач, альтернативный как дискретным, так и дифференциальным прогонкам.

Приводятся примеры тестирования алгоритма на примере функций Крылова и задачи описания деформирования оболочки вращения в окрестности сингулярной точки.

Possible basic types of applied one-dimensional linear boundary problems in problems of chemical kinetics, structures strength, aerohydroelasticity, and wave processes in continuous media are analyzed. A uniform definition of such problems based on three-parametrical formalization is formulated. With arbitrary topology problems as an example an algorithm of boundary problems solution alternative to both discrete and differential methods is suggested. Testing the algorithm with Krylov functions as an example and the problem of describing the deformation of a shell of revolution in the vicinity of a singular point are given.

Ключевые слова: линейные краевые задачи, векторные уравнения, сопряженные уравнения, метод начальных параметров.

Key words: ethers, reactive distillation, combined processes, mathematical modeling, multiplicity of stationary states.

Современные возможности ЭВМ позволяют с помощью формализованного математического обеспечения решать самые разнообразные типы прикладных задач. Среди них особо выделяются задачи химической кинетики, отличающиеся высокой жесткостью систем уравнений, задачи прочности и аэрогидроупругости конструкций, волновых процессов в сплошных средах, у которых фундаментальные решения систем уравнений имеют как сильно выраженные экспоненциальные, так и осциллирующие компоненты. Упомянутые типы задач описываются дифференциальными, дифференциально-алгебраическими и дифференциально-интегральными системами уравнений с произвольными дискретными ограничениями, накладываемыми на искомые функции [1],[2]. Отличная от обычных в математике формализация таких систем уравнений опирается на введение в векторно-матричные соотношения вместо одного трех типов формальных векторных величин: искомые, дополнительные переменные и параметры исходных данных задач. Такая формализация позволяет в самом общем случае в трехпараметрическом пространстве информационных технологий выделить восемь основных типов прикладных одномерных линейных краевых задач. Описанный термин: пространство информационных технологий еще не традиционен в научных исследованиях, но он объективно вызрел благодаря уникальным возможностям структурирования научной деятельности любых на-

правлений, достигнутым благодаря свершившейся во всем мире компьютерной революции. В наиболее общем и сложном случае при этом наряду с дифференциальными уравнениями, записанными в векторно-матричной форме, выделяются три типа дискретных соотношений, замыкающих задачу описания состояния элементов расчетной модели любой линейной прикладной задачи: граничные условия, условия неразрывности обобщенных векторов, составленных из искомым векторов, и условий совместности состояния внутренних элементов расчетной модели. Состав всех формализованных величин определяется конкретикой прикладной задачи. Например, в задачах прочности искомые переменные состоят из подвекторов обобщенных перемещений и внутренних усилий. Дополнительные переменные связаны с величинами, не входящими под знак производной, но используемыми при анализе состояния элементов расчетной модели, например, напряжений при анализе напряженного состояния или деформаций при анализе деформированного состояния деформируемых элементов. Параметры исходных данных появляются в любом случае, даже при использовании критерияльного масштабирования заданных исходных размерных величин, описывающих геометрию элементов или свойства и модель материалов элементов [3]. Соответственно в пространстве информационных технологий дискретные соотношения, замыкающие задачу описания состоя-

ния элементов расчетной модели, могут иметь в наиболее общем случае вид восьми случаев формы условий, состоящих из смешанных и неоднородных граничных условий, условий неразрывности обобщенных перемещений конструкции и условий равновесия внутренних узлов топологической схемы конструкции.

Описанная обобщенная расчетная модель прикладной краевой задачи позволяет для любой задачи использовать понятие расчетного элемента модели как элемента, для которого выполнены условия Липшица, и использовать по усмотрению вычислителя любые рациональные для вычислений локальные системы координат при описании каждого из элементов модели. В общем случае такие элементы понимаются в терминах метода конечных элементов как суперэлементы. Вопросы дискретизации суперэлементов при выполнении условий существования решений краевых задач на втором плане приводят к появлению вопросов, связанных с получением этих решений и в частности вопросов точности получаемых, как правило, на ЭВМ решений, обусловленности задач и сходимости алгоритмов решения к точному решению краевых задач. Полного ответа на эти вопросы обычно найти не удается. Надежды обеспечения различными как явными, так и неявными «точными» методами численного интегрирования систем дифференциальных уравнений адекватного решения плохо обусловленных краевых задач оказались иллюзорны при использовании функций в общепринятом в вычислительной математике и механике смысле [4-5]. Наибольшие продвижения в ответах на эти вопросы возможны только при привлечении аппарата теории автоматического регулирования к процессу получения решения задач на ЭВМ с описанием взаимосвязи уравнений исходных систем дифференциальных уравнений графом. Но при постановках контроля такого рода за получением решения исходных задач он превращается в самостоятельную задачу, не имеющую прямого отношения к решаемой краевой задаче и тем более к ее прикладному назначению.

При реализации конечно-элементной идеологии для одномерных линейных краевых задач использование сеточных генераторов зачастую оказывается направленным только на уменьшение ширины ленты матрицы разрешающей системы линейных алгебраических уравнений с позиций волонтаристских критериев, то есть в любом случае на решение чисто вычислительных проблем линейной алгебры, но не на обеспечение точности решения исходной плохо обусловленной задачи. Поэтому вопрос автоматического обеспечения точности решения при-

кладных линейных краевых задач актуален. При его решении, адекватном обусловленности и необходимой вычислительной точности решения задачи, вопросы «заклинивания» каких-либо компонент состояния объектов модели не возникают как таковые, поскольку обеспечение точности решений на уровне машинного нуля во многом уже решены с помощью аппарата теории решетчатых функций [6].

Из возможных типов канонических форм прикладных краевых задач без ограничения общности ради краткости используем форму многоточечных разветвленных локально хорошо обусловленных краевых задач без дополнительных соотношений. Считаем, что ЭВМ контролирует обусловленность любой из локальных задач, обеспечивая ее сеточной методикой автоматического разбиения любого из суперэлементов на элементы. Математическая формализация краевой задачи для системы суперэлементов, разбитой на элементы, при этом не изменяется. Считаем, что с помощью ЭВМ в случае необходимости при обеспечении заданной точности решения задачи изменяется лишь число условий неразрывности обобщенных векторов, составленных из искомым векторов, и условий совместности состояния внутренних элементов расчетной модели.

Для исходной задачи из N суперэлементов краевые задачи образуются системами обыкновенных дифференциальных уравнений относительно векторов разрешающих переменных $\mathbf{y}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i)$ размерности m

$$\frac{d\mathbf{y}_i}{dx_i} = \mathbf{A}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i)\mathbf{y}_i + \mathbf{a}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i); \quad i \in [1, N]. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{A}_i - квадратные матрицы порядка m , векторы \mathbf{a}_i описывают нагружение деформируемых элементов распределенными нагрузками, а $\boldsymbol{\mu}_i$ - векторы параметров задачи.

Условия совместности деформирования суперэлементов описываются тремя типами соотношений:

- граничными условиями

$$\mathbf{B}_j(x_{j,H}, \boldsymbol{\mu}_{j,H})\mathbf{y}_{j,H} + \mathbf{b}_j(x_{j,H}, \boldsymbol{\mu}_{j,H}) = \mathbf{0}; \quad (2)$$

- условиями неразрывности обобщенных перемещений

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_j(x_{j,H})\mathbf{y}_{j,H} + \mathbf{D}_m(x_{m,K})\mathbf{y}_{m,K} &= \mathbf{0}; \\ \mathbf{D}_j(x_{j,H})\mathbf{y}_{j,H} + \mathbf{D}_m(x_{m,H})\mathbf{y}_{m,H} &= \mathbf{0}; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\mathbf{D}_j(x_{j,K})\mathbf{y}_{j,K} + \mathbf{D}_m(x_{m,K})\mathbf{y}_{m,K} = \mathbf{0};$$

- условиями равновесия внутренних узлов конструкции

$$\sum_{m=1}^l \mathbf{D}_m(x_{m,H})\mathbf{y}_{m,H} + \sum_{n=1}^p \mathbf{D}_n(x_{n,K})\mathbf{y}_{n,K} + \mathbf{C}_q(x_q)\mathbf{a}_q(x_q, \boldsymbol{\mu}_q) = \mathbf{0}. \quad (4)$$

Здесь значения индексов j, m, l, p, q определяются топологией конкретной краевой задачи, индексы H и K связаны с началом и концом локальных систем координат суперэлементов, а матричные и векторные коэффициенты определяются конкретикой используемых уравнений и условий совместности деформирования суперэлементов в конструкции.

В соотношениях замкнутой линейной краевой задачи (1-4) для использования суперэлементного подхода обобщенные усилия и перемещения в составе векторов разрешающих переменных разделены на соответствующие блочные согласованные в энергетическом смысле компоненты. Основой решения краевой задачи является построение в локальных системах координат суперэлементов нормированных интег-

$$\mathbf{M}'_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i) = \mathbf{A}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i)\mathbf{M}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i), \mathbf{M}_i(x_{i,H}) = \mathbf{E}; \quad (6)$$

$$\mathbf{H}'_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i) = \mathbf{A}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i)\mathbf{H}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i) + \mathbf{b}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i), \mathbf{H}(x_{i,H}) = \mathbf{0}. \quad (7)$$

Отметим, что построенные таким образом векторы $\mathbf{y}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i)$ удовлетворяют системе уравнений (1). При этом матрицы \mathbf{M}_i являются нормированными интегральными матрицами [8] системы уравнений (1).

Подстановка векторов (5) в условия совместности деформирования суперэлементов (2-4) приводит к разрешающей краевую задачу (1-5) системе линейных алгебраических уравнений относительно векторов $\mathbf{y}_{i,H}$, блочная структура которой определяется только конкретикой условий совместности деформирования.

Такой подход применим для решения только хорошо обусловленных исходных краевых задач, когда в обеспечении заданной точности решения задачи нет никакой необходимости. При расчете же высокоскоростных процессов химической кинетики или состояния тонкостенных конструкций приходится особое внимание уделять точности расчета матричных \mathbf{M}_i и векторных \mathbf{H}_i функции. Обычно при этом используют различные формы прогонок, например, Абрамова, Годунова или Бидермана [7]. В своей основе все варианты используемых прогонок основаны на различного рода линейных или нелинейных преобразованиях в процессе расчета интегральных характеристик систем дифференциальных уравнений. При этом по сути ошибки численного интегрирования систем дифференциальных уравнений в каждом из вариантов по-своему усредняются, но не устраняются, а предложения использования прогонок на каждом шаге численного интегрирования лишь в предельном смысле загоняют проблему в тупик. Кроме того, создание автоматического обеспечения точности решения прикладных линейных краевых задач построения конечно-элементной сетки невозможно, так как в общем

случае нахождение необходимого значения локальных координат теоремы усреднения также невозможно без точного знания искомых векторных функций $\mathbf{y}_i(x, \boldsymbol{\mu}_i)$.

$$\mathbf{y}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i) = \mathbf{M}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i) \mathbf{y}_{H,i}(\boldsymbol{\mu}_i) + \mathbf{H}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i). \quad (5)$$

В этом представлении матричные \mathbf{M}_i и векторные \mathbf{H}_i функции являются решениями задач Коши (штрих соответствует производной по локальной координате x_i , \mathbf{E} - единичная матрица):

случае нахождения необходимого значения локальных координат теоремы усреднения также невозможно без точного знания искомых векторных функций $\mathbf{y}_i(x, \boldsymbol{\mu}_i)$.

Для устранения упомянутых проблем численного интегрирования исходных систем дифференциальных уравнений и перевода краевой задачи к расширенной форме с автоматически определяемым числом условий неразрывности обобщенных векторов, составленных из искомых векторов, и условий совместности состояния внутренних элементов расчетной модели используется метод сегментации [9]. В своей изначальной постановке этот метод также не содержит никакой возможности автоматизации расчетов. Поэтому вместо традиционных подходов к контролю процесса решения линейных краевых задач предлагается интегральный подход, основанный на строгом математическом равенстве, всегда выполняемом для линейных систем дифференциальных уравнений.

В теории дифференциальных уравнений при изучении свойств решений однородных уравнений, наряду с исходными системами, используются сопряженные системы линейных дифференциальных уравнений

$$\mathbf{L}'_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i) = -\mathbf{A}_i^T(x_i, \boldsymbol{\mu}_i)\mathbf{L}_i(x_i, \boldsymbol{\mu}_i). \quad (8)$$

Строго доказано [8], что если в начальной точке расчета нормированных интегральных матриц систем (6), (8) выполнено условие их ортогональности

$$\mathbf{M}_i^T(x_i, \boldsymbol{\mu}_i) \cdot \mathbf{L}(x_i, \boldsymbol{\mu}_i) = \mathbf{E}, \quad (9)$$

то оно должно быть выполнено и при любом значении аргумента интегрирования систем (6), (8). Основываясь на этом факте ортогональности нормированных интегральных матриц систем, предлагается вместо обычных трудоем-

ких и малоэффективных средств контроля за решением краевой задачи использовать для контроля за решением краевой задачи постоянный текущий контроль неортогональности нормированных интегральных матриц $M_i(x_i, \mu_i)$ и $L_i(x_i, \mu_i)$. В качестве условия принятия решения исходной системы уравнений за достаточно точное можно использовать заданную малость нормы произведения интегральных матриц. В качестве условия принятия решения исходной системы уравнений (1) за достаточно точное можно использовать неравенство

$$|M_i^T(x_j, \mu_i) \cdot L_i(x_j, \mu_i) - E| \leq \delta, \quad (10)$$

где δ - принятое допустимое значение неортогональности нормированных интегральных матриц.

При тестировании предлагаемого алгоритма на начальном этапе были использованы обычные уравнения статического деформирования кольца и оболочек канонических форм: цилиндрической, конической и сферической [2]. Особое внимание при подготовке к практическому использованию алгоритма уделено задачам модального анализа в связи с ориентацией алгоритма в первую очередь на задачи динамики кварцевых генераторов [10]. Актуальная потребность дальнейшего прогресса в различных областях техники связана наряду с экспериментальными работами в области создания нового поколения кварцевых генераторов с принципиальной их поддержкой теоретическими работами, обеспечивающими точность расчета частот собственных колебаний не ниже двенадцати десятичных знаков до десятой формы колебаний включительно для элементов с заданными начальными несовершенствами параметров их сечений. В качестве простейшей модели материала при таком тестировании рассмотрена изотропная модель. При препроцессорном контроле обусловленности решаемых соответствующих краевых задач использована автоматическая генерация конечно-элементной сетки со значениями $\delta = 0.01$, что позволило

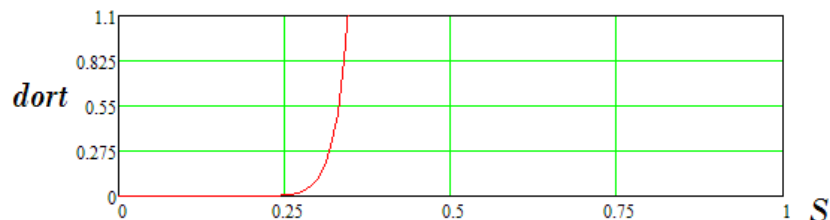


Рис. 2. Относительное изменение ортогональности нормированных интегральных матриц для полукольца

Для исключения отмеченных проблем разработан алгоритм решения краевых задач с заданной точностью. Для иллюстрации работы

добиться желаемых результатов.

В качестве иллюстрации проблем, возникающих при обычных постановках, использована матрица коэффициентов дифференциальных уравнений, приводящая к функциям Крылова [2]

$$\dot{A} := \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -4 \cdot \beta^4 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

где β - показатель изменяемости функций.

На рис. 1 показано относительное изменение ортогональности нормированных интегральных матриц систем дифференциальных уравнений $|M^T L|$ по аргументу функций при $\beta = 20$. Очевидно, уже при $x > 0.1$ нельзя корректно проиллюстрировать даже аналитические функции. Тем не менее вычислители «ничтоже сумняшеся» предлагают не обращать на такие факты никакого внимания и «смело» использовать различные специальные приемы [4],[5],[11]. Эвристичность их и расчет «на авось» очевидна.

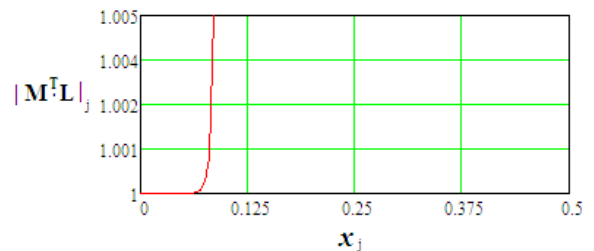


Рис. 1. Изменение ортогональности нормированных интегральных матриц для функций Крылова

На рис. 2 показано относительное изменение ортогональности $dort(S) = |M^T L - E|$ нормированных интегральных матриц, аналогичное представленному изменению на рис. 1, для заземленного полукольца с относительной высотой квадратного сечения в 25 раз меньшим радиуса.

сеточного генератора этого алгоритма на рис. 3 показан обычный кадр его работы при проведении расчетов по программе в системе Matlab.

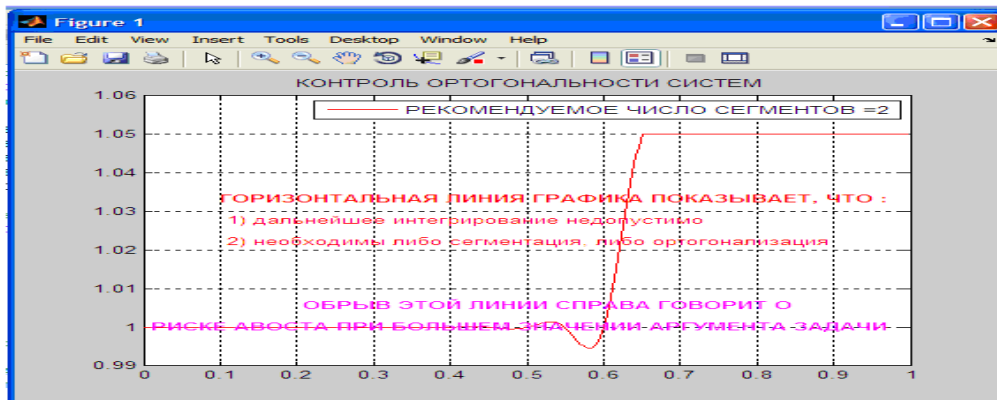


Рис. 3. Кадр работы сеточного генератора

Для иллюстрации новых возможностей уточнения расчетов рассмотрена задача о нагружении тонкой полусферы равномерным внешним давлением при нагрузках, не приводящих к потере устойчивости. В этой задаче в свое время много внимания было уделено обходу сингулярности полюса. Разработано множество предложений. Но ни одно из них не оказалось способным выявить эту сингулярность расчетами, она просто «не замечалась» численными методами, что «устраивало» всех вычислителей, несмотря на принципиальность этого вопроса.

Оправдание такого положения «техническими приложениями» и принципом Сен-Венана является, по мнению авторов, лишь самооправданием слабости. На рис. 4 показано изменение эквивалентных напряжений на лицевых поверхностях полусферы с толщиной в 100 раз меньшей радиуса заземленной полусферы, вычисленное по предложениям настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 11-08-00504-а).

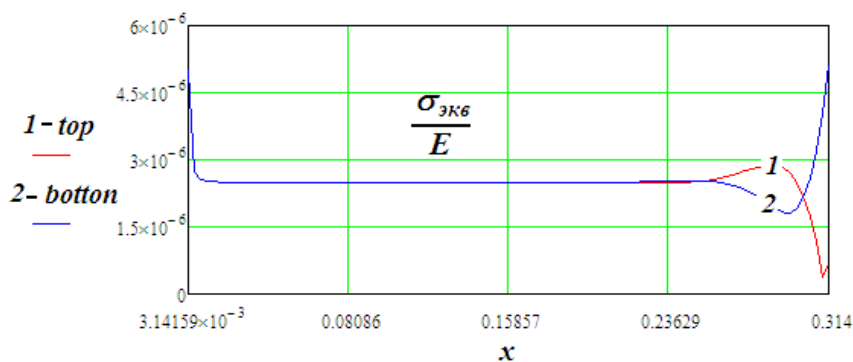


Рис. 4. Изменение эквивалентных напряжений на лицевых поверхностях полусферы

ЛИТЕРАТУРА:

1. Канторович З.Б. Основы расчета химических машин и аппаратов. – М.: Машиностроение, 1960. 744 с.
2. Прочность, устойчивость, колебания. Справочник в 3-х т. / Под ред. И.А. Биргера. – М.: Машиностроение, 1968. 1800 с.
3. Шаповалов Л.А. Моделирование в задачах механики элементов конструкций. – М.: Машиностроение, 1990. 288 с.
4. Хайрер Э., Нерсетт С., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Нежесткие задачи. – М.: Мир, 1990. 512 с.
5. Хайрер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. – М.: Мир, 1999. 685 с.
6. Горшков А.А., Коровайцева Е.А. О решении задачи Коши с помощью решетчатых функций в математической физике и химической кинетике // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 3. С. 22–26.
7. Бидерман В.Л. Прикладная теория механических колебаний. – М.: Высшая школа, 1972. 416 с.
8. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. – М.: Наука, 1967. 576 с.
9. Калнинс А., Лестинги Дж. К нелинейной теории упругих оболочек вращения // Прикладная механика. Сер. Е. 1967. № 1. С. 69–76.
10. Gousskov A.M., Korovaytseva E.A., Panovko G.Y. Quartz oscillator nonlinear dynamics // Abstracts of the 7th Eur. Nonlinear Dynamics Conf. Rome, Italy, 24-29 July 2011. P. 99–100.
11. Кирьянов Д.В. Mathcad 13. – СПб.: БХВ-Петербург, 2006. 528 с.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫПАРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТАДИИ РЕГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Г.А. Носов, заведующий кафедрой, Д.С. Яковлев, аспирант,

Д.А. Попов, научный сотрудник, М.Е. Уваров, ассистент

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

e-mail: nosovga@mail.ru

Выполнен теоретический анализ процесса очистки веществ от примесей путем пере-кристаллизации с использованием процесса выпарной кристаллизации для дополнительного извлечения очищаемых веществ из маточных растворов и регенерации растворителей. Установлено влияние различных технологических параметров на выход продуктов разделения и на энергетические затраты.

Theoretical analysis of purification of substances from impurities by recrystallization with the use of evaporating crystallization for additional extraction of purified substances from mother solutions and regeneration of solvents was carried out. The influence of various technological parameters on the yield of products of separation and on power consumption was established.

Ключевые слова: перекристаллизация, очистка веществ от примесей, регенерация растворителей, энергетические затраты.

Key words: recrystallization, purification of substances from impurities, solvent recovery, power consumption.

Процесс перекристаллизации находит широкое применение в промышленности для разделения компонентов смесей и очистки веществ от примесей. Для проведения процесса используются различные технологические схемы, выбор которых зависит от требований к конечным продуктам разделения, состава и физико-химических свойств исходных веществ, от растворителя и прочих факторов [1, 2]. Важными технико-экономическими показателями процесса являются выход конечных продуктов разделения, энергетические затраты на проведение процесса, а также расход растворителей. Повышая выход очищаемых веществ, а также снижая потребление энергии и расход растворителя,

можно увеличить экономическую эффективность разделения веществ.

Увеличить выход очищенных веществ и снизить расход растворителей на процесс разделения можно путем организации дополнительного извлечения очищаемых веществ, а также растворителей из отводимых маточных растворов и их возврата на стадию растворения исходных веществ. В данной работе нами рассмотрен процесс однократной перекристаллизации с дополнительным извлечением веществ и растворителей из маточников с использованием выпарной кристаллизации. На рис.1. показана одна из принципиальных схем такого процесса.

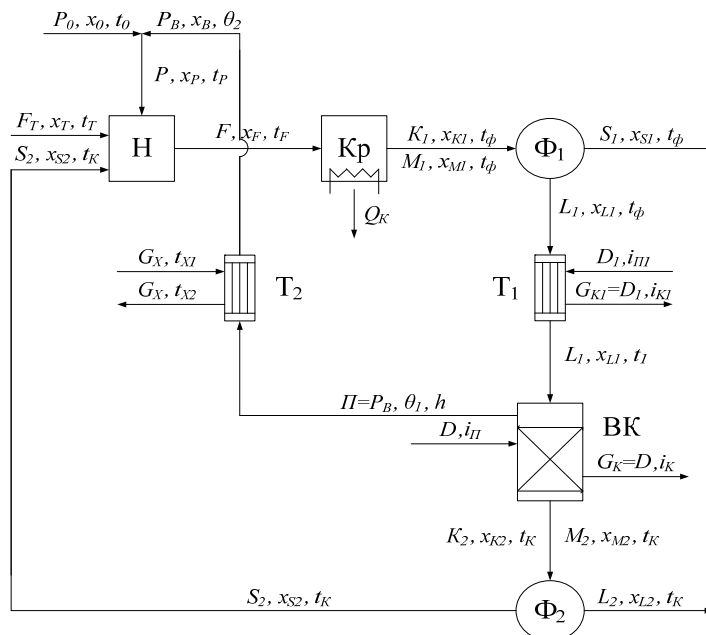


Рис. 1. Принципиальная схема однократной перекристаллизации с использованием выпарной кристаллизации на стадии извлечения растворимого вещества и растворителя из отводимого маточник

Процесс разделения в данном случае производится следующим образом. На стадию растворения Н подается исходное вещество F_T и

кристаллы S_2 , полученные на стадии выпарной кристаллизации, где они растворяются в регенерированном растворителе P_B с добавлением не-

которого количества свежего растворителя P_O . При этом расход P_O зависит от потерь растворителя с упаренным маточником M_2 . Необходимое для растворения тепло может быть подведено путем подачи греющего пара в рубашку растворителя или же с потоком нагретого растворителя P_B , поступающего со стадии выпарной кристаллизации.

Полученный на стадии растворения раствор F далее подается на стадию кристаллизации Кр, где он охлаждается до температуры t_ϕ . В результате кристаллизации образуется суспензия K_1+M_1 , которая направляется на стадию сепарации Φ_1 . Отделенная кристаллическая фаза S_1 отбирается в качестве конечного продукта разделения, а маточник L_1 после его подогрева в теплообменнике T_1 от температуры t_ϕ до температуры t_1 подается в выпарной кристаллизатор ВК, где происходит отгонка растворителя Π от маточника L_1 . Для нагрева маточника L_1 в теп-

лообменнике T_1 используется греющий пар D_1 , а для обогрева выпарного кристаллизатора греющий пар D .

Образующиеся при выпаривании (вторичные) пары растворителя $\Pi=P_B$ при температуре θ_1 подаются в теплообменник T_2 . Затем растворитель P_B подается на стадию растворения Н. Если теплосодержание растворителя P_B выше, чем расход тепла на этой стадии, то перед подачей его следует охладить от температуры θ_1 до температуры θ_2 .

Суспензия образовавшаяся в процессе выпаривания, состоящая из кристаллов K_2 и маточника M_2 подается на стадию сепарации Φ_2 , после которой получается маточник L_2 , обогащенный примесями, и кристаллы S_2 . Маточник L_2 отводится из установки. Кристаллы S_2 , как правило, не удовлетворяют требуемой степени их очистки от примесей, поэтому они возвращаются на стадию растворения Н.

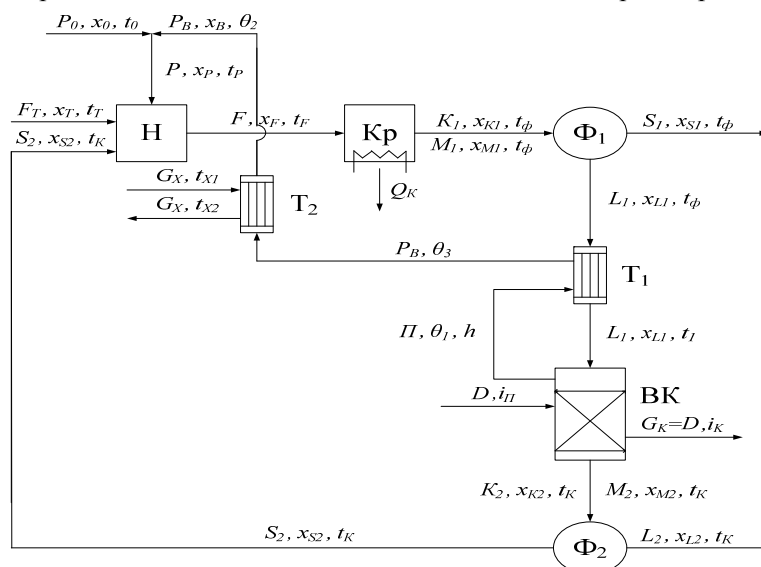


Рис.2. Принципиальная схема перекристаллизации с рекуперативным теплообменом между маточником L_1 и вторичными парами Π выпарного кристаллизатора.

Недостатком описанной выше схемы перекристаллизации является то, что при ее реализации затрачивается греющий пар на обогрев маточника L_1 в теплообменнике T_1 перед его подачей в выпарной кристаллизатор. Кроме этого, для конденсации вторичных паров Π , образующихся на стадии выпарной кристаллизации, требуются определенные затраты хладагента G_K в теплообменник T_2 . Снизить энергетические затраты можно при организации рекуперативного теплообмена между потоками холодного маточника L_1 и вторичными парами Π (рис.2). Если количество тепла, выделяющегося при конденсации паров Π и последующего охлаждения полученного конденсата до требуемой температуры θ_2 будет больше, чем это требуется для нагрева маточника L_1 от температуры t_ϕ до температуры его кипения, то в схеме следует предусмотреть компенсирующий теплообменник T_2 .

Рассмотрим первоначально процесс перекристаллизации для варианта, приведенного на рис.1.

Материальный баланс стадии растворения Н описывается уравнениями:

$$F_T + S_2 + P_B + P_O = F; \tag{1}$$

$$F_T x_T + S_2 x_{S2} + P_B x_B + P_O x_O = F x_F; \tag{2}$$

$$F_T y_T + S_2 y_{S2} + P_B y_B + P_O y_O = F y_F, \tag{3}$$

где x_T, x_{S2}, x_B, x_O и x_F – содержание основного (очищаемого) вещества в потоках F_T, S_2, P_B, P_O и F ; y_T, y_{S2}, y_B, y_O и y_F – содержание примесей в тех же потоках.

При совместном рассмотрении уравнений (1) – (3) получается следующие зависимости для расчета содержания очищаемого вещества x_F и примесей y_F в получаемом на стадии растворения растворе:

$$x_F = \frac{F_T x_T + S_2 x_{S2} + P_B x_B + P_O x_O}{F_O + S_2 + P_B + P_O} \tag{4}$$

$$y_F = \frac{F_T y_T + S_2 y_{S_2} + P_B y_B + P_O y_O}{F_T + S_2 + P_B + P_O}. \quad (5)$$

Если стадия растворения осуществляется без подвода тепла через теплообменные поверхности $F_T c_T t_T + P_B c_B \theta_2 + P_O c_O t_O + S_2 c_{S_2} t_K = F_T r_T + S_2 r_{S_2} + F c_F t_F$, где r_T, r_{S_2} – теплота растворения исходного вещества F и кристаллов S_2 ; t_T, t_K, t_F, t_O и θ_2 – температуры потоков F_T, S_2, F, P_O , и P_B ; c_T, c_{S_2}, c_F, c_O и c_B , – теплоёмкость тех же потоков.

$$\theta_2 = \frac{F c_F t_F + F_T (r_T - c_T t_T) + S_2 (r_{S_2} - c_{S_2} t_K) - P_O c_O t_O}{P_B c_B}. \quad (7)$$

Рассмотрим теперь стадию кристаллизации Кр. Уравнения материального баланса для этой стадии имеют вид:

$$F = K_1 + M_1; \quad (8)$$

$$F x_F = K_1 x_{K_1} + M_1 x_{M_1}; \quad (9)$$

$$F y_F = K_1 y_{K_1} + M_1 y_{M_1}, \quad (10)$$

где x_{K_1} и x_{M_1} – содержание очищенного вещества в кристаллической фазе K_1 и маточнике M_1 ; y_{K_1} и y_{M_1} – содержание примеси в тех же потоках.

При совместном решении уравнений (8) и (9) получается следующая зависимость для расчёта выхода кристаллической фазы

$$K_1 = F \frac{x_F - x_{M_1}}{x_{K_1} - x_{M_1}}. \quad (11)$$

При теоретическом анализе рассматриваемого процесса разделения нами с целью упрощения было принято, что при кристаллизации достигается полное равновесие фаз. При таком допущении в случае перекристаллизации веществ, не образующих твёрдых растворов с примесью и с растворителем, а также не образующих кристаллогидраты, концентрация получаемой кристаллической фазы $x_{K_1} = I$, а $y_{K_1} = 0$. Величина же равновесной концентрации жидкой фазы (маточника) x_{M_1} является однозначной функцией температуры охлаждения раствора t_ϕ на стадии кристаллизации. Если величина t_ϕ известна, то значение концентрации x_{M_1} можно определить по фазовой диаграмме.

При совместном же рассмотрении уравнений (8) и (10) можно получить зависимость для определения содержания примеси в маточном растворе

$$y_{M_1} = \frac{F y_F - K_1 y_{K_1}}{F - K_1}. \quad (12)$$

Если принять, что $y_{K_1} = 0$, то выражение (12) будет иметь вид

$$y_{M_1} = \frac{F y_F}{F - K_1}. \quad (13)$$

ности, то есть за счет подачи нагретого растворителя P_B , поступающего со стадии выпарной кристаллизации, то тепловой баланс стадии растворения описывается уравнением:

$$F c_F t_F + K r_K = K c_{K_1} t_\phi + M c_{M_1} t_\phi + Q_{\dot{E}\delta}, \quad (14)$$

Из уравнения (6) можно определить температуру θ_2 , при которой необходимо подавать регенерированный растворитель на стадию растворения Н, чтобы после растворения получился бы раствор F с заданной температурой t_F .

Количество тепла Q_K , отводимого на стадии кристаллизации, можно определить из уравнения теплового баланса данной стадии

$$F c_F t_F + K r_K = K c_{K_1} t_\phi + M c_{M_1} t_\phi + Q_{\dot{E}\delta}, \quad (14)$$

где, c_{K_1} и c_{M_1} – теплоемкости кристаллической фазы K_1 и маточника M_1 ; r_K – теплота кристаллизации очищаемого вещества.

Из уравнения (14) имеем

$$Q_K = F c_F t_F + K (r_K - c_{K_1} t_\phi) - M c_{M_1} t_\phi \quad (15)$$

Материальный баланс стадии Φ_1 описывается уравнениями:

$$K_1 + M_1 = S_1 + L_1; \quad (16)$$

$$K_1 x_{K_1} + M_1 x_{M_1} = S_1 x_{S_1} + L_1 x_{L_1}; \quad (17)$$

$$K_1 y_{K_1} + M_1 y_{M_1} = S_1 y_{S_1} + L_1 y_{L_1}, \quad (18)$$

где x_{S_1} и y_{S_1} – содержание очищаемого вещества и примеси в отделенной кристаллической фазе S_1 ; x_{L_1} и y_{L_1} – содержание тех же веществ в маточнике L_1 .

Если процесс разделения кристаллов от маточника на стадии сепарации происходит при той же температуре, что и стадия кристаллизации, то можно принять $x_{M_1} = x_{L_1}$ и $y_{M_1} = y_{L_1}$. В этом случае при совместном рассмотрении уравнений (16) и (17) получается следующая зависимость для расчета массы отделенной кристаллической фазы

$$S_1 = K_1 \frac{x_{K_1} - x_{M_1}}{x_{S_1} - x_{M_1}}. \quad (19)$$

Величина x_{S_1} зависит от полноты отделения маточника от кристаллической фазы на стадии сепарации и состава маточника x_{M_1} . Заметим, что из-за захвата маточника на стадии сепарации в очищаемом продукте S_1 кроме целевого компонента будет находиться также некоторое количество примесей и растворителя. Для оценки эффективности стадии сепарации суспензии используются коэффициент захвата маточника кристаллической фазой m_1 [1], который для рассматриваемой стадии можно определить, используя выражение

$$m_1 = \frac{M_1'}{S_1} = \frac{x_{K1} - x_{S1}}{x_{K1} - x_{M1}}, \quad (20)$$

где M_1' – масса захватываемого маточника кристаллической фазой.

Заметим, что величина коэффициента захвата зависит от способа разделения суспензии, размеров кристаллов, а также от физико-химических свойств маточника. Эту величину обычно определяют опытным путем [1].

Зная величину коэффициента захвата m_1 , из выражения (20) можно определить содержание целевого вещества в отделенной кристаллической фазе

$$x_{S1} = x_{K1} - m_1(x_{K1} - x_{M1}) \quad (21)$$

При подстановке зависимости (21) в выражение (19) имеем

$$S_1 = \frac{K_1}{1 - m_1} \quad (22)$$

Как уже отмечалось выше, кристаллическая фаза S_1 отводится из процесса в качестве конечного продукта разделения, а маточный раствор L_1 , обогащенный примесями, подается в теплообменник T_1 , а далее направляется на стадию выпарной кристаллизации, ВК.

Количество тепла, затрачивающегося на нагрев L_1 в теплообменнике T_1 от температуры t_ϕ до температуры t_1 , равно

$$Q_1 = L_1 c_{L1} (t_1 - t_\phi), \quad (23)$$

где c_{L1} – теплоемкость маточника L_1 .

Уравнения материального баланса стадии извлечения растворителя из маточного раствора L_1 в выпарном аппарате ВК имеют вид:

$$L_1 = K_2 + M_2 + \dot{I}; \quad (24)$$

$$L_1 x_1 = K_2 x_{K2} + M_2 x_{M2} + \dot{I} x_I; \quad (25)$$

$$L_1 c_1 t_1 + Q_{BK} + K_2 r_K = \dot{I} h + K_2 c_{K2} t_K + M_2 c_{M2} t_K,$$

где h – энтальпия паров растворителя Π при давлении p_1 ; c_{M2} , c_{K2} – теплоемкость упаренного маточника M_2 и кристаллов K_2 ; t_K – температура кипения раствора при давлении p_1 ; t_1 – температура маточника L_1 на входе в выпарной аппарат.

Температуру кипения раствора (суспензии) в кристаллизаторе t_K можно определить, используя зависимость [4]:

$$t_1 = t_K + \delta_{L2},$$

где t_P – температура кипения чистого растворителя при давлении p_1 , δ_{L2} – значение депрессии маточного раствора с концентрацией x_{L2} .

Если процесс выпаривания производится при давлении близком к атмосферному, то при расчёте температуры t_K можно использовать «стандартное» значение депрессии δ_{L2} . В случае, если выпаривание осуществляется при давлениях, отличных от атмосферного, для перес-

$$L_1 y_1 = K_2 y_{K2} + M_2 y_{M2} + \dot{I} y_I, \quad (26)$$

где x_{K2} , x_{M2} , x_Π – содержание основного вещества в потоках K_2 , M_2 и Π ; y_{K2} , y_{M2} , y_Π – содержание примесей в тех же потоках.

При рассмотрении данной стадии можно принять, что $x_\Pi = 0$, и $y_\Pi = 0$. В этом случае уравнение(25) и (26) будет иметь вид:

$$L_1 x_1 = K_2 x_{K2} + M_2 x_{M2}; \quad (27)$$

$$L_1 y_1 = K_2 y_{K2} + M_2 y_{M2}. \quad (28)$$

Из уравнения (24) найдем выход регенерированного растворителя

$$\dot{I} = L_1 - K_2 - M_2 \quad (29)$$

Однако для расчета Π с использованием зависимости (29) необходимо предварительно определить значение потоков K_2 и M_2 . При расчете процесса выпарной кристаллизации часто принимают определенное соотношение между содержанием кристаллов и маточника в получаемой суспензии [3]. В нашем случае можно использовать зависимость

$$K_2 = b M_2, \quad (30)$$

где b – коэффициент, учитывающий соотношение между массами кристаллов K_2 и маточника суспензии, получаемой на стадии ВК.

С учетом выражения (30) из уравнения (27) получается следующая зависимость для расчета выхода кристаллов на стадии выпарной кристаллизации

$$K_2 = \frac{b x_{L1}}{b x_{K2} + x_{M2}} \quad (31)$$

Для определения количества тепла Q_{BK} , подводимого в выпарной кристаллизатор, запишем уравнение теплового баланса

$$Q_{BK} = \dot{I} h + K_2 c_{K2} t_K + M_2 c_{M2} t_K - L_1 c_{L1} t_1. \quad (32)$$

Зная значения депрессии δ_{L2} можно использовать правило Бабо [4].

Из уравнения (32) можно определить количество тепла, необходимое для проведения выпарной кристаллизации

$$Q_{BK} = \dot{I} h - K_2 (r_K - c_{K2} t_K) + M_2 c_{M2} t_K - L_1 c_{L1} t_1. \quad (33)$$

При этом расход греющего пара D на стадии ВК составляет

$$D = \frac{Q_{\dot{A}\dot{E}}}{i_I - i_E} = \frac{Q_{\dot{A}\dot{E}}}{r_I}, \quad (34)$$

где i_Π и i_K – энтальпии греющего пара и образующегося конденсата; r_Π – теплота конденсации греющего пара.

Кристаллы и маточный раствор, образовавшиеся в результате выпарной кристаллизации, поступают на стадию сепарации Φ_2 . Материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$K_2 + M_2 = S_2 + L_2; \quad (35)$$

$$K_2 x_{K2} + M_2 x_{M2} = S_2 x_{S2} + L_2 x_{L2}; \quad (36)$$

$$K_2 y_{K2} + M_2 y_{M2} = S_2 y_{S2} + L_2 y_{L2}, \quad (37)$$

где x_{S2} и x_{L2} – содержание целевого компонента в отделенной кристаллической фазе S_2 и в отделенном маточнике L_2 ; y_{S2} и y_{L2} – содержание примеси в потоках S_2 и L_2 .

Также, как и на стадии сепарации Φ_1 , выход кристаллической фазы S_2 на стадии Φ_2 можно определить используя коэффициент захвата маточника m_2

$$S_2 = \frac{K_2}{1 - m_2} \quad (38)$$

При этом содержание основного компонента вещества x_{S2} и примесей y_{S2} в кристаллической фазе S_2 можно определить используя зависимости:

$$x_{S2} = x_{k2} - m_2(x_{K2} - x_{M2}) \quad (39)$$

$$y_{S2} = y_{k2} + m_2(y_{K2} - y_{M2}) \quad (40)$$

Как уже указывалась выше маточный раствор L_2 , обогащенный примесями, выводится из установки, а кристаллическая фаза S_2 на стадию Н. Пары растворителя Π , которые отгоняются в процессе выпарной кристаллизации поступают в теплообменник T_2 , где они конденсируются и охлаждаются до требуемой θ_2 . При этом отводятся теплота Q_2 в количестве

$$Q_2 = \Pi(h - c_B \theta_2). \quad (41)$$

Расчет материальных и тепловых потоков для схемы, приведенной на (рис.2), производится так же как и для рассмотренной выше схемы (рис.1). некоторое различие заключается лишь в расчете теплообменников T_1 и T_2 . Здесь следует отметить, что нагреть маточник L_1 до температуры его кипения t_K в теплообменнике T_1 за счет конденсации паров Π не удастся, так как температура t_K выше температуры вторичных паров θ_1 из-за наличия температурной депрессии. Кроме этого, для теплообмена между потоками L_1 и Π требуется определенная разность температур. Поэтому расход пара D в выпарном кристаллизаторе для варианта с рекуперацией тепла будет несколько выше, чем в варианте (рис.1). Однако проведенные расчеты показали, что все же затраты тепловой энергии в варианте (рис.2) ниже, чем в варианте (рис.1), так как при использовании схемы с реку-

перацией тепла исключаются затраты свежего греющего пара в теплообменнике 1.

Используя полученные зависимости нами, был проанализирован процесс перекристаллизации некоторых неорганических солей с использованием выпарной кристаллизации на стадии регенерации растворителя. При этом было установлено, что применение рассматриваемого процесса позволяет существенно снизить расход растворителя на проведение процесса перекристаллизации и одновременно увеличить выход очищаемых веществ за счет дополнительного их извлечения из отводимых маточников.

Проведенные расчеты также показали, что соотношение регенерированного P_B и свежего P_O растворителей на проведение процесса перекристаллизации сильно зависит от концентрации маточника x_{M2} , полученного на стадии выпарной кристаллизации. Чем выше эта концентрация, тем меньше потери растворителя с отводимым потоком M_2 , следовательно возрастает поток Π и снижается расход свежего растворителя P_O . Расход регенерированного и свежего растворителей на проведение процесса перекристаллизации сильно зависит и от выбранной концентрации раствора x_F , подаваемого на стадию кристаллизации. В свою очередь, концентрация x_F зависит от растворимости исходного вещества в выбранном растворителе и температуры получаемого раствора t_F . Чем выше концентрация x_F , тем, соответственно, меньше требуется растворителя на проведение процесса разделения.

Затраты тепла на стадии выпаривания Q_{BK} существенно зависят от стадии растворения исходного вещества и последующей стадии кристаллизации. Увеличение расхода растворителя на стадии растворения, как было отмечено выше, приводит к снижению концентрации x_F , а это, при постоянной температуре фракционирования t_O приводит к увеличению потока маточника L_1 , поступающего на стадию выпаривания. В результате этого возрастают затраты тепла на процесс выпаривания. Понижение температуры охлаждения раствора t_ϕ на стадии кристаллизации наоборот, снижает поток маточника L_1 , поступающего кристаллизации наоборот, снижает поток маточника L_1 поступающего в выпарной аппарат, что приводит к понижению Q_{BK} .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986. 304 с.
2. Mullin J.W. Crystallization. – Oxford: Heinemann, 2001. 594 p.
3. Бангура Н.Л. Выпарная кристаллизация веществ из водных растворов с использованием тепловых насосов: дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2002. 176 с.
4. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / Под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.

ЦИМОЛЫ. 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ТОЛУОЛ+ИЗОПРОПИЛТОЛУОЛЫ

Ю.Б. Румянцева, аспирант, *С.В. Востриков, аспирант,

**И.А. Нестеров, доцент, Е.А. Курганова, младший научный сотрудник,

*Т.Н. Нестерова, доцент, Г.Н. Кошель, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Самарский государственный технический университет

**Датский технический университет (Technical University of Denmark)

e-mail: koshelgn@yustu.ru

На основе экспериментальных и литературных данных определено влияние температуры процесса и соотношения реагентов на состав равновесных смесей, образующихся в условиях жидкофазного исчерпывающего по пропилену алкилирования толуола. Предложен и апробирован подход к прогнозированию констант равновесия реакций переалкилирования и равновесных составов в системе толуол+изопропилтолуолы. Даны рекомендации по выбору условий для получения цимолов.

Experimental and literature data were used to determine the effect of process temperature and the ratio of reactants on the composition of equilibrium mixtures formed in the liquid-phase exhaustive alkylation of toluene to propylene. Recommendations for cumenes production were given.

Ключевые слова: цимолы, химическое равновесие, изомеризация, переалкилирование.

Key words: cumenes, chemical equilibrium, isomerization, transalkylation.

В сообщениях [1, 2] нами показано следующее:

- Алкилирование толуола пропиленом, изопропанолом в присутствии минеральных кислот, сульфокатионитов, гетерогенных контактов с преобладанием бренстедовской кислотности является высокоселективным по отношению к смеси *орто*-, *мета*- и *пара*-цимолов, которые образуются в сопоставимых количествах.

- Алкилирование толуола различными реагентами на хлористом алюминии или гетерогенных контактах с преобладанием Льюисовских кислотных центров дает реакционную массу, в которой смесь цимолов представлена, в основном, *мета*- и *пара*-изомерами.

- Наиболее востребованными из цимолов являются *мета*- и *пара*-изомеры.

- Процессы алкилирования толуола на кислотах Льюиса уступают по селективности алкилированию на сульфокатионитах и переалкилированию на хлористом алюминии.

Таким образом, для получения *мета*- и *пара*-цимолов целесообразно использовать сочетание двух процессов – алкилирование толуола на сульфокатионитах и переалкилирование в присутствии каталитических комплексов на основе хлористого алюминия или эквивалентных им катализаторах.

Залогом успеха в эффективной реализации процессов получения *мета*- и *пара*-цимолов является качественный термодинамический анализ переалкилирования в системе «толуол + изопропилтолуолы». Для выполнения термодинамического анализа необходимо располагать значениями констант равновесия для полного набора независимых реакций при интересующей температуре. На данный момент эмпирическая информация имеется для всех реакций

жидкофазной позиционной изомеризации в ароматическом ядре с участием термодинамически стабильных моно-, ди- и три-изопропилтолуолов (ИПТ) [3–6]. Температурный диапазон выполненных исследований достаточно широк (от 273 до 473 К) и перекрывает всю практически значимую область. Эти сведения важны для описания равновесия в группах изомеров, но недостаточны для термодинамического анализа системы в целом, поскольку отсутствуют сведения по реакциям переалкилирования ИПТ. Данная работа ликвидирует указанный пробел.

Экспериментальная часть

Для получения ИПТ использовались толуол (ч.д.а.) и 2-хлорпропан (ч.д.а.) с содержанием примесей <0.5% по данным ГЖХ, для идентификации компонентов – все изомеры моно-ИПТ, ди-ИПТ и три-ИПТ, синтезированные нами.

Равновесие изомеризации и переалкилирования ИПТ изучалось в стеклянном реакторе изотермического типа при интенсивном перемешивании при 341.9 К в жидкой фазе в присутствии катализаторного комплекса на основе $AlCl_3$ (7–10% мас.). При выбранной температуре достигается высокая эффективность использования толуольного комплекса. Постоянство температуры обеспечивалось *n*-гексаном, кипящим в рубашке реактора. Состав исходной смеси толуол+ИПТ варьировался в диапазоне мольных соотношений «изопропил/арил», составляющем 0.056–1.66. В этом диапазоне соотношений процессы позиционной изомеризации в ароматическом ядре и переалкилирования являются высокоскоростными, протекают селективно в отношении изопропилтолуолов с преимущественным образованием цимолов и ди-ИПТ. Изомеры три-ИПТ при-

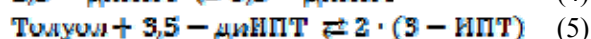
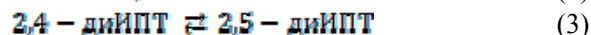
сутствуют в реакционной массе на уровне примесей только в верхней области рассмотренного диапазона.

Отбор проб производился из верхнего углеводородного слоя после выключения двигателя мешалки и полного расслаивания реакционной массы. Пробы обрабатывали водой для дезактивации растворенного катализатора, растворяли в бензоле и анализировали методом ГЖХ на приборе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой 50 м × 0.25 мм с привитой неподвижной фазой SE-30 в условиях: газ-носитель – гелий, давление на входе 1.5 атм, температура испарителя 623 К, детектора – 523 К. Температурный режим анализа обеспечивал

полное разделение всех компонентов реакционной массы.

Результаты и их обсуждение

Система «толуол+цимолы+диИПТ» представлена 7 компонентами. Из всего комплекса протекающих превращений для описания равновесия выбраны 5 независимых реакций:



Результаты исследования равновесия, полученные нами, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты исследования равновесия реакций (1)–(5) при 341.9 К*

№ реакции	$t_{\text{н}}$, мин	m	n	K_x	$t_{0,05S}$
1	5	7	61	11.22	0.10
2	3	7	60	2.18	0.01
3	1	6	52	1.21	0.03
4	5	6	41	10.90	0.12
5	5	5	45	4.52	0.14

* Обозначения:

$t_{\text{н}}$ – время достижения равновесия (время наблюдений во всех случаях – 270 мин);

m – количество серий экспериментов, различающихся составами исходных смесей;

n – количество измерений констант равновесия;

K_x – отношение равновесных концентраций продуктов реакций в мольных долях к равновесным концентрациям исходных веществ;

$t_{0,05S}$ – доверительный интервал для уровня значимости 0.05.

Как видно из приведенных данных, равновесие достигается в течение 1–5 мин.

Состав равновесной смеси для системы «толуол+изопропилтолуолы» (рис. 1) рассчитан решением системы семи уравнений с семью неизвестными (пять уравнений – выражения для констант равновесия для реакций (1)–(5) с экспериментальными значениями K_x и два уравнения материального баланса – по ароматическим ядрам и по изопропильным заместителям):

$$[\text{Толуол}] + [2 - \text{ИПТ}] + [3 - \text{ИПТ}] + [4 - \text{ИПТ}] + [2,4 - \text{ИПТ}] + [2,5 - \text{ИПТ}] + [3,5 - \text{ИПТ}] = 1$$

$$[2 - \text{ИПТ}] + [3 - \text{ИПТ}] + [4 - \text{ИПТ}] + 2 \cdot [2,4 - \text{ИПТ}] + 2 \cdot [2,5 - \text{ИПТ}] + 2 \cdot [3,5 - \text{ИПТ}] = N,$$

где N – соотношение i-Pr/Ar, моль/моль.

Приведенной информации (табл. 1, рис. 1), в принципе, достаточно, чтобы произвести аргументированный выбор соотношения реагентов для реализации пералкилирования при 341.9 К с целью получения смеси *мета*- и *пара*-цимолы.

Переход к другим температурам осуществления процесса требует дополнительных термодинамических сведений о превращениях в группах изомеров и реакциях пералкилирования. Для реакций изомеризации нами выполнена совместная обработка результатов систематических исследований равновесия за период с 1959 г. по настоящее время (табл. 2). Значения энтальпийных эффектов $\Delta_r H_T^0$ (где «r» – reaction,

реакция) и изменений энтропии $\Delta_r S_T^0$ реакций (1)–(4) вычислены совместной обработкой всех значений констант равновесия, приведенных в работах [3–6] и полученных нами (см. табл. 1).

На основании сведений, полученных Алленом с соавт. [3], Маловой [4], Цветковым с соавт. [5], Красных [6] и нами (см. табл. 2), вычислены составы равновесных смесей в группах изомеров.

При изменении температуры от 333 до 473 К равновесная концентрация *орто*-цимола в группе изомеров увеличивается от 1 до 5%, *пара*-цимола – снижается от 35 до 31%, *мета*-цимола составляет 64%, то есть остается практически неизменной.

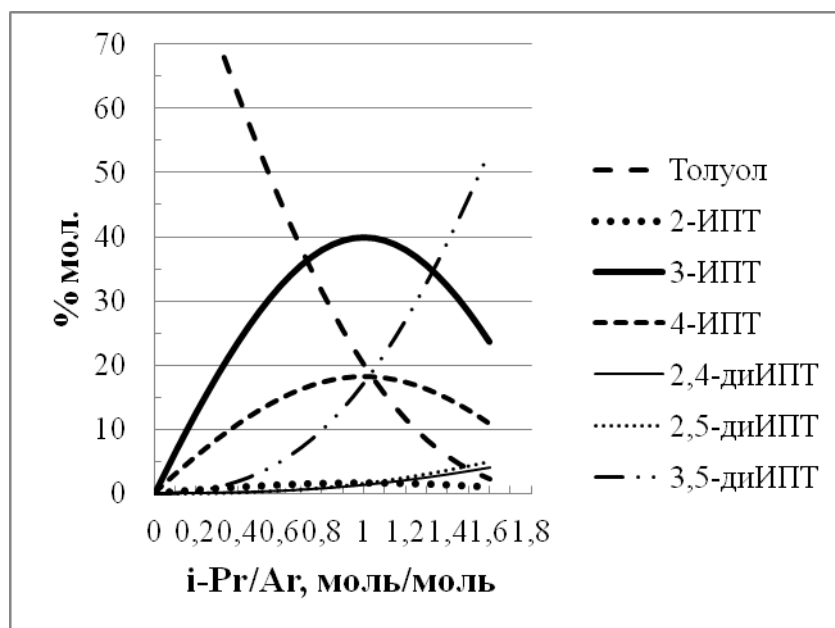


Рис. 1. Состав равновесной смеси в системе «толуол+ИПТ» при 341.9 К.

Таблица 2. Термодинамические характеристики жидкофазной изомеризации изопропилтолуолов (по данным работ [3–6] и табл. 1)*

№ реакции	$T_n - T_k^*$	$\Delta_r H_T^0$, кДж/моль	$t_{0.05S}$	$\Delta_r S_T^0$, Дж/(моль·К)	$t_{0.05S}$
1	273–473	-6.9	0.8	1.0	2.4
2	293–473	0.64	0.42	7.3	1.2
3	333–473	0.58	0.94	3.6	2.6
4	313–473	-8.8	1.3	-5.6	3.6

* $T_n - T_k$ – температурный диапазон исследования.

При изменении температуры от 333 до 473 К равновесные концентрации 2,4-диИПТ и 2,5-диИПТ в группе изомеров возрастают от 4 до 11% и от 4.5 до 15% соответственно, концентрация 3,5-диИПТ при этом снижается с 92 до 74%.

Определение значений констант жидкофазного равновесия для реакции (5) при температурах, отличающихся от 341.9 К, выполнено с использованием иного подхода, работоспособность которого проверена с использованием всего массива полученных нами экспериментальных данных. Суть подхода состоит в следующем.

При выборе типа независимой реакции переалкилирования предпочтение отдается той, в которой предельно сохраняется взаимная ориентация заместителей в ароматическом ядре. Это позволяет использовать при расчете допущение о практической незначимости энтальпийной составляющей константы равновесия. Из всего набора реакций переалкилирования, протекающих в системе, была выбрана реакция (5). В ней участвуют только стерически ненапряженные структуры, взаимная ориентация заместителей (метил-изопропил) не изменяется в ходе химического превращения.

При вычислении энтропийной составляющей газофазной константы равновесия (K_p) учитывается, прежде всего, наиболее значимый ее вклад, обусловленный симметрией молекул, участвующих в реакции.

Расчет жидкофазной константы равновесия (K_x) производится с использованием значений K_p и давления насыщенного пара компонентов реакции; при этом предполагается, что закон Рауля действует для данной системы, поскольку все компоненты близки друг другу по происхождению.

На основе полученных значений K_x рассчитывается состав равновесной смеси, который сопоставляется с экспериментально определенным составом при широком варьировании соотношения реагентов. В нашем случае это – соотношение «i-Pr/Ar» или эквивалентное ему «толуол/иПТ». Результат сопоставления важен для решения общих задач прогнозирования констант равновесия для реакций переалкилирования.

Значение K_p для реакции (5) в рассмотренном приближении вычислено как:

$$-RT \ln K_p^o = -T \cdot \Delta_r S_T^o$$

$$\Delta_r S_T^0 = -2 \cdot R \ln(\sigma_{3-ИПТ}) + R \ln(\sigma_{Толуол}) + R \ln(\sigma_{3,5-диИПТ}) = -2 \cdot R \ln(\sigma_{CH_3}^3) + R \ln(\sigma_{Ph} \cdot \sigma_{CH_3}) + R \ln(\sigma_{Ph} \cdot \sigma_{CH_3}^5) = -2 \cdot R \ln(3^3) + R \ln(2 \cdot 3) + R \ln(2 \cdot 3^5)$$

$$K_p^0 = K_p = 4$$

Давления насыщенных паров при 341.9 К для толуола и 3-ИПТ вычислены по данным, приведенным в работе [7], и составили $2.612E+04$ Па для толуола и $2.653E+03$ Па для 3-ИПТ.

Для 3,5-диИПТ эмпирическая информация о давлении паров отсутствует. Расчет произведен методом Амброуза–Уолтона [8], обстоятельно тестированным нами и хорошо зарекомендовавшим себя в приложении к алкилбензолам [7, 9]. Значения критического давления (21.9 бар), критической температуры (682.5 К) и ацентрического фактора (0.518), входящие в уравнения Амброуза–Уолтона, вычислены методом, основанным на индексах молекулярной связности Рандича [7]. Нормальная температура кипения 3,5-диИПТ (495 К) взята из [6]. Давление насыщенного пара 3,5-диИПТ при 341.9 К равняется $3,304E+02$ Па.

В результате для реакции (5) имеем:

$$K_x = K_p \cdot \frac{P_{vp}(\text{Толуол}) \cdot P_{vp}(3,5-диИПТ)}{(P_{vp}(3-ИПТ))^2} = 4,9$$

где P_{vp} – давление насыщенного пара компонента (*vp* – *vapor pressure*, упругость паров, давление паров).

Значения K_x для необходимого минимума независимых реакций (1)–(5) позволяют рассчитать состав равновесной смеси для жидкофазных превращений в системе «толуол+моно-ИПТ+ди-ИПТ».

Результат расчета с использованием полученных в работе значений K_x (табл. 1 – для реакций (1)–(4); вычисленная величина 4.9 – для реакции (5)) приведен на рис. 2 и сопоставлен с экспериментальными данными, полученными нами, откуда следует, что прогнозирование константы равновесия реакции (5) осуществляется корректно с использованием изложенной процедуры.

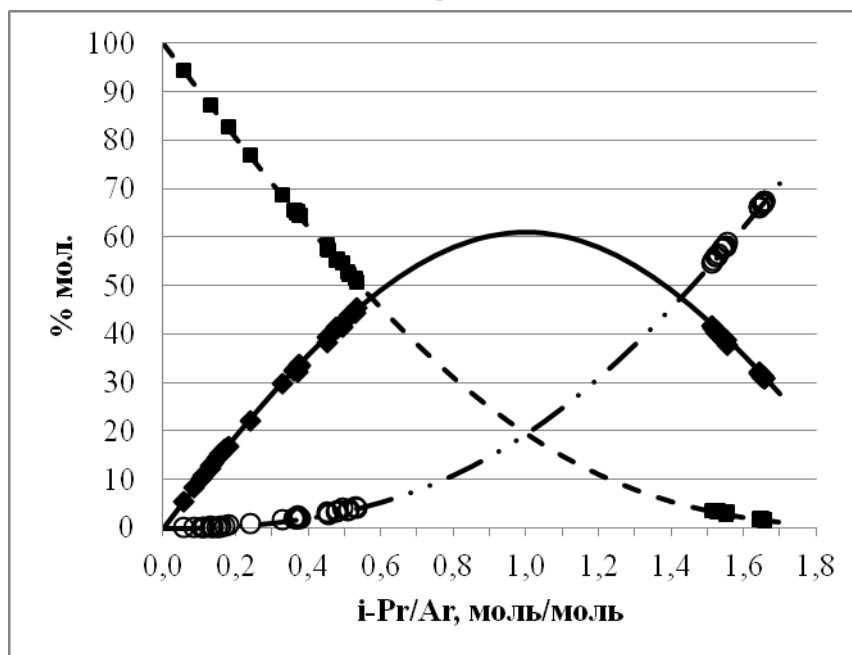


Рис. 2. Равновесие жидкофазных превращений в системе «толуол+моно-ИПТ+ди-ИПТ» при 341.9 К. Толуол: ■ – эксперимент, --- – расчет; моно-ИПТ: ◆ – эксперимент, — – расчет; ди-ИПТ: ○ – эксперимент, — · – расчет.

Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, можно заключить, что в условиях достижения равновесия при 341.9 К суммарная концентрация моно-ИПТ достигает 60% мол. с преобладанием *мета*- и *пара*-цимолов в смеси изомеров. Образующиеся при этом ди-ИПТ с успехом могут быть возвращены на переалкилирование, которое является высокоскоростным и селективным процессом. Равновесие в системе достигается за 1–5 мин (табл. 1) вне зависимости от соотношения компонентов в исходной смеси.

Полученные результаты важны не только для рассматриваемой системы при разных температурах осуществления процесса, но и при разработке методов прогнозирования равновесия для процессов позиционной изомеризации в ароматическом ядре и переалкилирования алкилароматических соединений.

Заключение

Изучено равновесие жидкофазной изомеризации и переалкилирования в системе «толуол+моно-ИПТ+ди-ИПТ» при 341.9 К. На основе

экспериментальных и литературных данных установлено влияние температуры процесса на равновесный состав в группах изомеров моно-ИПТ и ди-ИПТ. Предложен и апробирован

подход к прогнозированию констант равновесия реакций переалкилирования и равновесных составов в данной системе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Востриков С.В., Шакун В.А. Цимолы. 1. Современное состояние процессов получения цимолов // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 49–53.
2. Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Шакун В.А., Курганова Е.А. Цимолы. 2. Алкилирование толуола на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 5. С. 65–68.
3. Allen R.H., Alfrey T.J., Yats L.D. Kinetics of three-compound equilibrations. I. The isomerization of cumene // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 42–46.
4. Малова Т.Н. Термодинамика процессов получения алкилфенолов, бензолов, галогенбензолов: дис. ... канд. хим. наук. – Самара, 1988. 173 с.
5. Цветков В.Ф., Рожнов А.М., Нестерова Т.Н. Исследование равновесия изомеризации и переалкилирования изопропилтолуолов / Нефтехимия, сб. научных трудов. – Л.: Наука, 1985. С. 53.
6. Красных Е.Л. Роль энтропийного и энтальпийного факторов в равновесии изомеризации некоторых циклогексил- и изопропилбензолов: дис. ... канд. хим. наук. – Самара, 1999. 144 с.
7. Нестерова Т.Н., Нестеров И.А. Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования. – Самара: Самарский научный центр РАН, 2009. С. 43, 80, 217, 222, 226, 238, 239.
8. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids. 5th ed. – McGraw-Hill, 2001. P. 7.7, 7.8.
9. Nesterov I.A., Nesterova T.N., Nazmutdinov A.G., Novozhenina T.P. Study and prediction of alkylbenzenes' vapour pressures // Fluid Phase Equilibria. 2008. V. 269. P. 36–47.

ЦИМОЛЫ. 4. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕЗОЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Г.Н. Кошель, профессор, *Т.Н. Нестерова, доцент,

Ю.Б. Румянцева, аспирант, *Е.А. Курганова, младший научный сотрудник,

А.А. Иванова, магистрант

Ярославский государственный технический университет

*Самарский государственный технический университет

e-mail: koshelgn@ystu.ru

Проанализированы методы получения крезолов и основные направления их применения. Сделан вывод о том, что наиболее перспективным способом получения крезолов на сегодняшний день является синтез на основе цимолов.

Methods of cresols obtaining and the main directions of their applications were analysed. It was concluded that the synthesis of cresols on the basis of cymentes is most perspective nowadays.

Ключевые слова: крезолы, цимолы, методы получения, применение, изомер.

Key words: cresols, cymentene, obtaining methods, application, isomer.

Крезолы (*o*-, *m*-, *p*-метилфенолы) являются ценными продуктами нефтехимического синтеза и широко используются в различных областях техники. Наиболее важные области применения крезолов и их смесей, а также пути их получения рассмотрены ниже.

o-Крезол применяется для получения красителей и специальных лаковых смол фенольного типа [1], используется для получения гербицидов (2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты, ее солей и эфиров, 2-метил-4-хлорфеноксипропионовой кислоты и динитрокрезола) [2]. Значительные количества *o*-крезола используются для производства дикрезилпропана – стабилизатора синтетических каучуков [1–3].

m-Крезол может быть использован для производства быстроотверждающихся смол, отличающихся от феноло-альдегидных смол большей термо- и водостойкостью и лучшими диэлектрическими свойствами. На основе *m*-крезола может быть получен трикрезилфосфат, применяемый в качестве пластификаторов и антипирена для различных полимерных соединений, а также в качестве присадок к моторным топливам [4, 5].

Основное направление использования *n*-крезола – производство ионола (2,6-ди-*трет*-4-метилфенола), нетоксичного стабилизатора для пластмасс, каучуков, некоторых нефтепродуктов и пищевых продуктов [6]. Из *n*-крезола могут быть получены специальные виды маслорастворимых смол [7].

До настоящего времени практически единственным источником крезолов являлись смеси фенолов, получаемые из каменноугольного сырья, содержащие в среднем около 30% фенола, 10–13% *o*-крезола, 14–18% *m*-крезола, 9–12% *n*-крезола и 13–15% ксиленолов [6].

Основным способом разделения этой смеси фенолов является ректификация. Разделение фенола и *o*-крезола методом ректификации возможно на колонне эффективностью 35–45 теоретических тарелок при флегмовом числе 5–10.

Выделить *m*- и *n*-крезолы ректификацией невозможно. Их разделяют либо путем ректификации алкилпроизводных, либо ступенчатой экстракцией, либо через клатратные соединения, например, с мочевиной. Все эти методы довольно сложны, выход целевых продуктов невысок [6].

Источником крезолов являются также смолы, образующиеся при гидрогенизации и полукоксовании углей. Так, в смоле, получаемой при среднетемпературном коксовании угля, содержится ~33% фенолов, причем четвертая часть этого количества приходится на долю низших фенолов.

Коксохимическое производство крезолов, а также полукоксование и гидрогенизацию углей нельзя считать надежными источниками получения крезолов, они могут иметь лишь второстепенное значение.

Относительно небольшое количество крезолов может быть выделено из нефти. Фенолы, содержащиеся в нефтях или образующиеся в результате их переработки, извлекаются вместе с арилмеркаптанами при щелочной обработке нефтепродуктов. Последующей экстракцией различными растворителями выделяют чистые бессернистые фенолы довольно сложного состава со значительным содержанием высококипящих фенолов, в частности, пропил- и бутилфенолов. Фенольно-крезольный концентрат, полученный при нейтрализации отбросных щелоков, содержит до 20% *o*-крезола и около 50% *m*- и *n*-крезолов [6]. Централизованная переработка отбросных нефтезаводских щелоков позволит, по-видимому, существенно увеличить ресурсы сырья.

Переработки угля и нефти недостаточно, чтобы покрыть потребность в крезолах. Кроме того, во всех случаях приходится перерабатывать очень сложные смеси фенолов, при этом образуется много высококипящих фенолов, не имеющих применения.

К перспективным методам, позволяющим получать крезолы, можно отнести термическую переработку твердых топлив и отходов пере-

работки нефти. Ниже рассмотрены способы получения синтетических крезолов.

Крезолы, подобно фенолу, получают щелочным плавлением толуолсульфокислот [4, 6]. Смесь, образующаяся при щелочном плавлении кислот, полученных высокотемпературным (110°C) сульфированием толуола серной кислотой, содержит по 5–8% *o*- и *m*-крезолов и 84–86% *n*-крезола. Суммарный выход крезолов в расчете на толуол – от 75 до 80%. Процесс практически не отличается от аналогичного процесса получения фенола и может быть осуществлен в любом действующем цехе сульфурационного фенола. Ректификацией крезолов выделяют *o*-крезол с выходом около 6% в расчете на смесь крезолов и технический 93–94%-ный *n*-крезол, содержащий небольшое количество *m*-изомера, вполне пригодный для синтеза ионола.

Щелочное плавление кислот, полученных сульфированием толуола хлорсульфоновой кислотой при температуре 30–45°C, дает смесь 14–16% *o*- и 84–86% *n*-крезолов, практически не содержащую *m*-изомера. Выход крезолов достигает 80–90%. Образующийся при сульфировании безводный хлористый водород может быть использован для производства хлорсульфоновой или соляной кислоты.

Синтез крезолов через гидроперекиси цимолов подобен кумольному способу получения фенола [8, 9]. Оптимальная температура процесса колеблется от 135 до 140°C, содержание гидроперекиси в оксидате рекомендуется поддерживать в пределах 18–24%. Скорость окисления цимолов ниже скорости окисления кумола и уменьшается в ряду *n*-/*m*-/*o*-цимол (соотношение указанных скоростей в этом ряду 1:0.77:0.435 [10]). Изомерный состав получаемых крезолов определяется составом исходных цимолов, который в свою очередь зависит от природы используемых катализаторов и условий алкилирования.

Практически для окисления доступны *n*-цимол, дицимол (53–65% *m*-изомера, 33–45% *n*-изомера, 2–4% *o*-изомера) и трицимол, содержащий все три изомера в приблизительно равных количествах. *n*-Цимол синтезируют алкилированием толуола в присутствии фтористого бора. Он образуется также в качестве побочного продукта в некоторых лесохимических производствах. Алкилированием толуола в присутствии хлористого алюминия и некоторых алюмосиликатных катализаторов получают дицимол; алкилированием его на катализаторах, содержащих фосфорную кислоту – трицимол. Более подробно проблемы получения цимолов изложены в работе [11].

В отличие от кумольного метода получения фенола [12], при окислении цимолов наряду с третичной гидроперекисью образуется первичная гидроперекись, распад которой приводит к образованию куминовых кислот. Последние

разлагают третичную гидроперекись *n*-цимола с образованием продуктов фенольного характера, что приводит к полной остановке процесса окисления. Это является причиной того, что селективность образования третичной гидроперекиси не превышает 65–75% при конверсии углеводорода 12–15%. Преодолеть этот недостаток до последнего времени не удавалось, что и явилось причиной прекращения активных научно-исследовательских работ по созданию цимольного метода получения крезолов.

Известны попытки повышения селективности образования третичной гидроперекиси при проведении процесса окисления *n*-цимола в присутствии ванадиевого катализатора [13, 14]. Однако, при этом также не удалось избежать образования первичной гидроперекиси, и селективность процесса не превысила 80–85% при конверсии углеводорода 15–20%. В то же время использование ряда азотсодержащих катализаторов позволяет снизить температуру окисления *n*-цимола до 90–100°C, практически полностью исключить образование первичной гидроперекиси и повысить селективность процесса до 90–95% при конверсии углеводорода до 30% [15].

Получить *o*-крезол окислением смесей, содержащих *o*-цимол, не удастся: *o*-цимол превращается преимущественно в куминовую кислоту, продукты осмоления и димеризации. *n*-Изомера в продуктах реакции обычно больше, чем в исходном сырье.

Крезолы могут быть получены также кислотным разложением гидроперекиси этилтолуола [16]. Однако при этом образуется менее благоприятная по составу смесь крезолов (10, 32 и 58% *o*-, *m*- и *n*-изомеров, соответственно), которую трудно использовать для производства фенопластов.

Способ получения крезолов окислительным декарбокислированием толуиловых кислот аналогичен разработанному фирмой «Dow» синтезу фенола из бензойной кислоты, выход крезолов на прореагировавшую кислоту составляет 75–85% от теоретического. Способ основан на обработке расплава толуиловых кислот смесью воздуха и водяного пара при 220–240°C в присутствии солей меди и магния. Оксигруппа в образующемся крезоле занимает *орто*-положение по отношению к прежнему положению карбоксильной группы. *o*- и *n*-Толуиловые кислоты практически полностью превращаются в *m*-крезол, а из *m*-толуиловой кислоты образуется смесь *o*- и *n*-крезолов в примерно равных количествах. Скорость окислительного декарбокислирования толуиловых кислот выше скорости окислительного декарбокислирования бензойной кислоты и возрастает в ряду *n*-/*m*-/*o*-толуиловая кислота [17].

Единственным методом, по которому образуется только *m*-крезол, является окислитель-

ное декарбоксилирование толуиловых кислот. Получение толуиловых кислот жидкофазным окислением ксилолов в присутствии небольших добавок солей кобальта хорошо изучено, выход кислот близок к теоретическому [18, 19]. Недостатком этого метода являются трудности, связанные с выделением не прореагировавшей кислоты из продуктов реакции. Тем не менее, окислительное декарбоксилирование толуиловых кислот следует считать одним из наиболее перспективных способов получения индивидуальных крезолов.

Гидролиз хлортолуолов ведут при температуре 325–370°C, давлении 85–100 атм, молярном соотношении щелочь:хлортолуол = 3,5:1, выход крезолов около 60% от теоретического [20, 21]. Этот способ может быть использован для получения *m*-крезола или дикрезола с высоким содержанием (до 85–90%) *m*-изомера.

Производство крезолов алкилированием фенола – достаточно сложный процесс. При низких температурах образуется преимущественно анизол, парофазное же алкилирование на алюмосиликатных катализаторах и окиси алюминия в области высоких температур дает смесь крезолов и ксиленолов, содержащую большое количество *o*-крезола. При небольших давлениях процесс сопровождается значительным газообразованием [22]. Рядом авторов [23] отмечалась возможность изомеризации образующегося анизола в крезолы и ксиленолы. В США и ФРГ работают установки по производству *o*-крезола и 2,6-ксиленола из фенола и метанола. Процесс ведут под давлением 40–70 атм и выше при температуре 350–400°C в присутствии окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторов [6]. Развитию этого способа способствует интерес к полифеноксиду. Однако 2,6-ксиленол пока удается получать только алкилированием фенола. Подбирая катализаторы и используя некоторые специальные приемы, можно уменьшить давление и температуру процесса, повысить селективность алкилирования, т. е. производить преимущественно *o*-крезол или 2,6-ксиленол.

Индивидуальные крезолы могут быть получены из соответствующих толуидинов [4]. Данный метод не предусматривает получение значительных количеств крезолов.

Ряд работ [24, 25] посвящен прямому окислению толуола в крезолы, но во всех случаях выход крезолов не превышает 50%, а конверсия толуола за проход колеблется от 1 до 3%, увеличение же ее приводит к резкому снижению выхода целевых продуктов. Таким образом, прямое окисление толуола до крезолов пока не представляется технически перспективным.

Проблема рационального использования толуола инициировала во многих странах, в том числе и в России, серию исследований по разработке технологии окислительного метилирования толуола [26]. Целевыми продуктами этих процессов являлись стирол и этилбензол. Крезолы образовывались в количестве 6–8%. По оценкам специалистов, процесс обладает высокой конкурентоспособностью, однако сведений о его реализации не поступало.

Интересен способ получения крезолов через метилциклогексан, аналогичный синтезу фенола через циклогексан [4]. К сожалению, в литературе не сообщается сколько-нибудь достоверных данных об этом процессе и о вероятном изомерном составе продуктов.

Таким образом, в настоящее время наиболее перспективными можно считать нефтехимические пути производства крезолов, среди которых наиболее перспективен, с нашей точки зрения, цимольный метод получения крезолов и ацетона на основе толуола.

Нами было показано, что разработанные научные основы синтеза цимолов алкилированием толуола пропиленом [11] в присутствии ионообменных катализаторов и установленные закономерности высокоселективного каталитического окисления цимолов [27] создают реальные предпосылки для дальнейшей научно-технологической проработки и практической реализации цимольного метода получения крезолов. Этот процесс может быть осуществлен на обычной аппаратуре цехов кумольного производства фенола. Получение крезолов из толуола позволит уменьшить дефицит бензола, отказаться от дорогостоящего и нерационального процесса гидродеалкилирования толуола, создаст условия для более квалифицированного его использования.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. – М.: ГХИ, 1955. 840 с.
2. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. – М.: ГХИ, 1962. 723 с.
3. Fiege H. Cresols and xylenols /In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – VCH Verlagsgesellschaft, 1991. V. A8. P. 25.
4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. 592 с.
5. Clonts K.E., Ketta R.A. Cresol and cresylic acids / Kirk-Othmer (3rd ed.) Encyclopedia of Chemical Technology. – New York: InterScience, 1978. V. 3. P. 212.
6. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. – М.: Химия, 1974. 376 с.

7. Петров Г.С., Рutowский Б.Н., Лосев И.П. Технология синтетических смол и пластических масс. – М.: ГХИ, 1946. 549 с.
8. Федорова В.В., Сергеев П.Г. Жидкофазное окисление жирноароматических углеводов кислородом воздуха // Журн. общей химии. 1958. Т. 28. Вып. 9. С. 2547–2551.
9. Сидоров В.А. Производство и возможные пути переработки цимолов // Хим. пром. 1963. № 7. С. 481–485.
10. Serif G.S., Hunt C.F., Bourns A.N. Liquid-phase oxidation of *p*-cymene: Nature of intermediate hydroperoxides and relative activity of the alkyl groups // Can. J. Chem. 1953. V. 31. P. 1229–1238.
11. Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Востриков С.В., Шакун В.А. Цимолы. 1. Современное состояние процессов получения цимолов // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 49–53.
12. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. – М.: ГХИ, 1963. 200 с.
13. Makgwane P.R., Ferg E.E., Zeelie B. Characterisation and long-term usage catalytic properties of $(VO)_2P_2O_7/\gamma-Al_2O_3$ stainless steel coated catalyst in *p*-cymene oxidation // Appl. Catalysis. A: General. 2010. V. 373. P. 132–139.
14. Makgwane P.R., Harmse N.J., Ferg E.E., Zeelie B. Selective oxidation of *p*-cymene catalyzed by VPO catalyst: Process performance and kinetics studies // Chem. Eng. J. 2010. V.162. P. 341–349.
15. Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Смирнова Е.В. Жидкофазное окисление *n*-цимола до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида // Хим. пром. сегодня. 2012. № 4. С. 20–25.
16. Рязанова А.В., Бондаренко А.В., Майзлах И.А., Фарберов М.И. Жидкофазное окисление этилтолуола в гидроперекись и некоторые пути ее использования // Нефтехимия. 1966. № 2. С. 227–234.
17. Харлампович Г.Д., Дьяченко Н.Л. Исследование кинетики разложения медных солей бензойных кислот // Кинетика и катализ. 1967. № 1. С. 208–210.
18. Хчехян Х.Е., Павличев А.Ф., Арбитман С.М., Куричева Л.Н. Получение фталевого ангидрида жидкофазным окислением *o*-ксилола // Хим. пром. 1962. № 6. С. 392–393.
19. Александров В.Н., Гитис С.С., Голубев Г.С., Панкова Н.А., Пугачева С.А. Жидкофазное окисление *m*-ксилола и метилового эфира *m*-толуиловой кислоты // Хим. пром. 1966. № 11. С. 814–822.
20. Исагулянц В.И., Фаворская Н.А., Тишкова В.Н. Синтез 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола // Журн. прикл. химии. 1961. Т. 34. С. 693–696.
21. Белов П.С., Исагулянц В.И. Алкилирование фенола изобутиленом в потоке в присутствии катионита КУ-2 // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. С. 2706–2709.
22. Самсонова И.Н. Каталитическое алкилирование фенола метиловым спиртом // Журн. прикл. химии. 1957. Т. 27. С. 2697–2698.
23. Шуйкин Н.И., Эриванская Л.А., Концова В.В. Превращение простых эфиров фенола в условиях каталитического гидрирования // Журн. общей химии. 1956. Т. 26. С. 2562–2565.
24. Loeb W. Oxidation of aromatic hydrocarbons: пат. 3033903 США. № 568/741; заявл. 07.08.1958; опубл. 05.08.1962.
25. Loeb S., Sourirajan S. High flow porous membranes for separating water from saline solutions: пат. 3133132 США. № 264/49; заявл. 29.11.1960; опубл. 12.05.1964.
26. Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В.Г. Новые процессы органического синтеза: произв.-практ. издание / Под ред. С.П. Черных. – М.: Химия, 1989. 400 с.
27. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Ершова А.А., Струнова Ю.М. Жидкофазное окисление *n*-цимола до гидропероксида // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 11. С. 146–147.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАЗЛОЖЕНИЯ СЫРЬЯ НА ВЫХОД И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА

А.И. Николаев, доцент, Б.В. Пешнев, профессор,

*Н.Н. Трофимова, инженер

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*лаборатория Анализа и подготовки органического сырья для получения углеродных

материалов ОАО «НИИГрафит»

e-mail: nicolaevai@mail.ru

Представлены результаты исследований влияния продолжительности процесса электрокрекинга нефтяного сырья на характеристики образующихся продуктов. Показано, что увеличение продолжительности разложения сырья приводит к возрастанию концентрации ацетилена в составе газа, увеличению содержания ароматических углеводородов и молекулярной массы жидкой фазы, возрастанию структурности сажи и снижению ее сорбционных характеристик.

The article presents the results of studies on the effect of oil raw material electrocracking duration on the characteristics of the products formed. It is shown that an increase in the duration of the decomposition of the material leads to an increase in the concentration of acetylene in the gas, a higher content of aromatic hydrocarbons and the molecular weight of the liquid phase, a higher degree of structure of soot and reduction of its sorption characteristics.

Ключевые слова: процесс электрокрекинга, газ электрокрекинга, сажа электрокрекинга, жидкие продукты электрокрекинга.

Key words: the process of electrocracking, electrocracking gas, electrocracking, soot liquid products of electrocracking.

Процесс разложения углеводородов в электрической дуге (электрокрекинг) неоднократно рассматривался как способ утилизации жидких органических отходов. Предположение базировалось на результатах экспериментов, проводившихся при малых степенях превращения сырья и свидетельствовавших о том, что состав образующегося газа зависит от химической природы сырья, материалов электродов и способа создания дуги и не меняется в ходе процесса [1–6]. Последующие исследования А.П. Петрусенко [7] показали, что в процессе электрокрекинга происходят изменения углеводородного состава жидкой фазы. Это, в свою очередь, позволяло предполагать изменение выхода и свойств образующихся продуктов.

При промышленной реализации процесса электрокрекинга, как способа утилизации отходов, проводить его с высоким коэффициентом

циркуляции сырья экономически не целесообразно. Поэтому возникла необходимость исследовать изменение характеристик продуктов электрокрекинга в процессе увеличения глубины разложения сырья.

Исследования проводились с использованием реактора с низковольтными нестационарными разрядами. Разложению подвергались прямогонные нефтяные фракции: бензиновая (н.к. 55°C, к.к. 207°C; образец 1), дизельная (н.к. 249°C, к.к. 360°C; образец 2) и масляная (образец 3). В качестве показателя, характеризующего степень разложения сырья (продолжительности процесса), использовали удельное количество выделившегося газа ($L_{\text{газа}}/L_{\text{сырья}}$).

В табл. 1 приведены данные о составе газов электрокрекинга образцов при степени (глубине) разложения сырья $20 L_{\text{газа}}/L_{\text{сырья}}$.

Таблица 1. Влияние природы сырья на состав газа электрокрекинга при степени разложения сырья $20 L_{\text{газа}}/L_{\text{сырья}}$

Состав газа, % мол.	Образец		
	1	2	3
Водород	52.0	49.0	44.1
Ацетилен	23.1	29.9	32.6
Суммарное содержание остальных углеводородов	24.9	21.1	23.3

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что в ряду образцов 1–3 содержание ацетилена в составе газа повышается. Полученные зависимости полностью согласуются с результатами предыдущих исследований. Нами было также изучено влияние степени разложения сырья на

изменение концентрации ацетилена в составе газа электрокрекинга (рис. 1). Видно, что с увеличением выхода газа концентрация ацетилена в нем увеличивается. При степени разложения сырья $\sim 100 L_{\text{газа}}/L_{\text{сырья}}$ состав газов стабилизировался и далее практически не менялся.

Несомненно, что изменения в составе образующегося газа обусловлены изменениями, происходящими в жидкой фазе. Это подтверждается результатами хромато-масс-спектрокопии (ХМС).

В табл. 2 представлены результаты ХМС образца 1 и фильтратов (жидкой фазы, образовавшейся после выделения сажи), полученных при различной степени разложения сырья.

Таблица 2. Групповой углеводородный состав образца 1 и фильтратов, полученных при его разложении

Образец	Глубина разложения, $л_{газа}/л_{сырья}$	Содержание группы, % мас.				
		Алканы	Нафтены	Алкены	Арены	Не идентифицированы
Исходный	0	11.13	0.80	0.0	86.35	1.72
Фильтрат 1	20	9.11	0.60	6.21	82.77	1.31
Фильтрат 2	60	6.01	0.59	2.63	89.30	1.47
Фильтрат 3	100	4.38	0.50	1.05	89.20	4.87
Фильтрат 4	180	5.68	0.50	1.00	91.62	1.20

Видно, что по мере увеличения степени разложения сырья в нем снижается концентрация алканов и возрастает концентрация ароматических углеводородов. Важно отметить, что при степени разложения сырья выше 100 $л_{газа}/л_{сырья}$ содержание в жидкой фазе ароматических

углеводородов изменяется незначительно.

Превращения, протекающие в жидкой фазе, сопровождаются изменениями ее физико-химических характеристик. На рис. 2 приведены данные о влиянии степени разложения сырья на плотность жидкой фазы.

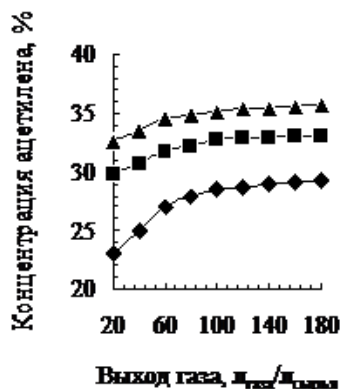


Рис. 1. Изменение концентрации ацетилена в газах электрокрекинга образцов 1–3 в ходе процесса: \blacklozenge – образец 1; \blacksquare – образец 2; \blacktriangle – образец 3.

Видно, что по мере увеличения глубины разложения образцов, плотность жидкой фазы возрастает. При выходе газа свыше 100 $л_{газа}/л_{сырья}$ существенных изменений плотности фильтратов не отмечено.

Аналогичные тенденции наблюдались и для изменения коэффициента рефракции жидкой фазы в процессе крекинга. Так, например, для образца 1 коэффициент рефракции возрос с 1.4400 (исходный образец) до 1.4669 (фильтрат, полученный при выходе газа 180 $л_{газа}/л_{сырья}$). При этом максимальное увеличение n_D^{20} фиксировалось для бензиновых фракций, а минимальное – для масляной фракции 1.4989 (фильтрат, полученный из суспензии, образующейся при выходе газа 180 $л_{газа}/л_{сырья}$).

Превращения, протекающие в жидкой фазе, проявляются также и в изменении фракционного состава образцов. На рис. 3 представлены кривые разгонки образца 2, а также фильтратов, полученных при выходах газа 20 и 180 $л_{газа}/л_{сырья}$.

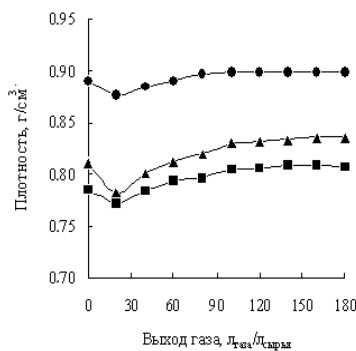


Рис. 2. Изменение плотности сырья в процессе разложения жидких углеводородов: \blacksquare – образец 1; \blacktriangle – образец 2; \bullet – образец 3.

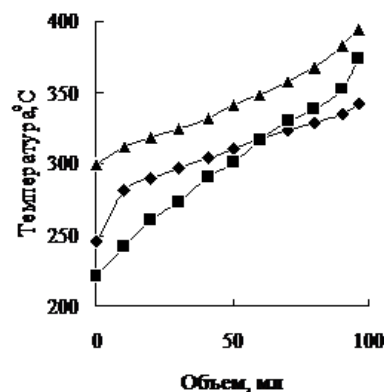




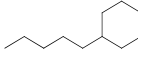
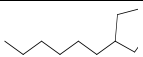


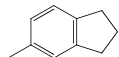



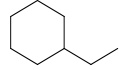
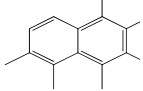
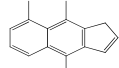
Рис. 3. Изменение фракционного состава образца 2 в процессе его разложения: \blacklozenge – исходный образец; \blacksquare – фракционный состав фильтрата суспензии, полученной при выходе газа 20 $л_{газа}/л_{сырья}$; \blacktriangle – фракционный состав фильтрата суспензии, полученной при выходе газа 180 $л_{газа}/л_{сырья}$.

Среди представленных результатов особо следует выделить полученные при степени разложения сырья 20 л_{газа}/л_{сырья}. Снижение температур начала кипения фильтратов, их плотности и коэффициента рефракции обусловлено крекингом углеводородов сырья, в результате которого снижается его молекулярная масса. Об образовании алкенов свидетельствуют результаты ХМС. В дальнейшем, в результате взаимодействия продуктов распада между собой, образуются углеводороды с молекулярной массой большей, чем у исходных. В результате харак-

терные температуры кипения фильтрата, его плотность и коэффициент рефракции увеличиваются. Изменения эти могут быть очень значительными. Так, например, у образца 1 температура начала кипения ($t_{нк}$) повысилась с 55°C у исходного до 128°C у фильтрата, полученного при выходе газа 180 л_{газа}/л_{сырья}. Температура конца кипения ($t_{кк}$) увеличилась соответственно с 207 до 365°C.

Эти данные согласуются с результатами ХМС, некоторые из которых приведены в табл. 3.

Таблица 3. Температуры начала и конца кипения образца 1 и фильтратов, полученных при различных выходах газа, и соединения, зафиксированные в исходном сырье и жидких продуктах электрокрекинга

Образец	Температура, °C	Соединения, зафиксированные ХМС; температуры их кипения, °C	
Исходный	$t_{нк}$ 55		2,3-Диметилбутан; 58
			Циклопентан; 50
	$t_{кк}$ 207		Пентилциклогексан; 202
			Гексилциклопентан; 203
Фильтрат, глубина разложения 20 л _{газа} /л _{сырья}	$t_{нк}$ 53		2,3-Диметилбутан; 58
			Циклопентан; 50
	$t_{кк}$ 218		2,3-Дигидро-5-метиленден; 203
			Нафталин; 218
Фильтрат, глубина разложения 180 л _{газа} /л _{сырья}	$t_{нк}$ 128		<i>цис</i> -2-Метил-1-этилциклопентан; 128
			Изопропилциклопентан; 126
	$t_{кк}$ 365		Этилциклогексан; 132
			Гексаметилнафталин; 368
			4,8,9-Триметил-1H-циклопента[<i>b</i>]нафталин; 364

Увеличение содержания ароматических углеводородов в жидкой фазе в процессе ее разложения, сопровождающееся повыше-

нием молекулярной массы сырья, приводит к изменению характеристик образующейся сажи (табл. 4).

Таблица 4. Влияние продолжительности процесса электрокрекинга на характеристики образующейся сажи

Показатель	Образец сырья	Выход газа, Л _{газа} /Л _{сырья}					
		20	40	60	100	140	180
Средний диаметр частиц сажи, нм	1	27.5	29.4	30.2	31.9	35.3	36.3
	2	11.7	14.5	19.0	23.4	26.1	27.4
	3	10.4	12.2	18.6	25.5	27.4	28.1
Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	1	267	251	244	239	230	226
	2	322	260	230	204	190	185
	3	350	324	308	280	262	251
Конечная степень заполнения пор пироуглеродом, %	1	191	222	225	227	241	245
	2	322	375	422	455	471	479
	3	378	384	488	510	560	564

Видно, что по мере увеличения степени разложения средний диаметр частиц сажи и конечная степень заполнения пор пироуглеродом возрастают, а удельная адсорбционная поверхность снижается. При одинаковых степенях разложения сырья в ряду бензиновая → дизельная → масляная фракции средний диаметр частиц сажи снижается, а удельная адсорбционная поверхность увеличивается.

Одно из объяснений возрастания диаметров сажевых частиц при увеличении степени разложения сырья заключается в том, что сажа остается в реакционной зоне, и на ее поверхности отлагается пироуглерод. С этим же может быть связано увеличение структурированности сажи при продолжении разложения сырья. В процессе разложения сырья концентрация сажевых частиц в зоне реакции возрастает, вероятность их столкновений увеличивается и, как следствие, образуются более сложные структуры.

Изучение образцов сажи с использованием рентгенофазового анализа (РФА) показало, что сажи, полученные при выходе газа до 60 Л_{газа}/Л_{сырья}, рентгеноаморфны. Дальнейшее увеличение продолжительности разложения сырья приводит к образованию рентгеночувствительных (кристаллических) структур. Степень кристалличности сажи увеличивалась с возрастанием глубины разложения. Так, при выходе газа 80 Л_{газа}/Л_{сырья} она составляла ~3%, а при 180 Л_{газа}/Л_{сырья} ~10%.

Представленные результаты наглядно свидетельствуют о существенных изменениях, происходящих с жидкими углеводородами в процессе их разложения в электрической дуге, что оказывает влияние на характеристики образующихся продуктов. Также они позволяют предполагать, что меняя степень циркуляции сырья можно варьировать характеристики продуктов электрокрекинга жидких углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Добрянский А.Ф., Какурин А.Д. Разложение углеводородных смесей в дуговом разряде // Журн. прикл. химии. 1947. № 10. С. 997–1004.
2. Печуро Н.С., Гродзинский Э.Я., Песин О.Ю. Влияние характера исходного сырья на состав и выход продуктов разложения при электрокрекинге жидких углеводородов в дуговом разряде / В сб. «Проблемы электрической обработки материалов». – М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 192–198.
3. Печуро Н.С., Меркурьев А.Н., Гришин Г.А. Исследования разложения жидких органических продуктов под действием нестационарных электрических разрядов / В сб. «Электроискровая обработка металлов». – М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 88–95.
4. Печуро Н.С., Меркурьев А.Н., Гришин Г.А. Исследования в области разложения жидких органических продуктов в низковольтных нестационарных разрядах / В сб. «Синтез и свойства мономеров». – М.: Наука, 1964. С. 22–27.
5. Печуро Н.С., Песин О.Ю. Разложение жидких органических продуктов в электрических разрядах // Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. 1984. Т. 9. С. 60–102.
6. Ермилова О.В., Петрусенко А.П., Песин О.Ю. Электрокрекинг водных растворов органических кислородсодержащих соединений // Хим. пром. 1995. № 10. С. 7–10.
7. Бельченко И.Н., Петрусенко А.П., Песин О.Ю. Исследование состава жидких продуктов, образующихся при электрокрекинге органического сырья // Хим. пром. 1992. № 7. С. 14–15.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА МЕТАЛЛАБОРАНОВ С ПОЛИЭДРИЧЕСКИМ ОСТОВОМ $[MB_9H_9]$, ГДЕ $M = Ni, Pd$

А.Ю. Быков, аспирант, *Н.А. Селиванов, лаборант, Н.А. Вотинова, доцент,
*Н.Б. Генералова, старший научный сотрудник, К.Ю. Жижин, профессор,
Н.Т. Кузнецов, профессор

кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

e-mail: bykov@igic.ras.ru

Предложен новый способ получения полиэдрических десятивершинных металлборанов $[MB_9H_9]$ ($M = Ni, Pd$) с атомом металла в апикальной позиции. В основе метода лежит взаимодействие $((C_6H_5)_4P)_2[B_9H_9]$ с различными координационными соединениями $Ni(I)$, $Ni(II)$ и $Pd(II)$ как в среде органических растворителей, так и твердофазное при механической активации. Полученные металлбораны охарактеризованы методами ИК, ЯМР спектроскопии, элементным анализом.

A new method of synthesis of polyhedral metallaboranes $[MB_9H_9]$ ($M = Ni, Pd$) with an apical metal atom was suggested. The method consists in a reaction between $((C_6H_5)_4P)_2[B_9H_9]$ and different metal complexes of $Ni(I)$, $Ni(II)$ and $Pd(II)$ both in organic solutions and in solid state with mechanical activation. The obtained metallaboranes were described with IR, NMR spectral data and elemental analysis.

Ключевые слова: бороводороды, металлбораны, никель, палладий, никелaborаны, палладaborаны, клозо-бораты.

Key words: boron hydrides, metallaboranes, nickel, palladium, nickelaboranes, palladaboranes, closo-borates.

Введение

Полиэдрические кластерные соединения с одним или несколькими атомами металла в остове наиболее обширно представлены клозо-металлакарборанами [1 – 7]. Примеров соединений, полиэдрический остов которых состоит только из атомов бора и металла, известно не много: десятивершинные никелaborаны (изомеры $[(\eta^5-C_5H_5Ni)B_9H_9]$) с атомом металла в апикальной и экваториальной позициях [8], двенадцативершинный никелaborан $[(\eta^5-C_5H_5Ni)B_{11}H_{11}]$ [8] и замещенный двенадцативершинный палладaborан 1,4-Br₂-1,2,5-(PMe₂Ph)₃-closo-1-PdB₁₁H₈ [9]. Развитие этой области химии в последнее время связано, в частности, с моделированием процессов каталитической полимеризации, протекающих с участием металлакарборановых катализаторов, получением новых типов катализаторов и т.п.

Цель настоящей работы – разработка методов синтеза десятивершинных клозо-металлаборанов, которые следует рассматривать как весьма перспективный класс предшественников каталитических материалов, новых веществ с потенциальной биологической активностью (химиотерапия и бинарная лучевая терапия рака) и др.

Экспериментальная часть

Исходными веществами для синтеза служили боргидрид натрия $NaBH_4$ и комплексы металлов фирмы Aldrich с содержанием основного вещества не менее 99%, которые использовали без дополнительной очистки. Диглим очищали по методике [10].

Синтез солей аниона $B_9H_8^-$ проводили по разработанной нами методике [11].

Синтез $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$. $Cs_2[B_9H_9]$ синтезировали «сухим» пиролизом 7.6 г (0.04 моль) октагидротрибората цезия [12] в атмосфере аргона (30 мин в разогретой до 235°C бане со сплавом Вуда). После остывания до комнатной температуры пиролизат несколько раз перекристаллизовывали из горячей (60 ÷ 70° С) воды. Полученный при охлаждении раствора осадок $Cs_2[B_9H_9]$ вновь растворяли в минимальном количестве воды, добавлением $CsOH$ доводили pH до 11 и вводили в раствор 2.24 г (6 ммоль) Ph_4PCl . Выпавший осадок фильтровали, сушили на воздухе и растворяли в минимальном количестве дихлорметана. Нерастворившийся осадок отделяли фильтрованием, а растворитель отгоняли на роторном испарителе. В результате получено 2.16 г (2.76 ммоль) наонагидро-клозо-нонабората тетрафенилфосфония (выход 63%).

Синтез металлборанов осуществляли двумя путями:

1. в среде органического растворителя.

В сухом боксе к раствору или суспензии соединения металла (количественные данные приведены в табл. 1) в ацетонитриле добавляли 0.1 г (0.127 ммоль) $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$. Перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч в атмосфере аргона. Раствор отфильтровывали от осадка и упаривали на роторном испарителе.

2. с использованием механоактивации (МХА).

В стальной размольный стакан помещали навески 77.3 мг (0.255 ммоль) $[Ni(C_5H_5)(CO)]_2$ и 100 мг (0.127 ммоль) $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$; стальные шары: 5 мм – 2 шт, 2 мм – 15 шт. Активацию проводили на вибромельнице Retsch MM40 в течение 3 ч при 30 Гц. Полученную смесь

растворяли в ацетонитриле, отфильтровывали от осадка и упаривали на роторном испарителе. В результате получали 34.9 мг $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{B}_9\text{H}_9]$ (выход 48%).

ИК спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле записывали в диапазоне 300 – 7000 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралом ФТ–02 (НПФ АП «Люмекс»). ^{11}B и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР

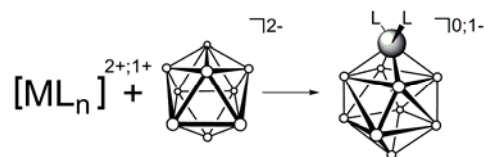
спектры растворов исследуемых соединений регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE II–300 с рабочей частотой 96.32 МГц, используя внутреннюю стабилизацию по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали эфират трифторида бора. ICP определение металлов и бора выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific).

Таблица 1. Количественные данные по синтезу металлборанов

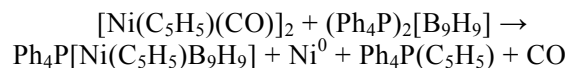
Исходный комплекс металла	Металлборан					
	Формула	m, мг (n, ммоль)	Элементный анализ			Формула
В, найд. (вычисл.)			М, найд. (вычисл.)	Р, найд. (вычисл.)		
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	26.9 (0.127)	39.2(39.4)	24.0(23.7)	–	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$	19.2 (61)
$[\text{Ni}(\text{acac})_2]$	32.7 (0.127)	15.7(16.1)	10.0(9.7)	5.0(5.1)	$(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ni}(\text{acac})\text{B}_9\text{H}_9]$	40.0 (52)
$[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$	77.3 (0.255)	17.3(17.1)	10.1(10.3)	5.5(5.4)	$(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{B}_9\text{H}_9]$	32.6 (45)
$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	83.3 (0.127)	14.0(14.1)	8.8(8.5)	8.5(9.0)	$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$	56.2 (64)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	33.0 (0.127)	33.5(33.0)	36.2(36.1)	–	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$	22.5 (60)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$	44.3 (0.127)	33.1(33.0)	36.3(36.1)	–	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$	24.4 (65)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{I}_2]$	56.3 (0.127)	33.4(33.0)	36.8(36.1)	–	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$	25.5 (68)
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$	41.6 (0.127)	32.9(33.0)	36.4(36.1)	–	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$	24.4 (65)
$\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$	64.2 (0.127)	33.1(33.0)	36.0(36.1)	–	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$	21.8 (58)
$\text{K}_2[\text{PdI}_4]$	88.1 (0.127)	33.0(33.0)	36.4(36.1)	–	$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$	23.3 (62)
$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	38.8 (0.127)	14.1(14.6)	16.7(16.0)	9.9(9.3)	$(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Pd}(\text{acac})\text{B}_9\text{H}_9]$	40.6 (49)
$[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$	36.3 (0.127)	30.9(30.3)	33.8(33.2)	–	$[\text{Pd}(\text{COD})\text{B}_9\text{H}_9]$	28.6 (70)
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$	100.7 (0.127)	13.5(13.2)	13.9(14.4)	8.5(8.4)	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$	63.9 (68)

Результаты и обсуждение

Выбранные для синтеза комплексы Ni(II) и Pd(II) условно можно разделить на два класса: нейтральные и анионные. Кроме того, использовали в качестве исходных галогениды MCl_2 , при растворении которых в ацетонитриле образуются нейтральные комплексы состава $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$. Нами изучено взаимодействие солей *клозо*-нонаборатного аниона и ряда комплексов металлов в среде органических растворителей, а также твердофазное взаимодействие с механической активацией процесса. Взаимодействие выше указанных комплексов с тетрафенилфосфониевой солью *клозо*-нонаборатного аниона в ацетонитриле протекает по следующей схеме:



В случае использования комплекса никеля(I) $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]_2$ внедрение металла в кластер сопровождается диспропорционированием $\text{Ni}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{0}} + \text{Ni}^{\text{II}}$:



Полученные металлбораны представляют собой десятивершинные полиэдры, в которых атом металла занимает исключительно апикальную позицию. Во всех синтезированных соединениях к атому металла координированы органические лиганды. Их можно диф-

ференцировать на три типа: монодентатные (ацетонитрил, трифенилфосфин), лиганды с хелатирующим эффектом (ацетилацетонат $\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}$) и лиганды с π -связыванием (циклооктадиен и циклопентадиенил C_5H_5^-). Отметим, что в зависимости от заряда координированного к атому металла лиганда образуются нейтральные $[\text{MLB}_9\text{H}_9]$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, C_8H_{12}) или анионные $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3[\text{MLB}_9\text{H}_9]$ ($\text{L} = \{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}^-$, C_5H_5^-) металлоработы. Отметим также, что при использовании в качестве исходных $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{X}_2]$ и $\text{K}_2[\text{PdX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) образуются металлоработы одного и того же состава $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$.

По всей видимости, в реакцию с комплексами металлов вступает форма аниона $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ с симметрией C_{4v} , которая является интермедиатом РКР (ромб-квадрат-ромб) перегруппировки, предсказанной Липскомом [13] (рис. 1).

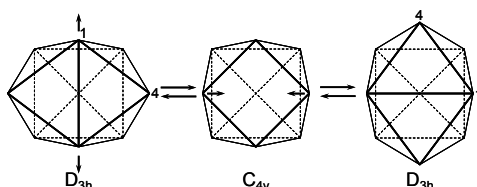


Рис. 1. Схема РКР перегруппировки в девятивершинном полиэдре

Данная форма содержит электроноизбыточную квадратную грань, способную координировать атом металла (рис. 2).

Факт образования металлоработы однозначно подтверждается ^{11}B ЯМР спектрами

(табл. 2). При протекании реакции существенно изменяется вид спектра ^{11}B ЯМР. Так, два сигнала в сильном поле при -3.0 и -22.0 м.д., которые относятся к апикальным и лежащим в основаниях призмы, соответственно, атомам аниона $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$, исчезают и появляются группы новых полос, очень сильно смещенных в слабое поле.

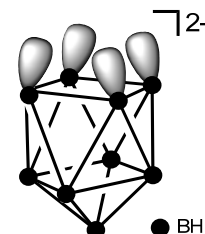


Рис. 2. Строение C_{4v} формы аниона $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ с электроноизбыточной квадратной гранью

Такой эффект связан с влиянием металла, внедрившегося в кластер из атомов бора, а также с изменением исходной полиэдрической геометрии (трехшапочная тригональная призма) на архимедову антипризму. Атом металла при этом занимает апикальное положение. Сигналы от апикального атома бора и сигналы от атомов экваториального пояса, удаленного от атома металла, находятся в области слабого поля, сигнал от пояса, расположенного рядом с металлом, находится в районе 0 м.д. Интегральная интенсивность 1:4:4: соответственно, все сигналы являются дублетами, что говорит о присутствии атома водорода при каждом атоме бора.

Таблица 2. Данные ^{11}B ЯМР спектров металлоработы

Исходное соединение	Растворитель	B2–B5	B6–B9	B10
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	CH_3CN	6.6	43.5	90.5
$[\text{Ni}(\text{acac})_2]$	CH_3CN	4.3	41.5	86.5
$[\text{NiCpCO}]_2$	CH_3CN	-1.1	29.2	74.0
$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	CH_2Cl_2	-2.1	28.2	72.9
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	CH_3CN	10.4	54.0	105.0
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$	CH_3CN	10.3	53.2	105.5
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{I}_2]$	CH_3CN	10.2	51.7	106.3
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$	CH_3CN	10.0	52.8	104.2
$\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$	CH_3CN	10.3	52.3	105.2
$\text{K}_2[\text{PdI}_4]$	CH_3CN	10.3	52.3	105.2
$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	CH_3CN	6.0	50.6	100.9
$[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$	CH_3CN	5.0	47.4	98.6
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$	CH_2Cl_2	-2.3	28.2	73.1

Тип металла сказывается на положении сигналов в ЯМР спектрах соединений: при одинаковом окружении металла сигналы палладаборанов заметно смещены в область более слабого поля относительно соответствующих сигналов никелaborанов. Кроме того, при

изменении дополнительных лигандов $\text{PPh}_3 - \text{Cp}^-$ (COD) – $\text{acac}^- - \text{CH}_3\text{CN}$ для никелaborанов и палладаборанов также наблюдается смещение их сигналов в область более слабого поля.

В ИК спектрах металлоработы можно отметить общую тенденцию к уменьшению диффуз-

ного характера полосы валентных колебаний связей ВН (по сравнению с анионом $B_9H_9^{2-}$) и ее смещение в область больших волновых чисел на $80 - 100 \text{ см}^{-1}$. Так, полосы валентных колебаний связей В–Н соединений $(Ph_4P)[1-(\eta^5-C_5H_5Ni)B_9H_9]$, $[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$ и $(Ph_4P)[Ni(acac)B_9H_9]$ (рис. 3) сужены и имеют более симметричную форму, чем в солях аниона $[B_9H_9]^{2-}$. Спектр во многом напоминает спектры солей аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ [14]. В спектрах соединений $[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$ и $[Pd(CH_3CN)_2B_9H_9]$ с координированными нитрилами в этой области присутствуют полосы при $2361, 2336, 2304 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям $\nu(C\equiv N_{\text{коорд.}})$.

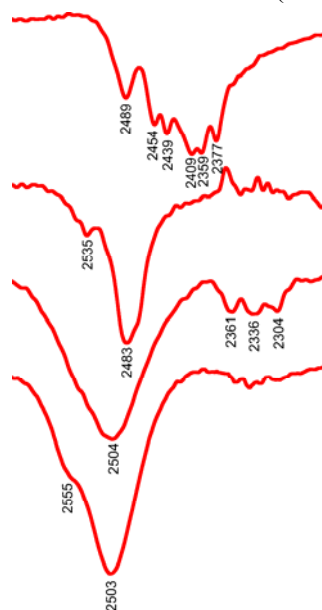


Рис. 3. Фрагменты ИК спектров в области валентных колебаний связей В–Н (в см^{-1}) соединений $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$, $(Ph_4P)[1-(\eta^5-C_5H_5Ni)B_9H_9]$, $[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$ и $(Ph_4P)[Ni(acac)B_9H_9]$

Предложенные нами синтетические методики заключаются не только в обычном подходе – проведение синтеза в среде органического растворителя, но и включают синтез в твердой фазе, с применением МХА. Следует отметить, что в химии кластерных гидридов бора данный подход зачастую позволяет существенно увеличить выходы синтезируемых продуктов за счет нивелирования роли растворителя [15]. Однако осуществить реакцию твердофазного синтеза нам удалось лишь для $(Ph_4P)[Ni(C_5H_5)B_9H_9]$. В выбранных условиях синтеза образования металлaborанов для других исходных соединений не наблюдается.

Таким образом, анион $[B_9H_9]^{2-}$ способен вступать в существенно больший круг реакций полиэдрического расширения, чем было описано ранее в литературе. Нами показано, что в таких реакциях образуются полиэдрические металлaborаны с атомом металла исключительно в апикальном положении, и этот атом координирует дополнительные органические лиганды.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-03-31651 мол_а и 12-03-33181 мол_а вед и Грантов Президента НШ-434.2012.3 и МД-3876.2011.3.

Определение бора выполнено на оборудовании ЦКП «Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП «ИРЕА» в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» при поддержке ГК №16.552.11.7010 от 29 апреля 2011 г.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Safronov A.V., Shlyakhtina N.I., Hawthorne M.F. New approach to the synthesis of 3-alkyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranes: Reaction of alkylchloroboranes with thallium dicarbollide // *Organometallics*. 2012. V. 31. № 7. P. 2764–2769.
2. Du S., Kautz J.A., McGrath T.D., Stone F.G.A. Synthesis and reactivity of the monocarbon molybdenacarborane anion $[1,2-\mu-NHBu^1-2,2,2-(CO)_3-closo-2,1-MoCB_{10}H_{10}]^-$ // *Inorg. Chem*. 2001. V. 40. № 26. P. 6563–6571.
3. Franken A., McGrath T.D., Stone F.G.A. 10-Vertex manganese–dicarbollide complexes from a monocarbon precursor. Synthesis and cluster vertex functionalization of $[1-OH-2,2,2-(CO)_3-closo-2,1,10-MnC_2B_7H_8]^-$ // *Organometallics*. 2009. V. 28. № 1. P. 225–235.
4. Franken A., McGrath T.D., Stone F.G.A. Synthesis and reactivity of the 9- and 10-vertex iron–monocarborane anions $[7,7,7-(CO)_3-closo-7,1-FeCB_7H_8]^-$ and $[6,6,6,10,10,10-(CO)_6-closo-6,10,1-Fe_2CB_7H_8]^-$ // *Organometallics*. 2005. V. 24. № 21. P. 5157–5166.
5. Chizhevsky I.T., Petrovskii P.V., Sorokin P.V., Bregadze V.I., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T., Demonceau A., Noels A.F. Synthesis, characterization, and molecular structure of the first *closo*-hydrido complexes of osmium with carborane ligands: *closo*-3,3-(PPh₃)₂-3-H-3-Cl-3,1,2-OsC₂B₉H₁₁ and *closo*-3,3-(PPh₃)₂-3,3-H₂-1,2-Me₂-3,1,2-OsC₂B₉H₉ // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 11. P. 2619–2623.
6. Lei P., McGrath T.D., Stone F.G.A. Oxidation of the bis-molybdenum(0) trianion $[1,3,6-\{Mo(CO)_3\}-3,6-(\mu-H)_2-1,1,1-(CO)_3-2-Ph-closo-1,2-MoCB_9H_7]_3^-$: Metal and boron vertex substitution and cluster expansion // *Organometallics*. 2006. V. 25. № 8. P. 2011–2017.

7. Franken A., McGrath T.D., Stone F.G.A. A 10-vertex iron–dicarbollide system formed by insertion of $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ into 8-vertex $[\textit{closo}\text{-}1\text{-CB}_7\text{H}_8]^-$: Synthesis and reactivity studies // *Organometallics*. 2008. V. 27. № 5. P. 908–917.

8. Leyden R.N., Sullivan B.P., Baker R.T., Hawthorne M.F. Synthesis of *closo*- and *nido*-metalloboranes from metallocenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. № 12. P. 3758–3765.

9. Jasper S.A., Huffman J. C., Todd L.J. Synthesis of a metallaborane complex containing Pd(III) and the first doubly charge compensated ollide ion. X-ray crystal structure of 1,4-Br₂-1,2,5-(PMe₂Ph)₃-*closo*-1-PdB₁₁H₈ // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. № 23 P. 6060–6064.

10. Органикум: в 2-х т.: пер. с нем. – М.: Мир, 1992. Т. 1. 487 с. Т. 2. 474 с.

11. Быков А.Ю., Разгоняева Г.А., Мальцева Н.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новый метод синтеза аниона B₃H₈⁻ // *Журн. неорган. химии*. 2012. Т. 57. № 4. С. 531–534.

12. Klanberg F., Muetterties E.L. Chemistry of boranes. XXVII. New polyhedral borane anions, B₉H₉⁻ and B₁₁H₁₁⁻ // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 11. P. 1955–1960.

13. Lipscomb W.N. Framework rearrangement in boranes and carboranes // *Science*. 1966. V. 153. № 373. P. 373–378.

14. Leites L.A. Vibrational spectroscopy of carboranes and parent boranes and its capabilities in carborane chemistry // *Chem. Rev.* 1992. V. 92. P. 279–323.

15. Zhizhin K.Yu., Mal'tseva N.N., Bykov A.Yu., Kuznetsov N.T. Modern aspects of the chemistry of complex boron and aluminum hydrides // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2128–2147.

СПЕКТРАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИПИРИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

Н.С. Рукк, доцент, *Р.С. Шамсиев, доцент, **В.В. Кравченко, старший научный сотрудник, А.Ю. Скрыбина, аспирант, В.В. Замалютин, студент
кафедры Неорганической химии им. А.Н. Реформатского

*кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина

**Центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: roukkn@inbox.ru

Представлены данные по синтезу, ИК-спектроскопическому исследованию, рентгенофазовому анализу (РФА), а также результаты квантово-химических расчетов для антипириновых производных иодидов и перхлоратов РЗЭ состава $[Ln(AP)_6]I_3$, $[Ln(AP)_6](ClO_4)_3$ ($Ln = Sc, Y, La-Nd, Sm-Lu$, AP – антипирин, $C_{11}H_{12}N_2O$). Для выделенных соединений доказана координация лиганда атомом-комплексообразователем через атом кислорода карбонильной группы антипирина. Показано, что экспериментальные характеристики ИК-спектров поглощения находятся в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными (DFT/PBE/L11).

Data on the synthesis, IR-spectra, powder XRD studies as well as the results of quantum-chemical calculations for $[Ln(AP)_6]I_3$, $[Ln(AP)_6](ClO_4)_3$ ($Ln = Sc, Y, La-Nd, Sm-Lu$, AP – antipyrine, $C_{11}H_{12}N_2O$) are presented. It was demonstrated that coordination of the ligand takes place through an oxygen atom of the antipyrine carbonyl group. The calculated results (DFT/PBE/L11) are in good agreement with the experimental ones.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, антипирин, иодид, перхлорат, ИК-спектры поглощения, квантово-химические расчеты

Key words: rare earth elements, antipyrine, iodide, perchlorate, IR-spectra, quantum-chemical calculations.

Редкоземельные элементы и соединения на их основе играют немаловажную роль в различных отраслях промышленности, прежде всего, в материаловедении, катализе, металлургии, оптике, атомной энергетике и медицине. Ежегодно открываются новые области применения соединений на основе РЗЭ. Наиболее интенсивно развивающаяся область применения соединений данного типа – это биоорганическая химия, катализ и медицина. Применение соединений РЗЭ в медицине связано с их антикоагулянтными свойствами, противовоспалительной и противоопухолевой активностью. Особый интерес представляют комплексные соединения с лигандами, проявляющими биологическую активность. Так, одно из самых известных производных пиразолона – антипирин (AP) – усиливает местный анестезирующий эффект некоторых лекарственных препаратов [1]. Кроме того, производные пиразолона обладают хорошей антиокислительной способностью и интенсивно очищают организм от активных форм кислорода (АФК) [2].

Сведения о получении и некоторых свойствах антипириновых производных солей РЗЭ появились достаточно давно [3 – 7]. Однако до сих пор незаслуженно малое внимание уделяется квантово-химическим расчетам, в частности, расчетам спектральных характеристик комплексных соединений и их сопоставлению с экспериментальными данными.

Отсюда цель настоящей работы – синтез и ИК спектроскопическое исследование антипириновых производных иодидов и перхлоратов

лантанидов, сопоставление спектральных характеристик полученных соединений с расчетными данными, а также выявление корреляции между теоретически рассчитанными и экспериментальными значениями соответствующих параметров.

Экспериментальная часть

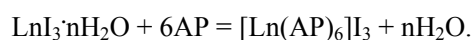
В качестве исходных веществ в данной работе использовали: полигидраты карбонатов состава $Ln_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = La - Pr, Eu - Ho, Tm - Lu$), ТУ 6–09–4770–79; оксиды Ln_2O_3 ($Ln = Nd, Sm, Er$), ТУ 6–09–04–126–74 – все квалификации «хч»; Sc_2O_3 (Aldrich, CAS 12060–08–1, for synthesis), антипирин (AP = $C_{11}H_{12}N_2O$, квалификация «ч», ГОСТ 2265–07); иодоводородную кислоту HI (квалификация «ч», ГОСТ 4200–07); хлорную кислоту $HClO_4$ (квалификация «чда», ТУ 6–09–2878); гидроксид натрия NaOH (квалификация «чда», ГОСТ 2263–79); декаоксид тетрафосфора P_4O_{10} (квалификация «хч», ГОСТ 5382–91).

Полигидраты иодидов и перхлоратов лантанидов получали из соответствующих карбонатов и/или оксидов и иодоводородной и/или хлорной кислоты, взятой с 10–15% – ным избытком. Реакционную смесь нагревали на электрической плитке до появления на поверхности раствора «пленки» кристаллов. После охлаждения раствора выпадали слабо окрашенные прозрачные гигроскопичные кристаллы соответствующих соединений. Иодиды РЗЭ, как правило, загрязнены иодом за счет окисления иодоводородной кислоты кислородом воздуха. С течением времени, при хранении в эксикаторе

над гидроксидом натрия, избыток иода сублимировал. Выход полигидратов иодидов и перхлоратов лантанидов составил 50–70%. Полученные кристаллогидраты перхлоратов РЗЭ хранили в эксикаторе над декаоксидом тетрафосфора.

Комплексные соединения РЗЭ с антипирином получали смешиванием водных растворов соответствующих иодидов и/или перхлоратов с водным раствором антипирина (мольное соотношение Ln:AP = 1:6). Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и высушивали в вакуум-эксикаторе над гидроксидом натрия до постоянной массы.

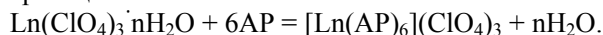
Иодиды антипириновых производных РЗЭ получали из наонагидратов иодидов состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3$ (Ln = La – Ho) и декагидратов состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Er – Lu) по следующей схеме:



Выход продукта – примерно 75 – 90%.

Перхлораты антипириновых производных

РЗЭ получали из полигидратов перхлоратов по реакции:



Выход продукта – порядка 80 – 90%.

Выделенные антипириновые производные иодидов и перхлоратов РЗЭ охарактеризованы методами химического [3] и рентгенофазового (РФА) анализа.

Рентгенофазовый анализ выполняли на приборе Shimadzu XRD-6000 (CuK_α излучение, графитовый монохроматор; съемку проводили в интервале углов $10 - 80^\circ$ с шагом 0.02°) путем сопоставления экспериментально полученной порошковой дифрактограммы с теоретической для монокристалла соответствующего соединения (рис. 1, 2) [8]. ИК спектры полученных соединений в виде суспензии в вазелиновом масле или в таблетках KBr записывали на ИК-Фурье спектрометре EQUINOX 55, «BRUKER», Германия.

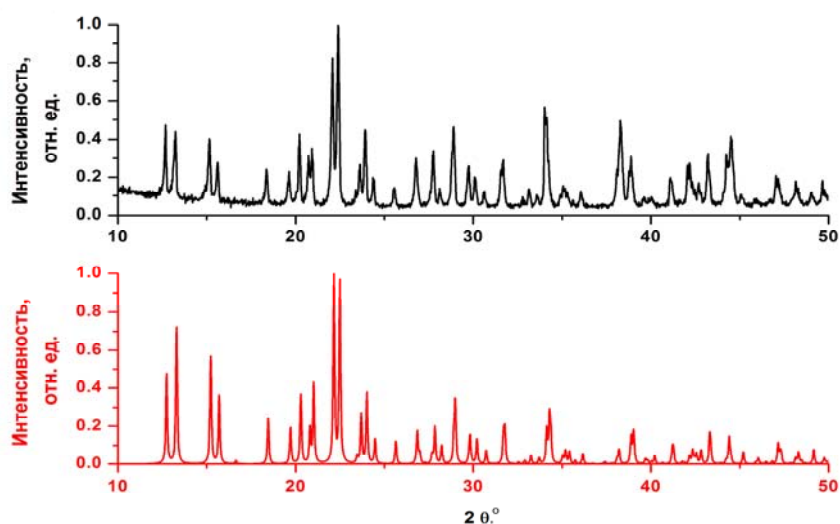
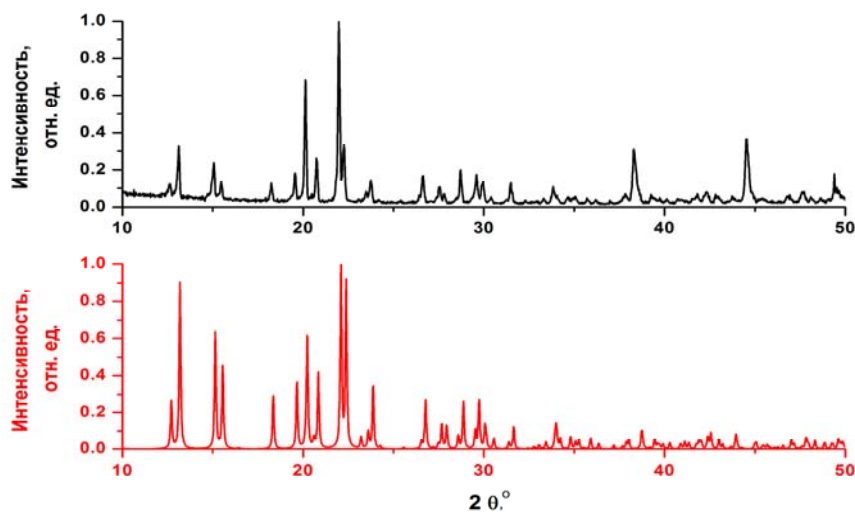
Результаты химического анализа комплексов РЗЭ с антипирином сведены в таблицы 1 и 2.

Таблица 1. Результаты химического анализа для соединений состава $[\text{Ln}(\text{AP})_6]\text{I}_3$

Соединение	Mг $[\text{Ln}(\text{AP})_6]\text{I}_3$, г/моль	$\omega(\text{Ln})$, масс. %		$\omega(\text{AP})$, масс. %		$\omega(\text{I})$, масс. %		Мольное отношение Ln : AP : I
		Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	
$[\text{Sc}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1555.02	2.89	2.90	72.63	72.15	24.48	24.14	1 : 5.94 : 2.95
$[\text{Y}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1598.97	5.56	5.50	70.63	70.36	23.81	23.56	1 : 6.04 : 3.00
$[\text{La}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1648.97	8.42	8.38	68.49	68.28	23.09	22.22	1 : 6.01 : 2.90
$[\text{Ce}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1650.18	8.49	8.34	68.44	68.29	23.07	22.22	1 : 6.10 : 2.94
$[\text{Pr}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1650.97	8.53	8.49	68.41	68.12	23.06	22.68	1 : 6.01 : 2.97
$[\text{Nd}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1654.30	8.72	8.63	68.27	68.05	23.01	22.74	1 : 6.04 : 2.99
$[\text{Sm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1660.42	9.06	8.88	68.02	67.26	22.93	22.46	1 : 6.05 : 3.00
$[\text{Eu}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1662.05	9.14	9.14	67.95	67.74	22.91	22.45	1 : 5.98 : 2.94
$[\text{Gd}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1667.31	9.43	9.39	67.73	67.49	22.83	22.60	1 : 6.00 : 2.98
$[\text{Tb}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1668.98	9.52	9.49	67.67	67.24	22.81	22.52	1 : 5.98 : 2.97
$[\text{Dy}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1672.56	9.72	9.72	67.52	67.16	22.76	22.43	1 : 5.97 : 2.95
$[\text{Ho}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1674.99	9.85	9.78	67.42	66.29	22.73	22.47	1 : 5.94 : 2.99
$[\text{Er}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1677.32	9.97	9.90	67.33	67.05	22.70	22.34	1 : 6.02 : 2.97
$[\text{Tm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1678.99	10.06	9.88	67.26	66.82	22.67	22.53	1 : 6.07 : 3.04
$[\text{Yb}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1683.10	10.28	10.21	67.10	66.89	22.62	22.45	1 : 6.02 : 3.00
$[\text{Lu}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	1685.03	10.38	10.30	67.02	66.80	22.59	22.27	1 : 6.03 : 2.98

Таблица 2. Результаты химического анализа для соединений состава $[\text{Ln}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$

Соединение	Mr $[\text{Ln}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$, г/моль	$\omega(\text{Ln})$, масс.%		$\omega(\text{AP})$, масс.%		Мольное отношение Ln : AP
		Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	
$[\text{Sc}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1472.68	3.05	2.89	76.69	75.97	1 : 6.28
$[\text{Y}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1516.63	5.86	5.59	74.47	74.51	1 : 6.30
$[\text{La}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1566.63	8.87	8.84	72.09	71.92	1 : 6.00
$[\text{Ce}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1567.85	8.94	8.53	72.03	71.61	1 : 6.25
$[\text{Pr}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1568.63	8.98	8.90	72.00	71.73	1 : 6.03
$[\text{Nd}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1571.97	9.18	9.00	71.84	71.65	1 : 6.10
$[\text{Sm}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1578.09	9.53	9.65	71.57	71.37	1 : 5.91
$[\text{Eu}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1579.69	9.62	9.57	71.49	71.28	1 : 6.01
$[\text{Gd}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1584.98	9.92	9.92	71.25	70.99	1 : 5.98
$[\text{Tb}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1586.65	10.02	9.68	71.18	70.00	1 : 6.11
$[\text{Dy}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1590.23	10.22	10.00	71.02	70.08	1 : 6.05
$[\text{Ho}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1592.66	10.36	10.18	70.91	70.42	1 : 6.06
$[\text{Er}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1594.99	10.49	10.43	70.81	69.34	1 : 5.91
$[\text{Tm}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1596.66	10.58	9.69	70.73	70.42	1 : 6.52
$[\text{Yb}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1600.77	10.81	10.71	70.55	70.08	1 : 6.02
$[\text{Lu}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	1602.69	10.92	10.52	70.47	69.77	1 : 6.16

Рис. 1. Экспериментально полученная (вверху) и теоретическая (внизу) порошковые дифрактограммы $[\text{Sm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$ Рис. 2. Экспериментально полученная (вверху) и теоретическая (внизу) порошковые дифрактограммы $[\text{Sm}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$

Результаты и их обсуждение

Во всех выделенных соединениях, как свидетельствуют ИК спектры поглощения, координация лиганда осуществляется через атом кислорода карбонильной группы антипирина. На это указывает смещение полосы поглощения,

отвечающей валентным колебаниям $\nu_{\text{CO}} = 1663 \text{ см}^{-1}$ для чистого антипирина, в длинноволновую область спектра при образовании комплексов. В ИК спектрах поглощения полученных комплексных соединений отсутствуют полосы поглощения чистого антипирина [6] (табл. 3, 4).

Таблица 3. Экспериментальные частоты максимумов основных полос поглощения (см^{-1}) и их отнесение для $[\text{Ln}(\text{AP})_6]\text{I}_3$ (экспериментальные значения) и $[\text{Ln}(\text{AP})_6]^{3+}$ (рассчитанные значения)

Вещество	$\delta(\text{CCC})$ + $\delta(\text{LnOC})$	$\delta(\text{CH}_{\text{Ph}})$ + $\nu(\text{LnO})$	$\delta(\text{CH}_3)$ + $\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{Ph})$ + $\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{Pyr})^{[1]}$	$\nu(\text{CC})$ + $\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CO})$ + $\nu(\text{Ph})$	$\nu(\text{CO})$ + $\nu(\text{CC})$
$[\text{La}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	618	655	1093	1278	1428	1459, 1495	1572	1609
$[\text{La}(\text{AP})_6]^{3+}$	612	651	1094–1136	1300–1348	1418	1455, 1480	1585, 1589	1613
$[\text{Ce}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	655	1075	1277	1427	1459, 1488	1574	1604
$[\text{Ce}(\text{AP})_6]^{3+}$	612	652	1093–1135	1300–1347	1419	1456, 1480	1585, 1589	1609
$[\text{Pr}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	655	1092	1278	1427	1458, 1495	1575	1608
$[\text{Pr}(\text{AP})_6]^{3+}$	612	652	1094–1136	1300–1348	1418	1455, 1480	1584, 1588	1608
$[\text{Nd}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	657	1091	1278	1427	1455, 1495	1576	1603
$[\text{Nd}(\text{AP})_6]^{3+}$	612	652	1093–1136	1301–1349	1418	1455, 1481	1584, 1589	1607
$[\text{Sm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	658	1090	1274	1415	1459, 1494	1581	1605
$[\text{Sm}(\text{AP})_6]^{3+}$	613	650	1094–1136	1301–1348	1418	1456, 1480	1583, 1588	1606
$[\text{Eu}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	658	1087	1275	1415	1459, 1492	1589	1604
$[\text{Eu}(\text{AP})_6]^{3+}$	612	647	1092–1134	1301–1345	1416	1454, 1480	1584, 1588	1612
$[\text{Gd}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	616	659	1092	1276	1426	1457, 1495	1583	1609
$[\text{Gd}(\text{AP})_6]^{3+}$	613	654	1094–1136	1302–1350	1418	1455, 1481	1585, 1589	1613
$[\text{Tb}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	660	1093	1279	1428	1459, 1496	1585	1609
$[\text{Tb}(\text{AP})_6]^{3+}$	612	654	1094–1137	1302–1351	1419	1455, 1481	1585, 1589	1613
$[\text{Dy}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	616	661	1075	1278	1427	1459, 1492	1582	1608
$[\text{Dy}(\text{AP})_6]^{3+}$	613	654	1094–1136	1302–1351	1418	1456, 1481	1585, 1589	1613
$[\text{Ho}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	661	1089	1275	1416	1459, 1492	1583	1608
$[\text{Ho}(\text{AP})_6]^{3+}$	612	654	1095–1136	1302–1351	1418	1455, 1481	1585, 1589	1611
$[\text{Er}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	661	1077	1274	1428	1459, 1488	1584	1608
$[\text{Er}(\text{AP})_6]^{3+}$	613	654	1095–1136	1302–1351	1418	1456, 1481	1585, 1589	1612
$[\text{Tm}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	662	1075	1274	1416	1459, 1494	1583	1605
$[\text{Tm}(\text{AP})_6]^{3+}$	613	652	1094–1136	1302–1350	1418	1455, 1481	1585, 1589	1613
$[\text{Yb}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	616	662	1093	1277	1416	1457, 1488	1583	1607
$[\text{Yb}(\text{AP})_6]^{3+}$	612	651	1091–1135	1301–1348	1416	1455, 1480	1585, 1589	1617
$[\text{Lu}(\text{AP})_6]\text{I}_3$	617	653	1093	1276	1428	1461, 1495	1583	1607
$[\text{Lu}(\text{AP})_6]^{3+}$	613	656	1095–1137	1301–1353	1419	1456, 1481	1585, 1590	1617

Для уточнения отнесения полос поглощения в соответствующих ИК спектрах выполнены квантово-химические расчеты методом функционала плотности DFT–PBE [9] с помощью программы «Природа» [10]. В связи с наличием тяжелых элементов, для которых влияние релятивистских эффектов на структурные и спектральные характеристики заметное, применяли скаляр–релятивистское приближение с полно-электронным базисным набором L11 [11]. Комплексы металлов с открытыми оболочками (все Ln, кроме La и Lu) рассчитывали с применением спин–неограниченного метода DFT. Оптимизацию геометрии проводили без ограничений на молекулярную симметрию. Отсутствием мнимых частот в колебательном спектре подтверждали стационарный характер оптимизированных структур.

Из приведенных данных (табл. 3, рис. 3 – 5) очевидно хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными характеристиками. Как и следовало ожидать, межатомные расстояния для молекул в газовой фазе несколько больше по сравнению с длинами связей в кристаллах. Спектральные характеристики, полученные на основе квантово-химических расчетов, близки к экспериментальным значениям волновых чисел для обоих рядов изоструктурных соединений. Кроме того, прослеживается корреляция между теоретически рассчитанными величинами и экспериментальными данными, что говорит о правильном выборе методики расчетов, учитывающей спектроскопические и структурные особенности данного класса соединений.

[1] Руг -пиразолоновый цикл

Таблица 4. Экспериментальные частоты максимумов основных полос поглощения (см^{-1}) и их отнесение для $[\text{Ln}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$ ($\nu_3(\text{ClO}_4) \cong 1120 \text{ см}^{-1}$ [12])

Вещество	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{CH}_{\text{Ph}})$ + $\nu(\text{LnO})$	$\nu(\text{C-C})$ + $\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{Pyr})$	$\nu(\text{CC})$ + $\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CO})$ + $\nu(\text{Ph})$	$\nu(\text{CO})$ + $\nu(\text{CC})$
$[\text{La}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	656	1092	1276	1429	1458, 1497	1581	1607
$[\text{Ce}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	656	1096	1276	1428	1459, 1495	1583	1607
$[\text{Pr}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	658	1092	1277	1429	1459, 1497	1583	1608
$[\text{Nd}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	658	1092	1277	1429	1459, 1497	1583	1608
$[\text{Sm}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	659	1092	1277	1429	1459, 1497	1584	1609
$[\text{Eu}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	660	1092	1277	1429	1462, 1496	1585	1609
$[\text{Gd}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	660	1094	1277	1429	1459, 1498	1585	1610
$[\text{Tb}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	661	1093	1277	1429	1459, 1497	1585	1610
$[\text{Dy}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	661	1091	1276	1429	1459, 1497	1585	1610
$[\text{Ho}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	661	1092	1276	1429	1459, 1496	1585	1609
$[\text{Er}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	616	661	1092	1274	1429	1459, 1497	1586	1611
$[\text{Tm}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	618	663	1093	1274	1429	1459, 1497	1587	1613
$[\text{Yb}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	621	693	1091	1244	1430	1457, 1499	1583	1609
$[\text{Lu}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$	617	664	1093	1275	1429	1460, 1498	1588	1614

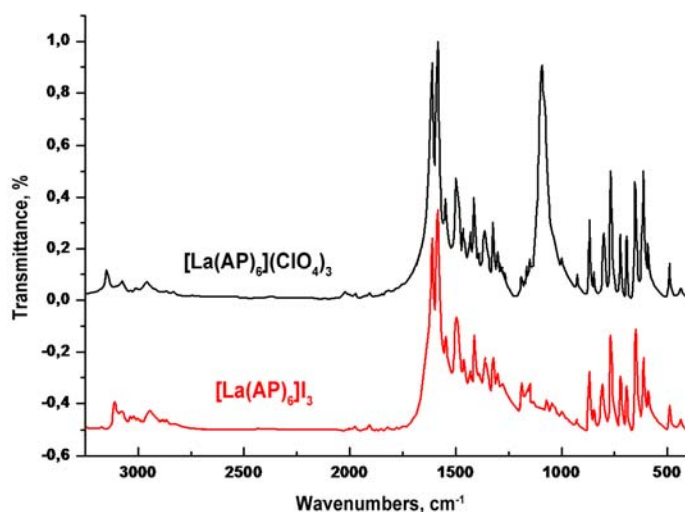


Рис. 3. ИК спектры поглощения соединений $[\text{La}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$ (вверху) и $[\text{La}(\text{AP})_6]\text{I}_3$ (внизу) в таблетках KBr

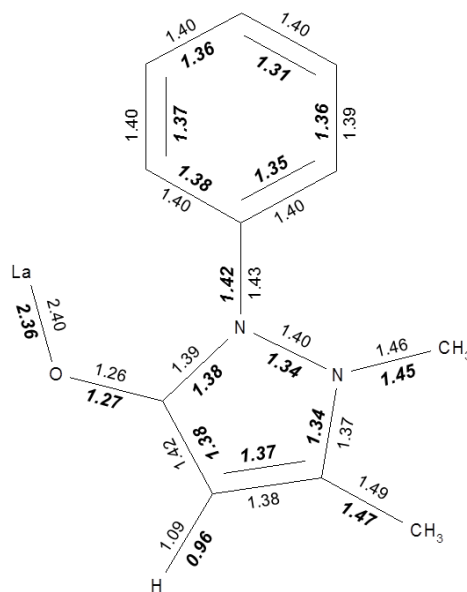


Рис. 4. Фрагмент 1/6 структуры для $[\text{La}(\text{AP})_6]^{3+}$ с указанием длин связей (межатомных расстояний), в Å, для расчетных и экспериментальных (полужирный шрифт) данных

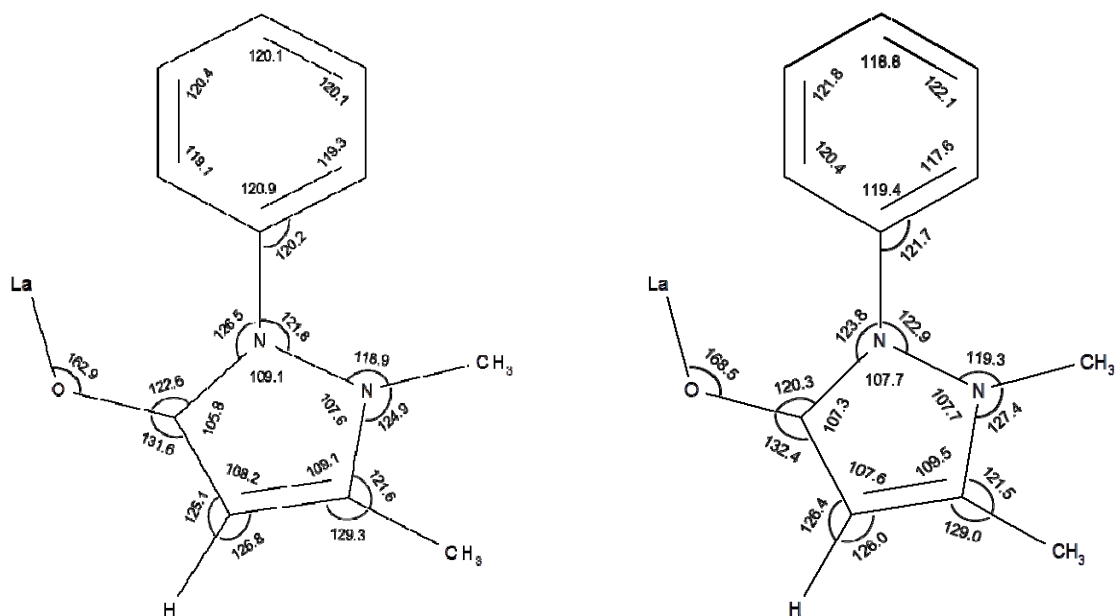


Рис. 5. Фрагмент 1/6 структуры для $[La(AP)_6]^{3+}$, с указанием углов, для расчетных (слева) и экспериментальных (справа) данных

ЛИТЕРАТУРА:

1. Verleye M., Heulard Is., Gillardin J.-M. Phenazone potentiates the local anaesthetic effect of lidocaine in mice // *Pharmacol. Res.* 2000. V. 41. № 5. P. 539–542.
2. Santos P.M.P., Antunes A.M.M., Noronha J., Fernandes E., Vieira A.J.S.C. Scavenging activity of aminoantipyrines against hydroxyl radical // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45. P. 2258–2264.
3. Baker R.W., Jeffery J.W. Crystal and molecular structure of hexakisantipyrineyttrium tri-iodide // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974. V.1. P. 229–232.
4. Рукк Н.С., Анцышкіна А.С., Садиков Г.Г., Сергиенко В.С., Скрябина А.Ю., Осипов Р.А., Аликберова Л.Ю. Синтез и строение комплексных соединений иодидов лантана, европия и скандия с антипирином // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. С. 1–4.
5. Золин В.Ф., Маркушев В.М., Рукк Н.С., Царюк В.И. Спектры люминесценции центросимметричного иодида европия // *Коорд. химия.* 1984. Т. 10. № 11. С. 1485–1491.
6. Кравченко В.В., Зайцева М.Г., Рукк Н.С., Степин Б.Д. Колебательные спектры антипириновых производных иодидов лантаноидов // *Коорд. химия.* 1988. Т. 14. № 5. С. 622–631.
7. Садиков Г.Г., Анцышкіна А.С., Сергиенко В.С. Строение комплекса йодида скандия с антипирином (АП) и сопоставление его с неизоструктурными аналогами – соединениями $[Ln(AP)_6]I_3$ ($Ln = La, Y, Eu$) // *Кристаллография.* 2009. Т. 54. № 5. С. 887–891.
8. Rukk N.S., Albov D.V., Shamsiev R.S., Mudretsova S.N., Davydova G.A., Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Kravchenko V.V., Skryabina A.Yu., Apryshko G.N., Zamalyutin V.V., Mironova E.A. Synthesis, X-ray crystal structure and cytotoxicity studies of lanthanide(III) iodide complexes with antipyrine // *Polyhedron.* 2012. V. 44. P. 124–132.
9. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
10. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis set // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151–156.
11. Laikov D.N. A new class of atomic basic functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 416. № 1-3. P. 116–120.
12. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. 536 с.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ ЖЕСТКИХ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЭКСТРУЗИИ

О.О. Петров, технический директор, *Н.И. Мунькин, главный инженер, Э.Ш. Ганиев, главный технолог, **И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой, **Н.И. Прокопов, заведующий кафедрой, **А.Ю. Гервальд, старший преподаватель
ЗАО «Терна Полимер», *ЗАО «Комплекс про»
**МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: gervald@bk.ru

В работе предлагается комплексный подход по выбору суперконцентратов для окрашивания жестких ПВХ композиций непосредственно в непрерывном процессе высокоскоростной экструзии. Представлены данные по повышению термостабильности жестких ПВХ композиций новыми кремнийорганическими модификаторами. Для оценки характеристик суперконцентратов пигментов предложены методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), которые позволяют определить термостойкость, состав и поведение суперконцентратов пигментов при нагревании.

Полученные результаты позволят создать фундаментальную базу для синтеза и создания новых пигментов и суперконцентратов, сформулировать требования к характеристикам и выбору суперконцентратов с учетом рецептуры полимерной композиции.

A complex approach to the choice of color masterbatches for rigid PVC compounds dyeing directly during high-speed extrusion is proposed in this paper. The data is shown to improve the thermal stability of rigid PVC compounds with new organosilicon modifiers. To evaluate the characteristics of pigment masterbatches it is suggested to use differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), which allow determining the thermal stability, structure and behavior of the pigment masterbatch upon heating.

These results will allow creating a fundamental basis for the synthesis and development of new pigments and masterbatches, formulate the requirements for the characteristics and choice of masterbatches taking into account the formulation of the polymer composition.

Ключевые слова: ПВХ композиция, высокоскоростная экструзия, окрашивание ПВХ композиций, суперконцентраты для окрашивания ПВХ композиций, ДСК, ТГА, термостабильность ПВХ композиций.

Key words: PVC composition, high-speed extrusion, dyeing of PVC compositions, masterbatches for coloration of PVC compounds, DSC, TGA, thermal stability of PVC compositions.

В настоящее время для окрашивания расплавов жестких ПВХ композиций в процессах производства изделий используют гранулированные суперконцентраты. Они представляют собой специально разработанные продукты сложного состава, которые содержат полимерную основу (полимер, сополимер, смесь полимеров), органические и неорганические пигменты и их смеси, стабилизаторы, пластификаторы, диспергаторы, модификаторы, технологические и другие целевые добавки [1]. Преимущества использования гранулированных суперконцентратов для окрашивания заключается в стабильности комплекса их технологических характеристик, в хорошей сыпучести и дозируемости, точности дозирования, легкости очистки дозаторов и технологического оборудования при переходе с цвета на цвет, стабильности цвета и тона при окрашивании и др. [2].

Окрашивание жестких ПВХ композиций в различных технологических процессах переработки всегда вызывает определенные трудности, вследствие многокомпонентности систем, невозможности учета всех возможных взаимодействий между компонентами, протекания

термоокислительной деструкции с выделением химически агрессивных продуктов, в первую очередь хлористого водорода, который может вступать в химическую реакцию как с пигментами, так и другими компонентами суперконцентратов. Деструкция ПВХ сопровождается также образованием двойных сопряженных связей и изменением его окраски от желтого до черного цвета, что существенно влияет на процесс окрашивания ПВХ композиций.

Повышение производительности экструзионных процессов получения строительных панелей из жестких ПВХ композиций и создание высокоскоростных технологий со скоростью более 45 м/мин, приводит к возрастанию силоскоростных параметров, напряжений и скоростей сдвига при течении, и как следствие к изменению температурно-временных параметров. В работе [3] было показано, что увеличение скорости экструзии до 45-50 м/мин приводит к повышению локальной температуры в зоне формирующей головки в зависимости от вязкости расплава жестких ПВХ композиции до 220-270°C. В этих условиях деструкция ПВХ композиций становится определяющей, что при-

водит к получению брака или невозможности ведения процесса переработки.

В связи с этим на первое место выдвигаются проблемы повышения термостабильности, как жестких ПВХ композиций, так и суперконцентратов пигментов. Используемые неорганические пигменты представляют собой, как правило, комплексы оксидов металлов и имеют достаточно высокие температуры деструкции (более 600°C), однако другие компоненты суперконцентратов могут деструктурировать при значительно более низких температурах. Для органических пигментов всегда необходимо определять их термостойкость и термостабильность.

Ведущие фирмы-разработчики суперконцентратов в основном справляются с поставленными задачами, однако для каждой рецептуры ПВХ композиции невозможно учесть все особенности построения ее состава, а тем более учесть особенности технологического процесса переработки на конкретном оборудовании, что требует проведения экспериментальных исследований.

Выбор суперконцентратов и проведение процесса окрашивания жестких ПВХ композиций непосредственно в непрерывном процессе высокоскоростной экструзии получения строительных панелей (сайдинга) – задача комплексная, выдвигающая на первое место вопросы оценки термодеструкции и термостабильности жестких ПВХ композиций и суперконцентратов.

Термостабильность ПВХ композиций оценивают с помощью специально разработанной методики [4]. Повышение термостабильности жестких ПВХ композиций удастся получить путем введения в состав рецептур новых кремнийорганических модификаторов многофункционального действия.

Таким образом, термостабильность расплавов жестких ПВХ композиций (по изменению цвета и по вязкости) можно существенно повысить и практически свести к минимуму процессы термоокислительной деструкции в течение 9–19 мин при температурах 210–230°C (рис. 1) в условиях переработки методом высокоскоростной экструзии.

Стандартизованные методы испытаний на термостойкость окрашенного с помощью суперконцентратов пигментов полимера достаточно универсальны, однако большинство европейских производителей определяет ее по немецкому стандарту DIN53772. Образцы получают методом литья под давлением при разных температурах расплава и постоянном времени прогрева в цилиндре, равным 5 мин. За критерий термостойкости (термостабильности) принимают предельную температуру, при которой разница в цвете, оцененная по изменению ΔE составляет ≤ 3 ед. CIELab [2].

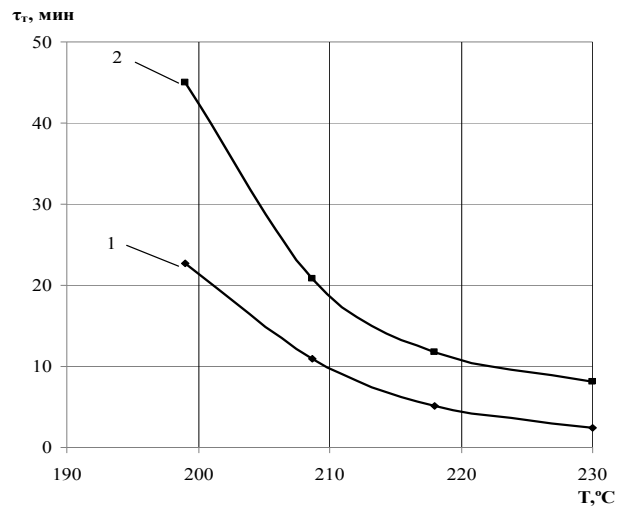


Рис. 1. Зависимость времени термостабильности (τ_T) для традиционной (1) и модифицированной кремнийорганическим соединением (2) жесткой ПВХ композиции от температуры (Т).

Этот метод оценки термостойкости может использоваться для сравнения поведения разных суперконцентратов при окрашивании полимеров. Для исследования поведения конкретного суперконцентрата пигмента при окрашивании жестких ПВХ композиций в процессе экструзии такой метод не применим и не позволяет получать объективную информацию, а также прогнозировать процесс высокоскоростной экструзии. В этом случае целесообразно применять методики, используемые для оценки термостабильности жестких ПВХ композиций, где варьируется не только температура расплава, но и время выдержки при заданной температуре с дальнейшим построением полной кривой термостабильности (см. рис. 1). За время термостабильности при каждой температуре можно принять время достижения значения $\Delta E \leq 3$ ед. CIELab. Такой подход позволяет учитывать влияние на термостойкость (термостабильность) не только температуры расплава полимера, но и времени выдержки при постоянной температуре, что используется при расчете и оптимизации температурно-временных параметров процесса экструзии.

Составы суперконцентратов, предлагаемые фирмами-производителями, как правило, не раскрываются и являются конфиденциальной информацией. О термостойкости, составе и поведении суперконцентратов пигментов для жестких ПВХ композиций при нагревании можно судить по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) [5, 6]. Кривые ДСК получали на приборе DSC204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия), ТГА на - TGA Q50 (TA Instruments, США). Кривые ДСК снимали в инертной атмосфере, со скоростью нагрева 20°C/мин.

На рис. 2 и 3 соответственно в качестве примера приведены кривые ДСК и ТГ для двух различных суперконцентратов на основе неорганического и органического пигментов.

В табл. 1 и 2 представлены обобщенные данные по ДСК и ТГА для десяти исследованных суперконцентратов пигментов различных фирм производителей.

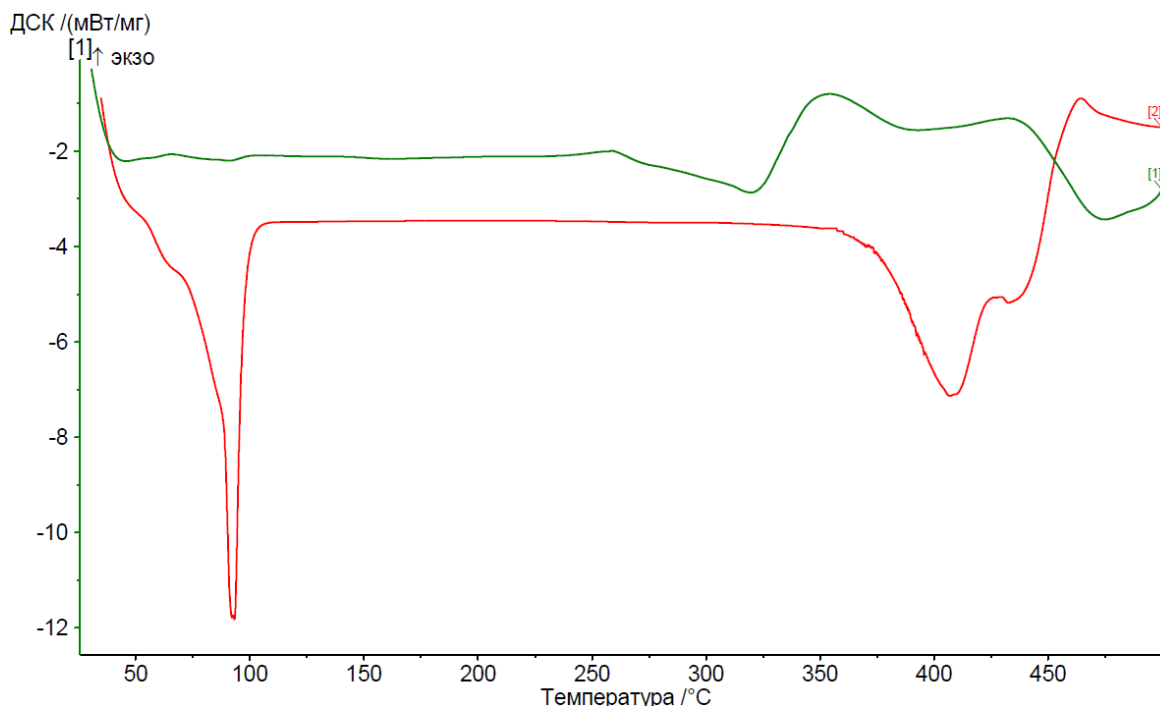


Рис. 2. Кривые ДСК для различных суперконцентратов на основе органического GREEN 05-3295 (1) и неорганического BLUE 93-10-20235(2) пигментов.

По данным ДСК можно четко определить, к какому классу относится пигмент – к неорганическому или органическому и природу полимерной матрицы суперконцентрата. По пику 1 плавления видно, что суперконцентраты с 4 по 10-ый получены на основе полиэтиленового или окисленного полиэтиленового воска с температурой плавления ~ 90°C и деструкции ~ более 400°C. Первые три суперконцентрата относятся к органическим пигментам с температурой плавления 257-267°C и деструкции от 335 до 424 °C.

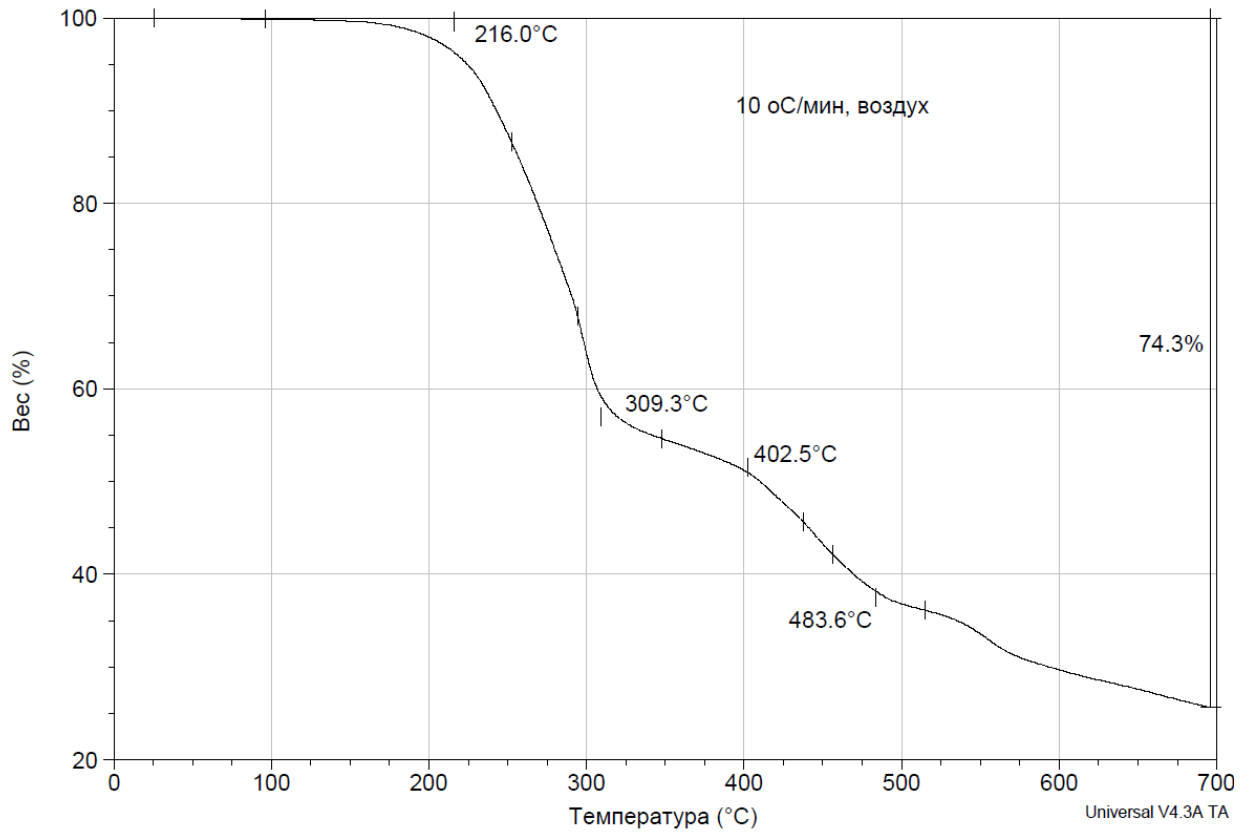
Представляют интерес данные по ТГА суперконцентратов. По коксовому остатку можно определить соотношение неорганического пигмента и полимерной матрицы со всеми модифицирующими добавками в суперконцентрате. Особый интерес представляют данные по температурам начала потери массы суперконцентратами (T_n), что важно для выбора и оптимизации температур переработки и окрашивания основного полимера в технологическом процессе. Сравнительно небольшие потери массы (от 1.0 до 3.6 масс. %) при T_n могут оказать негативное влияние на окрашивание и светостойкость материалов при введении в полимер небольших количеств суперконцентратов (до ~ 1 масс. %).

Несомненно, что выбор суперконцентратов с T_n выше начала деструкции основного окра-

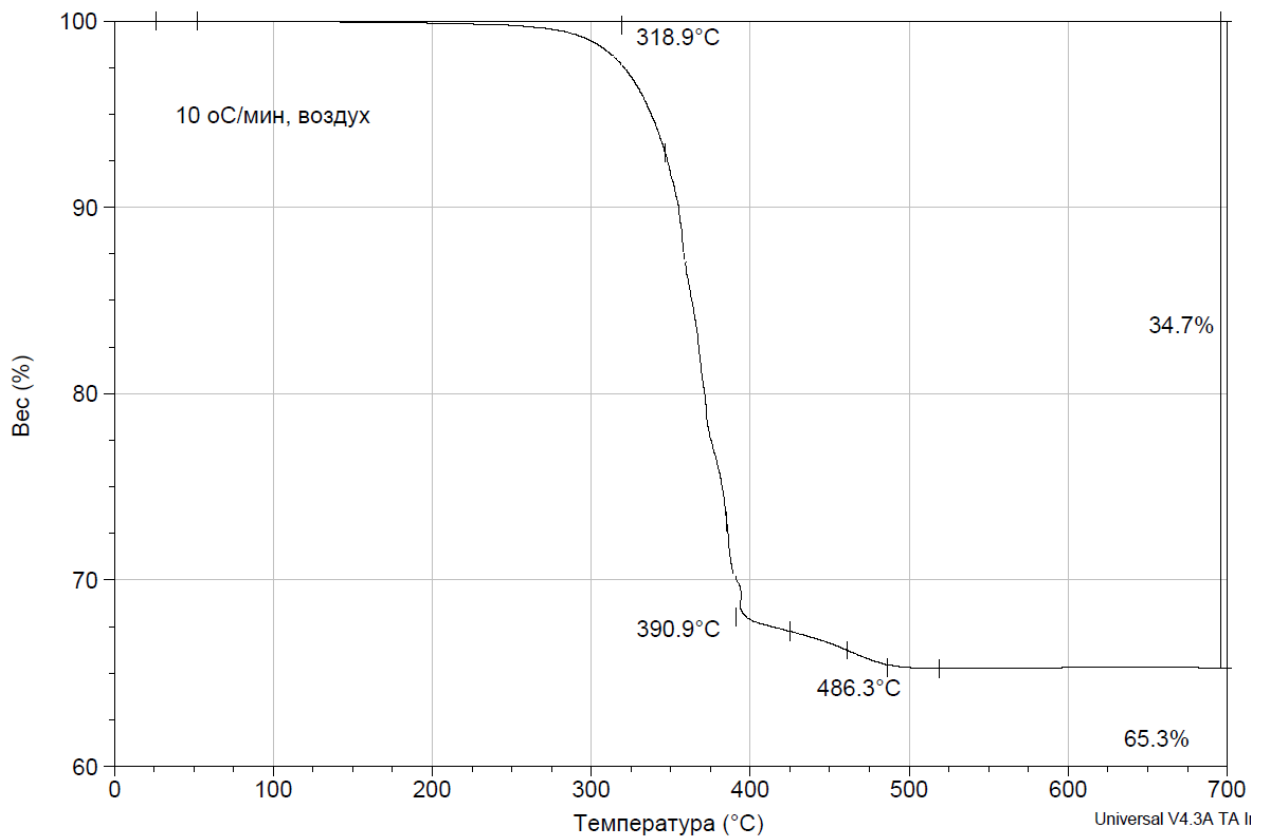
шиваемого полимера (T_d) и температур расплава (T_p) с учетом возможного разогрева полимерных композиций при воздействии высокоскоростных параметров технологического процесса переработки и минимальными потерями массы при T_n (Δm_1), должен способствовать хорошему окрашиванию и получению светостойких материалов.

Используя эти методы, можно судить о возможном взаимодействии суперконцентратов и собственно пигмента с многочисленными компонентами полимерной композиции при окрашивании, например жесткие ПВХ композиции, в состав которых входит от 5 до 20-ти исходных компонентов, и целенаправленно выбирать пигменты и суперконцентраты, а также корректировать рецептурный состав полимерных композиций.

К сожалению, следует отметить, что комплексные работы в этом направлении практически не ведутся и в научно-технической литературе отсутствуют данные о полном наборе характеристик суперконцентратов, необходимых и достаточных для проведения процесса окрашивания и получения светостойких полимерных материалов. Нет также данных об их связи с рецептурным строением полимерных композиций (ПВХ композиций) и технологическими параметрами процесса переработки, а также со светостойкостью окрашенных полимерных изделий.



а



б

Рис. 3. Кривые ТГА для различных суперконцентратов на основе органического GREEN 05-3295 (а) и неорганического CHAMPAGNE 11100/93 (б) пигментов.

Таблица 1. Данные по ДСК для суперконцентратов пигментов

№ п/п	Наименование суперконцентрата	Кол-во пиков	Температура, °С				
			Пик 1	Пик 2		Пик 3	Пик 4
			T _{max}	T _n	T _{max}	T _{max}	T _{max}
1	BLUE 68-3115	1	-	267	308	-	-
2	GREEN 05-3295	4	-	257	310	424	480
3	BROWN 30-121595	4	-	262	276	335	369
4	CHAMPAGNE 11100/93	3	90	355	392	432	-
5	GREEN 93-12-15190	3	89.7	347	389	436	-
6	GREY 93-10-17684	3	90	343	384	429	-
7	SANDAL 93-10-17933	4	89.3	367	387	408	423
8	BLUE 93-10-20235	4	93.3	373	407	433	463
9	BEIGE 92-10-17777	4	90.7	285	299	395	435
10	GREAM 93-10-17690	4	90	291	306	396	440

Примечание: T_n, T_{max} – температура начала и максимума на кривой ДСК.

Таблица 2. Данные ТГА для суперконцентратов

№ п/п	Наименование суперконцентрата	Температура, °С				Δm при T _n , масс %	Δm _к , масс. %	КО, масс. %
		T _n	T ₁	T ₂	T ₃			
1	BLUE 68-3115	170	232	294	424	3.2	78	22
2	GREEN 05-3295	160	216	309	402	2.3	62	38
3	BROWN 30-121595	160	216	263	312	2.8	49	51
4	CHAMPAGNE 11100/93	210	319	391	486	2.5	35	63
5	GREEN 93-12-15190	250	316	381	458	2.6	38	61
6	GREY 93-10-17684	220	314	384	460	2.7	54	46
7	SANDAL 93-10-17933	225	256	419	-	до 1.0	35	65
8	BLUE 93-10-20235	250	320	391	465	3.6	98	1.6
9	BEIGE 92-10-17777	250	315	378	485	3.0	39	61
10	GREAM 93-10-17690	250	315	395	494	3.0	49	51

Примечание: T_n, T₁, T₂, T₃ – температуры начала и разных стадий деструкции суперконцентратов; Δm – потери массы при T_n и конечная, КО – коксовый остаток при температуре 800°С.

Предпринятые нами комплексные исследования в этом направлении позволят создать фундаментальную базу для синтеза и создания новых пигментов и суперконцентратов, сформулировать требования к характеристикам и выбору суперконцентратов с учетом рецептуры полимерной композиции. Представляется возможным получить зависимости, необходимые для разработки и оптимизации рецептур полимерных композиций, процесса их переработки и окрашивания в различных технологических

процессах и получения светостойких полимерных материалов и изделий различной цветовой гаммы.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мак-Дональд Р. Цвет в промышленности. – М.: Логос, 2002. 536 с.
2. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов. – С-Пб.: Профессия, 2006. 278 с.
3. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Володин В.П., Суриков П.В., Ильин А.И., Юркин А.А. Экструзионное оборудование для высокоскоростного процесса производства профилей из жестких поливинилхлоридных композиций // Пласт. массы. 2011. № 7. С. 59–63.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Густова Е.В., Макаров В.Л., Кулезнев В.Н. Оценка термостабильности литевых материалов на основе жесткого ПВХ // Пласт. массы. 1984. № 2. С. 26–28.
5. Höhne G., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. Differential scanning calorimetry. – Berlin: Springer, 2003. 298 p.
6. Wunderlich B. Thermal analysis of polymeric materials. – Berlin: Springer, 2005. 894 p.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 665.939.57

О РЕЦЕПТУРОСТРОЕНИИ КЛЕЕВ С ПОСТОЯННОЙ «ЛИПКОСТЬЮ» НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Л.Р. Люсова, профессор, А.Ю. Селина, аспирант, Ю.А. Наумова, доцент

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: selina@mail.ru

Оптимального комплекса свойств эластомерных клеев можно достигнуть благодаря правильному соотношению компонентов. Изучено совместное влияние на свойства клеевых композиций смол, пластификатора и агента липкости.

The optimal set of the properties of elastomeric glues can be achieved by the right ratio of components. The combined influence of resins, plasticizers and agents of tackiness on the properties of adhesive compositions was studied.

Ключевые слова: клеи, адгезионные соединения, адгезия, прочность связи, липкость, бутадиен-нитрильный каучук, молекулярная масса

Key words: glues, adherence junctions, adhesion, bond strength, tackiness, nitrile-butadiene rubber, molecular weight.

Липкими называют материалы, способные длительное время сохранять липкость, а после приложения к поверхности прилипнуть к ней при легком нажатии. [1] К таким материалам относятся, например, липкие ленты – комбинированные многослойные материалы, состоящие из эластичной или жесткой подложки, на поверхность которой с одной или двух сторон нанесен липкий слой.

Под липкостью обычно понимают способность вязкой жидкости прилипнуть к поверхности при соприкосновении с ней, иначе говоря, это способность клея образовывать соединение с измеряемой прочностью непосредственно после контакта при низком давлении. [2]

В последнее время выдвигают все большие требования к липким клеям по сочетанию в одном клее таких противоречивых свойств, как способность прилипнуть к поверхности субстрата и удерживаться на ней, с одной стороны, и полностью удаляться с поверхности, не оставляя на ней следов, с другой стороны. Другими словами для клеев с остаточной липкостью важным является сочетание адгезионных и когезионных свойств [1].

Области применения липких лент постоянно расширяются. Их используют при изготовлении упаковочных, маркировочных, прокладочных и уплотнительных материалов, электроизоляционных лент, лент для крепления и защиты различных деталей. Липкие пленки используют для защиты поверхностей обшивочных листов от повреждений в период хранения, при транспортировке и механической обработке. Важную роль играют ленты бытового назначения, декоративные и медицинские пленки. Большинство липких лент нетоксичны, пожаро- и взрывобезопасны.

Несмотря на все растущий интерес со стороны потребителей к материалам с липким слоем, работ посвященных их разработке и изучению крайне мало и в большинстве своем они носят

эмпирический характер, а на рынке представлены, в основном товары импортных производителей.

В качестве полимерной основы для таких клеев используют различные каучуки, эластомеры на основе блоксополимеров, например, блоксополимер изопрена со стиролом или бутадиена со стиролом, акриловые эмульсии. Реже используют силоксаны, для которых характерна низкая поверхностная энергия.

Исходя из предварительного эксперимента и литературных данных [2, 3], в данной работе в качестве полимерной основы были использованы бутадиен-нитрильные каучуки, которые ранее для липких клеев применялись крайне редко. Полимерная основа определяет как адгезионные, так и когезионные свойства клеевых композиций. Выбор полимерной основы клея обуславливается требованиями, предъявляемыми к нему. Клеи как холодного, так и горячего отверждения, на основе бутадиен-нитрильных каучуков обладают хорошей адгезией к различным материалам, используемым в строительной индустрии (бетон, металл, резина и другие). Клеевые соединения, созданные с использованием таких клеев, обладают повышенной тепло- и водостойкостью, а также стойкостью к различным агрессивным средам.

Путем модификации клеев, введения в них промоторов адгезии, пластификаторов, агентов липкости, можно целенаправленно регулировать комплекс свойств клеев.

Задачи пластификатора в клеевой композиции заключаются в уменьшении температуры релаксационных переходов полимеров, расширении области высокоэластического состояния, облегчении условий переработки путем снижения температуры текучести и эффективной вязкости при заданной температуре, увеличении липкости клеевых пленок [1].

Смоли, придающие эластомерам липкость, имеют меньшую, чем последние, молекулярную

массу, не эластичны и характеризуются температурой стеклования, превышающей комнатную. [4] Они могут не только придавать липкость эластомерам (агенты липкости), но и повышать прочность клеевых соединений, выступая в роли промоторов адгезии. Для повышения прочности клеевых соединений в состав эластомерных клеев вводят феноло-, малеино-, алкилфенолоформальдегидные, эпоксидные, кумароноинденовые смолы [5]. Самым известным и распространенным компонентом, повышающим липкость клеевой пленки, является канифоль, часто с этой целью используют ее производные.

В данной работе были изучены клеевые композиции, представляющие собой растворы бутадиеннитрильных каучуков различных марок в метилацетате. В качестве промотора адгезии использовали фенолформальдегидную смолу марки 1011 в качестве пластификатора – дибутилфталат (ДБФ).

Проведены испытания клеевых композиций с различным соотношением компонентов путем определения прочности связи при расслаивании (ГОСТ 6768-75) и липкости клеевого слоя. Липкость определяли на приборе Tel-tak фирм Monsanto марки ТТ-1. Метод основан на определении усилия, требуемого для разделения двух контактирующих поверхностей образцов с постоянной скоростью (26 мм/мин) в направлении, перпендикулярном поверхности контакта в течение установленного времени. В качестве субстрата была использована резина на основе α -метилстирольного каучука марки СКМС-30 РП, изготовленная по стандартной рецептуре.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости прочности связи и липкости от содержания промотора адгезии и пластификатора в клеевой системе.

Как видно из представленных данных, введение смолы 101К индивидуально приводит к увеличению прочности связи и липкости клеевой пленки, в то время как введение ДБФ при постоянной дозировке смолы вызывает снижение данных показателей.

Однако при небольших дозировках смолы (до 15 масс.ч.) введение пластификатора ДБФ приводит к повышению прочности связи, а значения липкости превосходят результаты, достигнутые в отсутствие ДБФ.

В связи с тем, что использование смеси смолы 101К и ДБФ в интервале концентраций до 15-20 масс.ч. не дало требуемого уровня показателей клеев, а из литературы известно [2, 4], что комбинации смол различной природы положительно влияют на эксплуатационные характеристики клеев, было изучено влияние канифоли сосновой (ГОСТ 19113-84) на различные свойства исследуемых клеев на основе БНКС-18.

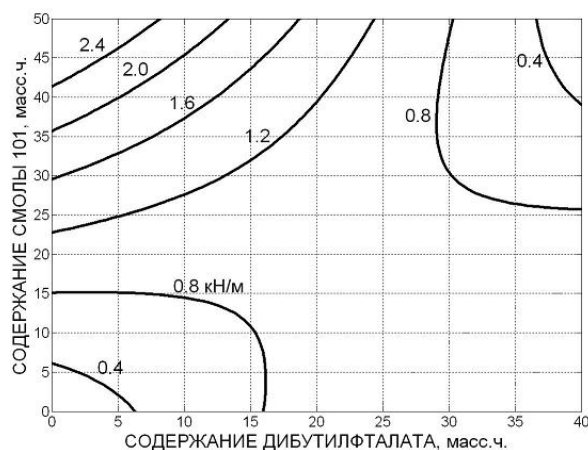


Рис. 1. Влияние соотношения смолы 101К и ДБФ в клеевой композиции на основе БНКС-18 на прочность связи резина-резина.

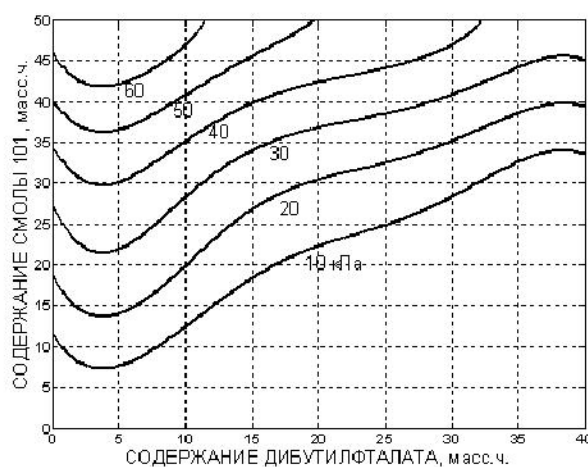


Рис. 2. Влияние соотношения смолы 101К и ДБФ в клеевой композиции на основе БНКС-18 на липкость клеевой пленки.

На рис. 3 представлены зависимости свойств клеевых композиций от содержания агента липкости – канифоли.

Если для определения прочности связи при сдвиге клеев с остаточной липкостью использовать стандартные методы, могут быть получены очень низкие значения. Клеи такого типа чаще всего должны подвергаться воздействию незначительных нагрузок в течение всего времени эксплуатации. Представляющим интерес параметром является не прочность при отслаивании, а сопротивление материала постоянному небольшому напряжению сдвига в течение определенного промежутка времени, которое специалисты в области липких лент называют «удерживающей способностью при сдвиге» [4]. Метод, используемый для определения этого параметра, представляет собой испытание на ползучесть при постоянной нагрузке. [3].

Из рис. 3 видно, что наиболее существенное влияние канифоль оказывает на липкость. Удерживающая способность при сдвиге и прочность

связи с увеличением содержания канифоли незначительно, но снижаются.

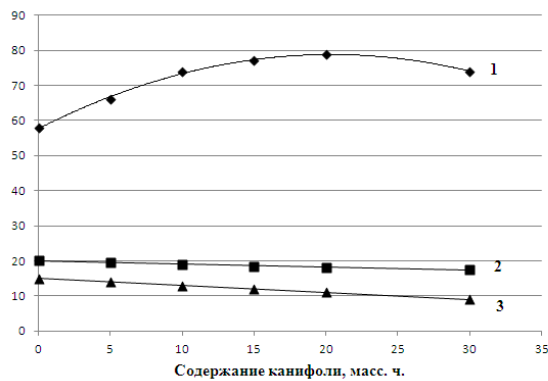


Рис. 3. Влияние содержания канифоли на липкость, кПа (1); удерживающую способность при сдвиге, мин (2); прочность связи при расслаивании, кН/м (3).

На основании данных, приведенных на рис. 3, можно подобрать содержание агента липкости, оптимальное для обеспечения требуемых свойств, в данном случае оптимальное содержание канифоли составляет 20 мас.ч.

Липкость клеевого слоя была определена через различные промежутки времени после нанесения клея на подложку, т.к. одним из основных требований к клеевым композициям данного типа является сохранение или незначительное изменение липкости клеевой пленки при хранении и эксплуатации.

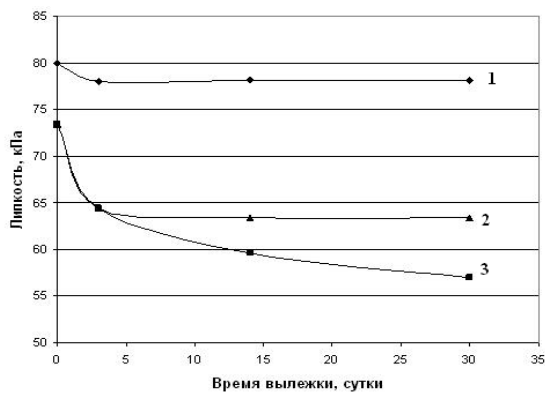


Рис. 4. Зависимость липкости от времени вылежки на бумаге (1); резине с подслоем (2); резине (3).

Как видно из рис. 4 при использовании в качестве субстрата бумаги (1) липкость изменяется в течение 3-4 суток, после чего становится постоянной. При использовании в качестве субст-

рата резины (3), липкость с течением времени постепенно снижается, что возможно объясняется миграцией пластификатора в субстрат. Для предотвращения этого рекомендуется производить нанесение адгезива в два этапа: первым слоем наносить композицию на основе БНКС-18, не содержащую пластификатор и липкообразователи; вторым слоем необходимо наносить адгезив на основе БНКС-18, содержащий все приведенные выше ингредиенты (2). При использовании такого метода нанесения липкость во времени практически не изменяется.

В настоящее время в технологии применения липких лент широко используется метод термоактивации, который заключается в предварительном прогреве липкого слоя при высокой температуре в течение короткого времени. В частности, его используют при креплении рулонных материалов с предварительно нанесенным липким слоем к бетонному основанию.

Из рис. 5 видно, что при использовании процесса термоактивации клеевого слоя прочность связи увеличивается на 40 %.

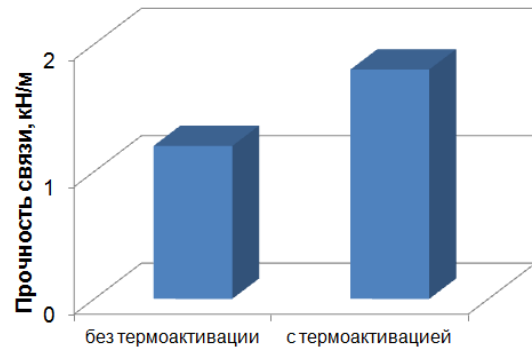


Рис. 5. Влияние термоактивации клеевой пленки на прочность связи резина-металл.

Полученные результаты демонстрируют, что выбор соотношения трех компонентов: фенолформальдегидная смола, дибутилфталат, сосновая канифоль, позволяет целенаправленно регулировать свойства клеев с «постоянной» липкостью путем обеспечения прочности связи, липкости и длительности сохранения данного показателя во времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России» на 2009–2013 г. Соглашение от 30.07.2012 г. № 14.В37.21.0291 и ГК П701 от 20.05.2010 г

ЛИТЕРАТУРА:

- Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А. Клеящие материалы. Герметики / Под ред. А.П. Петровой. – СПб.: НПО «Профессионал», 2008. 589 с.
- Москвитин Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. – М.: Лесная промышленность, 1974. 192 с.
- Котова С.В., Люсова Л.Р., Попов А.А., Ливанова Н.М., Карпова С.Г. Адгезионные композиции холодного отверждения на основе бутадиен-нитрильного каучука и хлорполимеров // Каучук и резина. 2009. № 4. С. 29–32.
- Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания: пер. с англ. / Под ред. Г.В. Комарова.– СПб.: Профессия, 2007. 376 с.
- Котова С.В., Люсова Л.Р., Глаголев В.А., Букин В.И., Смирнова М.М. Промоторы адгезии для эластомерных клеевых композиций холодного отверждения // Промышл. использование эластомеров. 2009. № 2-3. С. 9–11.

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВУЛКАНИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕЗИНОАРМИРОВАННЫХ ГУСЕНИЦ

А.М. Толстов, аспирант, Л.Н. Юрцев, профессор

* И.В. Веселов, директор по науке

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ООО «НТЦ «Научно-исследовательский институт шинной промышленности»

e-mail: tx8007@rambler.ru

В данной работе рассмотрен вопрос выбора времени и температуры вулканизации резиновых смесей, предназначенных для изготовления резиноармированных гусениц (РАГ). С использованием пакета прикладных программ установлена зависимость температуры по толщине пластины от времени нагрева и охлаждения прессформ-плит пресса. Определен температурно-временной цикл вулканизации для производства РАГ.

В ходе исследований была проведена вулканизация реальных образцов РАГ. Результаты физико-механических испытаний резин, свулканизованных образцов РАГ, соответствуют рассчитанным показателям для данных резин, установленным в ТУ.

In this work the problem of choosing time and temperature for the vulcanization of rubber mixtures is considered. In order to solve this task program MATLAB 7.0 was used. The program solves it as a type I differential equation of thermal conductivity by analytical method. The dependence of the change in temperature throughout the thickness of a plate from the heating and cooling of press forms-plates of a press is established. The temperature-time cycle of the vulcanization for the manufacture of rubber-reinforced tracks was determined.

During the research the vulcanization of real samples of rubber-reinforced tracks was performed. The results of physico-mechanical tests of rubbers of cured samples of rubber-reinforced tracks are in agreement with the characteristics for these rubbers established in the quality specification.

Ключевые слова: вулканизация, уравнение теплопроводности, температурно-временной цикл, температурное поле, резиноармированная гусеница.

Key words: curing, heat conductivity equation, temperature-time cycle, temperature field, rubber-reinforced tracks.

Введение

В настоящее время в производстве тракторных гусениц получили широкое распространение резиноармированные гусеницы (РАГ), с основой из металлических тросов [1]. Это объясняется рядом преимуществ резинотросовых гусениц перед другими конструкциями. РАГ обладают рядом эксплуатационных отличий от других гусениц:

1. Высокий срок службы (в 3-4 раза выше металлических гусениц)
2. Гибкость в продольном и поперечном направлениях.
3. Низкие удлинения при рабочих нагрузках. Удлинение в процессе эксплуатации составляет – 0.25%.

Кроме названных основных преимуществ, РАГ обладают стойкостью к ударным нагрузкам и имеют небольшой вес [1]. На базе технологий производства шин для тракторов были созданы и исследованы рецептуры резиновых смесей для РАГ.

В данной работе рассмотрен вопрос выбора продолжительности и температуры процесса вулканизации РАГ. Задача решалась аналитическим методом при граничных условиях 1-ого рода для бесконечной пластины.

РАГ в процессе эксплуатации подвергаются периодическим силовым воздействиям, вызывающих напряжения в материале при растяжении, сжатии и сдвига в ее элементах. Поэтому проч-

ность силовых элементов сердечника и эластомерных материалов, применяемых в производстве РАГ, их динамическая и усталостная выносливость в значительной степени определяют эксплуатационные характеристики РАГ. Для производства РАГ разработаны резины следующего типа: протекторные, каркасные, обкладочные для металлотроса, клеевые.

В конструкцию РАГ (рис. 1) входят: закладные элементы 1, установленные с определенным шагом, два сердечника (тяговый слой), которые собирают из латунированных стальных тросов 2, которые уложены параллельно друг другу вдоль РАГ [2].

Обкладка элементов конструкции РАГ выполнена из трех резин различной рецептуры. (a,b,c).

Протекторная резина должна обеспечивать безопасность передвижения и иметь хорошее сцепление с дорожным покрытием, а также обладать высокой износостойкостью, и удовлетворять комплексу технических и технологических требований.

Обкладочные резиновые смеси используются для обрезинивания металлотроса (металлокорда). Обкладочные резины должны обладать максимальной эластичностью и усталостной выносливостью при многократных деформациях, низкими гистерезисными потерями и хорошим сопротивлением старению. Безусловно, обкладочные резиновые смеси должны обеспечивать высокую прочность связи с металлотросом.

Беговая резина расположена на внутренней поверхности гусеницы и взаимодействует с опорными катками при движении трактора. В зоне

контакта металлических опорных катков беговая резина испытывает значительные контактные давления.

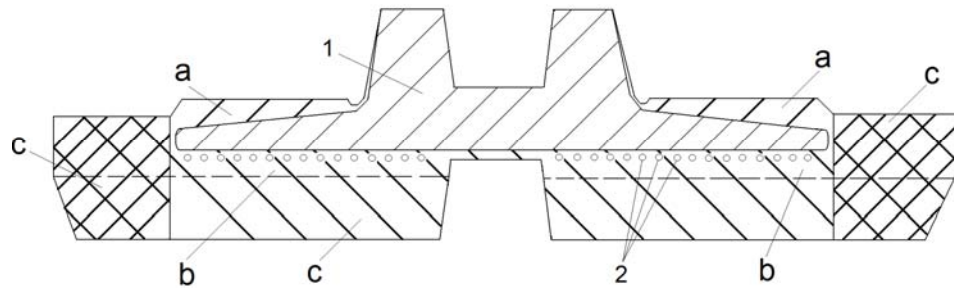


Рис. 1. Конструкция резиноармированной гусеницы.

Разработки технологического процесса сборки и вулканизации РАГ являются определяющими операциями в производстве РАГ и связаны с их работоспособностью. Данная работа затрагивает основную технологическую операцию изготовления РАГ – определение температуры и продолжительности ее вулканизации.

РАГ изготавливают в вулканизационном прессе, в котором под высоким давлением и при заданной температуре заготовка изделия выдерживается строго определенное время. Производство РАГ требует точного знания продолжительности и температуры пребывания заготовки изделия в прессе, в течение которого изделие прогревается до той температуры, при которой произойдет вулканизация [3].

Так как материалы РАГ имеют низкую теплопроводность, продолжительность вулканизации в зависимости от толщины может значительно изменяться.

Для определения продолжительности вулканизации необходимо определить температурное поле изделий при заданных граничных условиях на внутренней и наружной поверхностях изделия.

Таким образом, задача сводится к решению одномерного уравнения теплопроводности при граничных условиях 1-го рода [4].

Экзотермический эффект вулканизации в данном случае не учитывается. Обычно такие задачи решаются численными методами. Сложность решения задачи заключается в описании геометрической поверхности. В принятой практике для упрощения описания сложной геометрической поверхности изделия используется метод приведенной пластины, который позволяет свести задачу к расчету температурного поля пластины эквивалентной толщины [5].

Для трех видов резиновых смесей, имеющих разные рецептуры, используемых в конструкции РАГ были проведены испытания по определению вулканизационных характеристик на реометре «Монсанто».

Экспериментальная часть

На основании анализа литературных данных, экспериментальных результатов, полученных при исследовании выбранных для резиноарми-

рованных гусениц эластомерных композиций, в лабораторных условиях ООО «НТЦ «НИИШП» проведены испытания протекторных, обкладочных и беговых резин, которые могут быть рекомендованы для изготовления макетных и опытных образцов резиноармированных гусениц. Наиболее подходящие к использованию рецептуры резин, применяемые в настоящее время в производстве грузовых шин ЦМК и массивных шин. Рецептуры протекторной, обкладочной и беговой резин были разработаны с учетом технических требований и условий эксплуатации резиноармированных гусениц.

Выбранные резины по комплексу физико-механических, реологических и вулканизационных характеристик соответствуют техническому заданию на материалы для изготовления резиноармированной гусеницы. Испытания резин проводятся по специальным методикам в соответствии с действующими государственными стандартами (ГОСТами). Резины, из которых изготавливаются различные детали гусеничных лент, должны удовлетворять соответствующим требованиям, в зависимости от нагрузок, деформаций, условий и зон, в которых они работают. Вулканизационные характеристики, полученные с помощью реометрических кривых (рис. 2), представлены в табл. 1.

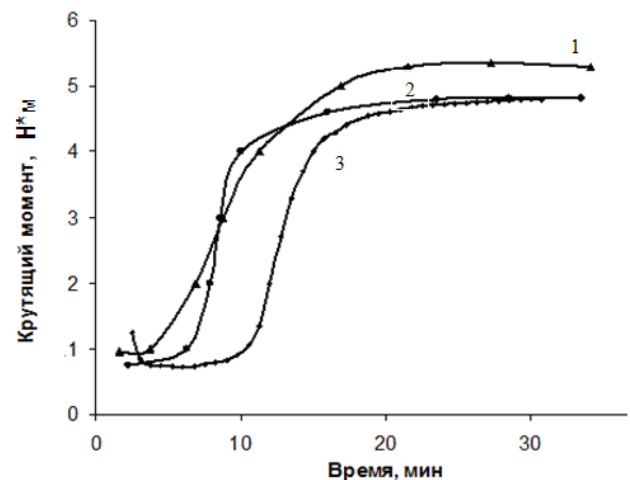


Рис. 2 Вулканизационные кривые, полученные на реометре «Монсанто» для обкладочной (1), протекторной (2) и беговой (3) резиновых смесей.

Таблица 1. Определение вулканизационных характеристик на реометре «Монсанто»

Вулканизационные характеристики	Типы резиновых смесей для РАГ		
	Обкладочная	Беговая	Протекторная
$M_{\min}, \text{Н}\cdot\text{м}$	8.0	8.2	9.8
$M_{\max}, \text{Н}\cdot\text{м}$	47.3	47.3	48.4
$t_s, \text{мин}$	10.77	10.15	7.55
$T_{c(90)}, \text{мин}$	24.33	22.83	29.68
$T_B, ^\circ\text{C}$	143.2	142.9	143.1
$T_H, ^\circ\text{C}$	143.1	142.8	143.2
$T_{RH}, \text{мин}$	16.78	16.6	16.53
$R_H, \text{мин}^{-1}$	7.4	7.9	4.5

M_{\min} – минимальный крутящий момент; M_{\max} – максимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; $T_{c(90)}$ – время вулканизации, когда процесс вулканизации прошел на 90%; T_B – верхний предел температуры, $^\circ\text{C}$; T_H – нижний предел температуры, $^\circ\text{C}$; T_{RH} – время реверсии; R_H – показатель скорости вулканизации.

Результаты и обсуждения

Температура испытания 143°C , так как это предпочтительная температура вулканизации резин на основе натурального каучука для толстостенных изделий [6, 7]. В результате испытаний установлено плато вулканизации и найдено оптимальное время вулканизации (рис. 3).

Среднее оптимальное время вулканизации для трех резиновых смесей приблизительно 25 мин. С помощью пакета прикладных программ, численным методом было рассчитано время для вулканизации РАГ, исходя из толщины данного образца РАГ и эквивалентного времени трех резиновых смесей.

Анализ вулканизационных характеристик резиновых смесей позволил составить зависимость температуры от времени для производственного процесса изготовления РАГ на вулканизационном прессе.

Установлен температурно-временной цикл работы пресса и определены основные показатели режима вулканизации: время на нагрев, время охлаждения прессформ-плит, время на вулканизацию и прогрев прессформ-плит и заготовки.

Таким образом, эквивалентность условий вулканизации по приобретаемым свойствам резин определяется равенством эффектов вулканизации E , для переменных температур [6].

Ниже представлен график, характеризующий цикл работы вулканизационного пресса для производства РАГ (рис. 4).

В данной работе кинетика неизотермической вулканизации РАГ определяется расчетным путем – по показателю эквивалентного времени вулканизации [7]. При эксплуатации РАГ важен целый комплекс физико-механических свойств, которые в процессе вулканизации формируются различно.

Ниже представлен график (рис. 5), отображающий изменение температуры по толщине РАГ со временем ее нагрева.

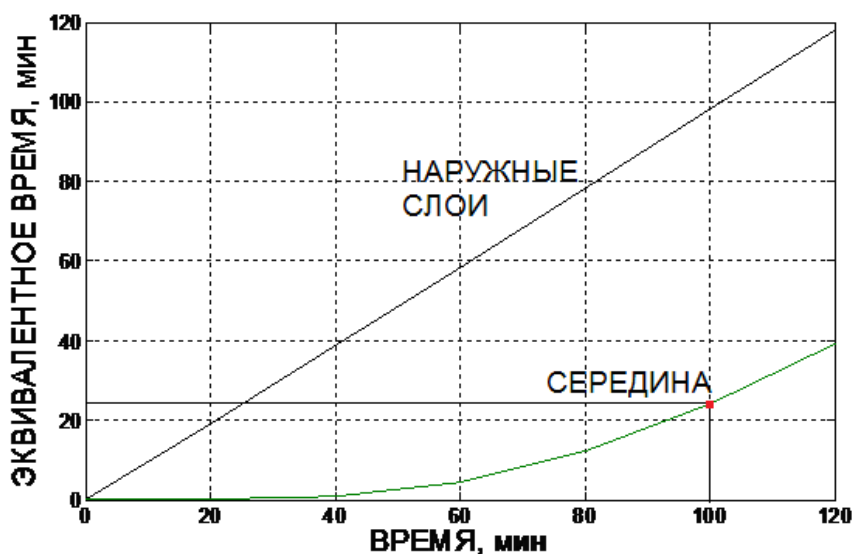


Рис. 3. Оптимальное время вулканизации заготовки опытных образцов РАГ.

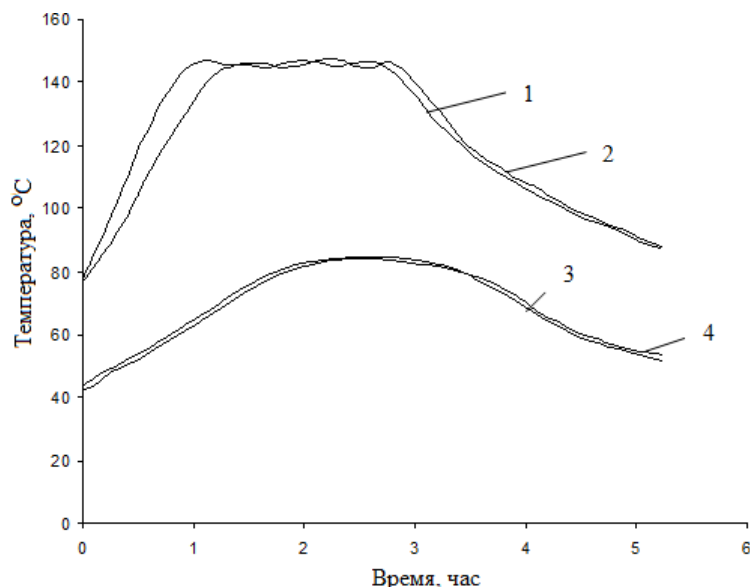


Рис. 4 Температурно-временной цикл работы вулканизационного прессы в процессе нагревания и охлаждения прессформ-плит: 1 – матрица-центр, 2 – пуансон центр, 3 – матрица (Л+П) /2, 4 – пуансон (Л+П)/2.

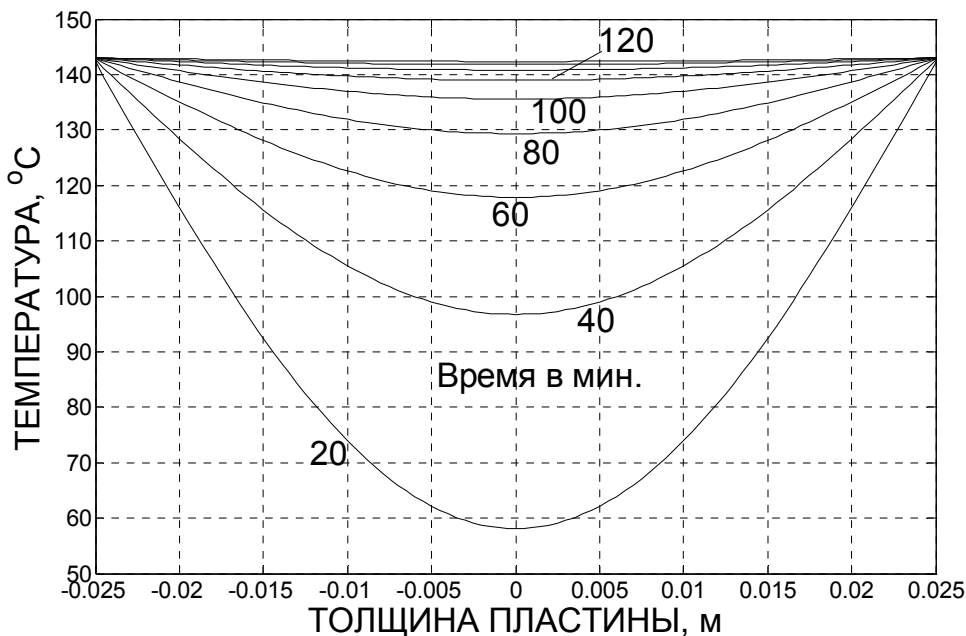


Рис. 5. Зависимость температуры от толщины пластины.

Алгоритм программы указан ниже:

**РЕШЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
В РЕЖИМЕ НАГРЕВАНИЯ ПРИ СЛЕДУЮЩИХ УСЛОВИЯХ ОДНОЗНАЧНОСТИ:**

- 1) ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ – БЕСКОНЕЧНАЯ ПЛАСТИНА;
 - 2) ФИЗИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ – ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОСТОЯННЫ, ВНУТРЕННИЕ ИСТОЧНИКИ ОТСУТСТВУЮТ;
 - 3) НАЧАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ – РАВНОМЕРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР; 4) ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ – ПЕРВОГО РОДА (ЗАДАНА ТЕМПЕРАТУРА НА ПОВЕРХНОСТИ).
- ЗНАЧЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СТЕНКИ, Вт/(м·К) 0.25
 ЗНАЧЕНИЕ ПОЛОВИНЫ ТОЛЩИНЫ ПЛАСТИНЫ, (М) 0.025
 ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ СТЕНКИ, (М²/С) 1.3Е⁻⁷
 НАЧАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА В ПЛАСТИНЕ, (°С) 20
 ТЕМПЕРАТУРА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, (°С) 143
 РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ЗАВЕРШЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ
 ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПРОЦЕССА 2
 ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ПРОЦЕССА (°С) 100
 ВВЕДИТЕ ЗНАЧЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ (°С) 143

По данной работе можно сделать следующие выводы:

1. Установлена зависимость изменения температуры по толщине пластины со временем нагрева и охлаждения прессформ-плит пресса.

2. Для расчета использована программа MATLAB 7.0 (пакет прикладных программ). с ее помощью было найдено решение дифференциального уравнения теплопроводности аналитическим методом в режиме нагревания.

3. Определен температурно-временной цикл работы вулканизационного пресса для производства РАГ.

4. В ходе исследований была проведена вулканизация реальных образцов РАГ. Результаты физико-механических испытаний резин, свулканизованных образцов РАГ соответствуют показателям данных резин вышеприведенному расчету, установленных техническими требованиями (ТТ).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Matsuo Shuichi. BRIDGESTONE CORP. Steel cord for rubber crawler: pat. 2008025050 Japan; appl. number 2006-198135; publication number 2008-025050; date of filling 20.07.2006; date of publication 07.02.2008.

2. Grob R.J. Endless elastomeric drive belt: pat. 4721498 U.S.; appl. 30.03.87 № 07/031204, publ. 26.01.88.

3. Лукомская А.И., Баденков П.Ф., Кеперша Л.М. Тепловые основы вулканизации резиновых изделий. – М.: Химия, 1982. 359 с.

4. Лукомская А.И., Баденков П.Ф., Кеперша Л.М. Расчеты и прогнозирование режимов вулканизации резиновых изделий. – М.: Химия, 1978. 280 с.

5. Лукомская А.И., Милкова Е.М. Метод определения эквивалентных времен вулканизации по лабораторным показателям динамического модуля резин // Каучук и резина. 1969. № 10. С. 12–15.

6. Маркелов В.Г., Соловьев М.Е. Влияние температурного поля вулканизуемого изделия на процесс вулканизации // Материалы II Междунар. научно-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия». – Ярославль, 17–19 мая 2005. С. 262–265.

7. Маркелов В.Г., Соловьев М.Е. Моделирование процесса вулканизации толстостенных резиновых изделий // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 4. С. 95–99.

КОЛЕБАНИЕ ПРОТОНА В ТРЕХМИНИМУМНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Э.Н. Ахмадулина, студент, Е.С. Савин, доцент

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

e-mail: Elvira_3193@mail.ru

Предложена новая форма потенциальной энергии взаимодействия атомов твёрдого тела, учитывающая возможность занятия ими нескольких положений равновесия. Рассматривается колебание протона в трёхминимумном потенциале. Полученные результаты могут быть применены к исследованию структурных переходов типа «порядок-беспорядок».

A new form of the potential energy of the interaction of atoms is suggested taking into account the possibility that they have several classes of equilibria. The oscillation of a proton in the three-minimum potential is considered. The results obtained can be applied to the study of structural transitions of the «order-disorder» type.

Ключевые слова: трёхминимумный потенциал, колебание протона, водородная связь.

Key words: three-minimum potential, proton oscillation, hydrogen bond.

Известно большое число веществ, содержащих водородные связи, которые возникают, когда атом водорода оказывается по соседству с сильно электроотрицательным атомом – кислорода, углерода, азота, фтора, хлора и др. (например, кристаллы KH_2PO_4 , $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ и др. [1]). При этом для широкого класса физико-химических процессов существенными являются реакции, обусловленные переносом протонов в растворах или их твёрдых фазах. Считается установленным, что переходы протона от одной молекулы к другой возможны при наличии водородной связи.

В большинстве случаев потенциальная энергия протона на водородной связи описывается кривой с двумя минимумами, отвечающими двум возможным равновесным положениям протона (например твёрдые спирты, углеводы, кристалл льда и т.д. [2,3]). Вместе с тем имеется и ряд веществ, в которых количество равновесных положений протона может быть и больше двух, например, в случае абсорбции водорода на поверхности вольфрама [4]. В настоящей работе рассматривается колебание протона в трёхминимумном потенциале.

Поведение протона во внешнем поле $V(x)$ описывается дифференциальным уравнением (положим массу протона $m=1$):

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{dV(x)}{dx} \quad (1)$$

Система является консервативной, поэтому первый интеграл уравнения (1), являющийся выражением закона сохранения энергии, имеет вид

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + V(x) = E, \quad (2)$$

где E – полная энергия.

Полагаем, что трёхминимумная потенциальная яма, в которой движется протон $V(x)$, является следствием суммирования двух потенциалов, созданных двумя соседними отрицательными ионами

$$V(x) = V_1(x) + V_2(x).$$

Выбирая в качестве функций $V_{1,2}(x)$ потенциал Морзе и разлагая его в ряд по

смещениям атомов из положения равновесия вплоть до членов шестого порядка, в общем случае получим выражение

$$V(x) = V_0 - \alpha x^2 + \beta x^4 - \gamma x^6.$$

Далее рассмотрим частный случай этого выражения

$$V(x) = \varepsilon x^2(1 - x^2)^2, \quad (3)$$

где ε – параметр, разные знаки которого позволяют описывать разные физические ситуации. На рис. 1 и 2 приведены графики потенциальной энергии (3) соответственно для случая $\varepsilon < 0$ и $\varepsilon > 0$.

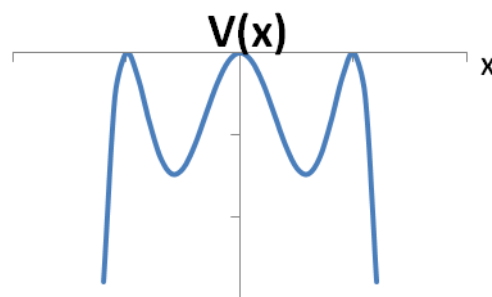


Рис. 1. Локальный потенциал, в котором движется протон ($\varepsilon = -1$).

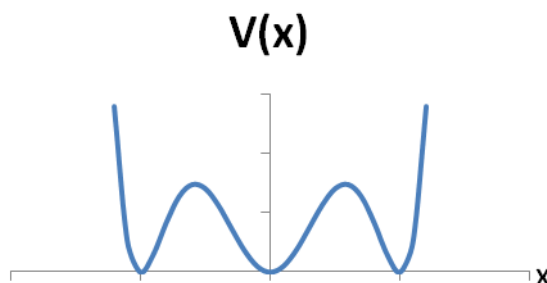


Рис. 2. Локальный потенциал, в котором движется протон ($\varepsilon = 1$).

Очевидно, что при $\varepsilon < 0$ потенциальная энергия имеет два минимума при $x = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$ и периодические колебания существуют лишь при

энергиях $-\frac{4\epsilon}{27} \leq E \leq 0$ в потенциальной яме конечной глубины на рис. 1.

При больших энергиях $E > 0$ частица пролетает над нелинейным потенциальным горбом. Если $\epsilon > 0$, то потенциальная энергия обладает тремя минимумами (рис. 2) и в интервале энергий $0 \leq E \leq \frac{4\epsilon}{27}$ возможны колебания вблизи минимумов $x = 0$ и $x = \pm 1$. При энергиях колебательный характер движения сохраняется, но теперь частица колеблется с большей амплитудой относительно начала координат $x = 0$.

Уравнение (1), учитывая выражение (3), можно представить в виде системы двух уравнений первого порядка:

$$\frac{dx}{dt} = y, \quad \frac{dy}{dt} = -2\epsilon(x - 4x^3 + 3x^5).$$

Точки, в которых $y = 0$ и $\frac{dy}{dt} = 0$ являются особыми точками на фазовой плоскости (x, \dot{x}) . Система уравнений $y = 0$, задаёт пять особых точек: $x = 0, x = \pm 1/\sqrt{3}, x = \pm 1$. Чтобы исследовать характер особых точек рассмотрим следующую из (2) зависимость

$$\frac{dx}{dt} = \pm \sqrt{2[E - \epsilon x^2(1 - x^2)^2]}, \quad (4)$$

которая задаёт фазовые траектории на плоскости (x, \dot{x}) .

С помощью соотношения (4) построим траектории на фазовой плоскости. Для случая $\epsilon < 0$ фазовый портрет имеет вид, приведенный на рис. 3, и имеет пять основных элементов: особые точки типа центр при $x = \pm 1/\sqrt{3}$ и три седловые особые точки: $x = 0, \pm 1, y = 0$. Траектория, выходящая из одного седла и входящая в другое – сепаратриса – разделяет области фазовой плоскости с существенно различным характером движения. В нашем случае сепаратрисная кривая соединяет три особые точки и отделяет периодические по времени решения от аperiodических.

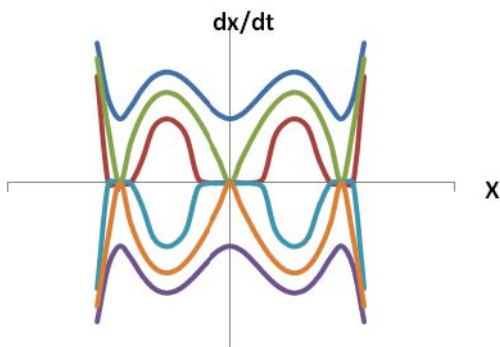


Рис. 3 Фазовый портрет ($\epsilon = -1$).

Вид фазового портрета на рис. 3 позволяет сделать качественные выводы относительно характера колебаний нашего осциллятора. При малых энергиях $-\frac{4\epsilon}{27} \leq E \leq 0$ колебания

носят почти гармонический характер с частотой $\omega \approx \sqrt{2|\epsilon|}$, а с ростом амплитуды частота колебаний понижается и стремится к нулю при $E \rightarrow 0$.

При $\epsilon > 0$ фазовый портрет изменяется (рис. 4).

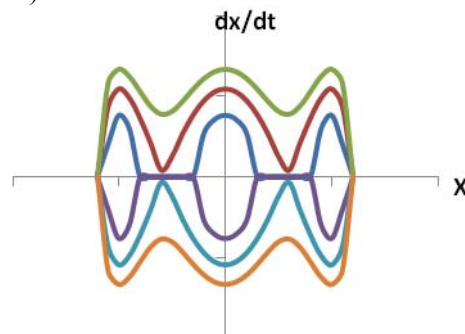


Рис. 4 Фазовый портрет ($\epsilon = 1$).

Все фазовые траектории замкнутые, что отвечает осцилляторным движениям. Сепаратрисы имеют вид петель, начинающихся и заканчивающихся в одном и том же седле. Сепаратрисные кривые отделяют траектории, соответствующие колебаниям разного характера: малоамплитудные колебания относительно минимумов $x = 0, \pm 1$ отделены сепаратрисой от колебаний с большой амплитудой относительно начала координат.

Дальнейшее решение уравнения (4) зависит от знака ϵ в (3) и будет производиться отдельно.

Рассмотрим сначала случай когда $\epsilon \leq 0$ (примем $\epsilon = -1$). Уравнение (4) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = \pm \sqrt{2[E + x^2(1 - x^2)^2]}.$$

Интегрируя это выражение, получим

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{2[E + x^2(1 - x^2)^2]}} = \pm \int_{t_1}^{t_2} dt, \quad (5)$$

где $P_5(x, E) = E + x^2(1 - x^2)^2$. Пределы интегрирования x_1 и x_2 выбираются из условия $P_5(x, E) > 0$.

В результате замены переменных $x^2 = y$ можно понизить степень подкоренного выражения в левой части (5). Используя эту замену, преобразуем (5) к следующему виду

$$\int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{\sqrt{P_4(y, E)}} = \pm 2\sqrt{2}(t_2 - t_1), \quad (6)$$

где $P_4(y, E) = y^4 - 2y^3 + y^2 + Ey$. График функции $P_4(y, E)$ представлен на рис. 5.

Периодические решения существуют при отрицательных энергиях $(-\frac{4}{27} \leq E \leq 0)$. В этом случае уравнение $P_4(y, E) = 0$ имеет четыре действительных корня $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 = 0$. Константы $c_i (i=1,2,3)$ удовлетворяют условиям:

$$\begin{aligned} c_1 + c_2 + c_3 &= -2, \\ c_1 c_2 + c_1 c_3 + c_2 c_3 &= -1, \\ c_1 c_2 c_3 &= E. \end{aligned}$$

Полином $P_4(y, E)$ будет положительным при $c_3 < y < c_2$. Интеграл в левой части (6) выражается в эллиптических функциях Якоби [5]:

$$\int_{c_3}^y \frac{dy}{\sqrt{y(y^2 - 2y^2 + y + E)}} = \int_{c_3}^y \frac{dy}{\sqrt{c_2(y-c_2)(c_2-y)(c_2-y)}} = \frac{2F(\gamma, q)}{\sqrt{c_2(c_2-c_3)}} \quad (7)$$

где

$$\gamma = \arcsin \frac{\sqrt{c_2(y-c_3)}}{\sqrt{c_2(c_2-c_3)}}, \quad q = \sqrt{\frac{c_2(c_2-c_3)}{c_2(c_2-c_3)}} \quad (8)$$

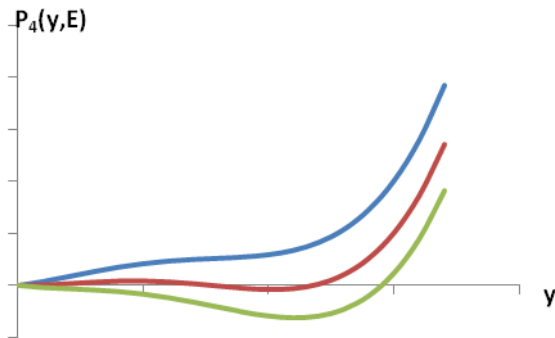


Рис. 5. Зависимость $P_4(y)$ от E при $\epsilon = -1$.

Учитывая правую часть выражения (6), получим

$$F(\gamma, q) = \pm z, z = \sqrt{2c_2(c_1 - c_3)}. \quad (9)$$

Выражение (9) представляет собой решение уравнения (4) в неявном виде через эллиптический интеграл первого рода. В явной форме решение записывается через функцию синус Якоби:

$$\text{sn}(z, q) = \sin \gamma, \quad (10)$$

так что $y(t) = \frac{c_2 c_3}{c_2 - (c_2 - c_3) \text{sn}^2(z, q)}$

Возвращаясь к первоначальной переменной ($y > 0$), получим,

$$x(t) = \pm \frac{\sqrt{c_2 c_3}}{\sqrt{c_2 - (c_2 - c_3) \text{sn}^2(z, q)}} \quad (11)$$

Функция $x(t)$ является чётной функцией с периодом

$$T = \frac{2K(q)}{\sqrt{c_2(c_2 - c_3)}} \quad (12)$$

где $K(q)$ – полный эллиптический интеграл первого рода.

Частота колебаний протона выражается через модуль q следующим образом

$$\omega = \frac{\pi \sqrt{c_2(c_2 - c_3)}}{K(q)} \quad (13)$$

При малых значениях модуля эллиптического синуса ($q \ll 1$) функции $\text{sn}(z, q)$ и $K(q)$ могут быть разложены в степенные ряды по параметру q :

$$\text{sn}(z, q) \approx \left(1 - \frac{3}{16} q^2\right) \sin \left[z \left(1 - \frac{q^2}{4}\right)\right],$$

$$K(q) \approx \frac{\pi}{2} \left(1 + \frac{q^2}{4}\right)$$

и для смещений (11) и частоты колебаний (13) получим

$$x(t) \approx \pm \frac{\sqrt{c_2 c_3}}{\sqrt{c_2 c_2 \cos^2 z + c_2 \sin^2 z}}, \quad (14)$$

$$\omega \approx 2\sqrt{c_2(c_2 - c_3)} \left(1 - \frac{q^2}{4}\right)$$

При $q \rightarrow 1$ период колебаний (12) стремится к бесконечности ($K(q) \rightarrow \ln(4/\sqrt{1 - q^2})$), а частота (13) стремится к нулю. Синус Якоби превращается в гиперболический тангенс: $\text{sn}(z, q) \rightarrow \text{th}z$ и выражение (11) представляет собой сепаратрисное решение

$$x(t) = \pm \frac{\sqrt{c_2 c_3}}{\sqrt{c_2 - (c_2 - c_3) \text{th}^2 z}} \quad (15)$$

График функции (15) имеет колоколообразную форму, при $z=0$ смещение $x = \pm \sqrt{c_3}$, а при $z \rightarrow \pm \infty$ решение .

Полином (y, E) положителен также при $y > c_1$, при этом протон будет совершать аperiодическое движение. Интеграл в левой части выражения (6) будет равен

$$\int_{c_1}^y \frac{dy}{\sqrt{c_2(y-c_2)(y-c_2)(y-c_2)}} = \frac{2}{\sqrt{(c_2 - c_3)c_2}} F(v, q), \quad (16)$$

где $v = \arcsin \frac{\sqrt{c_2(y-c_2)}}{\sqrt{c_2(c_2-c_3)}}, q = \sqrt{\frac{c_2-c_3}{c_2}}$

Учитывая (16), для смещения получим

$$x(t) = \pm \frac{\text{cn}(z, q) \sqrt{c_1 c_2}}{\sqrt{c_2 - c_2 \text{sn}^2(z, q)}} \quad (17)$$

Рассмотрим случай $\epsilon > 0$ (положим $\epsilon = 1$). Уравнение (4) принимает вид

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{2[E - x^2(1 - x^2)^2]}} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{\sqrt{P_4(y, E)}} = \pm 2\sqrt{2} (t_2 - t_1) \quad (18)$$

Полином имеет четыре действительных корня при $0 < E \leq \frac{4}{27}$ и будет положительным при $c_4 = 0 \leq y < c_3$.

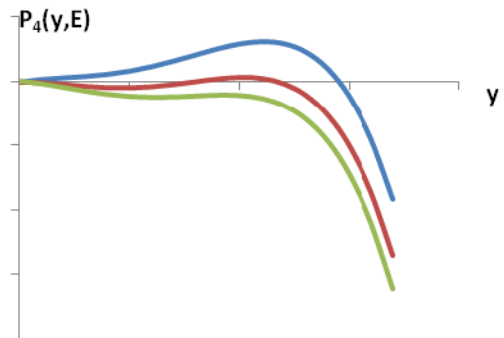


Рис. 6. Зависимость $P_4(y)$ от E при $\epsilon = 1$.

Интеграл в левой части (18) выражается в эллиптических функциях Якоби следующим образом [5]:

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{\frac{c_2}{2} \frac{(c_2-y)(c_2-y)(c_2-y)}{(c_1-c_2)c_2}}} = \frac{2}{\sqrt{(c_1-c_2)c_2}} F(\beta, r), \quad (19)$$

где $\beta = \arcsin \sqrt{\frac{(c_2-y)c_2}{(c_1-c_2)c_2}}$, $r = \sqrt{\frac{(c_1-c_2)c_2}{(c_1-c_2)c_2}}$.

Учитывая выражения (18), (19), для смещения получим

$$x(t) = \pm \frac{c_2 \operatorname{sn}(2\arctg \sqrt{c_2 c_2})}{\sqrt{c_2 - c_2 \operatorname{sn}^2(2\arctg)}} \quad (20)$$

Функция $x(t)$ является нечётной с периодом

$$T = \frac{4K(r)}{\sqrt{c_2(c_1-c_2)}} \quad (21)$$

Частота колебаний определяется выражением

$$\omega = \frac{\pi \sqrt{c_2(c_1-c_2)}}{K(r)}. \quad (22)$$

При малых значениях параметра r ($r \ll 1$) движение будет гармоническим

$$x(t) \approx \sqrt{c_2} \sin(\sqrt{(c_1-c_2)c_2} t)$$

При $r = 1$ ($c_2 = c_1$) из выражения (20) следует сепаратрисное решение

$$x(t) = \pm \frac{\operatorname{sn}(\sqrt{c_2 c_2})}{\sqrt{c_2 \operatorname{sn}^2 z - c_2}} \quad (23)$$

Графиком функции (23) будет колокообразная кривая: при $z=0$ смещение $x=0$, а при $z \rightarrow \pm \infty$ $x = \pm \sqrt{c_2}$.

Полином $P_4(y, E)$ будет также положительным в интервале $c_2 \leq y \leq c_1$. Интеграл в левой части (18) будет иметь вид

$$\int_{c_2}^y \frac{dy}{\sqrt{\frac{c_2}{2} \frac{(y-c_2)(y-c_2)(c_1-y)}{(c_1-c_2)c_2}}} = \frac{2}{\sqrt{(c_1-c_2)c_2}} F(\lambda, r) = \pm 2\sqrt{2}(t-t_0) \quad (24)$$

где

$$\lambda = \arcsin \sqrt{\frac{(c_1-c_2)(y-c_2)}{(c_1-c_2)(y-c_2)}}, r = \sqrt{\frac{(c_1-c_2)c_2}{(c_1-c_2)c_2}}$$

После преобразования выражения (24) для смещения получим

$$x(t) = \pm \sqrt{\frac{c_2(c_1-c_2) - c_2(c_1-c_2)\operatorname{sn}^2(2\arctg)}{(c_1-c_2) - (c_1-c_2)\operatorname{sn}^2(2\arctg)}} \quad (25)$$

где $z = \sqrt{2c_2(c_1-c_2)}t$.

Функция (25) является чётной с периодом $T = \frac{2K(r)}{\sqrt{c_2(c_1-c_2)}}$.

$$\text{Частота колебаний } \omega = \frac{\pi \sqrt{c_2(c_1-c_2)}}{K(r)},$$

При $E \geq \frac{4}{27}$ полином $P_4(y, E)$ имеет два действительных и два комплексных корня.

В этом случае ($y_1 = 0, y_2 = \alpha$):

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{y(\alpha-y)[(y-m_0)^2+n_0^2]}} = \pm 2\sqrt{2}(t-t_0) \quad (26)$$

Интеграл в левой части (26) выражается в эллиптических функция Якоби [5], так что

$$\frac{1}{\sqrt{pq}} F\left(2\operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{q(\alpha-y)}{p(y-0)}}, \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-(p-q)^2}{pq}}\right) = \pm 2\sqrt{2}(t-t_0) \quad (27)$$

где $a \pm ib$ – комплексный корень полинома

$$P_4(y, E), p^2 = (a-\alpha)^2 + b^2, q^2 = \alpha^2 + b^2$$

Пусть $z = 2\sqrt{2pq}(t-t_0)$, тогда $z = \pm F(r, k)$, где

$$r = 2\operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{q(\alpha-y)}{py}}, k = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-(p-q)^2 + \alpha^2}{pq}}$$

Для записи решения в явной форме используем функцию, обратную эллиптическому интегралу

$$n(z, k) = \operatorname{sn} y = \operatorname{sn}(2\operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{q(\alpha-y)}{py}}) =$$

$$- 2 \frac{\sqrt{\frac{q(\alpha-y)}{py}}}{1 + \frac{q(\alpha-y)}{py}}$$

Отсюда

$$x(t) = \pm \sqrt{\frac{\alpha q (1 \pm \operatorname{sn}(z, k))}{p + q \pm (q-p) \operatorname{sn}(z, k)}} \quad (28)$$

Функция $x(t)$ в виде (28) является чётной функцией с периодом $T = \frac{2K(k)}{\sqrt{4pq}}$.

В заключении отметим, что полученные результаты могут быть использованы при изучении в твердых телах структурных переходов типа порядок – беспорядок. При низких температурах, когда тепловая энергия значительно меньше высоты потенциального барьера, в каждом узле кристаллической решетки атомы будут совершать колебания вблизи одного из минимумов своей потенциальной ямы. Если энергия связи между смещениями в соседних узлах решетки очень мала, то ангармонические колебания атомов в разных узлах практически независимы. В этом случае уравнения движения активных ионов сводятся к системе независимых уравнений рассмотренного типа.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. – М.: Наука, 1973. 275 с.
2. Соколов Н.Д. Некоторые вопросы теории водородной связи / В сб.: Водородная связь. – М.: Наука, 1964. С. 7–49.
3. Соколов Н.Д. Динамика и свойства молекулярных комплексов / В кн.: Теоретические проблемы химической физики. – М.: Наука, 1982. С. 159–175.
4. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. – М.: Мир, 1984. 407 с.
5. Градштейн М.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. – М.: Физматгиз, 1971. 1108 с.

НАКОПЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В ЗОНЕ ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ ПЕРЕД ФРОНТОМ ТРЕЩИНЫ РАЗРУШЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

А.А. Валишин, профессор, Т.С. Степанова, соискатель
кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им.М.В. Ломоносова
e-mail: enf@mail.ru, st.m@list.ru

Данная статья посвящена накоплению локальных повреждений в зоне вынужденной эластичности перед фронтом трещины разрушения в полимерах. Рассматриваются аморфные стеклообразные полимеры типа полиметилметакрилата. Описан механизм образования микрополостей перед фронтом трещины а также механизм распада «слабых» узлов несущего каркаса материала. Выведено кинетическое уравнение распада слабых узлов несущего каркаса и рассчитано время распада узла.

This article is dedicated to accumulation of local defects in the zone of forced elasticity before the front of a failure crack in polymers. The mechanism of microcavity formation in the crack and the mechanism of the break-up of loose junctions in the support framework were described. The kinetic equation of the break-up of loose junctions in the support framework was obtained, and the junction break-up time was calculated.

Ключевые слова: флуктуация, фронт трещины, микрогетерогенность, время распада узла, распределение Рэлея.

Key words: fluctuation, crack front, microheterogeneity, junction break-up time, Rayleigh distribution.

Настоящая статья является продолжением и развитием работы [1], в которой показано, что в температурном диапазоне от температуры хрупкости до температуры стеклования в стеклообразных аморфных полимерах впереди трещины разрушения появляется зона неупругой вынужденноэластической деформации, которая выше температуры квазихрупкости вырождается в крейз.

1. Механизм образования микрополостей перед фронтом трещины

По данным фрактографических исследований поверхности излома разрушенных образцов, впереди трещины разрушения происходит разрыхление полимерного вещества – своего рода подготовка к разрушению. Это проявляется, прежде всего, в образовании и накоплении перед фронтом трещины множества микрополостей и вторичных субмикротрещин. Поэтому фронт трещины разрушения продвигается как бы через предварительно подготовленную среду, насыщенную микроповреждениями. Эти локальные повреждения имеют флуктуационное происхождение, являются следствием флуктуаций теплового движения и сами участвуют в тепловом движении, обладая некоторой подвижностью и как бы диффундируя навстречу трещине. Поэтому концентрация локальных повреждений особенно велика в непосредственной близости от фронта трещины, и по мере удаления от него убывает.

Локальные микроповреждения интенсивно образуются на медленной, флуктуационной, «спокойной» стадии развития трещины. Фрактографические исследования показывают [2], что на глубину в доли или даже несколько

микрометров полимерное вещество перед фронтом трещины насыщено микропорами. На атермической стадии слой вещества, примыкающий к фронту трещины, менее нарушен. Локальные повреждения здесь просто не успевают образоваться.

Образование и накопление локальных микроповреждений происходит при всех температурах с разной интенсивностью, но при температурах выше температуры хрупкости перед фронтом трещины развиваются параллельно два процесса: накопление локальных повреждений и вынужденная эластическая ползучесть. Эти процессы взаимосвязаны, но до некоторой степени и независимы. Они идут с разными скоростями, т.к. связаны с различными типами межчастичных взаимодействий и разными формами теплового движения. Характер теплового движения в полимерах подробно обсуждался в работе [3]. Многочисленные экспериментальные исследования, подытоженные в монографии [2], свидетельствуют, что элементарные акты разрушения в линейных полимерах связаны с термофлуктуационным разрывом химических связей, прежде всего, связей главной валентности полимерных макромолекул. Это, конечно же, никак не значит, что межмолекулярное взаимодействие не вносит вклада в процесс разрушения. Оба типа взаимодействий формируют сложный потенциальный рельеф, на котором разыгрываются элементарные акты разрушения. С другой стороны, межмолекулярное взаимодействие играет определяющую роль в процессах вынужденного эластического деформирования.

Относительную независимость процессов накопления микроповреждений и вынужденного эластического деформирования подтверж-

дает тот факт, что образование и накопление микропор происходит как при хрупком разрушении ниже температуры хрупкости T_{xp} , когда эластическая зона отсутствует, так и в случае предельного вырождения эластической зоны в крейз выше температуры квази-хрупкости T_{xp} .

Итак, выше температуры хрупкости в нагруженном полимерном образце перед фронтом трещины развиваются два процесса: накопление локальных повреждений и вынужденная эластическая ползучесть, приводящая к образованию перед трещиной разрушения зоны вынужденной эластичности. В работе [1] определены форма и размеры эластической зоны. Внешние напряжения (механического, термического или какого-либо другого происхождения) на микроскопическом уровне распределяются по химическим и межмолекулярным связям. За образование локальных повреждений ответственны химические связи, за вынужденную эластическую деформацию – межмолекулярные силы.

Структура реальных материалов, как правило, микрогетерогенна по различным физическим и технологическим причинам. Следствием этого является то, что в упругом в целом материале локально происходят неупругие явления: дислокации в кристаллах, неупругая вынужденная эластическая деформация в полимерах, микротрещины, микроразрывы, локальные нагревы и т. д. При этом тело в целом может вести себя, как сплошное упругое однородное тело в масштабах, много больших размеров неоднородностей. Поэтому, например, условия подобия выполняются только до некоторого предела: часть тела имеет такие же свойства, что и все тело до тех пор, пока размер этих частей много больше размера неоднородностей.

Поле напряжений в реальном твердом теле из-за его структурной микрогетерогенности в масштабах, сравнимых с пространственными и временными размерами неоднородностей, микро-неоднородно в пространстве и нестационарно во времени. В частности, временная нестационарность обусловлена хаотичностью теплового движения элементов микроструктуры, вследствие чего нагрузка, приходящаяся на них (например, нагрузка на отдельных химических связях) пульсирует случайным образом. Поэтому в микрогетерогенном материале при любом макроскопическом напряженном состоянии возникает микро мозаичное случайное пространственно-временное поле напряжений (и деформаций).

Наблюдаемое макроскопическое однородное, континуальное напряжение является результатом усреднения по временным

промежуткам, много большим характерного времени теплового движения (например, периода колебаний около положения равновесия), и усреднения по пространственным объемам, много большим, чем характерный размер микро неоднородностей.

Микрогетерогенность структуры влечет соответствующую микрогетерогенность физических и механических свойств. В частности, модуль упругости, прочность и т. д. – это локальные характеристики, образующие в материале также случайные микро неоднородные пространственно-временные поля. Это приводит, в частности, к тому, что в макроскопически однородном, но микроскопически неоднородном материале, появляются и с течением времени накапливаются локальные микроповреждения.

Все вышесказанное полностью относится и к полимерным материалам. Более того, развитие вынужденной эластической деформации перед фронтом трещины создает дополнительную неоднородность по различным физико-механическим свойствам: массовой плотности, упругости, прочности, электропроводности и др. Предельное вырождение эластической зоны – это образование крейзов, где эта неоднородность выражена особенно ярко. Возникновение крейзов – это результат действия высоких локальных напряжений на микро неоднородностях структуры при температурах, приближающихся к температуре стеклования. В состояниях, предшествующих образованию крейза, при более низких температурах, также проявляется различного рода микро неоднородность. В частности, тот факт, что впереди трещины наблюдаются изолированные микрополости означает, что повреждения, вызываемые термофлуктуационными элементарными актами, концентрируются и проявляются наиболее сильно в некоторых «слабых», как бы «предрасположенных» к этому местам, и завершаются образованием здесь микрополости – дырки.

Не все элементы микроструктуры материала в одинаковой степени воспринимают внешнюю механическую нагрузку, так сказать, «держат напряжение». В микроструктуре, как в строительной конструкции, есть некоторые «активные» элементы – «несущие балки, держащие напряжение», и есть «пассивные» элементы, которые непосредственно внешнюю нагрузку не воспринимают и играют роль «внутренних стен и перегородок». «Несущие» элементы микроструктуры – это, прежде всего, химические связи главной валентности полимерных макромолекул и группы таких связей. Разрушение несущих элементов и составляет суть элементарных актов. Несущие элементы объединены в связный непрерывный «несущий

каркас», пронизывающий весь объем и как бы армирующий напряженный материал. Именно этот несущий каркас воспринимает и держит внешнее напряжение. Представления о каркасной связанности микроструктуры полимеров развивал в свое время Г. А. Патрикеев [4]. С математической точки зрения несущий каркас – это своеобразный случайный материальный граф, т. е. разветвленная сеть, охватывающая весь объем тела. Несущие элементы микроструктуры и несущий каркас в целом находятся в постоянном непрерывном тепловом движении.

Микронеоднородность по различным физическим и механическим параметрам проявляется на всех уровнях, вплоть до химических связей. Экспериментально установлено [2], что химические связи в макромолекулах неодинаковы по энергии диссоциации. Так в ПММА встречаются слабые химические связи $C-C$ с энергией $U_{\sigma}=134$ кДж/моль и прочные с энергией $U_{\sigma}=345$ кДж/моль. [2, 5] Ясно, что тепловыми флуктуациями в первую очередь рвутся слабые связи. Кроме того, и внешнее напряжение распределяется по химическим связям неравномерно. Методом ИК-спектроскопии установлено [2], что вблизи трещины имеются перенапряженные химические связи, растягивающая нагрузка на которых в десятки раз превышает среднее макроскопическое напряжение.

Таким образом, можно сделать вывод, что несущий каркас тоже неоднороден, в нем есть некоторые «слабые узлы», в которых концентрируются термофлуктуационные акты разрыва химических связей. В этих узлах и образуются микрополости – дырки. Возникновение дырок происходит в результате термофлуктуационного распада слабых узлов несущего каркаса. Дырки возникают на фоне теплового движения как результат флуктуаций энергии этого движения в поле механических напряжений, и сами участвуют в тепловом движении, обладая подвижностью.

В работе [6] показано, что в зоне вынужденной эластичности наблюдаемое макроскопическое напряжение выше, чем в окружающем объеме, однородно и равно пределу вынужденной эластичности σ_b . Но однородность макроскопического напряженного состояния – это, как было сказано выше, результат сглаживающего пространственно – временного усреднения. В пространственных и временных микромасштабах, сравнимых с неоднородностями структуры, напряжение представляет собой сложное мозаичное случайное поле, но в среднем оно выше, чем в окружающем объеме. В разных местах микронеоднородной эластической зоны происходят элементарные термофлуктуационные акты разрыва и рекомбинации

межчастичных связей. Каждый элементарный акт вызывает в малой своей окрестности дополнительное возмущение полей напряжений и деформаций. В результате элементарные разрывы накапливаются в «слабых» местах объема эластической зоны, пока не образуется кластер, т.е. микрополость – дырка, которую уже можно зафиксировать экспериментально, например, методом малоугловой рентгеновской дифракции [2]. Вообще, каждый отдельный акт макродеструкции предваряется множеством более мелких явлений, масштаб которых растет по мере развития процесса. Концентрация элементарных микроразрывов в отдельных местах эластической зоны и возникновение здесь микрополостей-дырок дополнительно подтверждается экспериментальными данными по акустической эмиссии в полимерах под нагрузкой (и не только в полимерах) [6, 7].

Если в каком-либо месте эластической зоны образовалось дырка, то она создает в своей окрестности возмущение упругих полей микронапряжений и микродеформаций. Дырка является локальным усилителем напряжения, в малой её окрестности напряжения значительно выше, чем вдали от нее. Возмущение упругих полей напряжений и деформаций, вызванное дыркой, локально, оно распространяется лишь на малую окрестность дырки и определяется ее размерами. Вдали от дырки поля напряжений и деформаций остаются невозмущенными. Поэтому, если вдали от первой дырки образовалась вторая, то эти два события независимы. Упругие поля этих дырок не перекрываются и не взаимодействуют. Но, если две дырки возникли рядом, если их упругие поля перекрываются на достаточно высоком уровне, то их совокупное упругое поле уже имеет больший радиус действия. Кроме того, в пространстве между дырками напряжения значительно выше, чем вдали от них, и «перемычка», разделяющая две близко расположенные дырки может «лопнуть» и тогда образуется большая дырка. Она создает еще большее возмущение с большим дальностью действия, и по ее периметру возможно возникновение новых дырок. Скопление дырок создает упругое поле с еще большим радиусом действия и т.д. В подтверждение сказанного уместно описать результаты, полученные в работе [8] на напряженных плоских оптически активных средах при различной концентрации дефектов. В круговой плоской области диаметром L создавались искусственно разрезы размером $l \ll L$, имитирующие трещины. Пока разрезов было мало, каждый из них создавал индивидуальное упругое поле с дальностью действия порядка ℓ , характерное для изолированной трещины. При увеличении числа разрезов, сначала начинается взаимодействие полей соседних разрезов внутри области, а при

концентрации разрезов, превышающих определенное значение, вся область создает внешние поле, характерное для разреза размера L , т.е. скопление дефектов, каждое из которых имеет размер $l \ll L$, при достаточной их концентрации начинает действовать на расстоянии порядка размера всего скопления L .

Таким образом, до некоторого момента дырки возникают независимо друг от друга в разных местах эластической зоны. Когда дырок становится достаточно много, их упругие поля, перекрываясь, взаимно усиливают друг друга, увеличивается дальное действие совокупного поля, это инициирует появление новых дырок, что, вновь увеличивает радиус дальнего действия и т. д. Скопление (кластер) дырок, как бы стимулирует возникновение новых дырок, и процесс идет по нарастающей.

Началом быстрого распада (коллапса) эластической зоны является достижение некоторой критической концентрации дырок, при которой происходит, так называемый, перколяционный пробой, т. е. потеря устойчивости зоны, и трещина, которая «подпирает» своим клювом зону, быстро ее «проскакивает», впереди формируется новая эластическая зона, и все начинается сначала. Таким образом, рост трещины происходит некими микроскачками по мере достижения критической концентрации дырок в эластической зоне.

Вблизи коллапса в эластической зоне возникает система сквозных микротрещин-каналов, пронизывающих ее объем и растущих навстречу главной трещине. Возникновение вторичных микротрещин обеспечивает переход от локальной связности микроразрывов внутри дырок к глобальной связности системы дырок и возникновение т.н. бесконечного кластера. Описанная картина постепенного распада и коллапса эластической зоны подтверждается наблюдениями акустической эмиссии и прямыми фактографическими наблюдениями.

2. Механизм распада «слабых» узлов несущего каркаса

Все элементы микроструктуры материала находятся в состоянии постоянного теплового движения, интенсивность которого характеризуется температурой. Тепловые флуктуации – это спонтанные, случайные и непредсказуемые в пространстве и во времени выбросы энергии этого движения. Подробно об этом говорилось в работе [3]. Результатом некоторых таких флуктуаций может быть разрыв межчастичных связей (а также их обратная рекомбинация). В отсутствие внешнего поля между актами разрыва и рекомбинации устанавливается термодинамическое (т. е. статистическое) равновесие. Во внешнем поле напряжений (механического или термического происхождения), которое

воспринимают элементы несущего каркаса, преимущество получают элементарные акты разрыва несущих элементов каркаса. Они происходят с разной интенсивностью в различных его участках, но, прежде всего, в его «слабых» местах, которые мы назвали узлами. Элементарные акты разрыва несущих элементов в этих узлах постепенно накапливаются и, в конце концов, узел распадается и на его месте образуется микрополость – дырка. Таким образом, возникновение дырок в эластической зоне связано с термофлуктуационным распадом узлов несущего каркаса. Дырка на месте такого узла – это конечный результат многих актов разрыва и рекомбинации несущих элементов этого узла.

При каждом элементарном акте разрыва или рекомбинации в напряженном материале изменяется деформация в месте происшествия и совершается силами упругих напряжений работа. Пусть в некоторой точке M произошел элементарный акт разрыва. В этом месте изменилось деформационное состояние (изменился тензор деформации), а именно возникла добавочная деформация типа растяжения. Эта добавочная деформация локализована в малой окрестности точки M . По мере удаления от этой точки возмущение поля деформаций затухает, так что существует радиус зоны возмущения и ее объем. Обозначим его как $v_0^+(M)$. Именно в этом объеме и сосредоточена добавочная элементарная работа упругих сил, связанная с возмущением деформационного поля. Обозначим ее как

$$\delta A^+(M) = -\sigma_{ik}(M)\eta_{ik}^+(M)v_0^+(M). \quad (1)$$

где $\sigma_{ik}(M)$ – локальные напряжения в точке M , действующие на несущий элемент, участвующий в элементарном акте, $\eta_{ik}^+(M)$ – добавочная деформация в этой точке, обусловленная элементарным актом. Аналогично, если в точке M произошел элементарный акт рекомбинации, то здесь тоже возникает возмущение деформационного поля – добавочная деформация $\eta_{ik}^-(M)$, но уже типа стягивания (сжатия). Она так же сосредоточена в некотором объеме $v_0^-(M)$. Силами упругих напряжений при этом совершается дополнительная работа

$$\delta A^-(M) = -\sigma_{ik}(M)\eta_{ik}^-(M)v_0^-(M). \quad (2)$$

Элементарные акты разрыва и рекомбинации несущих элементов происходят в узлах несущего каркаса. Дырка на месте узла возникает в результате множества элементарных актов, происходящих в узле. Узлы имеют различный объем, и объем узла определяется количеством несущих элементов в нем. Тогда и дырки имеют различный объем и различное время зарождения. Обозначим объем узла в точке M , а значит, и объем возникающий на его месте дырки, как $\delta V(M)$. Объем узла (дырки) значительно больше объема элементарного возмущения деформационного поля, т.е. $\delta V(M) \gg v_0^+(M)$.

При каждом элементарном акте изменяется свободная энергия эластической зоны и даже всего образца. Но это изменение локализовано, оно сосредоточено в месте происшествя акта. Свободная энергия F является полевой величиной с плотностью $f(T(M), U_{ik}(M))$, в каждой точке M . Эта плотность зависит от локальной температуры и деформации в точке M . Свободная энергия какого-либо объема получается интегрированием ее плотности по этому объему. Плотность свободной энергии можно записать в виде

$$f(T(M), U_{ik}(M)) = \varepsilon(M) - T(M)S(M), \quad (3)$$

где входящие сюда величины – это локальные значения в точке M плотности внутренней энергии, температуры и плотности энтропии. Температура является интенсивным параметром, а все остальные величины в этой формуле – экстенсивные. Поэтому внутренняя энергия и энтропия какого-либо объема получают интегрированием их плотностей по этому объему. Малое изменение плотности свободной энергии при изменении ее аргументов равно

$$\Delta f(M) = -S(M)\Delta T(M) + \sigma_{ik}^{\pm}(M, t)\Delta U_{ik}(M). \quad (4)$$

Изменение свободной энергии узла в точке M в результате одного элементарного акта сосредоточено в зоне возмущения деформационного поля объемом V_0^{\pm} и равно

$$\Delta F^{\pm}(M) = -S(M)\Delta T^{\pm}(M)v_0^{\pm}(M) - \sigma_{ik}^{\pm}(M, t)\eta_{ik}^{\pm}(M)v_0^{\pm}(M). \quad (5)$$

Значок плюс в верхнем индексе относится к элементарному акту разрыва, а минус – к элементарному акту рекомбинации. Первое слагаемое определяет тепловой эффект элементарного акта, а второе определяет работу упругих сил при элементарном акте. В этих формулах $\sigma_{ik}^{\pm}(M, t)$ – это локальные микронапряжения в точке M на отдельных несущих элементах, участвующих в элементарном акте. Вообще, напряженное состояние в данной точке микро неоднородной среды, каковой является эластическая зона, можно представить состоящим из трех слагаемых

$$\sigma_{ik}(M, t) = \sigma_{ik}^0 + \sigma_{ik}^l(M) + \sigma_{ik}^t(M, t), \quad (6)$$

где σ_{ik}^0 – макроскопическое наблюдаемое напряжение, измеряемое в обычном макроскопическом эксперименте; $\sigma_{ik}^l(M)$ – напряжение более низкого уровня, это локальное напряжение на неоднородностях структуры, усредненное по времени. Оно образует случайное поле и описывается моментными функциями различного порядка (средними значениями, дисперсией, корреляционной функцией). Наконец, $\sigma_{ik}^t(M, t)$ – напряжения наинизшего уровня, а именно, переменное, флуктуирующее во времени напряжение на отдельных несущих

элементах структуры. Наблюдаемое макроскопически напряжение σ_{ik}^0 рассчитывается обычными методами теории упругости. В работе [5] было показано, что в эластической зоне впереди трещины нормального отрыва или поперечного сдвига устанавливается однородное напряжение, равное пределу вынужденной эластичности, т. е. $\sigma_{ik}^0 = \sigma_a$. Элементарные акты разрыва и рекомбинации определяются последней составляющей тензора напряжения $\sigma_{ik}^t(M, t)$. Поэтому, выполнив свертку по тензорным индексам в формуле (5) можем записать

$$\Delta F^{\pm}(M) = -S(M)v_0^{\pm}(M)\Delta T^{\pm}(M) - 2k(M, t)\sigma_a\eta^{\pm}(M)v_0^{\pm}(M), \quad (7)$$

где безразмерный коэффициент $k(M, t)$ характеризует распределение номинального напряжения σ_a по несущим элементам узла. Он зависит от точки M и от времени t , так как напряжение на несущих элементах узла меняется во времени по мере распада узла.

Структурные элементы несущего каркаса, воспринимающие внешнюю нагрузку, распределены по объему эластической зоны V_0 с плотностью $\rho_0(M)$. Это означает, что количество несущих элементов в узле объемом $\delta V(M)$ равно

$$\delta n_0(M) = \Omega \rho_0(M) \delta V(M). \quad (8)$$

Полное число «слабых» несущих элементов во всей эластической зоне обозначим $N_0(V_0)$, оно зависит от объема эластической зоны и получается суммированием по всем узлам несущего каркаса, или интегрированием по объему эластической зоны

$$N_0(V_0) = \int_{V_0} \delta n_0(M) = \Omega \int_{V_0} \rho_0(M) \delta V(M). \quad (9)$$

Отсюда нормировочный множитель Ω получается равным

$$\Omega = N_0(V_0) \left[\int_{V_0} \rho_0(M) \delta V(M) \right]^{-1}. \quad (10)$$

Он имеет размерность обратного объема, т. е. $[\Omega] = m^{-3}$, а плотность распределения $\rho_0(M)$ – безразмерная функция. Плотность распределения несущих элементов в объеме эластической зоны представляет собой непрерывную функцию трехмерной точки $M(x, y, z)$. Каждый узел несущего каркаса, на месте которого может возникнуть дырка, характеризуется двумя параметрами: мощностью $\rho_0(M)$ и объемом $\delta V(M)$, который тем больше, чем больше несущих элементов в узле. Случайный характер распределения слабых несущих элементов в пространстве обуславливает стохастический характер их разрушения и распада узлов несущего каркаса. Конкретизируем теперь

коэффициент $k(M, t)$ в формуле (7). Величина $k(M, t)\sigma_a$ – это локальное напряжение, приходящееся на отдельный несущий элемент узла, участвующий в элементарном акте, т.е. это то, что, составляет последнее слагаемое в формуле (6). Интенсивность элементарных актов регулируется растягивающими составляющими напряжений на несущих элементах (например, силами, растягивающими химические связи и валентные углы). Поэтому напряжение $k(M, t)\sigma_a$ – это всегда растягивающее напряжение. Макроскопическое напряженное состояние эластической зоны до возникновения дырок однородно, и напряжение всюду равно σ_a . В каждом узле идет процесс распада, число неповрежденных несущих элементов уменьшается со временем, а нагрузка на остающихся неповрежденных элементах возрастает. В какой-то момент количество неповрежденных элементов достигает минимального критического значения, а нагрузка на них достигает максимального критического уровня, узел мгновенно «лопается» и на его месте возникает дырка.

Из сказанного следует, что каждый узел через определенное время распадается, т.е. имеет некоторое «время жизни» $t_p(M)$ которое одновременно является временем зарождения дырки. Таким образом, узлы характеризуются тремя параметрами: мощностью $\rho_0(M)$, объемом $\delta V(M)$ и временем распада $t_p(M)$.

Начальное число несущих элементов в узле определяется формулой (8), поэтому начальное напряжение, приходящееся на один несущий элемент узла равно

$$f_0(M) = \frac{\sigma_a}{\Omega} (\rho_0(M) \delta V(M))^{-1}. \quad (11)$$

Обозначим количество неповрежденных несущих элементов узла M в произвольный момент t как

$$\delta n(M, t) = \Omega \rho(M, t) \delta V(M) \leq \delta n_0(M), \quad (12)$$

где $\rho(M, t)$ – это текущая плотность распределения неповрежденных несущих элементов в объеме эластической зоны. Текущая нагрузка на неповрежденных несущих элементах узла будет

$$f(M, t) = \frac{\sigma_a}{\Omega} (\rho(M, t) \delta V(M))^{-1} \geq f_0(M). \quad (13)$$

Из этих формул вытекает соотношение между начальной $\rho_0(M)$ и текущей $\rho(M, t)$ плотностями

$$\rho(M, 0) = \rho_0(M) \quad (14)$$

$$\rho(M, t) < \rho_0(M), \quad t > 0.$$

Из формулы (13) получаем, что коэффициент $k(M, t)$, характеризующий нагрузку на один неповрежденный несущий элемент узла, равен

$$k(M, t) = (\Omega \rho(M, t) \delta V(M))^{-1} = \frac{\int \rho_0(M) \delta V(M)}{N_0(V_0) \rho(M, t) \delta V(M)}, \quad (15)$$

т.е. он равен обратной величине количества неповрежденных несущих элементов узла в момент t . Из формулы (13) следует, что текущее напряжение на один неповрежденный несущий элемент узла равно

$$f(M, t) = k(M, t) \sigma_a = f_0(M) \frac{\rho_0(M)}{\rho(M, t)}. \quad (16)$$

Вернувшись теперь к формуле (7) получим, что изменение свободной энергии при одном элементарном акте можно записать так:

$$\begin{aligned} \Delta F^\pm(M) &= -S(M) v_0^\pm(M) \Delta T^\pm(M) - \\ &- 2k(M, t) \sigma_a \eta^\pm(M) v_0^\pm(M) = \\ &= -S(M) v_0^\pm(M) \Delta T^\pm(M) - \\ &- 2f(M, t) \eta^\pm(M) v_0^\pm(M) = \\ &= -S(M) v_0^\pm(M) \Delta T^\pm(M) - \\ &- 2f_0(M) \frac{\rho_0(M)}{\rho(M, t)} \eta^\pm(M) v_0^\pm(M). \end{aligned} \quad (17)$$

Каждый элементарный акт разрыва или рекомбинации несущих элементов структуры (например, химических связей) сопровождается изменением свободной энергии образца на величину $\Delta F^\pm(M)$, локализованном в месте происхождения акта. Частоты элементарных актов можно записать в виде

$$\omega^\pm(M, t) = v_0 C^\pm(M) \exp\left(-\frac{\Delta F^\pm(M)}{kT(M)}\right) \quad (18)$$

Здесь, как и раньше, знак плюс относится к элементарному акту разрыва, а минус – к элементарному акту рекомбинации. Подставив выражение (17), получим

$$\begin{aligned} \omega^\pm(M, t) &= \\ &= v_0 C^\pm(M) \exp\left[-\frac{(-S(M) v_0^\pm(M) \Delta T^\pm(M) - 2f(M, t) \eta^\pm(M))}{kT(M)}\right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Показатель экспоненты в этой формуле определяется изменением свободной энергии образца, вызванным отдельным элементарным актом, прошедшем в напряженном материале. Множитель $C^\pm(M)$ определяет частоту элементарных актов в ненапряженном материале. Поскольку в этом состоянии элементарные акты происходят с затратой энергии активации, то множитель $C^\pm(M)$ можно записать в виде

$$C^\pm(M) = e^{-\frac{U_0^\pm}{kT(M)}} \quad (20)$$

или с поправкой на температурную зависимость энергии активации

$$C^\pm(M) = e^{-\frac{U_0^\pm - q^\pm kT(M)}{kT(M)}}. \quad (21)$$

С учетом всего сказанного формулу (19) для частот элементарных актов представим в окончательном виде

$$\begin{aligned} \omega^+(M, t) &= \\ &= v_0 \exp \left[-\frac{1}{kT(M)} \left(\begin{array}{l} U_0^+ - q^+ kT(M) - S(M) v_0^+(M) \cdot \\ \cdot k \Delta T^+(M) - 2 f_0(M) \frac{\rho_0(M)}{\rho(M, t)} \cdot \\ \cdot \eta(M) v_0^+(M) \end{array} \right) \right], \\ \omega^-(M, t) &= v_0 \exp \left[-\frac{1}{kT(M)} \left(\begin{array}{l} U_0^- - q^- kT(M) + \\ + 2 f_0(M) \frac{\rho_0(M)}{\rho(M, t)} \cdot \\ \cdot \eta(M) v_0^-(M) \end{array} \right) \right] \end{aligned} \quad (22)$$

3. Кинетическое уравнение распада слабых узлов несущего каркаса

Получим кинетическое уравнение, описывающее процесс распада слабого узла. Обозначим количество несущих элементов узла в точке M в начальный момент $t=0$ как $\delta n(M, 0) \equiv \delta n_0(M) = \Omega \rho_0(M) \delta V(M)$ (23)

Количество неповрежденных элементов этого же узла в произвольный момент t обозначим

$$\delta n(M, t) = \Omega \rho(M, t) \delta V(M) \quad (24)$$

Изменение количества неповрежденных несущих элементов узла за малое время Δt происходит по двум причинам: во-первых, из-за их разрыва за это время и, во-вторых, из-за рекомбинации поврежденных элементов за это же время. Составляя баланс поврежденных элементов за время Δt , разделив обе части на Δt и перейдя к пределу при $\Delta t \rightarrow 0$, получаем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t}(M, t) &= -\omega^+(M, t) \rho(M, t) + \\ &+ \omega^-(M, t) \left[\frac{\rho_0(M) - \rho(M, t)}{\rho(M, t)} \right]^2 \Omega \delta V(M). \end{aligned} \quad (25)$$

Это и есть кинетическое уравнение, описывающее процесс распада слабого узла несущего каркаса в точке M . Частоты элементарных актов разрыва и рекомбинации несущих элементов определены формулами (22). Искомой функцией в уравнении (25) является $\rho(M, t)$ – текущая плотность распределения несущих элементов в объеме эластической зоны. Начальное условие для этого уравнения будет $\rho(M, 0) = \rho_0(M)$. (26)

Исследование кинетического уравнения начнем с того, что выясним, существуют ли стабильные, не распадающиеся узлы. Стабильность узла означала бы, что текущая плотность распределения несущих элементов $\rho(M, t)$ в точке M не изменяется со временем, сохраняя начальное значение $\rho_0(M)$. В этом случае производная $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ в точке M для любого $t \geq 0$. Из уравнения (25) тогда получаем

$$\omega^+(M, t) \rho_0(M) = 0, \quad (27)$$

и значит $\rho_0(M) = 0$, т.е. нет распада там, где попросту нечему распадаться. Отсюда следует, что стабильных узлов в поле механических напряжений не существует, все узлы несущего каркаса под действием напряжений и тепловых флуктуаций распадаются со временем, правда с различной скоростью.

Для дальнейшего исследования кинетического уравнения удобно ввести сокращенные обозначения в формулах (22)

$$\begin{aligned} a^+(M) &= U_0^+ - q^+ kT(M) - S(M) v_0^+(M) k \Delta T^+(M), \\ a^-(M) &= U_0^- - q^- kT(M), \\ b^+(M) &= 2 \eta(M) v_0^+(M), \\ b^-(M) &= 2 \eta(M) v_0^-(M). \end{aligned} \quad (28)$$

В этих обозначениях частоты элементарных актов записываются короче

$$\begin{aligned} \omega^+(M, t) &= v_0 \exp \left[-\frac{\omega^+(M, t)}{kT(M)} \right] = \\ &= v_0 \exp \left[-\frac{1}{kT(M)} \left(a^+(M) - f_0(M) b^+(M) \frac{\rho_0(M)}{\rho(M, t)} \right) \right], \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \omega^-(M, t) &= v_0 \exp \left[-\frac{\omega^-(M, t)}{kT(M)} \right] = \\ &= v_0 \exp \left[-\frac{1}{kT(M)} \left(a^-(M) + f_0(M) b^-(M) \frac{\rho_0(M)}{\rho(M, t)} \right) \right]. \end{aligned}$$

С течением времени, по мере распада узла, частоты элементарных актов разрыва ω^+ увеличивается, а частота актов рекомбинации ω^- уменьшается. Частота разрыва ω^+ принимает наибольшее значение, когда показатель экспоненты в формуле (29) обращается в ноль. Это означает, что исчезает барьер активации актов разрыва, и дальше эти акты происходят атермически, т.е. безактивационно. Соответствующий момент времени t_p является началом быстрого, практически мгновенного атермического разрыва оставшихся несущих элементов узла. Поэтому время $t_p(M)$ является временем «жизни» узла в точке M . Из формулы (29) получаем для определения времени t_p уравнение

$$\frac{\rho(M, t_p)}{\rho_0(M)} = f_0(M) \frac{b^+}{a^+}. \quad (30)$$

Решив кинетическое уравнение (25) с начальным условием (26) найдем функцию $\rho(M, t)$. Тогда из уравнения (30) можно найти время распада узла $t_p(M)$, т.е. время зарождения дырки в точке M . Таким образом, искать решение кинетического уравнения следует на отрезке $t \in [0, t_p]$, а искомая функция $\rho(M, t)$ должна быть монотонно убывающей от начального значения $\rho_0(M)$. Из фор-

мулы (30) следует, что время распада узла определяется его мощностью $\rho_0(M)$: более мощные узлы «живут» дольше.

Рассмотрим теперь условие, при котором узел распадается сразу атермически, т.е. дырка зарождается практически мгновенно. Это будет, когда уже в начальный момент частота актов разрыва ω^+ максимальна. Получаем из (29)

$$f_k = \frac{a^+(M)}{b^+(M)}. \quad (31)$$

Эта формула определяет критическое значение напряжения на несущих элементах узла в точке M . Если начальная нагрузка на несущих элементах $f_0(M) \geq f_k$, то дырка на месте этого узла образуется сразу же. Критическая нагрузка f_k не зависит от мощности узла, т.е. она одинакова для всех узлов. Кроме того, величины $a^+(M)$ и $b^+(M)$ в формулах (29), скорее всего, слабо зависят от точки M . Поэтому критическая нагрузка f_k является константой материала, она определяется его микроструктурой и межчастичными силами взаимодействия.

Если начальная нагрузка на несущих элементах узла $f_0(M) < f_k$, то процесс распада узла и образование дырки растягивается во времени. Нагрузка на неповрежденных элементах узла возрастает, пока не достигает критической f_k . После чего оставшиеся несущие элементы практически мгновенно атермически рвутся, узел «лопается» и образуется дырка. Сопоставляя формулы (31) и (11), получаем, что мгновенно «лопаются» узлы, мощность которых

$$\rho_0(M) \delta V(M) \leq \frac{\sigma_a b^+}{\Omega a^+}. \quad (32)$$

Это наиболее слабые среди слабых узлов несущего каркаса.

Для решения кинетического уравнения (25) сделаем в нем некоторые преобразования. Прежде всего, заменим искомую функцию $\rho(M, t)$ на новую

$$Z(M, t) = \frac{\rho_0(M)}{\rho(M, t)}. \quad (33)$$

В формулах (29) для частот элементарных актов введем дополнительные обозначения

$$B^\pm(M) = v_0 \exp\left(-\frac{a^\pm(M)}{kT(M)}\right) \quad (34)$$

$$a^\pm(M) = \frac{b^\pm(M)}{kT(M)}$$

В новых обозначениях кинетическое уравнение и начальное условие к нему, принимают вид.

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial t} &= B^+ Z \exp(f_0(M)a^+ Z) - B^-(Z-1)^2 \cdot \\ &\cdot \delta n_0(M) \exp(-f_0(M)a^- Z) \\ Z(M, 0) &= 1 \end{aligned} \quad (35)$$

Искомая функция этого уравнения $Z(M, t)$ монотонно возрастает на отрезке $t \in [0, t_p]$.

Слагаемые в правой части уравнения не равноценны, а именно, второй член, описывающий рекомбинацию поврежденных несущих элементов, всегда меньше первого. Сопоставимость этих слагаемых зависит от значения $f_0(M)$ – начального напряжения на несущих элементах узла. Раньше было показано, что $f_0(M)$ определяется мощностью узла – чем более мощный узел, тем меньше $f_0(M)$. Отсюда следует, что рекомбинационный член в кинетическом уравнении вносит ощутимый вклад для высокомошных узлов в начале процесса распада, когда Z близко к начальному значению $Z=1$. В дальнейшем с ростом Z даже для высокомошных узлов вклад рекомбинации быстро убывает. Поэтому вполне оправданно искать решение кинетического уравнения без учета рекомбинационного члена, а впоследствии мы обсудим, какую поправку вносит учет рекомбинации. Решая в этом приближении уравнение (35), получаем

$$A^+ t = Ei(-\beta Z) - Ei(-\beta), \quad (36)$$

где безразмерный параметр

$$\beta(M) = \alpha^+ f_0(M). \quad (37)$$

Для дальнейшего упрощения используем асимптотику интегральной экспоненты. Тогда

$$A^+ t = \frac{e^{-\beta}}{\beta} - \frac{e^{-\beta Z}}{\beta Z}. \quad (38)$$

Отсюда можно уже найти время распада узла t_p . Получаем

$$Z(M, t_p) = f_0^{-1}(M) \frac{a^+}{b^+}. \quad (39)$$

Подставляя это в предыдущую формулу, после некоторых преобразований и упрощений, получим

$$t_p(M) = \frac{kT}{f_0(M)b^+v_0} \exp\left(\frac{a^+ - f_0(M)b^+}{kT}\right), \quad (40)$$

В этой формуле определяющую роль играет величина $f_0(M)$ – начальная нагрузка, приходящаяся на отдельные несущие элементы узла. Она определяется формулой (11), согласно которой она обратно пропорциональна мощности узла $\rho_0(M)$. Это значит, что время распада узла (т.е. время зарождения дырки) полностью определяется мощностью узла: чем больше мощность, тем больше время «жизни» узла.

Параметр $f_0(M)$ входит в формулу (40) дважды: в предэкспоненциальный множитель и в показатель экспоненты. Зависимость предэкспоненты от $f_0(M)$ значительно более слабая, чем зависимость экспоненты. Поэтому обозначим

$$A = \frac{kT}{2f_0(M)\eta\nu_0^+}. \quad (41)$$

Здесь ν_0 – частота тепловых колебаний атомов, образующих несущие химические связи, около положения равновесия; $\nu_0 \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ н\AA} \cdot \text{с}^{-1}$. Множители в этой формуле несопоставимы по величине: если $\nu_0^{-1} \approx 10^{-12} - 10^{-13} \text{ н\AA} \cdot \text{с}$, то первый множитель имеет величину порядка единиц.

Время распада узла теперь окончательно можно записать так

$$t_p(\rho_0(M)) = A \exp\left(\frac{a^+ - f_0(\rho_0(M))b^+}{kT}\right). \quad (42)$$

Эта формула получена в результате решения кинетического уравнения (35) в приближении, когда пренебрегается рекомбинацией поврежденных несущих элементов. Ранее было сказано, что рекомбинация сказывается в начале распада высокомоощных узлов. Из формулы (42) видно, что с уменьшением $f_0(\rho_0(M))$, т.е. с увеличением мощности узла, время его жизни возрастает. Экстраполяция в этой формуле на значение $f_0 = 0$ дает конечное время жизни узла, в то время как, казалось бы, оно должно неограниченно возрастать. Но это не так. Значения мощности узлов ρ_0 ограничены сверху, не может быть узла сколь угодно высокой мощности. Значит, начальная нагрузка на несущие элементы узла f_0 ограничена снизу, и значит время жизни любого узла конечно. Поэтому упомянутая экстраполяция не имеет смысла. Отступление от формулы (42) проявляется при малых значениях f_0 (высокомоощные узлы), близких к минимальному значению, в сторону завышения времени жизни t_p , но при любых обстоятельствах оно остается конечным. Численное решение кинетического уравнения (35) подтвердило эти выводы.

4. Кинетика накопления дырок в эластической зоне

Флуктуации теплового движения в поле механических напряжений приводят к постепенной деструкции несущего каркаса с образованием в его слабых местах – узлах микрополостей – дырок. В ненагруженном теле флуктуационно поврежденные несущие элементы каркаса (химические связи) с большой вероятностью тут же рекомбинируют и возвращаются в исходное неповрежденное состояние. Внешнее механическое напряжение

вызывает, во-первых, снижение активационного барьера в направлении силы и, во-вторых, резкое уменьшение вероятности рекомбинации поврежденных элементов. Образно говоря, напряжение играет роль «вентиля», придающего хаотическому процессу повреждения и рекомбинации направленный характер.

Несущий каркас образуют длинные цепные макромолекулы полимера в их сложных конфигурациях, взаимодействиях, переплетениях, агрегатах и сочетаниях. Подобно нитям основы в сложном тканевом узоре несущий каркас «держит» внешнее механическое напряжение. Он находится в постоянном тепловом движении, имеет сложнейшую «архитектуру», и пронизывает все тело.

Для того, чтобы описать процесс накопления дырок, нужно ответить, по крайней мере, на три вопроса: а) сколько имеется дырок в объеме эластической зоны в произвольный момент времени; б) какая часть объема эластической зоны повреждена дырками в произвольный момент; в) когда можно считать, что эластическая зона «переполнилась» дырками, т.е. каков критерий потери устойчивости зоны.

Каждый узел несущего каркаса имеет конечное время распада, после чего на его месте образуется дырка. Время зарождения дырки определяется формулой (42) и зависит, прежде всего, от мощности узла, т.е. от количества несущих элементов в нем. Несущие элементы в начальный момент времени распределены в объеме эластической зоны с плотностью $\rho_0(M)$. Время зарождения дырки $t_p(\rho_0(M))$ является монотонно возрастающей функцией мощности узла. Плотность распределения несущих элементов $\rho_0(M)$, будучи непрерывной функцией трехмерной точки M в ограниченном объеме эластической зоны, достигает там наибольшего и наименьшего значения, которые определяют узлы с наибольшим и наименьшим временем распада. Отсюда следует, что множество (спектр) мощностей узлов дискретен, конечен и ограничен сверху и снизу. Также и множество самих узлов дискретно и конечно. В произвольный момент t дырки будут в тех узлах, время распада которых не превышает t , т.е.

$$t_p(\rho_0(M)) < t, \quad (43)$$

или, имея в виду формулу (42)

$$A \exp\left(\frac{a^+ - f_0(\rho_0(M))b^+}{kT}\right) < t. \quad (44)$$

Решение этого неравенства относительно плотности $\rho_0(M)$ дает

$$\delta n_0(M) < \sigma_a \frac{b^+}{a^+ - k T \ln \frac{t}{A}} = g^{-1}(t). \quad (45)$$

где $\delta n_0(M) = \Omega \rho_0(M) \delta V(M)$ – количество несущих элементов в узле M . Это неравенство определяет те узлы, в которых к моменту t образовались дырки. С другой стороны, оно определяет в объеме эластической зоны множество точек M , занятых дырками, т.е. поврежденную часть зоны. Величина поврежденного объема определяется как сумма объемов дырок, которую можно записать также в виде интеграла по поврежденному объёму

$$V(t) = \int_{\delta n_0(M) < g^{-1}(t)} \delta V(M). \quad (46)$$

Эта формула определяет совокупный объем, занятый дырками. Количество поврежденных несущих элементов эластической зоны в произвольный момент определяется другим интегралом

$$\bar{N}(t) = \int_{\delta n_0(M) < g^{-1}(t)} \Omega \rho_0(M) \delta V(M). \quad (47)$$

Интегралы в этих формулах – это объемные, тройные интегралы.

Как было сказано, множество узлов несущего каркаса эластической зоны дискретно и конечно, хотя и велико. Пусть полное число узлов равно $p(V_0)$, оно зависит от объема эластической зоны, увеличиваясь с ростом последнего. Каждый узел характеризуется своей мощностью. Множество значений мощности – спектр мощности, тоже дискретен и конечен, поэтому его можно упорядочить по возрастанию мощности. Получим конечную числовую последовательность мощностей узлов: $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_p$ где ρ_1 – наименьшее значение мощности, а ρ_p – наибольшее. По признаку равномощности множество всех узлов разбивается на непересекающиеся классы. К каждому отдельному классу принадлежат узлы, имеющие одинаковую мощность; класс характеризуется кратностью $\mu_k \geq 1$, равной числу узлов μ_k мощностью ρ_k . Число таких классов S не превосходит полного числа узлов, т.е. $S \leq p(V_0)$. Таким образом, каждый узел помимо мощности имеет еще и свою кратность. Сумма всех кратностей равна количеству узлов

$$\sum_{k=1}^S \mu_k = p(V_0). \quad (48)$$

Каждый узел несущего каркаса характеризуется, таким образом, четырьмя параметрами: мощностью ρ_k , объемом δV_k , временем распада t_{pk} и кратностью

Построим функцию распределения узлов по их мощности, определив ее следующим образом:

$$F_p(\rho) = \sum_{\rho_k < \rho} \frac{\mu_k}{p(V_0)}, \quad (49)$$

где суммирование идет по всем узлам, мощность которых $\rho_k < \rho$. Функция распределения $F_p(\rho)$ по своему определению и свойствам является полным аналогом известной в математической статистике эмпирической функции распределения. Эта аналогия не случайна и впоследствии мы к этому вернемся. Продолжая аналогию, можно построить и гистограмму относительных кратностей $\frac{\mu_k}{p}$, которая тоже описывает распределение узлов по их мощности.

Время распада узла t_p является монотонно возрастающей функцией его мощности (см. формулу (42)), точнее функцией количества несущих элементов узла $\delta n_0 = \Omega \rho_0 \delta V(\rho_0)$. Поэтому на основе возрастающей последовательности мощностей получаем возрастающую последовательность времен распада $t_{p1}, t_{p2}, \dots, t_p$. Можно построить и функцию распределения узлов по временам их распада. Определим ее соотношением

$$\Phi_p(t) = \sum_{t_{pk} < t} \frac{\mu_k}{p(V_0)}. \quad (50)$$

Суммирование здесь идет по всем узлам, время распада которых меньше t . При каждом значении аргумента t функция $\Phi_p(t)$ определяет относительную долю узлов с временем распада, меньшим t . Количество дырок в произвольный момент t равно числу узлов, время распада которых меньше t . Следовательно, величина $p \Phi_p(t)$ в каждый момент равна числу дырок в этот момент.

Функции распределения $F_p(\rho) \equiv F_p(\delta n)$, где $\delta n = \Omega \rho \delta V(\rho)$, и $\Phi_p(t)$ связаны друг с другом, поскольку их аргументы связаны взаимно обратными функциями.

$$t = g(\delta n) = A \exp \left(\frac{a^+ - b^+ \frac{\sigma_a}{\delta n}}{k T} \right), \quad (51)$$

$$\delta n = g^{-1}(t) = \sigma_a \frac{b^+}{a^+ - k T \ln \frac{t}{A}}.$$

Эта связь функций распределения $F_p(\rho)$ и $\Phi_p(t)$ выражается формулами

$$\begin{aligned} F_p(\rho) &= \Phi_p(g(\rho)), \\ \Phi_p(t) &= F_p(g^{-1}(t)). \end{aligned} \quad (52)$$

Функции распределения $F_p(\rho) \equiv F_p(\delta n)$ и $\Phi_p(t)$, как видно из их определения, представляют собой кусочно-постоянные разрывные функции и являются полными аналогами эмпирических функций распределения математической статистики. С большой точностью их можно аппроксимировать непрерывными и даже гладкими функциями $F(\rho)$, $\Phi(t)$. Обе эти функции также назовем функциями распределения. Первая $F(\rho)$ описывает распределение слабых узлов по их мощности. Вторая $\Phi(t)$ описывает распределение дырок во времени, она определяет относительное количество дырок в момент времени t . Связь между этими функциями распределения такая же, как и между их дискретными аналогами $F_p(\rho)$ и $\Phi_p(t)$, т.е.

$$\begin{aligned} F(\rho) &= \Phi(g(\rho)), \\ \Phi(t) &= F(g^{-1}(t)). \end{aligned} \quad (53)$$

Взаимно обратные функции $g(\rho)$ и $g^{-1}(t)$ обе монотонно возрастают, поэтому их производные положительны.

Итак, число дырок в произвольный момент t равно $p(V_0)\Phi(t)$, где $p(V_0)$ – число слабых узлов несущего каркаса эластической зоны, т.е. количество «вакансий» для дырок; оно растет с увеличением объема эластической зоны. Средняя концентрация дырок, т.е. число дырок в единице объема эластической зоны, равна

$$C(t) = \frac{p(V_0)}{V_0} \Phi(t). \quad (54)$$

Она растет с течением времени. Когда концентрация дырок достигает некоторого критического значения C_k , эластическая зона уже неспособна «держать» напряжение σ_a и происходит ее коллапс, т.е. потеря ее устойчивости. Это наступает в момент t_k , который определяется из условия

$$\frac{p(V_0)}{V_0} \Phi(t_k) = C_k. \quad (54)$$

По достижении момента t_k трещина разрушения быстро «проскакивает» эластическую зону, увеличивая свой размер на длину зоны.

Процесс накопления дырок в эластической зоне описывается функцией распределения времен распада слабых узлов $\Phi(t)$, которая, в свою очередь, определяется через функцию распределения узлов по их мощности $F(\rho)$ в соответствии с формулой (53). Функцию распределения $F(\rho)$ или ее плотность $f(\rho)$

нужно выбрать из разумных физических предположений так, чтобы полученные дальнейшие результаты согласовывались с экспериментальными данными. Во-первых, плотность распределения $f(\rho)$ отлична от нуля только на положительной полуоси $\rho \geq 0$; во-вторых, при $\rho = 0$ она должна обращаться в ноль, т.к. узлы нулевой мощности, т.е. не содержащие несущих элементов, отсутствуют; в третьих, при больших значениях ρ она должна достаточно быстро убывать, т.к. слишком высокомошных узлов в эластической зоне должно быть мало; в четвертых, наибольшее количество узлов имеет некоторую «типичную» мощность, а остальные узлы группируются около этого одного или нескольких типичных значений мощности. Соответственно кривая распределения $f(\rho)$ является одно или полимодальной. Распределение, удовлетворяющее всем этим условиям – это известное в теории надежности распределение Вейбулла и различные его частные случаи. Простейшим из них является распределение Рэля, которое мы и выбираем. Удобно будет плотность распределения Рэля применительно к распределению узлов по мощности записать в виде

$$f(\rho) = \begin{cases} 0, & \rho < 0 \\ \frac{\rho}{\rho_m^2} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\rho}{\rho_m}\right)^2\right), & \rho \geq 0, \end{cases} \quad (56)$$

где ρ_m – мода распределения. Интегральная функция $F(\rho)$ равна

$$F(\rho) = \begin{cases} 0, & \rho < 0 \\ 1 - \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\rho}{\rho_m}\right)^2\right), & \rho \geq 0. \end{cases} \quad (57)$$

Для определения текущего числа дырок обратимся к формулам (53) и (51) и получим

$$\Phi(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\sigma_a^2}{2\rho_m^2} \left(\frac{b^+}{a^+ - kT \ln \frac{t}{A}}\right)^2\right). \quad (58)$$

Эта функция монотонно возрастает с течением времени от нуля до единицы и определяет относительное число дырок, т.е. долю дырок относительно общего количества слабых узлов. Для получения абсолютного числа дырок нужно умножить на число слабых узлов $p(V_0)$. Подставив функцию $\Phi(t)$ в уравнение (55) и решив его, получим время «жизни» зоны вынужденной эластичности.

$$t_k = A \exp\left(\frac{1}{kT} \left(a^+ - \frac{\sigma_a}{\rho_m} b^+ \left| \ln\left(1 - \frac{V_0}{p(V_0)} C_k\right) \right|^{-\frac{1}{2}}\right)\right). \quad (59)$$

ЛИТЕРАТУРА:

1. Валишин А.А., Мищенко Д.В. Особенности квазихрупкого разрушения полимеров и композитов на их основе // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 99–104.
2. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. – М.: Наука, 1974. 560 с.
3. Валишин А.А., Карташов Э.М., Тишаева С.Д. Статистические характеристики теплового движения в полимерах // Ученые записки МИТХТ. 2002. № 5. С. 11–18.
4. Патрикеев Г.А. Макромолекулярная механика // Механика полимеров. 1971. № 2. С. 221–231.
5. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. – М.: Химия, 1984. 280 с.
6. Журков С.Н., Куксенко В.С., Петров В.А. О прогнозировании разрушения горных пород // Известия АН СССР. Физика Земли. 1977. № 6. С. 1–18.
7. Половников Г.В., Трофимов В.В. Характер акустической эмиссии и долговечность хрупких композитных материалов при постоянной нагрузке // Механика композиционных материалов. 1981. № 3. С. 542–546.
8. Осокина Д.И., Мячкин В.И., Игамназаров Т.И., Смирнов Л.А. Изучение локального поля напряжений аналога очаговой зоны (результаты моделирования) // Физические процессы в очаге землетрясений. – М.: Наука, 1980. С. 68–78.
9. Волков С.Д. Статистическая теория прочности. – М.-Свердловск: Машгиз, 1960. 176 с.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИЛ СЦЕПЛЕНИЯ МЕЖДУ БЕРЕГАМИ ТРЕЩИНЫ

В.В. Шевелев, профессор, Р.А. Осипов, аспирант

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

e-mail: r.a.osipov@gmail.com

Предложена аналитическая модель сил сцепления между берегами круговой дискообразной трещины хрупкого разрушения, величина которых определяется расстоянием между ними.

An analytical model of adhesion forces between the sides of a circular disk-shaped brittle failure crack has been proposed, the adhesion forces being determined by the distance between their sides.

Ключевые слова: трещина, математическая модель, хрупкое разрушение, интегральное уравнение, силы сцепления.

Key words: crack, mathematical model, brittle failure, integral equation, adhesion forces.

Одной из серьезных проблем математической теории трещин является неограниченный рост напряжений при неограниченном приближении к вершине трещины. Этот эффект является следствием модели трещины как разреза нулевой толщины, между сторонами которого не действуют какие либо силы, а за его пределами, в плоскости разреза, смещения равны нулю. В то же время напряжение в вершине трещины $\sigma^*(l, \sigma)$ определяет частоты разрыва связей $\omega^+(l)$ в вершине трещины длины l при внешнем растягивающем напряжении σ и с физической точки зрения должно быть конечным. В современных моделях процесса разрушения указанное напряжение находится с помощью искусственного «обрезания» неограниченно растущих при приближении к вершине трещины напряжений, полагая его равным напряжению на некотором расстоянии λ от вершины трещины. В качестве величины λ обычно выбирают среднее межмолекулярное расстояние, характерное для данного материала [1].

Таким образом, в рамках указанной классической модели трещины хрупкого разрушения не представляется возможным, на наш взгляд, сформулировать последовательные, физически корректные, кинетические модели хрупкого и квазихрупкого разрушения материалов, основанные на структурно-вероятностном подходе к исследованию процесса разрушения [1].

В связи с этим актуальной проблемой физики прочности и долговечности материалов является формулировка математических моделей трещины разрушения, приводящих к конечному напряжению в вершине трещины. В качестве одной из таких альтернативных моделей нам представляется модель трещины, предложенная Баренблаттом Г.И., в которой предполагается наличие сил сцепления между берегами трещины [2].

Однако введение сил сцепления существенно усложняет расчет напряженно-деформированного состояния материала, содержащего трещину. Это связано, прежде всего, с тем, что

силы сцепления между берегами трещины определяются потенциалом взаимодействия между структурными единицами (атомами, молекулами) расположенными на берегах трещины. Этот потенциал (например, Морзе или Леннарда-Джонса и т. д.) зависит нелинейным образом от расстояния между структурными единицами, то есть от расстояния между берегами трещины.

В результате, согласованное с силами сцепления расстояние между берегами трещины устанавливается на значении, соответствующем механическому равновесию всей системы, а определение напряженно-деформированного состояния материала с трещиной разрушения с учетом сил сцепления в рамках классической теории упругости приводит к необходимости решения нелинейного сингулярного интегрального уравнения, определяющего расстояние между берегами трещины.

В силу нелинейности и сингулярности интегрального уравнения его решение возможно только численными методами, хотя Баренблаттом Г.И. и был получен асимптотический профиль внутренней прямолинейной трещины вблизи ее конца, но без учета в явном виде зависимости сил сцепления от расстояния между ее берегами. Математическая модель трещины разрушения с учетом в явном виде зависимости сил сцепления от расстояния между ее берегами, так и численный метод ее решения рассматривались авторами ранее в работе [3], в которой была предложена математическая модель трещины хрупкого разрушения в виде круговой дискообразной трещины. В рамках этой модели была учтена зависимость сил сцепления между ее берегами от расстояния между ними, а также был разработан алгоритм численного решения нелинейного сингулярного интегрального уравнения, определяющего в рамках модели профиль трещины.

Однако численное решение делает анализ полученного решения достаточно громоздким из-за большого числа физических параметров в

модели и, следовательно, затрудняет выявление закономерностей развития трещины разрушения в материале и получение необходимых для теории асимптотических выражений. В то же время, результаты численного расчета силы сцепления между берегами трещины, полученные в работе [3], показали, что эта сила имеет доминирующий максимум в вершине трещины и резко убывает при небольшом удалении от нее. Это позволяет в качестве нулевого приближения рассмотреть распределение силы сцепления в виде ступеньки в вершине трещины, что, как будет показано далее, дает возможность получить аналитическое выражения для профиля трещины, силы сцепления в первом приближении и далее для энергетических характеристик, определяющих ее устойчивость. Рассмотрение такой модели составляет цель данной работы.

Рассмотрим неограниченное тело, внутри которого имеется круговая дискообразная трещина радиуса R , которая лежит в плоскости Oxy , являющейся также плоскостью симметрии трещины (центр трещины совпадает с началом координат). К телу приложено внешнее, нормальное к данной плоскости, постоянное растягивающее напряжение σ . Трещины с такой ориентацией относительно приложенной внешней растягивающей нагрузки являются наиболее опасными для материала, так как растягивающие напряжения у фронта такой трещины являются наибольшими среди аналогичных трещин, но с другой ориентацией. Если мысленно рассечь материал по плоскости, в которой лежит рассматриваемая трещина, то мы получим задачу о равновесии упругой среды, ограниченной плоскостью, на поверхности которой действуют силы. В данном случае они представляют собой силы сцепления, которые в полном соответствии с линейной теорией упругости должны задаваться на недеформированной поверхности, как внешние силы. Задачи такого типа могут быть решены методом интегральных преобразований. Однако, так как целью работы является нахождение профиля трещины с учетом сил сцепления, а не решение соответствующей задачи теории упругости, то мы воспользуемся решением этой задачи, приведенным в [4] в терминах тензора Грина для уравнений равновесия полубесконечной среды, для случая, когда приложенные к свободной поверхности силы исчезают на бесконечности. Для этого необходимо считать, что к свободной поверхности приложена сила, равная разности между силой сцепления на единицу площади поверхности и приложенным внешним растягивающим напряжением. В результате приходим к следующему интегральному уравнению для определения смещения берегов трещины

$$u_z(x, y) = \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \iint_{E^2} \frac{F(x_1, y_1)}{\sqrt{(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2}} dx_1 dy_1. \quad (1)$$

Здесь $u_z(x, y) = h(x, y) - h_0(x, y) - h_\infty + h_\infty^{(0)}$ есть разность между смещением берега трещины в точке (x, y) вдоль оси Oz и смещением в плоскости трещины при тех же условиях нагружения, но в отсутствие трещины; $h(x, y)$ – половина расстояния между берегами трещины или расстояние от берега трещины до плоскости симметрии Oxy , то есть профиль трещины; $h_0(x, y)$ – начальный, то есть до нагружения, профиль трещины; $h_\infty^{(0)}$, h_∞ – половина равновесного межчастичного расстояния в ненагруженном материале и в материале, подвергнутом одноосному растяжению напряжением σ , соответственно; ν – коэффициент Пуассона материала; E – модуль Юнга материала; $F(x, y) = f(h(x, y)) = \frac{1}{2r_0^2} \frac{dU(h)}{dh} - \sigma$, где $U(h)$ – потенциал межатомного взаимодействия между берегами трещины; $r_0 = 2h_\infty^{(0)}$ – равновесное межчастичное расстояние в ненагруженном материале; r_0^2 – площадь поверхности трещины, приходящаяся на одну кинетическую единицу (атом, молекулу). Величина h_∞ определяется как решение уравнения $\frac{1}{2r_0^2} \frac{dU(h)}{dh} - \sigma = 0$.

В силу радиальной симметрии задачи после интегрирования в уравнении (1) в полярных координатах по углу φ получим следующее уравнение для определения величины $u_z(r)$, как функции расстояния $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ от центра трещины

$$u_z(r) = \frac{4(1 - \nu^2)}{\pi E} \int_0^\infty \frac{r_1}{r - r_1} f(h(r_1)) \mathbf{K} \left(\frac{2\sqrt{rr_1}}{|r - r_1|} \right) dr_1. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{K}(z)$ – полный нормальный эллиптический интеграл Лежандра 1-го рода, определяемый соотношением:

$$\mathbf{K}(z) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{1 - z \sin^2 t}} dt, \quad \arg(1 - z) < \pi.$$

Можно показать, что для ядра интегрального уравнения (2) справедливо соотношение:

$$\frac{r_1}{r - r_1} \mathbf{K} \left(\frac{2\sqrt{rr_1}}{|r - r_1|} \right) = \begin{cases} \mathbf{K} \left(\frac{r^2}{r_1^2} \right), & r < r_1 \\ \frac{r_1}{r} \mathbf{K} \left(\frac{r_1^2}{r^2} \right), & r \geq r_1. \end{cases} \quad (3)$$

Предположим, что сила $f(h(r)) = f(r)$ имеет вид:

$$f(r) = \begin{cases} f_1(r), & r \leq \alpha \\ f_2(r), & \alpha < r \leq \beta \\ 0, & r > \beta \end{cases} \quad (4)$$

Тогда, соотношение (2) может быть представлено в виде:

$$u_z(r) = 4 \frac{1-\nu^2}{\pi E} \begin{cases} \frac{1}{r} \int_0^r f_1(r_1) r_1 \mathbf{K} \left(\frac{r_1^2}{r^2} \right) dr_1 + \int_r^\alpha f_1(r_1) \mathbf{K} \left(\frac{r^2}{r_1^2} \right) dr_1 + \int_\alpha^\beta f_2(r_1) \mathbf{K} \left(\frac{r^2}{r_1^2} \right) dr_1, & r < \alpha \\ \frac{1}{r} \int_0^\alpha f_1(r_1) r_1 \mathbf{K} \left(\frac{r_1^2}{r^2} \right) dr_1 + \frac{1}{r} \int_\alpha^r f_2(r_1) r_1 \mathbf{K} \left(\frac{r_1^2}{r^2} \right) dr_1 + \int_r^\beta f_2(r_1) \mathbf{K} \left(\frac{r^2}{r_1^2} \right) dr_1, & \alpha \leq r < \beta \\ \frac{1}{r} \int_0^\alpha f_1(r_1) r_1 \mathbf{K} \left(\frac{r_1^2}{r^2} \right) dr_1 + \frac{1}{r} \int_\alpha^\beta f_2(r_1) r_1 \mathbf{K} \left(\frac{r_1^2}{r^2} \right) dr_1, & r \geq \beta \end{cases}$$

Или, если ввести функции:

$$\Psi_1(r; i; a, b) = \int_a^b f_i(r_1) r_1 \mathbf{K} \left(\frac{r_1^2}{r^2} \right) dr_1, \quad \Psi_2(r; i; a, b) = \int_a^b f_i(r_1) \mathbf{K} \left(\frac{r^2}{r_1^2} \right) dr_1, \quad (5)$$

в виде:

$$u_z(r) = 4 \frac{1-\nu^2}{\pi E} \frac{1}{r} \begin{cases} \Psi_1(r; 1; 0, r) + r \Psi_2(r; 1; r, \alpha) + r \Psi_2(r; 2; \alpha, \beta), & r < \alpha \\ \Psi_1(r; 1; 0, \alpha) + \Psi_1(r; 2; \alpha, r) + r \Psi_2(r; 2; r, \beta), & \alpha \leq r < \beta \\ \Psi_1(r; 1; 0, \alpha) + \Psi_1(r; 2; \alpha, \beta), & r \geq \beta \end{cases} \quad (6)$$

Формулы (5) и (6) позволяет найти выражение для смещения $u_z(r)$ для любой силы $f(r)$, имеющей вид (4).

Предположим, что сила $f(r)$ имеет самый простой вид — «ступеньки»:

$$f(r) = \begin{cases} f_0, & r \leq R - \delta_1 \\ f_m, & R - \delta_1 < r \leq R + \delta_2 \\ 0, & r > R + \delta_2 \end{cases} \quad (7)$$

Здесь f_m — максимальное значение силы сцепления.

Выражение (7) содержит в себе три неизвестных величины f_0, δ_1, δ_2 которые будут определены из предположения о самосогласованном учете сил сцепления, которые действуют между берегами трещины.

Тогда можно показать, что справедливы следующие соотношения для функций (5) (также приведены значения этих функций при некоторых специальных значениях параметра, полученные предельным переходом):

$$\Psi_1(r; 1; a, b) = f_0 \left[\left(r^2 - a^2 \right) \mathbf{K} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) - r^2 \mathbf{E} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) + \right. \quad (8.1)$$

$$\left. + (b-r)(b+r) \mathbf{K} \left(\frac{b^2}{r^2} \right) + r^2 \mathbf{E} \left(\frac{b^2}{r^2} \right) \right];$$

$$\Psi_1(r; 2; a, b) = f_m \left[\left(r^2 - a^2 \right) \mathbf{K} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) - r^2 \mathbf{E} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) + \right. \quad (8.2)$$

$$\left. + (b-r)(b+r) \mathbf{K} \left(\frac{b^2}{r^2} \right) + r^2 \mathbf{E} \left(\frac{b^2}{r^2} \right) \right];$$

$$\Psi_1(r; 1; 0, r) = f_0 r^2; \quad \Psi_1(r; 2; \alpha, r) = f_m r^2; \quad (8.3)$$

$$\Psi_2(r; 1; a, b) = f_0 \left[b \mathbf{E} \left(\frac{r^2}{b^2} \right) - a \mathbf{E} \left(\frac{r^2}{a^2} \right) \right]; \quad (8.4)$$

$$\Psi_2(r; 2; a, b) = f_m \left[b \mathbf{E} \left(\frac{r^2}{b^2} \right) - a \mathbf{E} \left(\frac{r^2}{a^2} \right) \right], \quad (8.5)$$

в которых функция $\mathbf{E}(z)$ — полный нормальный эллиптический интеграл Лежандра 2-го рода, определяемый соотношением:

$$\mathbf{E}(z) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - z \sin^2 t} dt, \quad \arg(1-z) < \pi.$$

Таким образом, смещение $u_z(r)$ в случае, если сила $f(r)$ имеет вид (7), с учетом (6) и (8.1) – (8.5) имеет вид:

$$u_z(r) = \frac{4(1-\nu^2)}{r \pi E} \begin{cases} r \left((f_0 - f_m)(R - \delta_1) \mathbf{E} \left(\frac{r^2}{(R - \delta_1)^2} \right) + f_m (R + \delta_2) \mathbf{E} \left(\frac{r^2}{(R + \delta_2)^2} \right) \right), & r < R - \delta_1, \\ \left\{ (f_0 - f_m) \left((R - \delta_1)^2 - r^2 \right) \mathbf{K} \left(\frac{(R - \delta_1)^2}{r^2} \right) + r^2 \mathbf{E} \left(\frac{(R - \delta_1)^2}{r^2} \right) + \right. \\ \left. + f_m r (R + \delta_2) \mathbf{E} \left(\frac{r^2}{(R + \delta_2)^2} \right) \right\}, & R - \delta_1 \leq r < R + \delta_2, \\ \left\{ (f_m - f_0) \left(r^2 - (R - \delta_1)^2 \right) \mathbf{K} \left(\frac{(R - \delta_1)^2}{r^2} \right) - r^2 \mathbf{E} \left(\frac{(R - \delta_1)^2}{r^2} \right) + \right. \\ \left. + f_m \left\{ r^2 \mathbf{E} \left(\frac{(R + \delta_2)^2}{r^2} \right) - (r^2 - (R + \delta_2)^2) \mathbf{K} \left(\frac{(R + \delta_2)^2}{r^2} \right) \right\} \right\}, & r \geq R + \delta_2. \end{cases} \quad (9)$$

Численное решение, найденное авторами в [3] показывает, что для профиля силы $u_z(r)$ при $r \rightarrow +\infty$ справедливо соотношение

$$u_z(r) = O\left(\frac{1}{r^3}\right). \quad (10)$$

Разложим выражение (9) в ряд Тейлора при $r \rightarrow +\infty$ до члена порядка $O\left(\frac{1}{r^5}\right)$. В результате получим:

$$u_z(r) \underset{r \rightarrow +\infty}{\square} \frac{4(1-\nu^2)}{\pi E} \left\{ \frac{\pi \left((\delta_1 + \delta_2)(\delta_2 - \delta_1 + 2R) f_m + f_0 (R - \delta_1)^2 \right)}{4r} + \frac{\pi \left((\delta_1 + \delta_2)(\delta_2 - \delta_1 + 2R) (\delta_1^2 + \delta_2^2 + 2R^2 + 2(\delta_2 - \delta_1)R) f_m + f_0 (R - \delta_1)^4 \right)}{32r^3} + O\left(\frac{1}{r^5}\right) \right\}. \quad (11)$$

Из (10) следует, что коэффициент при $\frac{1}{r}$ в выражении (11) обязан быть равен нулю, отсюда получаем, что должно выполняться условие:

$$(\delta_1 + \delta_2)(\delta_2 - \delta_1 + 2R) f_m + f_0 (R - \delta_1)^2 = 0. \quad (12)$$

Выражение нормальной силы $f(h)$ (в зависимости от профиля трещины h), учитывающей силы сцепления между берегами трещины в случае нагружения материала растягивающим напряжением σ можно записать, применяя теорию потенциала Морзе в следующем виде:

$$f(h) = \frac{4\alpha D}{r_0^2} \left(e^{-2\alpha(h-h_\infty^{(0)})} - e^{-4\alpha(h-h_\infty^{(0)})} \right) - \sigma. \quad (13)$$

Начальный профиль трещины (до нагружения), имеет вид:

$$h_0(r) = \begin{cases} (h_0 - h_m) \left(1 - \frac{r}{R} \right) + h_m, & r < R; \\ h_\infty^{(0)}, & r > R. \end{cases} \quad (14)$$

где $h_\infty^{(0)} = \frac{r_0}{2}$, $h_m = \frac{r_0}{2} + \frac{\ln 2}{2\alpha}$.

Разложим выражение (9) в ряд Тейлора при $r \rightarrow 0$ до члена порядка $O(r^4)$, получим:

$$u_z(r) \underset{r \rightarrow 0+}{\square} \frac{2(1-\nu^2)}{E} \left\{ \left((\delta_1 + \delta_2) f_m + f_0 (R - \delta_1) \right) + \frac{r^2 \left((\delta_1 + \delta_2) f_m - f_0 (R + \delta_2) \right)}{4(R - \delta_1)(R + \delta_2)} + O(r^4) \right\}. \quad (15)$$

Ввиду того, что функция (13) с учетом смещения профиля трещины имеет вид:

$$f(r) = \frac{4\alpha D}{r_0^2} \left(e^{-2\alpha(h_0(r)+u_z(r)+h_\infty-h_\infty^{(0)})} - e^{-4\alpha(h_0(r)+u_z(r)+h_\infty-h_\infty^{(0)})} \right) - \sigma,$$

(где $h_\infty^{(0)} = \frac{r_0}{2}$), получаем уравнение:

$$f(0) = f_0, \quad (16)$$

которое может быть переписано, с учетом (14) и (15) в виде:

$$\frac{4\alpha D}{r_0^2} \left(e^{-2\alpha(h_0(0)+u_z(0)+h_z-h_z^{(0)})} - e^{-4\alpha(h_0(0)+u_z(0)+h_z-h_z^{(0)})} \right) - \sigma = f_0, \quad (17)$$

где

$$u_z(0) = \frac{2(1-\nu^2)}{E} ((\delta_1 + \delta_2) f_m + f_0 (R - \delta_1)), \quad (18)$$

$$h_0(0) = h_0, \quad (19)$$

$$h_\infty = h_\infty^{(0)} - \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{r_0^2 \sigma}{D\alpha}} \right). \quad (20)$$

После упрощений, с учетом соотношений (18) – (20), уравнение (16) примет вид:

$$e^{-2\Psi} - e^{-4\Psi} = \frac{r_0^2}{4\alpha D} (f_0 + \sigma), \quad (21)$$

где

$$\Psi = \alpha \left(h_0 + \frac{2(1-\nu^2)}{E} ((\delta_1 + \delta_2) f_m + f_0 (R - \delta_1)) - \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{r_0^2 \sigma}{D\alpha}} \right) \right). \quad (22)$$

Последнее, третье уравнение, для определения параметров f_0, δ_1, δ_2 имеет вид:

$$f(R) = f_m, \quad (23)$$

где f_m в случае потенциала Морзе имеет вид $f_m = \frac{\alpha D}{r_0^2} - \sigma$.

С учетом (9), (14) уравнение (23) примет вид:

$$\frac{4\alpha D}{r_0^2} \left(e^{-2\alpha(h_0(R)+u_z(R)+h_z-h_z^{(0)})} - e^{-4\alpha(h_0(R)+u_z(R)+h_z-h_z^{(0)})} \right) - \sigma = \frac{\alpha D}{r_0^2} - \sigma, \quad (24)$$

где

$$u_z(R) = u_z(r) = \frac{4(1-\nu^2)}{R \pi E} \left\{ \begin{aligned} & (f_0 - f_m) \left(\left((R - \delta_1)^2 - R^2 \right) \mathbf{K} \left(\frac{(R - \delta_1)^2}{R^2} \right) + R^2 \mathbf{E} \left(\frac{(R - \delta_1)^2}{R^2} \right) \right) + \\ & + f_m R (R + \delta_2) \mathbf{E} \left(\frac{R^2}{(R + \delta_2)^2} \right) \end{aligned} \right\}, \quad (25)$$

$$h_0(R) = h_m. \quad (26)$$

Ввиду того, что параметры δ_1, δ_2 должны быть малы, равенство (25) можно переписать в виде:

$$u_z(R) = \frac{2(1-\nu^2)}{\pi E} \left(2f_0 R + f_m \left(1 + \ln \frac{8R}{\delta_2} \right) \delta_2 - (f_0 - f_m) \left(1 + \ln \frac{8R}{\delta_1} \right) \delta_1 \right) + O(\delta_1^2) + O(\delta_2^2).$$

Или, с учетом того, что $1 \gg R \gg \delta_1$ и $1 \gg R \gg \delta_2$, в виде:

$$u_z(R) = \frac{4(1-\nu^2) f_0 R}{\pi E} + O(\delta_1^2) + O(\delta_2^2).$$

Таким образом, уравнение (24) примет вид:

$$e^{-2\alpha \left(\frac{r_0}{2} + \frac{\ln 2}{2\alpha} + 4 \frac{(1-\nu^2) f_0 R}{\pi E} - \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{r_0^2 \sigma}{D\alpha}} \right) \right)} - e^{-4\alpha \left(\frac{r_0}{2} + \frac{\ln 2}{2\alpha} + 4 \frac{(1-\nu^2) f_0 R}{\pi E} - \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{r_0^2 \sigma}{D\alpha}} \right) \right)} = \frac{1}{4}. \quad (27)$$

Итак, мы получили систему уравнений, определяющую параметры f_0, δ_1, δ_2 нашей модели:

$$\left\{ \begin{aligned} & (\delta_1 + \delta_2)(\delta_2 - \delta_1 + 2R)f_m + f_0(R - \delta_1)^2 = 0, \\ & e^{-2\alpha\left(h_0 + \frac{2(1-\nu^2)}{E}((\delta_1 + \delta_2)f_m + f_0(R - \delta_1)) - \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{r_0^2 \sigma}{D\alpha}}\right)\right)} - e^{-4\alpha\left(h_0 + \frac{2(1-\nu^2)}{E}((\delta_1 + \delta_2)f_m + f_0(R - \delta_1)) - \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{r_0^2 \sigma}{D\alpha}}\right)\right)} = \frac{r_0^2}{4\alpha D}(f_0 + \sigma), \\ & e^{-2\alpha\left(\frac{r_0}{2} + \frac{\ln 2}{2\alpha} + 4\frac{(1-\nu^2)}{\pi E}f_0 R - \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{r_0^2 \sigma}{D\alpha}}\right)\right)} - e^{-4\alpha\left(\frac{r_0}{2} + \frac{\ln 2}{2\alpha} + 4\frac{(1-\nu^2)}{\pi E}f_0 R - \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{r_0^2 \sigma}{D\alpha}}\right)\right)} = \frac{1}{4}. \end{aligned} \right. \quad (28)$$

Ее решением является набор чисел:

$$\left\{ \begin{aligned} & f_0 = -\frac{h_\infty \pi E}{4R(1-\nu^2)}, \\ & \delta_1 = R + \frac{E}{2(\nu^2 - 1)\sqrt{f_m - f_0}(\sqrt{f_m} - \sqrt{f_m - f_0})} \left(\frac{r_0}{2} - \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{r_0^2(f_0 + \sigma)}{\alpha D}}\right) - h_\infty - h_0 \right), \\ & \delta_2 = (R - \delta_1)\sqrt{1 - \frac{f_0}{f_m}} - R. \end{aligned} \right.$$

Подставляя полученные выражения для параметров f_0, δ_1, δ_2 в соответствующие формулы, получим согласованное с силой сцепления выражение для профиля трещины

$$h(r) = h_0(r) + u_z(r) + h_\infty - h_\infty^{(0)} \text{ и силы сцепления в следующем, первом приближении.}$$

Полученные результаты позволяют далее после расчета термодинамического потенциала $\Delta\Phi$ материала с дискообразной трещиной

$$\Delta\Phi = \pi \int_0^\infty f(r)u_z(r)rdr + 2\pi(h_\infty - h_\infty^{(0)}) \int_0^\infty f(r)rdr + 4\pi\alpha_n \int_0^R \frac{h_{eq}(r) - h_\infty^{(0)}}{h_{eq}(r)} r dr,$$

где, $(h_{eq}(r))$ — профиль трещины рассчитанный при $\sigma = 0$) исследовать устойчивость трещины разрушения в зависимости от ее исходного профиля и внешней растягивающей нагрузки σ .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М., Цой Б., Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. – М.: Химия, 2002. 736 с.
2. Райзер Ю.П. Физические основы теории трещин хрупкого разрушения // Успехи физических наук. 1970. Т. 100. Вып. 2. С. 329–347.
3. Шевелев В.В., Осипов Р.А. Модель профиля трещины разрушения с учетом сил сцепления между ее берегами // Сб. тезисов докладов XVIII Междунар. конф. «Математика. Компьютер. Образование». – Пущино, 24–29 января 2011. С. 243.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10-ти т. Т. VII. Теория упругости. – М.: Наука, 1987. 248 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОПТИМАЛЬНЫХ АТОМНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Ю.Ю. Яковенко, студент, М.И. Скворцова, профессор,

Н.А. Михайлова, старший преподаватель

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

e-mail: enf@mail.ru, st.m@list.ru

Предложен новый метод установления количественных соотношений, связывающих структуру и свойства органических соединений, представленных взвешенными молекулярными графами. Метод основан на подборе оптимальных весов вершин этих графов. Приведены примеры применения метода.

New method for establishing the quantitative structure-property relationships of organic compounds represented as weighted molecular graphs is suggested. It is based on the selection of optimal weights of vertices of these graphs. Examples of application of this method are given.

Ключевые слова: модели связи «структура-свойство», взвешенные молекулярные графы, сульфиды, алкилфенолы, спирты, растворимость в воде, температура кипения, индексы удерживания.

Key words: structure-property models, weighted molecular graphs, sulfides, alkylphenols, alcohols, aqueous solubility, boiling point, retention indices.

Введение. Проблема моделирования связи между структурой и свойствами органических соединений – важнейшая математическая задача современной теоретической и компьютерной химии [1, 2]. Найденные закономерности позволяют прогнозировать свойства химических соединений непосредственно по их структуре, минуя эксперимент, и могут быть использованы для целенаправленного поиска соединений с заданными свойствами.

Одним из наиболее распространённых подходов к моделированию связи «структура-свойство» является так называемый статистический подход. В качестве исходных данных для реализации этого подхода используется некоторая выборка соединений, представленных структурными формулами, для которых известны численные значения u рассматриваемого свойства (эта выборка обычно называется обучающей). Структура этих соединений описывается при помощи некоторого набора молекулярных дескрипторов m_1, \dots, m_n , в качестве которых могут быть использованы топологические, электронные, геометрические характеристики молекул или значения каких-либо их физико-химических свойств. Математическая модель связи «структура-свойство» в рамках этого подхода имеет вид уравнения $y=f(m_1, \dots, m_n)$ связывающего u и m_1, \dots, m_n при помощи некоторой функции f . Функция f задается заранее посредством некоторого аналитического выражения, зависящего, однако, от ряда подгоночных параметров. Эти параметры подбираются по обучающей выборке соединений так, чтобы вышеуказанное

соотношение выполнялось бы на соединениях этой выборки как можно более точно. Обычно в качестве f используется линейная или квадратичная функция.

Важное место в этих исследованиях занимают способы описания структуры молекул. При этом любой способ молекулярного представления базируется на классической структурной формуле, которая задается изначально. Как правило, структуры органических соединений представляют в виде взвешенных (или меченых) графов, вершины и рёбра которых соответствуют атомам и связям молекулы, а веса (метки) вершин и рёбер кодируют атомы и связи различной химической природы. В качестве топологических молекулярных дескрипторов m_1, \dots, m_n используются инварианты этих графов [1, 2].

Очевидно, выбор весов графа существенно влияет на результат моделирования, так как значения вышеуказанных инвариантов зависят от этих весов. Как правило, выбираемые веса не зависят ни от класса соединений, ни от рассматриваемого свойства и в каждом конкретном случае фиксируются. Например, для насыщенных углеводородов принято рассматривать молекулярные графы без учета атомов водорода, входящих в молекулу, и полагать веса всех вершин равными нулю, а веса всех ребер – равными единице. Примерами весов вершин w_i для графов гетероатомных молекул могут служить следующие величины:

$$1) w_i = Z_i^y - h_i,$$

$$2) w_i = \frac{Z_i^y - h_i}{Z_i - Z_i^y - 1},$$

$$3) w_i = 1 - \frac{6}{Z_i},$$

где Z_i и Z_i^v – общее число и число валентных электронов i -ого атома соответственно, h_i – число атомов водорода, присоединенных к i -ому атому [1, 2].

Следует отметить, что в процессе такого моделирования возникают проблемы выбора инвариантов m_1, \dots, m_n , функции f и весов вершин и ребер взвешенных молекулярных графов, представляющих химические структуры. Это связано с тем, что заранее неизвестно, от каких структурных особенностей и каким образом зависит изучаемое свойство для дан-ного класса соединений, а для выбора инва-риантов, функции и весов имеется бесконечно много вариантов. Заметим также, что резуль-таты, полученные для одного конкретного слу-чая, вообще говоря, не могут быть перенесены на другой.

В связи с этим разработка, обоснование и тестирование общих методов моделирования связи «структура-свойство», имеющих алгоритмический характер и допускающих компью-терную реализацию, является актуальной задачей.

В настоящей работе предложен новый общий метод моделирования связи «структура-свойство», основанный на подборе опти-мальных весов вершин молекулярных графов, представляющих химические структуры. При-ведены примеры его применения для построения моделей связи «структура-свойство» для различных свойств и классов соединений, показывающие его эффективность.

Описание метода

На первом этапе процесса построения модели проводится некоторая классификация атомов, входящих в структуры изучаемых соединений. Способ классификации выбирается исследователем. Например, атомы могут быть классифицированы только по химическим символам (С, Н, N, О и т.д.) или по химическим символам с учетом распределения типов связей, или по картинам окружения 1-ого (или более высокого) порядка. Атомам k -ого класса приписывается некоторый неопределённый вес z_k , $k = 1, 2, \dots, m$. Далее предполагается, что модель связи «структура-свойство» имеет следующий вид:

$$y = \sum x_i x_j + x_0, \quad (1)$$

где x_i, x_j – веса i -ого и j -ого атомов в молекуле в соответствии с их классификацией, т.е. $x_i = z_k$, если i -й атом принадлежит k -ому классу; суммирование в формуле (1)

распространено на все связи (i, j) , x_0 – некоторая константа.

На следующем этапе эти веса подбираются оптимальным образом так, чтобы соотношение (1) выполнялось бы как можно более точно на обучающей выборке соединений. Для этого рассматривается нелинейная функция многих переменных

$$F(z_1, \dots, z_k) = \sum_p (y_p^{\text{эксн.}} - y_p^{\text{расч.}})^2$$

и ищется ее минимум и соответствующие значе-ния переменных z_1, \dots, z_k ; здесь $y_p^{\text{эксн.}}$ – известное экспериментальное значение свойства p -го соединения, а $y_p^{\text{расч.}}$ – выражение для расчета свойства этого соединения, полученное при помощи формулы (1) и зависящее от неопределенных параметров z_1, \dots, z_k . Начальные значения параметров для поиска минимума функции выбираются произвольным образом.

Итак, полученная модель, связывающая структуру и свойство соединения, представляет собой уравнение (1) с подобранными оптимальным образом (в вышеуказанном смысле) значениями параметров z_1, \dots, z_k . Уравнение (1) может быть использовано для расчета свойств других соединений того же класса, не входящих в обучающую выборку.

Выбор функции, описывающей зависимость свойства от структуры молекулы, в виде (1), основан на следующих фактах. Одним из наиболее популярных инвариантов графов, используемых при моделировании связи «структура-свойство», является так называемый индекс молекулярной связности (или индекс Рандича) χ :

$$\chi = \sum (v_i v_j)^{-1/2}, \quad (2)$$

где v_i, v_j – степени i -й и j -й вершин молекулярного графа, а суммирование распространено на все ребра (i, j) этого графа [3]. Индекс Рандича обладает следующим свойством: для графов-деревьев с фиксированным числом вершин он принимает свои экстремальные значения на наиболее и наименее разветвленных деревьях – цепи и графе-звезде. В силу этого свойства он может служить количественной мерой степени ветвления ациклической молекулы. Индекс χ был обобщен на случай, когда суммирование в формуле (2) происходит по заданным подграфам более общего вида, а также на случай, когда в формуле (2) вместо степеней вершин стоят некоторые фиксированные веса вершин, зависящие от характеристик соответствующих атомов (например, указанные выше веса w_i в

п.1) и 2)). Эти модификации индекса χ также нашли широкое применение в корреляциях «структура-свойство» [4, 5].

Естественно рассмотреть еще одно обобщение индекса Рандича, а именно, выражение, получающееся из формулы (2) путем замены фиксированных величин $(v_i)^{0.5}$ и $(v_j)^{0.5}$ на подбираемые атомные параметры x_i и x_j . Очевидно, что самая простая функция f , используемая при моделировании связи «структура-свойство» - линейная; при описании структуры молекулы при помощи только одного дескриптора x получаем корреляционное уравнение вида $y=ax+b$, в котором подбираются коэффициенты a и b . Используя в модели единственный молекулярный дескриптор – обобщенный индекс Рандича с подбираемыми атомными параметрами и линейную функцию f , получаем уравнение вида (1).

Тестирование метода

Нами проведено тестирование предлагаемого метода построения моделей связи «структура-свойство» для некоторых баз данных по структурам и физико-химическим свойствам органических соединений. Для каждого конкретного случая выбирался свой способ представления химических структур в виде молекулярных графов. Предварительно базы данных разбивались случайным образом на обучающую и тестовую выборки; по первой выборке строилась модель, вторая выборка использовалась для проверки прогнозирующей способности этой модели. Для оценки точности модели на обучающей выборке соединений строилась корреляция между расчетными и экспериментальными значениями изучаемого свойства, и для нее определялся коэффициент корреляции R_1 , а также средняя относительная ошибка $\delta_{cp}(\%)_1$. Для оценки точности прогноза на тестовой выборке аналогичным образом определялись соответствующие величины R_2 и $\delta_{cp}(\%)_2$.

В подобных исследованиях обычно считается, что для физико-химических свойств модель «хорошая», если $R_1, R_2 \geq 0.95$ или если $\delta_{cp}(\%)_1, \delta_{cp}(\%)_2 \leq 5\%$.

Однако критерии качества модели могут быть и менее жесткими.

Рассматривались следующие свойства и классы соединений (N_1 и N_2 - число соединений в обучающей и тестовой выборке соответственно).

I. Индексы удерживания алкилфенолов. Исходные данные взяты из [6]; $N_1 = 45, N_2 = 5$.

Графы, представляющие эти соединения, соответствуют их структурным формулам с

удаленными атомами водорода и группой ОН. Атомы углерода С были классифицированы следующим образом: 1) С в ароматическом кольце, связанный с ОН; 2) С в ароматическом кольце, связанный с С в алкильной группе; 3) С в алкильной группе, связанный с С в ароматическом кольце; 4) С в алкильной группе, связанный с С в ароматическом кольце и с С в алкильной группе; 5) С в алкильной группе, связанный с С в ароматическом кольце и двумя С в алкильной группе; 6) С в алкильной группе, связанный с С в ароматическом кольце и тремя С в алкильной группе; 7) С в алкильной группе, связанный с С в алкильной группе; 8) С в ароматическом кольце, но не связанный с ОН; 9) С в алкильной группе, связанный с двумя С в алкильной группе.

Оптимальные значения соответствующих атомных параметров и константы x_0 :

$$x_1 = 9.2, x_2 = 19.2, x_3 = -0.09, x_4 = 4.5, x_5 = 7.6, \\ x_6 = 10, x_7 = 1.6, x_8 = 15.1, x_9 = 10.8, x_0 = 48.$$

Статистические характеристики модели для обучающей и тестовой выборки:

$$R_1 = 0.98, R_2 = 0.99, \delta_{cp}(\%)_1 = 1.31, \\ \delta_{cp}(\%)_2 = 1.53.$$

II. Температура кипения сульфидов. Исходные данные взяты из [7]; $N_1 = 37, N_2 = 5$.

Графы, представляющие эти соединения, соответствуют их структурным формулам с удаленными атомами водорода. Атомы углерода С и серы S были классифицированы следующим образом: 1) С, связанный только с S; 2) С, связанный только с С и S; 3) С, связанный только с двумя С и S; 4) С, связанный с тремя С и S; 5) С, связанный только с С; 6) С, связанный только с двумя атомами С; 7) С, связанный только с тремя С; 8) атом S.

Оптимальные значения соответствующих атомных параметров и константы x_0 :

$$x_1 = 4.27, x_2 = 4.74, x_3 = 4.56, x_4 = 4.30, \\ x_5 = 3.80, x_6 = 5.10, x_7 = 4.80, x_8 = 4.61, x_0 = 10.$$

Статистические характеристики модели для тестовой и обучающей выборки:

$$R_1 = 0.98, R_2 = 0.96, \delta_{cp}(\%)_1 = 3.45, \\ \delta_{cp}(\%)_2 = 3.47,$$

III. Растворимость спиртов в воде. Исходные данные взяты из [8]; $N_1 = 45, N_2 = 5$.

Графы, представляющие эти соединения, соответствуют их структурным формулам без атомов водорода и группы ОН. Атомы углерода С были классифицированы следующим образом: 1) С, связанный только с ОН и одним С; 2) С, связанный только с ОН и двумя С; 3) С, связанный с ОН и тремя С; 4) С, связанный

только с двумя С; 5) С, связанный только с тремя С; 6) С, связанный с четырьмя С; 7) С, связанный только с С.

Оптимальные значения соответствующих атомных параметров и константы x_0 :

$$x_1=0.45, \quad x_2=0.68, \quad x_3=0.68, \quad x_4=0.76, \\ x_5=0.95, \quad x_6=1.20, \quad x_7=0.21, \quad x_0=0.70.$$

Статистические характеристики модели для обучающей и тестовой выборки:

$$R_1 = 0.99, \quad R_2 = 1.00, \quad \delta_{cp}(\%)_1 = 3.39, \\ \delta_{cp}(\%)_2 = 0.77.$$

IV. Температура кипения спиртов. Исходные данные взяты из [9]; $N_1 = 70$, $N_2 = 30$.

Графы, представляющие эти соединения, соответствуют их структурным формулам без атомов водорода и группы ОН. Атомы углерода С были классифицированы следующим образом: 1) С, связанный только с С; 2) С, связанный только с двумя С; 3) С, связанный только с тремя С; 4) С, связанный с четырьмя С; 5) С, связанный только с группой ОН и С; 6) С, связанный только с ОН и двумя С; 7) С, связанный с ОН и тремя атомами С.

Оптимальные значения соответствующих атомных параметров и константы x_0 :

$$x_1=7.89, \quad x_2=4.47, \quad x_3=3.39, \quad x_4=2.92, \\ x_5=12.10, \quad x_6=4.42, \quad x_7=2.80, \quad x_0=3.50.$$

Статистические характеристики модели для обучающей и тестовой выборки:

$$R_1 = 0.97, \quad R_2 = 0.98, \quad \delta_{cp}(\%)_1 = 4.11, \\ \delta_{cp}(\%)_2 = 2.91.$$

Заключение

В работе предложен новый общий метод построения математических моделей связи между структурой и свойствами органических соединений, основанный на нахождении оптимальных весов для взвешенных молекулярных графов, представляющих химические структуры. Метод технически применим к любым свойствам, измеряемым количественно, и любым химическим соединениям, представляемых графами. Разработанный подход обладает определенной гибкостью: проведя более детальную классификацию атомов и используя большее количество подбираемых параметров, можно улучшить качество построенной модели. Приведены примеры применения предложенного метода для построения моделей связи «структура-свойство» для различных свойств и классов соединений, показывающие его эффективность.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефирова Н.С. Топологические индексы в органической химии // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 337–366.
2. Raevsky O.A. Molecular structure descriptors in the computer-aided design of biologically active compounds // Russ. Chem. Rev. 1999. V. 68. P. 505–524.
3. Randic M. On characterization of molecular branching // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6609–6615.
4. Kier L.B., Hall L.H. Molecular connectivity in structure-activity analysis. – N.Y.: Research Studies Press Ltd., John Wiley and Sons Inc., 1986. 262 p.
5. Kier L.B., Hall L.H. molecular connectivity in chemistry and drug research. – N.Y.: Academic Press, 1976. 257 p.
6. Zefirov N.S., Palyulin V.A. Fragmental approach in QSPR // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2002. V. 42. P. 1112–1122.
7. Zefirov N.S., Palyulin V.A. QSAR for boiling points of «small» sulfides. Are the «high-quality structure-property-activity regressions» the real high quality QSAR models? // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001. V. 41. P. 1022–1027.
8. Skvortsova M.I., Fedyaev K.S., Palyulin V.A., Zefirov N.S. Molecular design of chemical compounds with prescribed properties from QSAR models containing the Hosoya index // Internet Electronic J. Mol. Design. 2003. № 2. P. 70–85.
9. Randić M., Pompe M. The variable connectivity index ${}^1\chi^f$ versus the traditional molecular descriptors: A comparative study of ${}^1\chi^f$ against descriptors of CODESSA // J. Chem. Inform. Comput. Sci. 2001. V. 41. P. 631–638.

Вестник МИТХТ

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).

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, 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.

- С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru/vestnik
 - Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.
 - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
 - Плата за публикации, в том числе с аспирантов, 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.