Министерство образования и науки Российской Федерации

Вестник МИТХТ

5/2011
октябрь
Научно-технический журнал

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

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
проф. Тимофеев В.С.
Зам. главного редактора:
проф. Фролкова А.К.
проф. Фомичев В.В.

Редакционная коллегия:
доц. Биглов Р.Р.
проф. Дробот Д.В.
проф. Корнюшко В.Ф.
акад. РАН Кузнецов Н.Т.
акад. РАН Мирошников А.И.
проф. Мирошников Ю.П.
чл.- корр. РАН Озерин А.Н.
проф. Серафимов Л.А.
проф. Сухорукова С.М.
проф. Тверской В.А.
акад. РАН Цивадзе А.Ю.
акад. РАМН Швец В.И.
доц. Юловская В.Д.

ISSN 1819-1487

СОДЕРЖАНИЕ

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

Маслин М.А., Вольнякова О.А. Мировоззрение М.В. Ломоносова. К 300-летию со дня рождения великого ученого 4

Грицкова И.А., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ширякина Ю.М., Серхачева Н.С. Синтез полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы 9

Капустин Д.В., Зубов В.П. Синтез многоцелевых фторполимер- и полианилинсодержащих нанокомпозитов и их применение в биосепарации, биоанализе и диагностике 21

Серенко О.А., Музафаров А.М. Макромолекулярные наночастицы и полимерные нанокомпозиты 47

Мирошников Ю.П. Прогнозирование и дизайн фазовой морфологии смесей полимеров 53

Томашпольский Ю.Я. Функциональные оксидные пленки, получаемые из химических растворов 65

Серебренникова Г.А., Маслов М.А., Морозова Н.Г. Модульные транспортные системы на основе катионных и нейтральных амфифилов для генной терапии 72

Трегер Ю.А. Стойкие органические загрязнители. Проблемы и пути их решения 87

Чаркин О.П., Клименко Н.М. Теоретическое исследование элементарных реакций с участием молекулярного водорода и легких алканов 98

Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Хахин Л.А. Использование понятия бесконечности в химии и химической технологии 111

Анохина Е.А., Сидорова Ю.И., Тимошенко А.В. Экстрактивная ректификация смеси ацетон – метанол с водой в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками 118

Князев С.П., Костюкович А.Ю. Перегруппировки в ряду дикарба-*нидо*-ундекаборатов 125

Михайлин А.А., Клименко Н.М., Чаркин О.П. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций ступенчатого дегидрирования молекулы тетрааланата титана 135

Мохаммед А.Х., Борисова Е.Я., Егорова В.В., Крылов А.В., Борисова Н.Ю. Региоселективность раскрытия эпоксидного цикла окиси стирола этилендиаминами в различных средах 140

Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного бутадиен-стирольного каучука 143

Ширякина Ю.М., Серхачева Н.С., Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Губин С.П., Левачев С.М., Журавлева П.Л. Синтез полистирольных микросфер, содержащих на поверхности наночастицы оксида цинка 146

Review MITHT

5/2011

Редакция:
Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
Семерня Л.Г.
Середина 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
24.10.2011 г. Формат 60x90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 8,6
Заказ № 436.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в «ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

TO 300th ANNIVERSARY OF M.V. LOMONOSOV

Maslin M.A., Volnyakova O.A. M.V. Lomonosov's world view. In honor of Great Russian scientist's 300th anniversary 4

Gritskova I.A., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Shiryakina Yu.M., Serkhacheva N.S. Synthesis of polymeric microspheres containing inorganic nanoparticles 9

Kapustin D.V., Zubov V.P. Synthesis of multi-purpose fluoropolymer- and polyaniline-containing nanocomposites and their use in bioseparation, bioanalysis and diagnostics 21

Serenko O.A., Muzafarov A.M. Macromolecular nanoparticles and polymer nanocomposites 47

Miroshnikov Yu.P. Forecast and design of phase morphology of polymer blends 53

Tomashpolsky Yu.Ya. Functional oxide films obtained from chemical solutions 65

Serebrennikova G.A., Maslov M.A., Morozova N.G. Modular transport systems based on cationic and neutral amphiphiles for gene therapy 72

Treger Yu.A. Stable organic contaminants. Problems and ways of solving thems 87

Charkin O.P., Klimenko N.M. Theoretical study of elementary reactions with participation of molecular hydrogen and light alkanes 98

Serafimov L.A., Frolkova A.K., Khakhin L.A. Use of infinity concept in chemistry and chemical technology 111

Anokhina E.A., Sidorova Yu.I., Timoshenko A.V. Extractive distillation of acetone – methanol mixture with water as an extractive agent in partially thermally coupled columns 118

Knyazev S.P., Kostiykovitch A.Yu. Rearrangements of dicarba-*nido*-undecaborates 125

Mikhaylin A.A., Klimenko N.M., Charkin O.P. Theoretical study of activation barriers for the stepwise dehydrogenation of the Ti tetrahydroaluminate molecule 135

Mohammed A.H., Borisova E.Ya., Egorova V.V., Krylov A.V., Borisova N.Yu. Regioselictivity in styrene oxide epoxide cycle cleavage by ethylenediamines in different solvents 140

Sitnikova D.V., Bukanov A.M. The influence of processing additives on the processability and properties of styrene-butadiene rubber 143

Shiryakina Yu.M., Serkhacheva N.S., Prokopov N.I., Gritskova I.A., Gubin S.P., Levachev S.M., Zhuravleva P.L. Synthesis of polystyrene microspheres containing zinc oxide nanoparticles on the surface 146

300-летию со дня рождения Михаила Васильевича Ломоносова посвящается

Он создал первый университет.
Он, лучше сказать, сам был первым нашим университетом.
А.С. Пушкин

Приближается знаменательное событие: 19 ноября 2011 года исполняется 300 лет со дня рождения М.В. Ломоносова, чье имя наш вуз достойно носит вот уже более 70 лет (с 1940 года).

История человечества знает много разносторонне одаренных людей. И среди них одно из первых мест по праву занимает великий русский ученый Михаил Васильевич Ломоносов. Оптика, электричество и тяготение, метеорология, астрономия и география, химия, геология и металлургия, искусство и философия, история и литература – вот те области, в становление и развитие которых Ломоносов внес свой вклад.

Выразительнее всего написал о нем Пушкин: «Соединяя необыкновенную силу воли с необыкновенной силой понятия, Ломоносов обнял все отрасли просвещения. Жажда науки была сильнейшей страстью сей души, исполненной страстей».

Примечательно, что именно в год славного юбилея великого ученого МИТХТ получил статус университета, что является признанием наших достижений, залогом устойчивого поступательного развития в будущем. Единство учебного и научного процессов остается основополагающим принципом качественной подготовки инженеров, магистров, кандидатов и докторов наук. Сегодня в МИТХТ активно работают 15 ведущих научно-педагогических коллективов и три признанные научные школы по таким приоритетным направлениям развития науки и техники, как «Живые системы», «Индустрия наносистем и материалов», «Рациональное природопользование», «Энергетика и энергосбережение».

Развивается инновационная инфраструктура, нацеленная на разработку наукоемких химических технологий и коммерциализацию результатов интеллектуальной деятельности. Последнее весьма удачно реализовано в 4 малых инновационных предприятиях. Особое внимание придается внедрению научных разработок ученых МИТХТ на предприятиях промышленного сектора экономики, в том числе в рамках технологических платформ «Новые полимерные композиционные материалы и технологии», «Материалы и технологии металлургии», «Биоэнергетика», «Медицина будущего», «Перспективные технологии возобновляемой энергетики».

Эти передовые тенденции в науке и технологии нашли свое отражение в обзорах, опубликованных в юбилейном «ломоносовском» номере журнала «Вестник МИТХТ». Авторы обзоров – ведущие ученые МИТХТ, а также наши коллеги из других организаций, с которыми мы давно и плодотворно сотрудничаем. Темы обзоров весьма разнообразны: это исследования в области создания новых материалов, в том числе пленочных, полимерных и нанокомпозитных; теоретические исследования в области физической химии; синтетические исследования в области нанотехнологий, биотехнологии; аналитические исследования в области уничтожения стойких органических загрязнителей.

Наряду с обзорами, в журнале, как всегда, публикуются статьи аспирантов – нашей достойной смены, нового поколения ученых, которым хочется пожелать, чтобы они не расставалась с наукой. Ведь, как полагал Михаил Васильевич Ломоносов, «...наука есть ясное познание истины, просвещение разума, непорочное увеселение жизни, похвала юности, … везде верный и безотлучный спутник».

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 1 (075.8)

МИРОВОЗЗРЕНИЕ М.В. ЛОМОНОСОВА. К 300-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ВЕЛИКОГО УЧЕНОГО

***М.А. Маслин, заведующий кафедрой, О.А. Вольнякова, заведующий кафедрой**

кафедра Философии МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

**кафедра Истории русской философии МГУ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: volya4@mail.ru

В статье раскрыты основополагающие факторы формирования научного и философского мировоззрения великого русского ученого и мыслителя М.В. Ломоносова (1711-1765), проанализирована взаимосвязь естественнонаучного и философского мышления в его творчестве, показан его вклад в развитие отечественной философской мысли.

Fundamental factors of the formation of scientific and philosophical world view of the great Russian scientist and thinker M.V. Lomonosov (1711–1765) are exposed. Correlation between scientific and philosophical reasoning in his creation work is analysed. His contribution to developing the national philosophy is shown.

***Ключевые слова**: М.В. Ломоносов, мировоззрение, наука, философия, знание, русская культура.*

***Key words:** M.V. Lomonosov, world view, science, philosophy, knowledge, Russian culture.*

Мировоззрение ученого – исключительно важная характеристика его личности и творчества. Многие великие ученые-естествоиспытатели, в том числе и М.В. Ломоносов, внесли свой вклад не только в развитие тех наук, которые были предметом их профессиональной деятельности, но и в решение мировоззренческих проблем, а также в конкретную практическую деятельность по осуществлению задач, имеющих важное значение для общества. Зачастую в научно-исследовательской литературе прослеживается тенденция изучения лишь собственно научной стороны взглядов представителей различных областей естествознания. Сфера мировоззрения в этих случаях остается без должного внимания, хотя она имеет исключительное значение для понимания целостности личности и взглядов любого ученого, в том числе и М.В. Ломоносова, стоявшего у истоков отечественной науки.

В этой связи необходимо рассмотреть определяющие факторы, которые оказали существенное влияние на формирование мировоззрения М.В. Ломоносова. Среди них следует отметить особые условия формирования российской науки, которые по сравнению с западной традицией существенно различались. Ведущим производителем науки и научных знаний в Европе стали университеты, первый из которых возник в Болонье, в северной Италии, в 1088 году. В Средние века и Новое время западные научные сообщества складывались вокруг философских и богословских факультетов университетов. Главным же распространителем «книжности» на Руси был не университет, а монастырь, а наиболее образованным сословием являлось духовенство.

В допетровскую эпоху в России естественнонаучные знания развивались в контексте «теологического рационализма» [1], в атмосфере, принципиально исключавшей возможность появления какого-либо выдающегося ученого, поскольку в среде ученого монашества само понятие научного авторства было непризнано и размыто. Иная ситуация сложилась в Европе, где всякие объединения или корпорации (universitas) – промышленные, купеческие, научные – складывались профессионалами своего ремесла, что с неизбежностью ставило вопрос о сохранении добытых знаний и закреплении авторства их разработчиков и распространителей [2]. Корпоративное университетское самоуправление при этом сохраняло свою неизменную независимость вплоть до эпохи Реформации, до того времени, когда в католических странах университеты подчинились влиянию Римско-католической церкви и «превратились в орудие Контрреформации» [3]. Рассматривая своеобразие процесса развития науки в России, В.И. Вернадский замечал, что на Западе «в недрах церкви» трудились тысячи ученых, среди которых были, например, основатель генетики Мендель и выдающийся астроном Секки, работавший в папской обсерватории. Тогда как в России, где наука развивалась без особого патронажа церкви, – «создавалось резкое деление на два мировоззрения, которые по возможности не сталкивались. Поэтому в истории естествознания в России почти отсутствуют столкновения с церковью или ее служителями» [4].

Значительно более позднее по сравнению с Западом возникновение университетов не означает, однако, что Россия в силу своей цивилизационной специфики не была включена в общеевропейский процесс эволюции научного знания, связанный с протеканием основных циклов истории. Наука в России формировалась первоначально не по «школьному» принципу, поскольку схоластики как, впрочем, Возрождения и Реформации как особого культурно-исторического этапа здесь не было. Необходимо подчеркнуть, что главные инициативы в развитии науки в России взяло на себя государство, благодаря которому было обеспечено то, что В.И. Вернадский назвал «непрерывностью научного творчества в России с начала XVIII столетия». В этом же отношении А.С. Пушкин совершенно справедливо называл правительство «единственным европейцем в России». Предпринятые российским государством эффективные меры по модернизации страны своим результатом имели то, что Россия также не осталась в стороне от процесса становления классического естествознания, который датируется XVII-XVIII веками [5].

Процесс институционализации в России светской науки и философии европейского типа, в котором участвовал и М.В. Ломоносов, носил достаточно длительный характер и не сводился к единовременному копированию западноевропейс-

ких университетских традиций. Начало этого процесса связано с открытием Киево-Могилянской (1632) и Славяно-греко-латинской (1685) академий, где читались собственно философские курсы. В мировоззренческом отношении лекции, читавшиеся поначалу в университете при Академии наук в Петербурге (1724) и в Московской славяно-греко-латинской академии, вряд ли существенно различались. Уставные документы Академии наук предписывали в XVIII веке ведение учебного процесса в том духе, чтобы профессора в своих лекциях «не учинили бы ничего, что противно быть может православной греко-российской вере, форме правительства и добронравию» [6]. В то время Московская славяно-греко-латинская академия была единственным высшим учебным заведением, чья деятельность до учреждения Синода (т.е. до 1720-х гг.) была нацелена на подготовку не только богословов, но и светских ученых и специалистов. В академии обучался М.В. Ломоносов и многие другие будущие профессора, писатели и государственные деятели. Таким образом, естествознание в России было практически отделено от церкви, и русские ученые-естествоиспытатели творили вне сферы влияния теологических факультетов и ученой схоластики в отличие от естествоиспытателей Запада.

В научной и философской литературе советского времени идеологически и политически корректным «ритуалом» было причисление всех русских ученых к материалистам. В результате сложилось представление о существовании непременной внутренней связи между материалистическим и научным мировоззрением, кроме того, естественнонаучный материализм зачастую отождествлялся с атеизмом. На самом деле материализм в качестве концептуального, теоретически сформулированного мировоззрения был вообще весьма редок среди русских ученых, а о существовании атеизма в России XVIII века вовсе не приходится говорить.

В этой связи следует обратить внимание на соотношение философии и теологии, науки и религии, знания и веры в мировоззрении М.В. Ломоносова. В.И. Вернадский и С.И. Вавилов признавали наличие в его трудах того, что можно назвать «когнитивным содержанием» религии. Оно заключается в том, что религия указывает разуму его границы и пределы, ибо, по М.В. Ломоносову, «высшее всего, и сердце и ум наш к небу возводящее, спасительное есть дело представлять в уме своем непостижимое величество и непонятную премудрость всевышнего зиждителя» [7]. При этом же в век почти безраздельного господства религиозного мировоззрения М.В. Ломоносов отстаивал идеи о суверенитете научного творчества. Он писал, что рассуждения о том, что все создано творцом «…весьма вредны приращению всех наук, …хотя оным умникам и легко быть философами, выучась наизусть три слова: «Бог так сотворил» – и сие дая в ответ вместо всех причин» [8].

В научных и образовательных проектах М.В. Ломоносова представлена светская, нерелигиозная трактовка философии, построенной по научной модели и отличающейся от религии своей предметной областью и методологией: «Правда и вера суть две сестры родные…никогда между собою в распрю притти не могут» [9]. В то же время М.В. Ломоносов отмечает: «Не здраво рассудителен математик, ежели он хочет божескую волю вымерять циркулом. Таков же и богословия учитель, если он думает, что по псалтире научиться можно астрономии или химии» [10]. Однако «вольное философствование», по его мнению, проникнуто скептицизмом, тогда как «христианская вера стоит непреложно».

Принципиальной является позиция М.В. Ломоносова в вопросе о необходимости выделения теологии из системы знаний, которые, по его мнению, должны быть обязательными для преподавания в Московском университете. В университетском регламенте, который ему было поручено составить, он пишет: «думаю, что в Университете неотменно должно быть трем факультетам: юридическому, медицинскому и философскому (богословский оставляю синодальным училищам)» [11]. Медицинский факультет, как его мыслил М.В. Ломоносов, был факультетом естествознания, основные кафедры здесь занимали профессора химии, натуральной истории и анатомии. Философский же факультет объединял философию (логику, метафизику и нравоучение), физику, ораторию (красноречие), поэзию, историю и изучение древностей. Отсутствие в ломоносовском плане теологического факультета было новаторским и впоследствии воспроизведено в структуре всех российских университетов. Основание Московского университета стало венцом творчества и общественной деятельности М.В. Ломоносова и резонансным событием для всей русской культуры. Указ императрицы Елизаветы об основании университета, подписанный в Татьянин день 12 января 1755 года, знаменовал собой закрепление за российским государством особой роли в развитии науки и образования.

Характерной особенностью творчества великих ученых-естествоиспытателей является единство и взаимосвязь философского мышления и естественнонаучных исследований. Как правило, большие ученые не существуют в изоляции от философского знания и поднимаются в своих обобщениях до серьезных философских выводов. По сути сам М.В. Ломоносов был одновременно и естествоиспытателем и философом, о чем свидетельствует все его творчество. Неслучайно, обращаясь к будущим российским ученым, М.В. Ломоносов, пишет, что «может собственных Платонов и быстрых разумом Невтонов российская земля рождать» [12] – здесь имена великих представителей философского и естественнонаучного знания стоят рядом и должны служить образцом для потомков.

Мировоззрение и философские взгляды М.В. Ломоносова формировались как на основе великой философской традиции Нового времени, так и под влиянием выдающихся открытий в области естественных наук той эпохи. В своих работах он неизменно опирается на труды Г. Галилея, Р. Декарта, Ф. Бэкона, И. Ньютона, хотя и относится

к ним критически, подвергая строгому научному анализу. По мнению М.В. Ломоносова, в «республике науки» властвует критическая мысль, несовместимая с догматизмом, здесь позволено каждому «учить по своему мнению». Утверждая величие Сократа, Платона, Аристотеля, великий русский ученый одновременно признает право «прочих философов в правде спорить», подчеркивая тем самым авторитет ученых и философов Нового времени в лице Декарта, Лейбница и Локка. Вопрос научной критики весьма важен для прогресса науки в любые времена, при этом М.В. Ломоносов убежден, что критикуя труд исследователя, надо хорошо усвоить учение автора, проанализировать все его доказательства и противопоставить им действительные возражения и основательные рассуждения. Он пишет: «Ошибки замечать немногого стоит; дать нечто лучшее – вот что приличествует достойному человеку»[13].

В значительной мере философское, научное мировоззрение М.В. Ломоносова формировалось и под влиянием его собственных естественнонаучных исследований, в основе которых лежало опытное знание и его рациональное осмысление. В своих умозаключениях и общетеоретических выводах русский ученый поднимался до уровня философских обобщений, которые в свою очередь, оказывали влияние на его естественнонаучную деятельность.

Философское мировоззрение русского ученого позволило ему открыть путь к творческому, самобытному, свободному философствованию и обогащению естествознания новыми открытиями. Опираясь на достижения западной науки и философии, М.В. Ломоносов закладывал, развивал и укреплял национальные традиции российской науки и философии. Последовательно реализуя выработанные им принципы развития научного знания, прежде всего, в области химической науки, М.В. Ломоносов создает собственное гениальное учение, которое носит название «корпускулярная философия», или учение о молекулах. Неслучайно также, будучи основателем физической химии, русский ученый называет ее «химической философией». По его мнению, истинный ученый должен быть практиком, а также «должен уметь доказывать познанное, то есть давать ему объяснение, что предполагает философское познание. Отсюда следует, что истинный химик должен быть и теоретиком». Далее М.В.Ломоносов усиливает свою позицию в этом вопросе и пишет: «Истинный химик, следовательно, должен быть также и философом» [14].

Обладая философским мировоззрением, М.В. Ломоносов внес большой вклад в развитие различных разделов философского знания и, прежде всего, в решение многих гносеологических проблем. Единство процесса познания он видел в сочетании практики и теории. Наблюдение, опыт, эксперимент являются, по мнению русского ученого, самым надежным средством познания природы. Данные опыта он считал исходным пунктом и основой всех научных представлений и открытий. «Один опыт я ставлю выше, чем тысячу мнений, рожденных только воображением» [15], – писал М.В. Ломоносов. Отводя в познании большое место опыту, он в то же время полагал, что лишь соединение эмпирических методов с теоретическими обобщениями может привести к истине. Для этого необходимо суммировать большое количество опытных данных, обобщить фактический материал, осмыслить его, дать объяснение и доказательство, то есть перейти в ту познавательную сферу, где функционирует абстрактное мышление ученого-теоретика и в которой он оперирует логически упорядоченным понятийным аппаратом. Наряду с этим большое значение М.В. Ломоносов придавал научным гипотезам: «Они дозволены в философских предметах и даже представляют собой единственный путь, которым величайшие люди дошли до открытия самых важных истин. Это нечто вроде порыва, который делает их способными достигнуть знаний, до каких никогда не доходят умы низменных и пресмыкающихся во прахе» [16]. В то же время он выступал против чисто умозрительных, бездоказательных гипотез. Таким образом, от опыта через гипотезы к формированию теории и установлению строгой научной истины – таков творческий метод М.В. Ломоносова – ученого и философа. Он писал: «Если нельзя создавать никаких теорий, то какова цель стольких опытов, стольких усилий и трудов великих людей» [17].

Научный универсализм М.В. Ломоносова выразился в его трактовке научных понятий как идеальных сущностей, чрезвычайно разнообразных и, в то же время, имеющих некоторые общие черты. Так, естественнонаучные, исторические и философские понятия отражают, по мнению М.В. Ломоносова, изменения, происходящие в мире, отсюда необходим их периодический пересмотр. История познания, таким образом, в определенном смысле и есть история образования понятий. Они сложились первоначально в мифологии, затем в религии, в философии и науке. Так, древняя религия зороастризма приписывала понятиям «некоторую потаенную силу, от звезд происходящую и действующую в земных существах». Средневековый спор между номиналистами (в терминологии М.В. Ломоносова – «именниками») и реалистами («вещественниками») учит, утверждал русский ученый, что формировать понятия нужно не просто путем познания отдельных имен, названий вещей и их качеств, но путем «собирания» имен, происходящих как от «подлинных вещей и действий», так и от «идей, их изображающих». Сложность здесь «не состоит в разности языка, но в разности времен», т.е. успешность и точность употребления понятий определяется общим уровнем культуры, науки и философии.

Как теоретик языка и литературы М.В. Ломоносов не ограничивался анализом только собственно языковых особенностей и грамматических конструкций. Его целью было также рассмотрение связи языка и мышления, выявление «общего философского понятия о человеческом слове», что позволило бы ориентироваться в «безмерно широком поле» научного познания. В «Российской грамматике» М.В. Ломоносов дока-

зывал, что русский язык, сочетающий «великолепие испанского, живость французского, крепость немецкого, нежность итальянского, сверх того богатство и сильную в изображениях краткость греческого и латинского языка» [18], не менее других языков приспособлен к тому, чтобы отражать «тончайшие философские воображения и рассуждения». Это широко известное ныне высказывание М.В. Ломоносова выглядело новаторски для молодой русской науки XVIII века. Ведь основным языком науки тогда была латынь. Не случайно, что во вновь образованном Московском университете первым в России стал читать лекции по-русски ученик М.В. Ломоносова Н.Н. Поповский. В своей «Речи, говоренной в начатии философических лекций» он, развивая идеи своего учителя, писал: «Нет такой мысли, кою бы по-российски изъяснить было бы невозможно» [19].

Философия языка М.В. Ломоносова тесно связана с его теорией познания. Понятия или идеи, считал он, суть простые и сложные. Так, понятие «ночь» – простое. Но, например, представление о том, что люди ночью «после трудов покоятся» – сложное, так как включает идеи ночи, людей, труда и покоя. Идеи далее подразделяются на «первичные, вторичные и третичные». Искусство оперировать понятиями состоит в том, что можно миновать отдельные ступени (например, «вторичную») и перейти прямо к «третичной». Таким образом, можно миновать «материальные свойства» и перейти на более высокий уровень абстрагирования. Суть познания, по М.В. Ломоносову, и состоит в том, чтобы учитывать разнокачественность идей, не перескакивая «без разбору» от одного понятия к другому. В этом также заключается механизм соотнесения опыта и гипотез.

Мировоззренческие принципы М.В. Ломоносова проявились, в том числе, в постановке онтологических проблем, в философском решении вопросов, связанных с бытием, первоосновой и развитием мира, поиском причин явлений. В этой части учение М.В. Ломоносова носит характер деизма – философской теории Нового времени, признающей существование Бога и сотворение им мира, который далее развивается по своим собственным законам. Об этом свидетельствуют также его утверждения о материальном единстве мира, его изменчивости, взаимосвязи природных процессов, единстве законов его развития, познаваемости природы, единстве материи и движения. Отражением философского мировоззрения М.В. Ломоносова является сформулированный им «всеобщий естественный закон»: «Но все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается у чего-то другого. Так, сколько материи прибавляется какому-либо телу, столько же теряется у другого…» [20]. Закон сохранения массы вещества, по мнению М.В. Ломоносова, является настолько всеобщим, что он распространяется и на правила движения. В работе «О слоях земных» русский ученый выдвинул догадку об эволюции растительного и животного мира, указывая на необходимость изучения причин изменения природы. М.В. Ломоносов заложил основы современной химической атомистики, положил в основу объяснения явлений природы изменение материи, состоящей из мельчайших частиц – «элементов» (атомов), объединенных в «корпускулы» (молекулы). Основными свойствами материи, согласно его учению, являются: протяженность, сила инерции, форма, непроницаемость и механическое движение. Кроме того, М.В. Ломоносов рассматривал три возможных рода движения: «текущее» (поступательное), «коловратное» (вращательное) и «зыблющееся» (колебательное). Таким образом, русский ученый считал, что «первичное движение» существует вечно. Рациональное же обоснование атомистических представлений, по его мнению, не противоречит религиозной вере, ибо «метод философствования, опирающийся на атомы» не отвергает «Бога-творца», «всемогущего двигателя».

Как известно, М.В. Ломоносов был человеком энциклопедических знаний, успешно работавшим во многих областях естествознания, техники и гуманитарных наук. Все это позволяло ему подходить к задачам познания природы не только с точки зрения какой-либо отдельной науки, а опираясь на объединенные данные целого комплекса наук. М.В. Ломоносов неоднократно подчеркивал необходимость комплексных исследований, в которых сочетались бы методы нескольких наук в интересах достижения общей цели. Особенно большое значение русский ученый придавал математике, он писал: ее «почитаю за высший степень человеческого познания, но только рассуждаю, что ее в своем месте после собранных наблюдений употреблять должно»[21]. Что касается химии, то она, по мнению М.В. Ломоносова, чтобы стать настоящей наукой, должна «…через Геометрию вымеривать, через Механику развешивать и через Оптику высматривать». Также он считал, «что можно легче распознать скрытую природу тел, если мы соединим физические истины с химическими»[22]. Результатом реализации этого принципа и стало создание М.В. Ломоносовым новой науки – физической химии. Таким образом, он широко использовал в практике своих научных исследований идею союза наук, их интеграции, взаимного проникновения и обогащения

Широта мировоззренческих взглядов М.В. Ломоносова заключается не только в исследованиях и открытиях в различных областях научного знания, но и в том, что он стремился развивать науку в зависимости от потребностей страны. Многие свои идеи он успел воплотить в производство, подняв на более высокий уровень российскую металлургию, горное дело, изготовление стекла, художественной мозаики и т.д. Вместе с тем нельзя не видеть, что необыкновенная широта интересов М.В. Ломоносова не была просто удовлетворением чрезвычайно разросшегося, неуемного любопытства. Он, благодаря своим «второстепенным» занятиям – сочинением стихов, устройством фейерверков и т.п. – отыскивал средства для главнейшего занятия фундаментальной наукой. Известно, например, что с целью создания

химической лаборатории в течение ряда лет он написал 11 официальных прошений, и, не дожидаясь помощи от власть имущих, зарабатывал средства сам на ее открытие. Таким образом, во всех занятиях наукой он стремился руководствоваться некоторыми принципиальными подходами, обладающими качествами метода, имеющими как общее теоретическое, так и прикладное значение.

Научное познание, по М.В. Ломоносову, есть некоторый идеал человеческой деятельности, полезной, возвышающей человека и в то же время красивой и гармоничной. Он ясно видел, что наука все больше проникает во все сферы человеческой жизни, и без нее невозможно достойное развитие страны. М.В. Ломоносов пишет: «ни во время войны государству надлежащего защищения, ни во время мира украшения без вспоможения наук приобрести невозможно» [23]. Рационалистический оптимизм М.В. Ломоносова с особой силой выражен в работе «О пользе химии». Своеобразный гимн науке и «художеству» перерастает у него в гимн торговле, мореплаванию, металлургии, военному делу, разработке «драгоценных недр» и другим видам практической деятельности, связанной с научным творчеством. Иными словами, науку М.В. Ломоносов понимал, как сейчас принято говорить, в качестве одной из составляющих производительных сил общества, на обеспечение развития которых он отдавал свои силы. Великий гражданин России стремился освободить страну от иностранной зависимости, способствовать укреплению экономической и военной мощи государства, подъему русской национальной культуры и науки. Русский ученый возлагал большие надежды именно на российскую науку и предвидел время, когда науки в родном отечестве будут двигаться вперед работами отечественных ученых, настанет «пресветлый день», когда «вкоренится и усилится рачение и превосходство остроумных сынов российских в высоких науках» [24].

Обращаясь к творчеству М.В. Ломоносова три столетия спустя, можно сказать, что его идеи подтверждены, а заложенные им традиции продолжены в ходе общественного развития России. Многие русские ученые стали преемниками М.В. Ломоносова и собственным «приращением знаний» внесли вклад в развитие духовной культуры и способствовали процветанию российского общества.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Громов М.Н., Мильков В.В. Теологический рационализм древнерусских мыслителей / Идейные течения древнерусской мысли.– СПб.: РХГИ, 2001. С. 110–126.
2. Садовничий В.А., Белокуров В.В., Сушко В.Г., Шикин Е.В. Университетское образование. Приглашение к размышлению.– М.: Изд-во МГУ, 1995. С. 92.
3. Андреев А.Ю. Лекции по истории Московского университета. 1755–1855. – М.: Изд-во МГУ, 2001. С. 29.
4. Вернадский В.И. Труды по истории науки в России. – М.: Наука, 1988. С. 67.
5. Лесков Л.В. Наука : словарь философских терминов. – М.: ИНФРА-М, 2004. С. 348.
6. Материалы для истории Императорской Академии наук. – СПб., 1885–1900. Т. 10. С. 513.
7. Ломоносов М.В. Избранные философские произведения. – М.: Госполитиздат, 1950. С. 133.
8. Ломоносов М.В. Полное собрание сочинений : в 10 т. – М.-Л.: Изд-во Академии наук СССР. 1954. Т. 5. С. 575.
9. Ломоносов М.В. Избранные философские произведения. С. 356.
10. Там же. С. 357.
11. Ломоносов М.В. Избранная проза. – М.: Советская Россия, 1986. С. 158.
12. Ломоносов М.В. Полное собрание сочинений : в 10 т. – 1959. Т. 8. С. 206.
13. Там же. 1950. Т. 1. С. 129.
14. Там же. 1950. Т. 1. С. 71.
15. Там же. 1950. Т. 1. С. 125.
16. Там же. 1952. Т. 3. С. 231.
17. Там же. 1952. Т. 3. С. 239.
18. Ломоносов М.В. Избранные философские произведения. С. 512.
19. Избранные произведения русских мыслителей второй половины XVIII века : в 2 т. – М.: Политиздат, 1952. Т. 1. С. 91.
20. Ломоносов М.В. Полное собрание сочинений : в 10 т. – 1951. Т. 2. С. 184–185.
21. Там же. 1955. Т. 4. С. 163.
22. Там же. 1951. Т. 2. С. 223.
23. Там же. 1952. Т. 3. С. 19.
24. Там же. 1952. Т. 3. С. 409.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 541.64

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР, СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ

И.А. Грицкова, профессор, А.Ю. Гервальд, старший преподаватель, Н.И. Прокопов, профессор, Ю.М. Ширякина, аспирант, Н.С. Серхачева, студент

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: julmih@gmail.com

Рассмотрены основные типы морфологии композиционных полимерных микросфер. Обобщены методы получения полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы.
The basic types of morphology of composite polymeric microspheres are considered. Methods of synthesizing polymeric microspheres containing inorganic nanoparticles are generalized.

Ключевые слова: *синтез, неорганические наночастицы, полимерные микросферы, гетерофазная полимеризация, оксид цинка, магнетит.*

Key words: *synthesis, inorganic nanoparticles, polymer microspheres, heterophase polymerization, zinc oxide, magnetite.*

Введение

В химии и технологии полимерных материалов одним из приоритетных направлений является создание композитных частиц на основе полимеров и неорганических частиц, в которых полимер принимает участие в стабилизации наночастиц, предотвращая их агломерацию. Наночастицы могут быть помещены не только в объем материала и тонкие пленки, но и на поверхность полимерных микросфер.

За последние 50 лет было опубликовано большое количество научных работ, посвященных способам получения полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы [1]. По типу морфологий полимерные композиционные микросферы делятся на структуры «ядро–оболочка», «частично локализованные полусферы», «матрица» и частицы, в которых эти домены локализованы в поверхностном слое частицы-матрицы (структуры типа «конфетти»), они представлены на рис. 1.

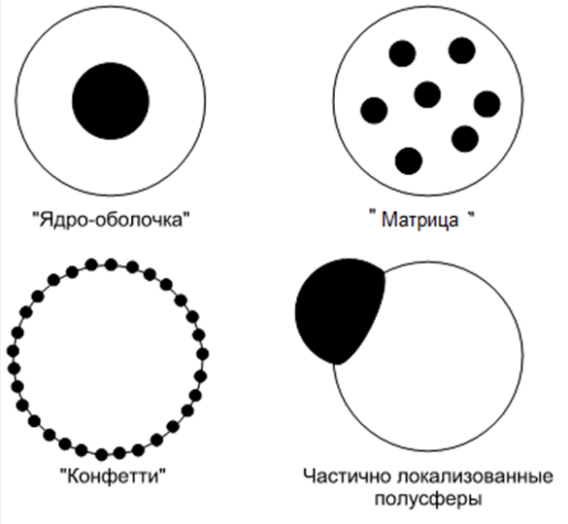


Рис. 1. Морфология полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы.

При иммобилизации в полимерные микросферы неорганических наночастиц решается несколько проблем:

- защита неорганического материала полимерной оболочкой (магнетит, кремнезем);
- возможность создания маркеров, в качестве которых может выступать неорганический материал, содержащийся на поверхности или в объеме частицы-носителя (магнетит);
- возможность создания при определенных условиях новых материалов, например, фотоинициатора;
- повышение агрегативной устойчивости дисперсий (например, пигменты, сажа и т. д.);
- повышение механических свойств материалов (кремнезем);
- снижение газопроницаемости материала за счет упрочненных полимерных пленок (глина).

Синтез полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы

Различные методы синтеза полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, можно объединить в три группы:

– комбинирование раздельно полученных неорганических наночастиц и полимера;

– получение неорганических наночастиц в полимерных микросферах или в присутствии готовых макромолекул полимера;

– полимеризация мономеров в присутствии неорганических наночастиц.

Первое направление основано на получении неорганических наночастиц и полимерного материала независимыми друг от друга способами. В рамках этого направления синтеза можно выделить два метода инкапсулирования неорганического материала в полимер (рис. 2):

– неорганические наночастицы вводятся в затравочные полимерные микросферы;

– полимерные ПАВ адсорбируются на поверхности неорганического материала.

Например, первые магнитнаполненные полимерные микросферы для медицины пытались получить из биосовместимых и биоразлагаемых полимеров, таких как альбумин, поливиниловый спирт и др. Метод получения таких частиц из альбумина подробно описан в литературе [2] и состоит в ультразвуковой обработке обратной эмульсии водного раствора альбумина и ПАВ, содержащего

наночастицы оксида железа, в природном масле с последующим нагреванием до 110–165°С или добавлением сшивающего агента для закрепления магнитных наночастиц в полимере. Полученные магнитные микросферы содержали 20–50% мас. Fe_3O_4 и имели средний диаметр 1 мкм.

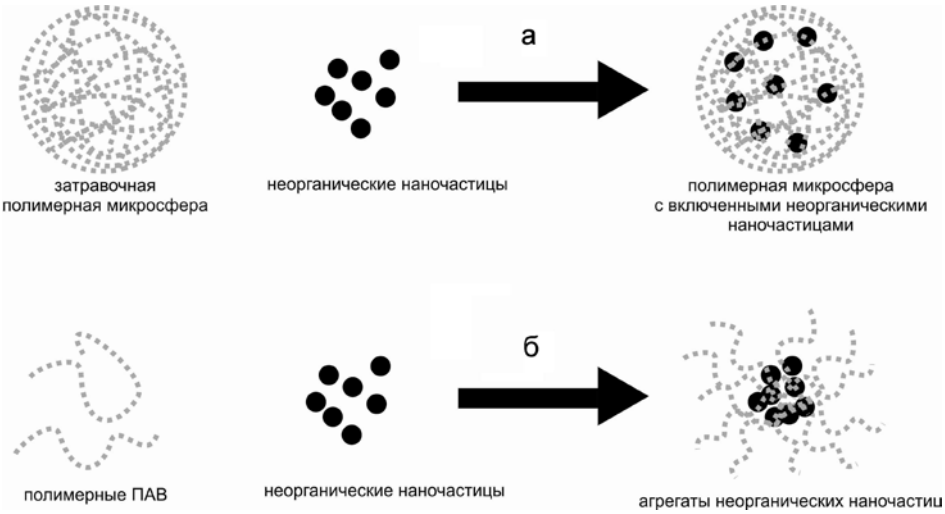


Рис. 2. Получение композиционных микросфер включением неорганических наночастиц в готовые полимерные микросферы (*а*) и инкапсулированием агрегированных неорганических наночастиц полимерными ПАВ (*б*).

Этим методом также возможно получить магнитные полимерные микросферы с меньшим диаметром (200–500 нм). Для этого варьируют количество растворителя, мономера и интенсивность ультразвуковой обработки. Однако, распределение таких микросфер по размерам широкое (коэффициент вариации составлял 20%), а содержание магнетита составляет 5–9% мас. [3].

При получении полимерных микросфер из поливинилового спирта (ПВС), эмульсию получали из масла и водной суспензии, содержащей ПВС и неорганические наночастицы, путем перемешивания в присутствии полиоксиэтилированных неионных ПАВ [4]. В этом случае в качестве сшивающего агента использовали глутаровый диальдегид. Полученные полимерные микросферы характеризовались узким распределением по размерам, диаметром порядка нескольких десятков микрометров и содержанием неорганического материала в количестве около 5% мас.

Другой метод получения полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, состоит в механическом захвате неорганических частиц полимером [5]. Их получали выпариванием растворителя, метиленхлорида, из дисперсии, содержащей смесь полистирола (молекулярная масса ~50 000 г/моль) и наночастиц оксида железа, имеющих диаметр 200 нм, эмульгированной в водном растворе ПВС при механическом перемешивании. Твердые частицы промывали водой и лиофилизировали. Полученные микросферы имели диаметр в диапазоне нескольких сотен микрометров и содержали до 50% неорганического материала от общей массы. Однако они имели широкое распределение по размерам и не обладали сферической и регулярной формой.

Существует метод, который позволяет вводить неорганический материал в уже сшитую полимерную матрицу [6]. Такие микросферы состоят из сефарозного геля (агарозный бисерно-конденсированный гель, Pharmacia, Швеция), в который неорганические наночастицы включены путем адсорбции или осаждения в гель. Полученный по такому методу материал используют в качестве аффинной среды для хроматографии. Однако из-за слабой фиксации неорганических наночастиц внутри микрогеля промывка любым буферным раствором может привести к десорбции и высвобождению неорганических наночастиц, что является главным их недостатком при использовании.

Способ получения полимерных микросфер с иммобилизированными неорганическими наночастицами, заключающийся в адсорбции полимера на поверхность неорганического материала, был изучен на примере использования магнитных наночастиц двух диаметров: около 10 нм и 200–400 нм, при этом на поверхности магнитных наночастиц формировался тонкий полимерный слой путем физической [7] или химической адсорбции полимера [8, 9]. При химической адсорбции имеет место взаимодействие между функциональными группами полимеров (-COOH, $-PO_3H_2$, $-NH_2$) и функциональными группами магнитных наночастиц, наличие которых возможно после активации поверхности последних. Обычно используют гидрофильные полимеры, такие как полиакриловая кислота [9], полиметилметакрилат [7], полипропиленгликоль [8] или производные полисилоксана. Следует отметить, что тонкий слой полимера, адсорбированного на неорганические магнитные наночастицы, не изменяет ценные суперпарамагнитные свойства этих неорганических нанообъектов.

Композиционные частицы могут быть получены из функциональных полимерных микросфер, заранее синтезированных одним из методов гетерофазной полимеризации. Полимерные суспензии диспергируются в растворе солей различных металлов. Включение неорганического материала в полимер осуществляется либо осаждением, либо окислительно-восстановительной реак-

цией между ионами металла.

Первыми начали проводить исследования в области синтеза монодисперсных полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, Угельстад и сотр. [10] на примере магнитных наночастиц. Данный метод включает четыре стадии (рис. 3):

1) синтез пористых полимерных микросфер (используемых в дальнейшем в качестве затравочных) с большим диаметром порядка 2–4 мкм и узким распределением по размерам;

2) диффузия солей металла в поры частиц суспензии;

3) осаждение солей металла в порах частиц путем воздействия гидроксидом аммония или натрия;

4) фиксация осадившихся в порах полимерных микросфер наночастиц оксидов железа полимером, образованным при проведении затравочной полимеризации.

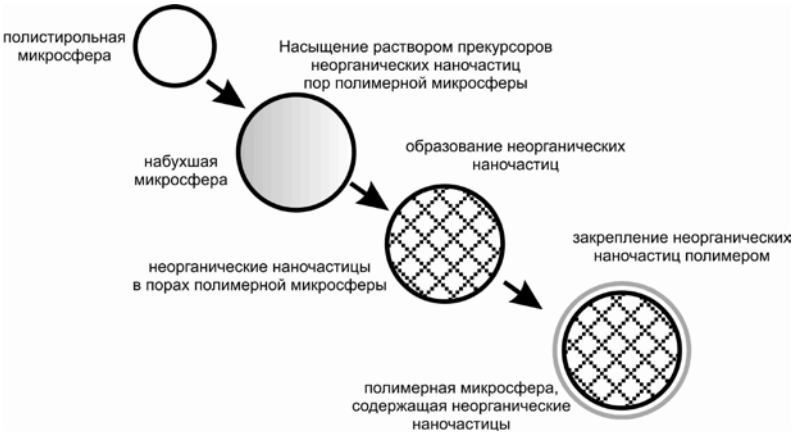


Рис. 3. Схема синтеза монодисперсных полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, разработанного Угельстадом.

Пористые полимерные микросферы, которые используются в дальнейшем для насыщения раствором солей железа(II) и (III), получали затравочной полимеризацией винилового мономера в присутствии монодисперсных затравочных частиц с размером ~800–1000 нм. Полученные микросферы набухали виниловым мономером в 50–1000 раз от их первоначального объема в присутствии порообразующих растворителей и инициировали полимеризацию. Увеличение объема частиц добивались использованием двухстадийного процесса набухания. На первой стадии частицы набухают реагентом Y, который обладает низкой молекулярной массой и очень низкой растворимостью в воде и диффундирует внутрь частиц. Например, в качестве реагента Y может использоваться гексадекан или диоктилпероксид, который также играет роль инициатора эмульсионной полимеризации. На второй стадии набухания происходит диффузия винилового мономера внутрь активированных затравочных латексных частиц.

Процесс набухания основывается на установлении термодинамического равновесия между тремя фазами: затравочными полимерными микросферами, мономерными каплями (Z) и непрерывной фазой (вода). Баланс данного равновесия системы выражается равенством энергий Гиббса (ΔG) трех фаз. Свободная энергия каждой фазы напрямую связана с их объемной долей, поверхностным натяжением и размером затравочных микросфер. Для того чтобы получить пористые частицы, летучий растворитель, введенный на стадии набухания, выпаривают с целью образования пор [11–13] в микросферах.

Этим способом получали пористые монодисперсные полистирольные и дивинилбензольные полимерные частицы размером несколько микрометров [14], затем их модифицировали путем окисления (введение NO_2), высушивали и далее редиспергировали в водном растворе солей железа Fe^{2+} и Fe^{3+}. Соотношение солей железа Fe^{2+} и Fe^{3+} изменяли в интервале от 1 до 2 в зависимости от типа получаемого оксида железа (γ-Fe_2O_3 или Fe_3O_4).

Полученные полимерные микросферы имели сферическую форму и нерегулярную пористую поверхность [15], содержащую наночастицы оксида железа. Для того чтобы наполнить доступные поры оксидом железа и инкапсулировать его в полимер, на последней стадии проводили сополимеризацию стирола с дивинилбензолом. Полученные магнитные полимерные микросферы имели размер в диапазоне 1–5 мкм и содержание магнитного материала до 10% мас. Такие магнитные полимерные микросферы обладали суперпарамагнитными свойствами. Однако, образующийся в течение всей реакции монооксид углерода (CO) приводил к деформации поверхности частиц [16].

Восстановление солей металла на поверхности полимерных частиц является еще одним способом получения композитных микросфер. Такие полимерные микросферы (размер частиц достигал 300 нм) используются в качестве проводящих полимерных материалов или в качестве каталитических систем. Проводили эмульсионную сополимеризацию стирола и функционального сомономера, например, акрилонитрила (-CN), акриламида (-$CONR_2$) и N-винилимидазола [17]. Количество фиксированного металла зависит от его природы, начальной концентрации солей металла и типа используемого полимера.

Многослойные композитные частицы представляют собой органическое ядро, неорганический слой (вокруг ядра), образованный нано-

частицами оксида железа, и полимерную оболочку. Существует два метода получения таких частиц.

Первый метод заключается в проведении затравочной полимеризации стирола при низкой температуре в присутствии ферритов и полистирольных микросфер с использованием метабисульфита калия в качестве инициатора и ПАВ. Однако, в течение затравочной полимеризации стирола протекала его полимеризация в водной фазе с образованием новых полимерных частиц [18], что приводило к получению пустых частиц. Синтезированные полимерные микросферы имели диаметр порядка 4 мкм, широкое распределение по размерам, шероховатую поверхность и низкое содержание феррита.

Второй метод синтеза многослойных композитных частиц был разработан Фурусавой [19] и проиллюстрирован на рис. 4.

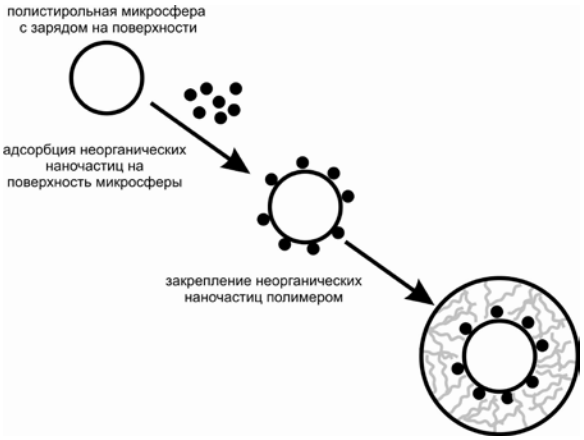


Рис. 4. Схема синтеза многослойных композициионных микросфер.

Положительно заряженные частицы оксидов металлов (порошки NiO, ZnO, Fe_2O_3) с диаметром 20 нм за счет электростатических взаимодействий сорбируются на поверхности отрицательно заряженных полистирольных микросфер (с сульфатными или карбоксильными группами на поверхности), образуя комплексы. На их электростатические взаимодействия влияют ионная сила среды, природа растворителя и pH. При pH выше 9 оксиды металла имеют тот же заряд, что и полимерные микросферы, и количество сорбированных неорганических наночастиц на поверхности полимерных частиц очень мало из-за электростатического отталкивания. Для того чтобы предотвратить высвобождение оксида железа и обеспечить взаимодействие с биомолекулами, полимерные микросферы, покрытые неорганическими наночастицами, покрываются слоем полимера.

Присутствие ионогенного ПАВ (например, олеата натрия) необходимо для стабилизации композитных частиц. Однако, его концентрация должна быть ограничена во избежание формирования микросфер без оксида железа из мицелл ПАВ [20].

Для получения полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы, используют различные методы проведения гетерофазной полимеризации в присутствии неорганического материала, такие как эмульсионная, миниэмульсионная, суспензионная и дисперсионная полимеризация.

Наиболее распространенным процессом получения композиционных микросфер является затравочная полимеризация мономеров в присутствии затравочных неорганических наночастиц [21]. В этом случае неорганический материал должен отвечать ряду требований:

1. Поверхность материала должна быть гидрофобной, что достигается за счет адсорбции ПАВ [22, 23] или ее химической модификации [24]. На поверхности должны содержаться реакционноспособные группы для взаимодействия с функциональными группами полимера, либо вещества, способствующие гидрофобному взаимодействию с поверхностью полимера. В качестве таких модифицирующих агентов могут быть использованы, например, силаны, титанаты, двухосновные кислоты и др.

2. Неорганические частицы должны сохранять коллоидную стабильность. Наночастицы стабилизируют путем адсорбции ПАВ, которые обычно используются при эмульсионной полимеризации [25, 26].

Для инкапсулирования неорганических наночастиц в полимер, концентрация ПАВ должна быть ниже величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ), чтобы предотвратить образование мицелл в исходной системе и исключить образование полимерных микросфер, не содержащих неорганический материал. Кроме того, для полимеризации необходимо использовать нерастворимые в воде инициатор и мономер, для исключения образования олигомерных водорастворимых ПАВ [26].

Магнитные наночастицы, такие как ферриты, часто получают в водной фазе и стабилизируют одним ПАВ или их смесями. В этом случае на поверхности частиц могут образовываться полислои из молекул ПАВ, причем первый слой состоит из ПАВ, химически связанного с поверхностью оксида железа, а второй – из ПАВ, физически адсорбированного на этой поверхности (олеиновая кислота и соль олеиновой кислоты) [25]. В этом случае поверхность становится заряженной отрицательно и эмульсионную полимеризацию стирола возможно инициировать персульфатом калия (ПК).

В последнее время для получения наполненных неорганическим материалом полимерных микросфер используют миниэмульсионную полимеризацию [27], которую проводят в две стадии. На первой стадии в присутствии ПАВ получают стабильную дисперсию неорганических частиц в стироле. Затем ее переводят в воду, добавляя новые ПАВ. Для предотвращения процесса созревания по Оствальду в мономерную фазу (в качестве гидрофобной добавки) добавляют гексадекан. Содержание неорганического материала в полимерных микросферах, полученных таким способом, составляет 20% мас.

Для увеличения содержания неорганического материала в полимерных частицах была предложена другая методика их синтеза [28]. Мономер

и неорганические наночастицы независимо диспергируют в воде в присутствии додецилсульфата натрия (ДСН) в качестве ПАВ и последовательно смешивают при различных соотношениях мономер/неорганический материал с целью получения полимерных микросфер с различной концентрацией неорганических наночастиц. Затем смесь подвергают ультразвуковой обработке для создания необходимой дисперсности системы и инициируют процесс полимеризации.

Для того чтобы получить гомогенно распределенные в полимерных микросферах неорганические наночастицы с высоким содержанием неорганического материала, в работе [29] был предложен трехстадийный процесс (на примере магнетита), схема которого представлена на рис. 5.

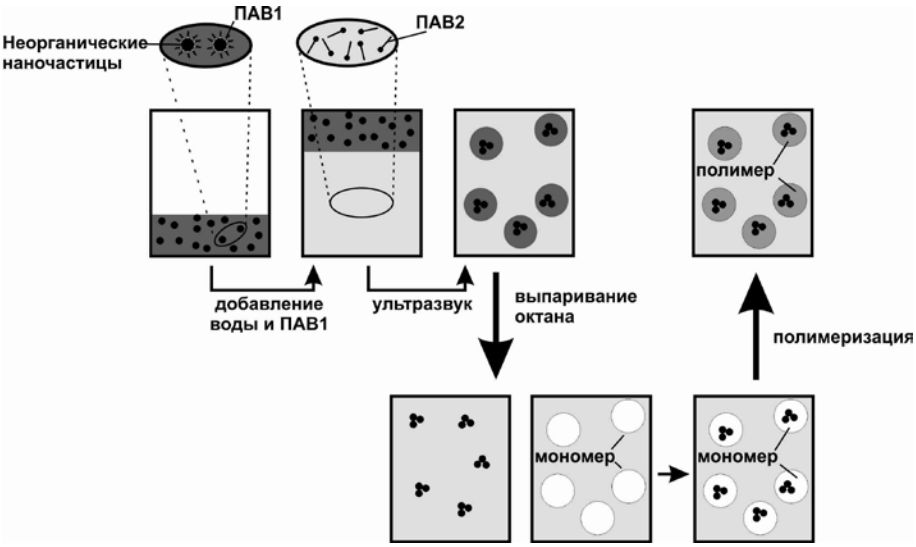


Рис. 5. Трехстадийный процесс образования неорганических частиц, покрытых полимером, с высоким содержанием неорганического материала.

На первой стадии получали гидрофобизированные частицы магнетита, на второй стадии проводили миниэмульсионную полимеризацию и получали магнитсодержащие полимерные микросферы.

Частицы магнетита со средним диаметром 10 нм были получены в процессе соосаждения [30] путем быстрого введения концентрированного раствора аммиака в раствор Fe^{2+}/Fe^{3+}.

При добавлении олеиновой кислоты при температуре выше ее температуры плавления магнитные частицы гидрофобизируют. После выпаривания воды и удаления неадсорбированной олеиновой кислоты, получают сухой порошок, который легко диспергируют в октан; средний размер частиц составлял 20 нм.

Так как обе миниэмульсии, полученные в присутствии гексадекана и при его отсутствии, были стабильны, то был сделан вывод о том, что олеиновая кислота может заменить гидрофобную добавку, препятствующую процессу созревания по Оствальду.

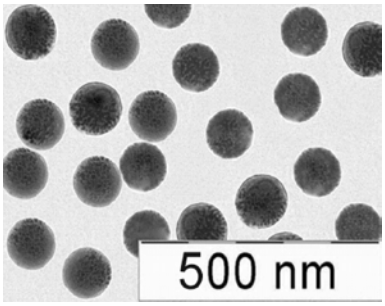
После выпаривания октана, получали водную магнитную жидкость, состоящую из агрегатов магнетита с адсорбированной на их поверхности олеиновой кислотой, диспергированных в водной фазе. Агрегаты магнетита имели двойной слой ПАВ: первый слой из олеиновой кислоты, который обеспечивает гидрофобность частиц, и второй слой из ДСН, оба ПАВ стабилизируют частицы в воде.

На третьей стадии синтеза, в эмульсию мономера в воде добавляли водную магнитную жидкость, смесь подвергали ультразвуковой обработке для диспергирования мономера, добавляли инициатор и проводили полимеризацию. Полученные магнитные полимерные микросферы характеризовались гомогенным распределением магнитного материала.

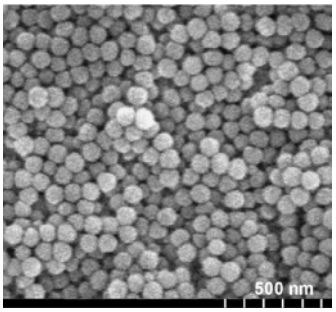
Синтез высокодисперсных магнитсодержащих полимерных микросфер с узким распределением частиц по размерам и высоким содержанием магнитного материала был выполнен в работе [31]. Вначале получали стирольную магнитную жидкость путем хемосорбции на поверхность наночастиц олеата натрия, далее к системе добавляли уксусную кислоту, тем самым гидрофобизируя поверхность наночастиц, и добавляли стирол при ультразвуковом воздействии на систему. Стабильную суспензию наночастиц магнетита в стироле добавляли к водному раствору додецилсульфата натрия при одновременной, постоянной на протяжении всего процесса ультразвуковой обработке, что позволило получить сначала миниэмульсию, а затем провести полимеризацию.

В результате были получены высокодисперсные магнитсодержащие полистирольные микросферы. Средний диаметр микросфер составлял 80–100 нм, распределение по размерам было узкое, а содержание магнетита в объеме полимерных микросфер составляло ~40% мас. (рис. 6).

Для введения на поверхность магнитсодержащих полимерных микросфер функциональных групп проводили затравочную полимеризацию хлорметилстирола (ХМС) на полистирольных затравочных микросферах при 40°С, используя окислительно-восстановительную систему персульфат калия – бисульфит натрия [32].



а



б

Рис. 6. Микрофотографии магнитосодержащих полимерных микросфер, полученные методом просвечивающей (*а*) и сканирующей (*б*) электронной микроскопии.

Способ или вид модификации поверхности неорганического материала существенно влияет на процесс инкапсулирования магнетита в полимер путем полимеризации. В этих процессах часто используются ПАВ, но это не является единственным подходом. Например, в работе [33] наночастицы магнетита диспергировали в метаноле, затем на поверхность наночастиц феррита химически сорбировали производные триметоксисилана (*n*-аминофенилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриметоксисилан, *N*-2-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилан). Полимеризация силана конденсацией в органической среде приводила к образованию частиц с магнитным ядром и полисилановой оболочкой. При дегидратации гидроксильных групп на поверхности ферритов полисиланы ковалентно связываются с неорганическими частицами. Присутствие ПАВ в среде позволяет предотвратить агрегацию частиц при удалении избытков воды, силана и органического растворителя путем их выпаривания после полимеризации при повышении температуры до 160°С. Средние диаметры магнитсодержащих полимерных микросфер находились в интервале 0.1–1.5 мкм [33].

В работе [34] с целью формирования монодисперсных композитных частиц контролируемой морфологии частицы Fe_3O_4 осаждали на заранее полученные монодисперсные полимерные микросферы, и затем в присутствии полученной дисперсии проводили полимеризацию, покрывая слой магнетита образующимся полимером.

В качестве основы для получения композитных частиц были испытаны монодисперсные микросферы полистирола (ПС) с карбоксильными группами на поверхности [35] и поли(метилметакрилат/акролеин)а (ПММААК) с карбоксильными и альдегидными группами [36]. В результате исследований были получены монодисперсные трехслойные композитные частицы правильной сферической формы, которые состояли из ядра ПММААК, прослойки магнетита и оболочки ПС с карбоксильными поверхностными группами для связывания иммунореагентов. Термогравиметрический анализ этих частиц показал, что содержание магнетита в них составляет около 17% мас.

Таким образом, в настоящее время получение магнитсодержащих полимерных микросфер можно осуществить несколькими методами. Однако каждый из методов имеет как преимущества, так и недостатки.

Традиционные способы модификации полимерных материалов неорганическими наночастицами являются неэффективными, что обусловлено агрегативной неустойчивостью, нежелательным увеличением вязкости смесей при высоких концентрациях и отсутствием равномерного распределения наполнителя при небольшом содержании в полимере.

Одновременно с выявлением влияния концентраций наночастиц на такие свойства как прочность, термостойкость и другие, возникают новые требования к совмещению полимеров с различными наполнителями, при этом преобладают тенденции получения полимеров с равномерным распределением сверхмалых количеств наночастиц в объеме полимерной матрицы. Одним из методов синтеза таких полимеров является полимеризация мономеров в высокодисперсных эмульсиях, дисперсная фаза которых содержит наночастицы различных материалов.

Например, в работе [31] описан новый подход к получению магнитсодержащих полимерных микросфер, который состоит в создании множественной дисперсионной системы с определенным составом и строением микрокапель мономера. В объеме микрокапель мономера должны содержаться наночастицы магнетита в определенной концентрации, на поверхность которых химически иммобилизированы молекулы ПАВ (например, различные представители жирных кислот), гидрофобная часть которых способна солюбилизировать мономер.

Полимеризация стирола должна протекать только в микрокаплях, содержащих магнетит, а содержание несолюбилизированного стирола не должно превышать количества, диффундирующего в полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) на начальной стадии полимеризации за счет изменения химического потенциала в них.

Для обеспечения высокого уровня диспергирования капель мономера, содержащих магнетит в дисперсионной среде, были использованы все возможные методы воздействия на неколлоидную систему:

– образование дисперсионной системы при сильном перемешивании в диспергаторе;

– использование Span 80, как эффективного стерического со-стабилизатора капель мономера, способного к сополимеризации со стиролом;

– длительное ультразвуковое воздейст-

вие, которое обеспечивает непрерывное дробление капель мономера и их устойчивость вследствие короткого периода формирования на их поверхности факторов устойчивости (структурно-механического и электростатического);

– короткая стадия образования ПМЧ.

Большое внимание привлекают наночастицы оксида цинка. Особый интерес к ним вызван их оптическими свойствами, то есть проявлением фотолюминесценции, возникающей за счет природы связи между атомами и параметров кристаллической решетки. Эти свойства проявляются в желто-зеленой люминесценции в ближней ультрафиолетовой области.

Наночастицы оксида цинка начали привлекать внимание исследователей в конце 1980-х годов. Например, Коч, Бахнеманн, Хаас использовали гидролиз солей цинка в спиртовых растворах для получения наночастиц ZnO. В 1991 году Спенхель и Андерсон систематизировали экспериментальные данные по получению наночастиц оксида цинка [37].

В настоящее время существует несколько способов получения наночастиц оксида цинка. Наиболее известными и изученными являются: гидротермальный метод, химическая конденсация, термическое разложение и гидролиз солей цинка в спиртовом растворе.

В работе [38] наночастицы оксида цинка получали последним методом, путем осуществления реакции между дигидратом ацетата цинка и гидроксидом калия согласно методике, описанной в [39]:

$$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O + 2KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow ZnO\downarrow + 2CH_3COOK + 3H_2O$$

Рецептура синтеза неорганических наночастиц, где в качестве среды для химической реакции использовались спирты различного строения, приведена в табл. 1.

Таблица 1. Рецептура получения наночастиц оксида цинка.

Компоненты	Количество, мас. ч.
Дигидрат ацетата цинка	2
Гидроксид калия	1
ROH	175

Было показано, что размер, форма и наличие фотолюминесцентных свойств полученных наночастиц оксида цинка зависят от природы растворителя. Для проведения синтезов были выбраны следующие растворители: метанол, этанол, изопропанол и изобутанол.

Распределение частиц оксида цинка по размерам, полученных в растворителях различной природы, оценивали методом фотонно-корреляционной спектроскопии, результаты которой приведены ниже (рис. 7). Видно, что во всех случаях присутствуют агрегаты.

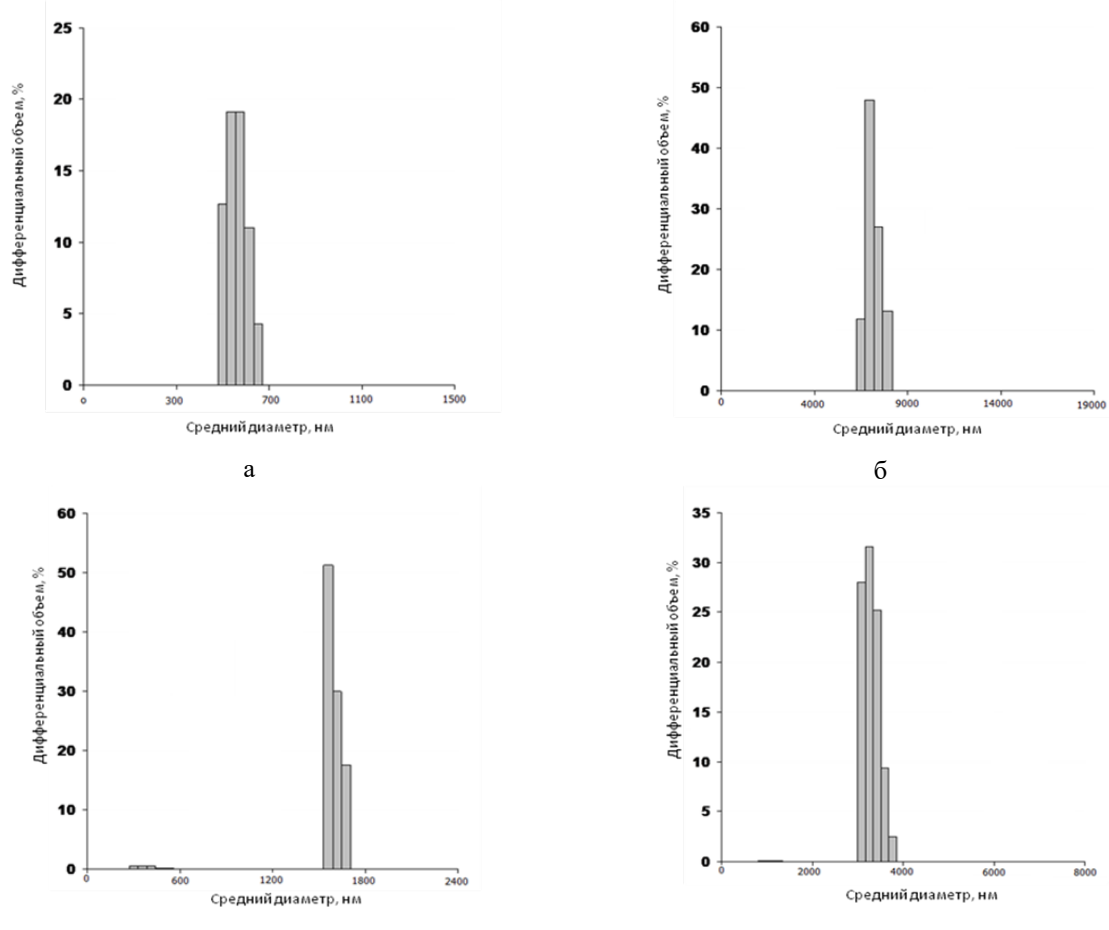
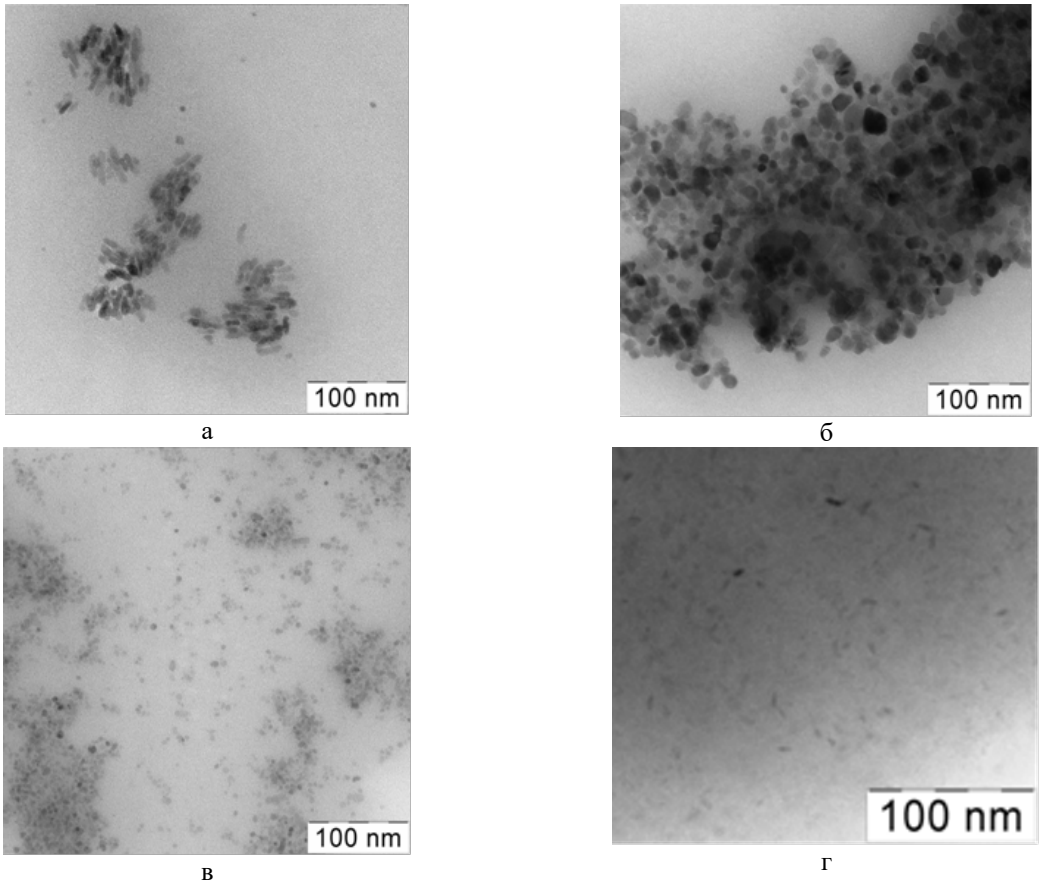


Рис. 7. Гистограммы распределения наночастиц ZnO в разных средах: метаноле (*а*), этаноле (*б*), изопропаноле (*в*), изобутаноле (*г*).

Анализ микрофотографий образцов (рис. 8) показал, что в случае использования в качестве растворителя метанола наночастицы оксида цинка имеют более вытянутую форму, чем наночастицы, полученные в других спиртах, и имеют размер порядка 20 нм в длину и 4 нм в ширину. При использовании этанола в качестве среды получены частицы с широким распределением частиц по размерам – от 5 до 35 нм, имеющие форму, близкую к сферической. В случае применения в качестве среды изобутанола было обнаружено присутствие очень больших агрегатов и небольшой фракции частиц с размером от 4 до 11 нм. Наилучший результат был получен при использовании в качестве растворителя изопропанола, где размер частиц оксида цинка варьирует от 6 до 11 нм.



а б в г

Рис. 8. Микрофотографии наночастиц ZnO в метаноле (*а*), этаноле (*б*), изопропаноле (*в*), изобутаноле (*г*), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Так как наночастицы оксида цинка имеют гидрофильную поверхность, то для перевода суспензии оксида цинка из изопропанола в гидрофобную среду, в стирол, поверхность частиц должна быть гидрофобизирована.

Из литературы известно, что в большинстве случаев для получения стабильных дисперсий неорганических наночастиц в различных средах используют жирные кислоты и их соли. Наиболее эффективным стабилизатором является олеиновая кислота, которая обладает способностью хемосорбироваться на поверхности наночастиц оксида цинка [40], при этом ее углеводородные радикалы образуют на поверхности наночастиц оболочку, которая совместима с ароматическим углеводородом, таким как стирол.

Методом динамического светорассеяния было установлено, что средний диаметр гидрофобизированных наночастиц оксида цинка в стироле практически не изменяется и составляет от 6 до 11 нм.

Таким образом, была получена стабильная дисперсия наночастиц оксида цинка в стироле, содержащая наночастицы оксида цинка в количестве, равном 6.6% мас., которую было предложено использовать для иммобилизации в полимерные микросферы в процессе полимеризации стирола.

Гетерофазную полимеризацию стирола с включением наночастиц оксида цинка в полимерные микросферы предполагали провести в высокодисперсной эмульсии стирола, в которой весь объем мономера диспергирован в виде микрокапель с желательно узким распределением по размерам.

Для исследований был выбран метод получения высокодисперсных эмульсий, путем эмульгирования мономера смесью ионогенных эмульгаторов и длинноцепочечных жирных спиртов при интенсивном перемешивании системы по методу, предложенному в работе [41]. В этом случае предварительно смешивают водный раствор эмульгатора и жирный спирт при температуре выше температуры плавления спирта, а затем добавляют мономер. Соотношение жирного спирта и ионогенного эмульгатора в таких системах варьирует в интервале от 1:1 до 4:1. Изменение порядка введения ингредиентов, например, введение спирта в мономер с последующим добавлением водного раствора эмульгатора, приводит к образованию грубо-

дисперсной, нестабильной эмульсии.

Важную роль при приготовлении эмульсии играет и длина углеводородного радикала в молекуле спирта. Согласно данным работ [42], высокодисперсную устойчивую эмульсию стирола получают в присутствии цетилового спирта (ЦС), у которого длина алкильного радикала составляет 16 атомов углерода.

В качестве ионогенного эмульгатора был выбран додецилсульфат натрия (ДСН). В работе [38] было изучено влияние мольного соотношения ДСН/ЦС на межфазное натяжение стирол/вода при температуре 70ºС. Исследования показали, что межфазное натяжение не меняется до мольного соотношения ДСН/ЦС, равного 1:2, а затем существенно увеличивается и при мольном соотношении ДСН/ЦС, равном 1:3, достигает значения 15 мН/м.

Выбранный набор ПАВ должен создать на поверхности микрокапель мономера, а затем и полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), прочный межфазный слой, способный обеспечить их устойчивость, локализацию наночастиц в поверхностном слое микрокапель мономера и последующую их иммобилизацию в поверхностном слое образующихся из микрокапель ПМЧ.

Высокая прочность межфазных адсорбционных слоев обусловлена и тем, что выбранное мольное соотношение ДСН/ЦС на фазовой диаграмме вода–ЦС–ДСН находится в области, соответствующей формированию жидкокристаллических структур.

Образование жидкокристаллической пленки в межфазных адсорбционных слоях частиц обеспечивает им высокую прочность и устойчивость к коалесценции. Иммобилизация твердых частиц оксида цинка в поверхностных слоях частиц усиливает эти свойства.

ДСН, добавленный в систему, формирует в межфазных слоях наночастиц оксида цинка бислои, тем самым изменяет гидрофильно-липофильный баланс поверхности, повышая поверхностно-активные свойства частиц, что позволяет им локализоваться в адсорбционных слоях ПМЧ и подразумевает перераспределение наночастиц оксида цинка из объема микрокапель на их поверхность.

Образование полимера в поверхностных слоях ПМЧ при инициировании полимеризации стирола способствует иммобилизации наночастиц на поверхность, и они, наряду с цетиловым спиртом, ДСН и полимером, образуют прочные адсорбционные слои на поверхности микрокапель, тем самым определяя способность ПМЧ не изменять размеры в ходе полимеризации за счет коалесценции с себе подобными.

Сказанное выше подтверждается данными, приведенными в табл. 2.

Поверхностно-активные свойства гидрофобизированных наночастиц оксида цинка в эмульсии ксилола в воде характеризуются межфазным натяжением, равным 25.93 мН/м. Добавление цетилового спирта приводит к дальнейшему понижению межфазного натяжения и оно становится равным 16.18 мН/м. Добавление додецилсульфата натрия приводит к понижению межфазного натяжения до 3.58 мН/м.

Таблица 2. Значения межфазного натяжения при различном составе системы (в случае присутствия наночастиц ZnO использовалась дисперсия с содержанием наночастиц 6.6% мас. в расчете на *о*-ксилол, олеиновую кислоту использовали в концентрации 0.7% мас. в расчете на *о*-ксилол).

Состав дисперсионной системы	Значение межфазного натяжения, мН/м
о-Ксилол – вода	32.54
(*о*-Ксилол + ZnO + олеиновая кислота) – вода	25.93
(*о*-Ксилол + ZnO + олеиновая кислота + ЦС) – вода	16.18
(*о*-Ксилол + олеиновая кислота) – (ДСН + вода)	4.43
(*о*-Ксилол + ZnO + олеиновая кислота) – (ДСН + вода)	3.58

Общей характеристикой системы, полученной при выбранном соотношении ЦС/ДСН, равном 1:2, в присутствии гидрофобизированных наночастиц оксида цинка, является низкое значение межфазного натяжения, которое составляет 11.19 мН/м.

Как было сказано выше, гетерофазную полимеризацию стирола в присутствии наночастиц оксида цинка предполагали провести в высокодисперсной эмульсии с образованием полимерных микросфер из микрокапель мономера. Было предложено получить такую эмульсию, создав условия для протекания интенсивного массопереноса ДСН и ЦС через границу раздела фаз, для снижения, таким образом, межфазного натяжения и образования микроэмульсии при воздействии на систему ультразвука.

В этих условиях весь объем мономера, содержащий наночастицы оксида цинка, должен быть диспергирован с образованием микрокапель мономера с равномерно распределенными в их объеме наночастицами оксида цинка.

Было исследовано влияние различных параметров на скорость полимеризации, устойчивость системы на всех стадиях полимеризации, размер полимерных частиц и их распределение по размерам: объемного соотношения мономерная фаза/вода, природы и концентрации инициатора, концентрации эмульгатора (ПАВ) и длительности ультразвуковой обработки (табл. 3) для разработки рецептуры синтеза полимерных суспензий, наполненных наночастицами оксида цинка (табл. 4).

Таблица 3. Определение оптимальных условий проведения полимеризации в высокодисперсных эмульсиях стирола в отсутствие наночастиц оксида цинка.

Изменяемый параметр	Значение характеристики	
	Распределение частиц по размерам	Средний диаметр, нм
Объемное соотношение фаз мономерная фаза/водная фаза		
1:9	унимодальное	77
1:6	унимодальное	86
1:3	унимодальное	139
Природа инициатора		
персульфат калия	унимодальное	86
динитрил азоизомасляной кислоты	унимодальное	133
Концентрация инициатора (персульфат калия)		
2% мас.	унимодальное	86
3% мас.	бимодальное	83 230
Концентрация эмульгатора (ДСН)		
2% мас.	унимодальное	79
3% мас.	унимодальное	64
5% мас.	унимодальное	63
Длительность УЗ-обработки		
отсутствует	бимодальное	68 257
6 мин	унимодальное	80
12.5 мин	унимодальное	75

* Все % мас. указаны из расчета на массу стирола.

Таблица 4. Рецептура получения полимерных микросфер в присутствии наночастиц оксида цинка.

Компоненты	Количество, мас. ч.
Дисперсия оксида цинка в стироле (с различным содержанием оксида цинка)	100
Персульфат калия	2
Додецилсульфат натрия	3
Цетиловый спирт	6
Вода дистиллированная	648

Анализ полученных данных с помощью трансмиссионной микроскопии показал, что наночастицы иммобилизированы в полимерные микросферы (рис. 9).

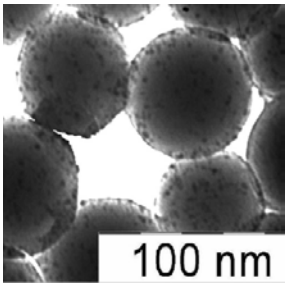


Рис. 9. Микрофотография полимерных микросфер с иммобилизованными наночастицами оксида цинка, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Полученные результаты позволили предложить следующую схему формирования полимерных микросфер с иммобилизированными на их поверхности наночастицами оксида цинка.

Образование таких частиц происходит в несколько этапов. Первый этап состоит в получении устойчивой дисперсии наночастиц оксида цинка в углеводороде, поверхность которых характеризуется определенным гидрофильно-липофильным балансом, обеспечивающим им поверхностно-активные свойства. Второй этап предполагает обеспечение устойчивости микрокапель мономера, содержащих наночастицы оксида цинка, а как следствие локализацию наночастиц оксида цинка в поверхностном слое полимерных частиц. Для этого в систему добавляют цетиловый спирт и додецилсульфат натрия, способные образовывать в межфазном слое жидкокристаллические пленки – структурно-механический фактор стабилизации. При этом межфазное натяжение существенно снижается. На третьем этапе проводят полимеризацию с инициированием на границе раздела фаз персульфатом калия, и образующийся полимер осаждается в поверхностном слое, поскольку вода является осадителем полимера. Участие в формировании межфазного адсорбционного слоя полимера, додецилсульфата натрия, цетилового спирта и олигомерных поверхностно-активных радикалов способствуют иммобилизации наночастиц оксида цинка в этом слое и их участие в образовании прочных адсорбционных слоев полимерных микросфер.

Расположение наночастиц преимущественно на поверхности полимерных микросфер (малинообразная структура) подтверждено методом сканирующей микроскопии [38].

Методом термогравиметрического анализа было определено содержание оксида цинка в поли-

мерных микросферах. Проводили анализ двух образцов – полимерных микросфер, полученных в отсутствие наночастиц оксида цинка и полученных в их присутствии при концентрация оксида цинка, равной 6.6% мас. в расчете на мономер. Метод термогравиметрического анализа позволяет регистрировать изменение массы образца в зависимости от температуры. Содержание оксида цинка в полимерных микросферах составило 6.43% мас., в результате можно предположить, что практически все ПМЧ содержат наночастицы оксида цинка.

Таким образом, используя различные методы гетерофазной полимеризации можно синтезировать полимерные микросферы, содержащие неорганические наночастицы с различной морфологией, с разными диаметрами и различным содержанием неорганического материала в полимере. Такие полимерные микросферы с иммобилизированными неорганическими наночастицами имеют самый широкий спектр применения – от использования их в магнитной сепарации различных технических сред до полимерных суспензий биомедицинского назначения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Грицкова И.А., Жаченков С.В., Левачев С.М., Прокопов Н.И. Влияние структуры адсорбционных слоев на формирование полимерно-мономерных частиц в процессе эмульсионной полимеризации // Пластические массы. 2011. № 6. С. 3–11.

2. Deng Y., Wang L., Yang W., Fu S., Elassari A. Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process // J. Magnetism & Magnetic Materials. 2003. V. 257. P. 69–78.

3. Kandzia J., Scholz W., Anderson M.J.D., Mueller-Ruchholtz W. Magnetic albumin/protein A immunomicrospheres. I. Preparation, antibody binding capacity and chemical stability // J. Immunol. Methods. 1984. V. 75. P. 31–41.

4. Mueller-Schulte D., Fuess F., De Cuyper M. Scientific and clinical applications of magnetic carriers. – NY: Plenum Press, 1997. P. 93–107.

5. Hertzog B., Mottl T., Yim D., Mathiowitz E. Scientific and clinical applications of magnetic carriers. – NY: Plenum Press, 1997. P. 77–92.

6. Safarik I., Safarikova M. Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides // BioMagnetic Research and Technology. 2004. 2: 7 http://www.biomagres.com/content/2/1/7

7. Krizova J., Spanova A., Rittich B., Horak D. Magnetic hydrophilic methacrylate-based polymer microspheres for genomic DNA isolation // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1064. P. 247–253.

8. Ma Z., Liu H. Synthesis and surface modification of magnetic particles for application in biotechnology and biomedicine // China Particuology. 2007. V. 5. P. 1–10.

9. Wu Y., Guo J., Yang W., Wang C., Fu S. Preparation and characterization of chitosan-poly(acrylic acid) polymer magnetic microspheres // Polymer. 2006. V. 47. P. 5287–5294.

10. Ugelstad J., Berge A. Process for the preparation of aqueous dispersions of organic material and possible further conversion to a polymer dispersion when the organic material is a polymerizable monomer: пат. № 4530956 US. – Заявка № 06/509464; заявл. 06.07.1983; опубл. 07.23.1985, 23 с.

11. Ugelstad J., Berge A., Ellingsen T., Schemid R., Nilsen T.N., Mork P.C., Stenstad P., Hornes E., Olsvik O. Preparation and application of new monosized polymer particles // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 87–161.

12. Ugelstad J., Mork P.C., Schmid R., Ellingsen T., Berge A. Preparation and biochemical and biomedical applications of new monosized polymer particles // Polymer Int. 1993. V. 30. P. 157–168.

13. Ugelstad J., Mork P.C., Kaggerud K.H., Ellingsen T., Berge A. Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation of emulsions and polymer dispersions // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 13. P. 101–140.

14. Gould S.A.C., Drake B., Prater C. B., Weisenhorn A. L., Manne S., Kelderman G.L., Butt H.-J., Hansma H., Hansma P. K., Maganov S., Cantow H. J. The atomic force microscope: A tool for science and industry // Ultramicroscopy. 1990. V. 33. P. 93–98.

15. Haukanes B.I., Kvam C. Application of magnetic beads in bioassays // Biotechnology. 1993. V. 11. P. 60–63.

16. Tannenbaum R. Thermal decomposition of cobalt carbonyl complexes in viscous media // Inorgan. Chim. Acta. 1994. V. 227. P. 233–240.

17. Tamai H., Sakura H., Hirota Y., Nishiyama F., Yasuda H. Preparation and characteristics of ultrafine metal particles immobilized on fine polymer particles // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. P. 441–449.

18. Lee J., Senna M. Preparation of monodispersed polystyrene microspheres uniformly coated by magnetite via heterogeneous polymerization // Colloid Polym. Sci. 1995. V. 273. P. 76–82.

19. Furusawa K., Nagashima K., Anzai C. Synthetic process to control the total size and component distribution of multilayer magnetic composite particles // Colloid Polym. Sci. 1994. V. 272. P. 1104–1110.

20. Richrdson J., Hawkins P., Luxton R. The use of coated paramagnetic particles as a physical label in a magneto-immunoassay // Biosensors & Bioelectronics. 2001. V. 16. P. 989–993.

21. Zhang Y., Kohler N., Zhang M. Surface modification of superparamagnetic magnetite nano-particles and their intracellular uptake // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 1553–1561.

22. Wang X., Zhang C., Wang X., Gu H. The study on magnetite particles coated with bilayer surfactants // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 7516–7521.

23. Klokkenburg M., Hilhorst J., Erne B.H. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane

solutions of oleic acid and oleylamine // Vibrat. Spectroscopy. 2007. V. 43. P. 243–248.

24. Gupta A. K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 3995–4021.

25. Viota J.L., Gonzales-Caballero F., Duran J.D.G., Delgado A.V. Study of the colloidal stability of concentrated bimodal magnetic fluids // J. Colloid & Interface Sci. 2007. V. 309. P. 135–139.

26. Hoffmann D., Landfester K., Antonietti M. Encapsulation of magnetite in polymer particles via the miniemulsion polymerization process // Magnetohydrodynamics. 2001. V. 37. P. 217–222.

27. Zheng W., Gao F., Gu H. Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content // J. Magnetism & Magnetic Materials. 2005. V. 288. P. 403–410.

28. Dormann J.L., Fiorani D., Tronc E. Magnetic relaxation in fine-particle systems // Adv. Chem. Phys. 1997. V. 98. P. 283–494.

29. Ramirez L.P., Landfester K. Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. P. 22–31.

30. Wu J.-H., Ko S. P., Liu H.-L., Kim S., Ju J.-S., Kim Y. K. Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties // Materials Lett. 2007. V. 61. P. 3124–3129.

31. Гервальд А.Ю. Синтез магнитосодержащих полистирольных микросфер: дис. … канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2008. 119 с.

32. Faridi-Majidi R., Sharifi-Sanjani N. Preparation of magnetic latexes functionalized with chloro-methyl groups via emulsifier-free miniemulsion polymerization // J. Magnetism & Magnetic Materials. 2007. V. 31. P. 55–58.

33. Chagnon M.S., Groman E.V., Josephson L., Whitehead R. A. Magnetic particles for use in separations: пат. № 469593 US. – заявл. 13.05.1985**;** опубл. 22.09.1987**,** 18 с.

34. Скуркис Ю.О., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Чекина Н.А. Формирование композитных частиц на основе магнетита и монодисперсного латекса // В сб.: Структура и динамика молекулярных систем. – М., 2003. Вып. 10. С. 77–80.

35. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Шевченко Н.Н., Шабсельс Б.М, Иванчев С.С. Влияние кислотно-основного равновесия в процессе безэмульгаторной полимеризации стирола с карбоксил-содержащим инициатором на коллоидные характеристики дисперсной системы // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. С. 671–675.

36. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Чекина Н.А., Скуркис Ю.О., Иванчев С.С. Моно-дисперсные микросферы на основе сополимеров акролеина // Журн. прикладн. химии. 2001. Т. 74. С. 1677–1683.

37. Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide fundamentals. Materials and device technology. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 488 p.

38. Серхачева Н.С. Синтез композитных микросфер на основе полистирола и наночастиц оксида цинка: магистр. дис. – М.: МИТХТ, 2011. 110 с.

39. Dazhi S., Minhao W., Luyi S., Yuntao L., Nobuo M., Hung-Jue S. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol // J. Sol-Gel Technol. 2007. V. 43. P.237–243.

40. Matei A., Cernica I., Cadar O., Roman C., Schiopu V. Synthesis and characterization of ZnO – polymer nanocomposites // Int. J. Mater Form. 2008. V. 1. P. 767–770.

41. Hong R., Pan T., Qian J., Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles // Chem. Eng. J. 2006. V. 119. P. 71–81.

42. Hansen F.K., Ofstad E.B., Ugelstad J. Emulsification of styrene with mixtures of anionic emulsifier and long chain fatty alcohols. Emulsion polymerization with initiation in monomer droplets. Theory and practice of emulsion technology // Ed. by Smith. – London: Acad. Press, 1975. P. 13–25.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК: 678.7:543.544-414.2:544.165

СИНТЕЗ МНОГОЦЕЛЕВЫХ ФТОРПОЛИМЕР- И ПОЛИАНИЛИН-СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В БИОСЕПАРАЦИИ, БИОАНАЛИЗЕ И ДИАГНОСТИКЕ

***Д.В. Капустин, старший научный сотрудник, В.П. Зубов, профессор**

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
**Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН*
e-mail: kapustin@ibch.ru

Рассмотрены традиционные и усовершенствованные способы получения композиционных носителей, модифицированных нанослоями фторполимеров и полианилинов, обеспечивающие локализацию процесса полимеризации в поверхностных слоях носителя и придание получаемым наносистемам дополнительной функциональности. Продемонстрирована эффективность применения полученных композитов в биосепарации и в биоаналитических целях.

Traditional and improved methods of producing composite supports modified with nanolayers of fluoropolymers and polyanilines are reviewed. The methods provide the localization of the polymerization process at the surface layers of the carrier and additional functionality of the produced nanosystems. The effectiveness of the obtained materials in different fields of bioseparation and bioanalysis has been demonstrated.

Ключевые слова: *фторполимеры, полианилины, радиационная пост-полимеризация, окислительная полимеризация, матричная полимеризация, гетерогенные инициаторы, нанокомпозиционные сорбенты, выделение ДНК, ПЦР-диангостика, масс-спектрометрия.*

Key words: *fluoropolymers, polyanilines, radiation post-polymerization, oxidative precipitate polymerization, matrix polymerization, heterogeneous initiators, nanocomposite adsorbents, DNA isolation, PCR-diagnostics, mass-spectrometry.*

Введение

В лабораторной диагностике инфекционных заболеваний, наряду с традиционными микробиологическими и иммунологическими методами, уже широко применяются новые подходы, основанные на использовании молекулярно-генетических технологий. Применение этих методов во многом стало возможным благодаря разработке в середине 80-х годов прошлого века процесса искусственного многократного копирования молекулы ДНК и дальнейшему стремительному развитию этой технологии, в настоящее время известной как «полимеразная цепная реакция» (ПЦР). ПЦР сделала рутинным анализ специфических полинуклеотидных последовательностей многих патогенных микроорганизмов. Универсальность, высокая чувствительность и относительная простота исполнения сделали метод ПЦР незаменимым для прямого обнаружения и идентификации возбудителей заболеваний [1], молекулярного типирования и исследования свойств патогенных микроорганизмов [2], анализа мутаций, связанных с генетическими заболеваниями у человека, идентификации личности [3]. Вместе с тем, наряду со многими преимуществами ПЦР-диагностики (возможность определения некультивируемых видов бактерий и вирусов), серьезную проблему представляет выбор конкретных методов подготовки клинических образцов к исследованию. В настоящее время не существует универсального подхода к выделению ДНК разных видов организмов и даже из организмов одного типа, но из различных источников. Быстрые методы подготовки проб, предусматривающие возможность автоматизации, не всегда обеспечивают требуемый уровень чистоты выделяемой нуклеиновой кислоты. С другой стороны, многоэтапные методики, позволяющие очистить и сконцентрировать ДНК (РНК) для ПЦР-анализа, оказываются трудоемкими и могут увеличивать риск контаминации образцов.

Современные методы выделения и очистки биополимеров (в частности, нуклеиновых кислот) отличаются большим разнообразием. Широко применяются различные сорбционные материалы, органические, водные и смешанные среды, лизирующие агенты и т. д. Некоторые методы относительно просты, для реализации других требуется сложное оборудование. Тем не менее, в подавляющем большинстве случаев эти методы основываются на физико-химических процессах, включающих экстракцию (в том числе твердофазную) целевого компонента [4–10] или его осаждение (физическое осаждение или химическую сорбцию) [11–16]. В отдельную группу методов выделяют способы разделения биополимеров в смеси водных растворов полимеров (т. е. в двухфазной водной системе), например, в смеси 5% раствора декстрана и 3.5% полиэтиленгликоля [17]. Наконец, способы разделения смесей веществ или частиц, основанные на различиях в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз, объединены в многочисленную группу хроматографических методов, которые, в частности, широко применяются при разделении смесей белков и/или нуклеиновых кислот [18].

В основном, хроматографические способы разделения биополимеров (в частности, нуклеиновых кислот) основаны на различной растворимости нуклеиновых кислот, белков и полисахаридов. Однако, несмотря на их эффективность, большинство современных методов разделения многостадийны, трудоемки и требуют определенных затрат времени, так как основываются на концепции «улавливания» и удерживания целевого биополимера (нуклеиновой кислоты) сорбентом из смеси на первом этапе разделения с

последующей отмывкой от примесей и элюцией целевого компонента из хроматографического материала (сорбента, мембраны и т. п.) на последующих этапах. Разнообразие практических задач (разделение различных классов биологически активных веществ, включая биополимеры, выделение биополимеров определенного класса из сложных смесей, разделение и очистка индивидуальных соединений с аналогичной химической структурой и т. д.) определяет широкий выбор биосовместимых сорбционных материалов, однако такие материалы трудно назвать универсальными. В контексте настоящего обзора под «универсальным» сорбентом следует понимать материал, совместимый с различными классами биополимеров, содержащихся в исходном образце, иными словами, материал, обеспечивающий выделение различных типов биополимеров с сохранением их исходной структуры и свойств (следовательно, не вызывающий их необратимую денатурацию).

Известно несколько полимерных материалов, которые могут быть эффективными при выделении нуклеиновых кислот и белков с применением более простой концепции биосепарации (по сравнению с традиционными многостадийными протоколами), т. е. в случаях, когда нуклеиновые кислоты не удерживаются сорбентом, в то время как белки и другие компоненты смеси эффективно сорбируются [19]. Однако полимеры, демонстрирующие данный тип сепарационного поведения, такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полианилин (ПАНИ), сами по себе не обладают ни механическими, ни технологическими свойствами, позволяющими получать «хорошие» пористые сорбенты из этих материалов. На практике эта проблема решается путем создания композиционных сорбентов, т. е. твердых носителей, модифицированных нанослоями соответствующих полимеров.

Действительно, было показано, что композиционные сорбенты, модифицированные ПТФЭ и ПАНИ, оказались эффективными при одностадийной очистке нуклеиновых кислот от белков. Однако технологии, обычно используемые при получении ПТФЭ- и ПАНИ-модифицированных сорбентов, несмотря на сходство хроматографических свойств этих материалов, очень различны, сложны и трудно масштабируются. В случае ПТФЭ-содержащих материалов – это γ-инициированная пост-полимеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) в адсорбционных слоях при низких температурах [20]. В случае ПАНИ-содержащих материалов – это окислительная осадительная полимеризация в водных средах с последующим распределением наночастиц ПАНИ на поверхности носителя. Кроме того, сорбенты, полученные с использованием указанных технологий, не всегда оказывались эффективными при получении очищенных препаратов нуклеиновых кислот из «трудных» образцов, например, из цельной крови, тканей растений и пр., содержащих наряду с белками мощные ингибиторы ПЦР, такие как гем и хлорофиллы, в ряде случаев возникали трудности при разделении ДНК и РНК или двунитевой и однонитевой ДНК и т. д.

Таким образом, высокий уровень развития биомедицинского направления биотехнологии определяет актуальность разработки новых, более универсальных композиционных сорбентов и методов выделения и очистки биологически активных соединений, таких как нуклеиновые кислоты, белки и пептиды, из различных источников (бактериальные и клеточные лизаты, кровь, клинические образцы тканей человека). С технологической точки зрения очевидный интерес представляет также разработка технологии, позволяющей формировать на поверхности твердых матриц нанослои таких разных в химическом отношении модификаторов, как, например, ПТФЭ и ПАНИ. При этом, кроме сохранения функциональной активности выделенных соединений (в том числе при хранении), особое внимание следует обращать на такой важный фактор как время, затрачиваемое на очистку и выделение биополимеров; необходимо также оценивать возможность масштабирования и автоматизации процесса выделения.

В предлагаемом читателю обзоре рассмотрены новые композиционные биосовместимые (т. е. позволяющие сохранить функциональные свойства биополимеров в процессе выделения/очистки) сорбенты на основе макропористых и непористых твердых носителей, модифицированных нанослоями функционализованных полимеров (в частности, фторсодержащих полимеров и полианилинов). Данные сорбенты были разработаны для решения проблемы одностадийного выделения и очистки биополимеров (нуклеиновых кислот), однако, благодаря сочетанию оптимальной морфологии носителей и уникальных сорбционных свойств полимерных модификаторов, область их применения оказалась значительно шире. В частности, продемонстрирована эффективность применения полученных материалов при выделении ДНК различного происхождения (в том числе из клинических образцов), непосредственно пригодной для использования в ПЦР-анализе, для дальнейшего разделения компонентов выделяемой белковой фракции, для разделения смесей пептидов и белков в аналитических целях (например, при непосредственном проведении SELDI-TOF-MS-анализа) и разделения близких по составу соединений (одно- и двунитевых нуклеиновых кислот).

1. «Прямой синтез» композиционных сорбентов как способ получения наноматериалов с контролируемой морфологией

Материалы и системы с наноразмерными компонентами с успехом применяются в таких областях как электроника и информатика, аналитическая химия и диагностика, в качестве катализаторов и материалов биомедицинского назначения. Широкое применение полимерных и полимерсодержащих наноматериалов, в том числе сорбентов, определяется доступностью и воспроизводимостью эффективных технологий их получения. Однако на практике часто приходится сталкиваться с тем, что обыкновенно применяемая «технологическая цепочка» получения изделий из

полимеров, включающая на первом этапе синтез макромолекул, а на втором этапе переработку полимера в готовое изделие, как правило, не способна обеспечить получение наноструктурированных изделий. Одним из подходов к решению этой проблемы может быть проведение синтеза макромолекул и получение желаемого объекта в одну стадию, то есть «прямой синтез» наноструктурированного изделия. Можно привести немало примеров «прямого синтеза» при получении изделий из полимеров на макро- и микроуровнях. Сюда относятся, в частности, получение материалов и композитов из отверждающихся олигомеров, получение органического стекла полимеризацией в формах, получение полимерных дисперсий (латексов) эмульсионной или микросуспензионной полимеризацией и др. Однако переход к получению наноструктурированных объектов, очевидно, предполагает разработку новых методических и технологических подходов.

1.1. Получение полимерных нанопокрытий на твердых матрицах

Постановка задачи, вынесенной в подзаголовок, определяется рядом условий. Помимо обоснованного выбора исходных материалов (включая реагенты, необходимые для осуществления макромолекулярной реакции) и условий, обеспечивающих формирование желаемой наноструктуры покрытия (с учетом требований конкретной применяемой технологии), при получении стабильных и функциональных полимерных нанопокрытий также следует учитывать дополнительные требования. Во-первых, биосовместимые материалы, в частности, хроматографические сорбенты для биосепарации и биоанализа, носители для иммобилизации биолигандов и получения биокатализаторов, биосенсоры и др. должны обеспечивать эффективное взаимодействие с биологическими наноразмерными объектами (молекулами и частицами). С другой стороны, структурно-функциональные свойства таких материалов должны отвечать современной тенденции в развитии биоаналитических систем в направлении миниатюризации и автоматизации.

Подобные системы могут быть созданы, в частности, на базе пористых или плоских твердых матриц. Матрицы из полимерных материалов позволяют обеспечить высокую химическую стойкость, заданные адсорбционные свойства, наличие необходимых функциональных (якорных) групп, биосовместимость, но в то же время, как правило, не обладают достаточной жесткостью (и ненабухаемостью) и не дают возможности получения структурно однородных мезопористых систем ($d_{пор}$ ~ 10–100 нм). Неорганические матрицы (например, на основе оксидов кремния, алюминия, циркония), напротив, представляют собой морфологически совершенные жесткие мезопористые или непористые каркасные структуры, но не обеспечивают желаемого химического разнообразия структуры поверхностного слоя, наличия необходимых функциональных групп, отличаются высокой неспецифической сорбцией биологических молекул и частиц. При этом они химически нестабильны, особенно при экстремальных значениях pH среды. Широко применяемая модификация поверхности неорганических матриц кремнийорганическими соединениями (и другими низкомолекулярными модификаторами) лишь частично устраняет эти недостатки. Авторами настоящего обзора был предложен подход, позволяющий сочетать в одном материале преимущества неорганических и органических полимерных материалов [19, 20]. Суть его состоит в нанесении однородных полимерных нанослоев (толщиной 2–10 нм) различного химического строения на поверхность неорганических матриц с получением соответствующего нанокомпозитного материала, поверхность которого, контактирующая с биологическими молекулами и частицами, будет вести себя как соответствующий полимер, а жесткость и морфология (пористость) определяется свойствами исходной неорганической матрицы. Прямой синтез таких нанокомпозитов предполагает, что реакции синтеза макромолекул будут сопровождаться образованием однородных полимерных нанопокрытий, прочно (химически) связанных с матрицей, в том числе на внутренней поверхности пор.

Схематически структура такого полимерно-модифицированного пористого композита в сравнении с морфологически менее совершенным композитом того же брутто-состава приведена на рис. 1. Для модификации пористых матриц нанослоями полимеров использовали различные макромолекулярные реакции в поверхностных слоях твердых матриц и различные по химической структуре мономеры, олигомеры и активированные полимеры. Ряд примеров представлен на рис. 2. Выбор химического строения полимерного модификатора определялся с учетом его потенциальных характеристик как материала, непосредственно взаимодействующего с биологическими молекулами и частицами. Реакции, используемые для синтеза соответствующих композитов, включают гомо- и сополимеризацию с раскрытием двойной связи виниловых мономеров (тетрафторэтилена, трифторстирола и других мономеров), отверждение олигомеров (фторирование олигомеров бутадиена [20, 21]), окислительную (со)полимеризацию анилина (и/или замещенных анилинов), хемосорбцию реакционноспособных макромолекул (поли-*n*-нитрофенилакрилат [22], полисульфокислоты) на твердых поверхностях. В последнем случае после химического «прикрепления» макромолекул полимерного модификатора к твердой поверхности остаточные активированные группы, составляющие до 90% от исходных, могут быть использованы для введения в хемосорбированные макромолекулы различных заместителей [22]. Таким образом, из одной и той же «базовой» матрицы можно получать широкий набор материалов с различным гидрофильно-гидрофобным балансом, с различными ионогенными группами, а также содержащие связанные на полимерных спейсерах биолиганды [23].

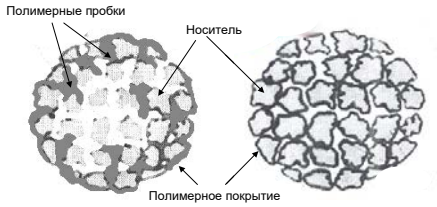


Рис. 1. Морфология композиционных полимер-содержащих сорбентов. Полимерное покрытие должно быть тонким и равномерно распределенным по поверхности носителя, обеспечивая снижение неспецифической сорбции и повышение химической стабильности композиционного сорбента. При этом значения внутреннего диаметра и объема пор носителя не должны значительно уменьшаться.

Следует еще раз заметить, что сорбционное поведение, полезное с биотехнологической точки зрения, присуще различным полимерным материалам, однако из-за особенностей синтеза и физико-химических свойств такие полимеры сами по себе трудно рассматривать в качестве «хороших» сорбентов. Практическое решение было найдено при использовании подходящих пористых и непористых твердых носителей, модифицированных равномерно нанесенными полимерными нанопокрытиями, получаемыми в результате протекания соответствующих макромолекулярных реакций в присутствии носителя. Это означает, что наряду с «обычными» химическими проблемами, возникающими при синтезе макромолекул, в процессе получения таких композитов необходимо обеспечивать следующие условия: (1) локализовать реакцию на поверхности носителя (избегая протекания реакции в объеме реакционной смеси); (2) контролировать толщину (на нанометровом уровне) и морфологию (обеспечивая получение бездефектного слоя) полимерного покрытия; наконец, (3) следует стремиться к разработке «универсальной» методики синтеза, позволяющей реализовывать воспроизводимые протоколы синтеза, пригодные для химически различных систем.

Рассмотрим некоторые из приведенных на рис. 2 примеров подробнее, останавливаясь, главным образом, на особенностях технологии получения и практического применения сорбентов, модифицированных «универсальными» полимерными модификаторами, такими как ПТФЭ и ПАНИ.

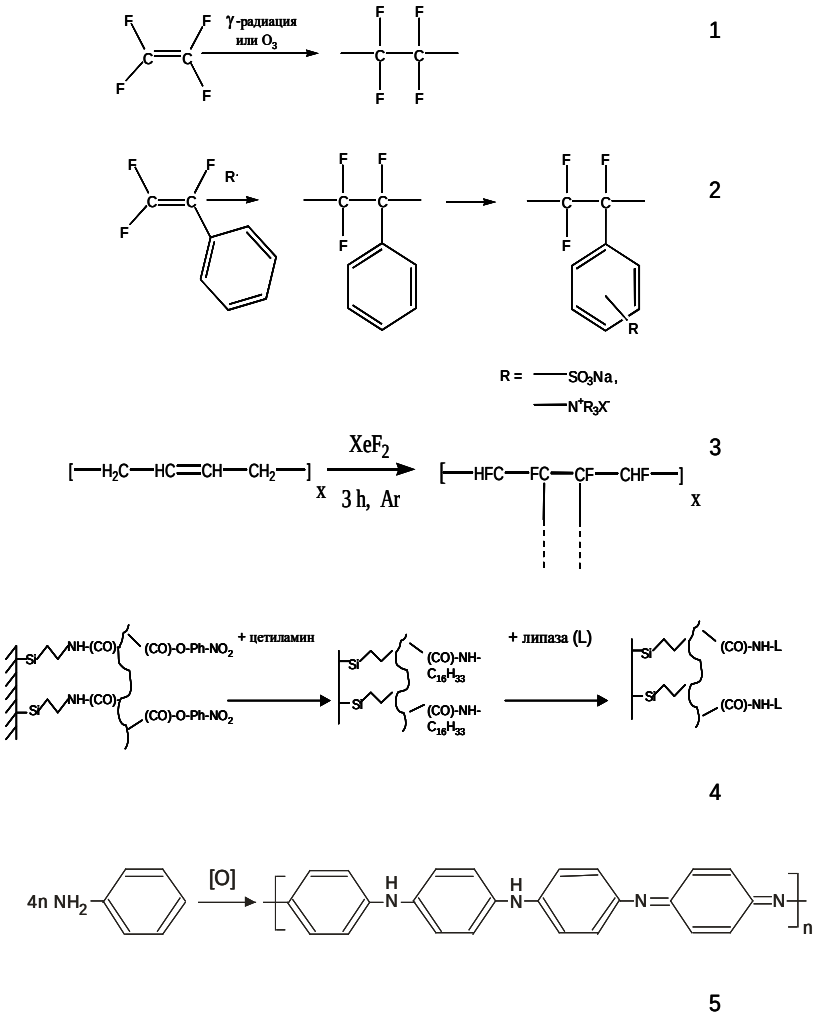


Рис. 2. Примеры химических реакций, используемых при создании полимерных наноструктур на твердых поверхностях: 1 – графт-полимеризация ТФЭ на остаточных радикалах, образующихся на поверхности неорганического носителя в результате воздействия γ-излучения или озона; 2 – радикальная полимеризация трифторстирола; 3 – отверждение олигобутадиена дифторидом ксенона; 4 – хемосорбция поли-*п*-нитрофенилакрилата с последующей иммобилизацией биолиганда (липазы); 5 – окислительная полимеризация анилина.

1.2. Неорганические пористые матрицы, модифицированные нанослоями политетрафторэтилена

ПТФЭ уникален благодаря своей исключительной химической и биологической инертности и специфическим сорбционным свойствам (см. ниже). Однако, с хроматографической точки зрения, этот материал нельзя назвать идеальным, в силу его нерастворимости в известных растворителях, неплавкости и мягкости. Таким образом, изготовление на основе ПТФЭ жестких мезопористых матриц с использованием готового полимера не представляется возможным. Эту задачу следует решать, создавая равномерные бездефектные слои полимера на твердой матрице путем непосредственной (прививочной) полимеризации мономера (тетрафторэтилена, ТФЭ) в поверхностных (адсорбционных) слоях. Известны работы, в которых полимеризацию ТФЭ инициировали как активными центрами, возникающими на поверхности исходных материалов в результате облучения [24], так и с помощью вещественных инициаторов (озонидов фторолефинов [25]).

Полимеризация ТФЭ на поверхности неорганических материалов описана в литературе (например, в [26]), однако на ранних этапах исследований в этой области отсутствовали сведения о морфологии привитого слоя ПТФЭ и, тем более, о возможности получения тонкого, равномерного и однородного покрытия на поверхности пористого материала. Как показали предварительные эксперименты, при прививке из газовой или жидкой фазы прививаемый полимер не образует сплошного слоя, а представляет собой отдельные глобулярные образования гомополимера на поверхности неорганического носителя. Эффективным способом получения привитых полимеров является использование пост-эффекта, т. е. осуществление прививки за счет стабилизировавшихся на твердой подложке активных центров. Для нахождения оптимальных условий синтеза с целью достижения морфологии композита, представленной на рис. 1 б, исследовали четыре различных режима проведения процесса [27]. В качестве подложки использовали макропористое стекло (МПС) со средним диаметром пор 50 нм и средним диаметром частиц 100–150 мкм. Условия прививки ПТФЭ, соответствующие режимам 1–4, приведены в подписи к рис. 3.

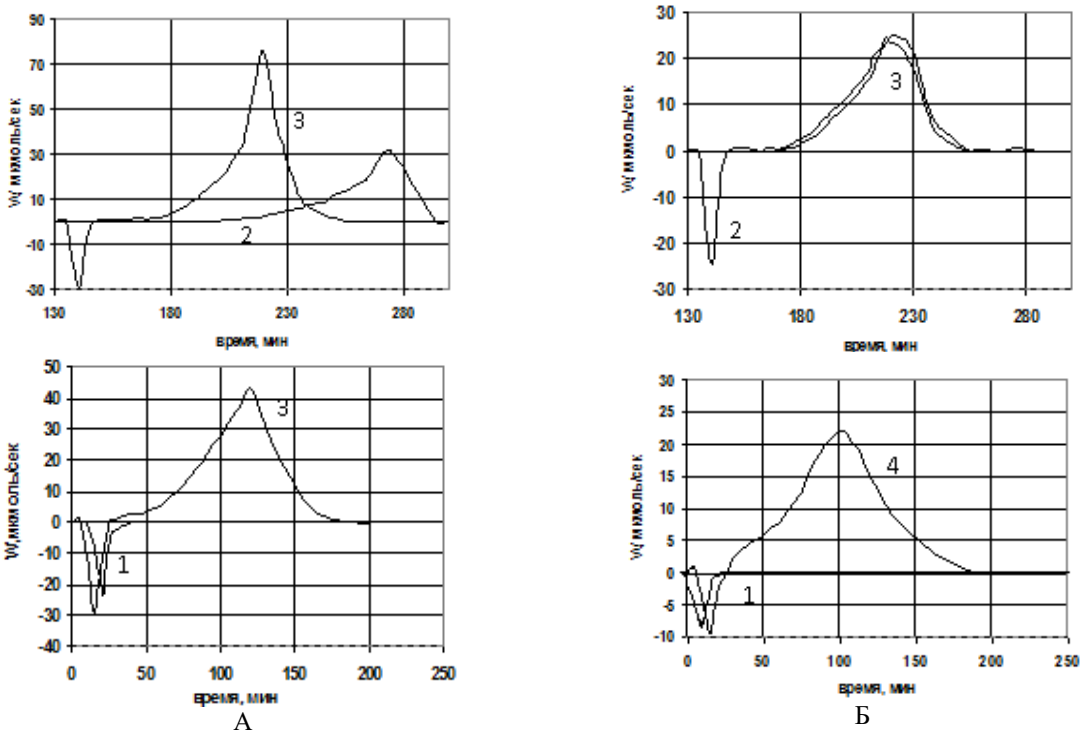


Рис. 3. Калориметрические кривые разогрева образцов МПС + ТФЭ (А) и Al_2O_3 + ТФЭ (Б) при облучении дозой 50 кГр (А) или 0.5 кГр (Б): 1 – сорбция ТФЭ в течение 20 мин при 27ºС, без облучения (режим 1); 2 – облучение при 27ºС с последующим намораживанием ТФЭ при –196ºС (режим 2); 3 – облучение при –196ºС с последующим намораживанием ТФЭ при –196ºС (режим 3 – «раздельный радиолиз»); 4 – сорбция ТФЭ в течение 20 мин при 27ºС, медленное охлаждение, облучение при –196ºС (режим 4 – «совместный радиолиз»); W – скорость тепловыделения.

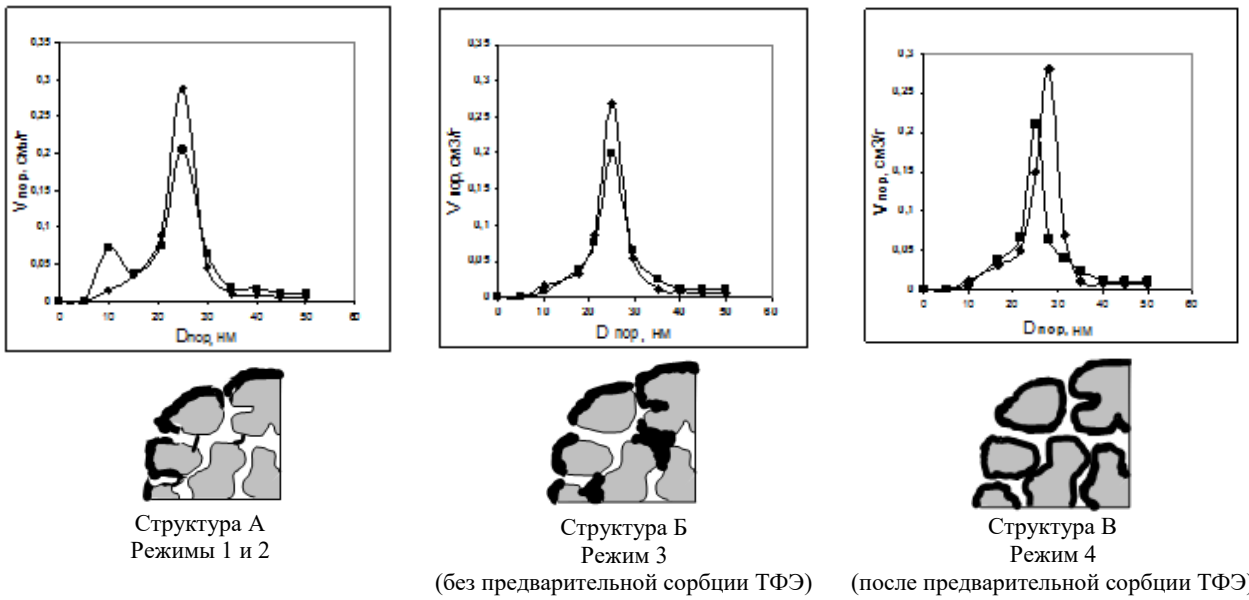
Типичные калориметрические кривые, полученные при исследовании разных режимов постполимеризации ТФЭ на некоторых неорганических материалах, представлены на рис. 3 а и 3 б. Во всех случаях в ходе прогрева замороженных облученных систем после эндотермического пика плавления мономера при –133ºС наблюдается интенсивный широкий экзотермический пик, соответствующий полимеризации ТФЭ, вплоть до полной конверсии мономера. Радикальная природа полимеризации подтверждается данными ЭПР. Спектр смеси парамагнитных продуктов в γ-облученной при –196°С системе МПС–ТФЭ еще до начала плавления мономера при –168…–153°С пере-

ходит в спектр радикала роста ПТФЭ ~CF_2-$\dot{C}F_2$, который не изменяется до конца процесса. Концентрация накопленных облучением парамагнитных центров в МПС в отсутствие мономера при размораживании образца практически сохраняется постоянной вплоть до –23°С. В системе МПС–ТФЭ в области плавления мономера до ~75% радикалов гибнет, зато концентрация оставшихся радикалов практически не меняется во всем температурном интервале протекания пост-полимеризации вплоть до комнатной температуры, т. е. полимеризация происходит по механизму «живых» цепей.

Таким образом, полимеризационная прививка заданного количества ПТФЭ на твердую матрицу не представляется достаточно сложной задачей и может быть осуществлена различными способами. Однако, возникает вопрос о том, достигается ли при этом необходимая морфология композита, т. е. образование однородного нанослоя ПТФЭ на поверхности мезопористой матрицы, в том числе на внутренней поверхности пор (см. рис. 1). Ответ на этот вопрос можно получить, анализируя данные порометрии [28]. Оказалось, что композиты, полученные в режимах 1, 2 и 3, не обладают необходимой морфологией (рис. 4 а и 4 б). Несмотря на уменьшение объема пор, средний диаметр пор практически не меняется, возможно появление новых сателлитных максимумов на кривых распределения пор по размерам. Полученные результаты можно объяснить преимущественным образованием полимерного покрытия на внешней поверхности пористых гранул, возникновением полимерных пробок в порах и малой степенью модификации внутренней поверхности пор. Совершенно иной морфологией при том же количестве привитого ПТФЭ обладает материал, полученный в режиме 4 (см. рис. 4 в).

В этом случае как объем, так и средний диаметр пор закономерно уменьшаются. В значительной степени сохраняется исходная пористость материала (структура В). По данным ртутной порометрии можно определить толщину полимерного покрытия, которая, в зависимости от количества введенного ТФЭ, составляет от 1–3 до 5–10 нм. Эти величины соответствуют значениям, рассчитанным исходя из количества привитого полимера и удельной поверхности пор матрицы. Равномерное покрытие, состоящее из фторполимера, эффективно экранирует поверхность носителя, поэтому поверхности синтезированных сорбентов плохо смачиваются как полярными, так и неполярными жидкостями, т. е. становятся антиадгезионными. Аналогичные результаты получены при проведении прививочной полимеризации фтормономеров, инициируемой с помощью предварительной обработки поверхности исходных материалов озоном [28], о чем подробнее будет сказано ниже (см. раздел 1.6).

Таким образом, найденный режим полимеризации позволил решить поставленную задачу «прямого синтеза» композиционного пористого сорбента с заданной морфологией. Не менее важной задачей является введение функциональных групп (амино-, карбоксильных групп и др.) в поверхностный слой привитого ПТФЭ с целью улучшения его смачиваемости в водных средах и присоединения различных биолигандов. Один из подходов такой функционализации основан на отмеченном выше факте сохранения в полученном постполимеризацией ПТФЭ доступных долгоживущих радикалов, сохраняющих реакционную способность, что позволяет «продолжить» химическую модификацию привитого композита, вводя в реакционную систему дополнительный мономер после завершения полимеризации ТФЭ на первой стадии.



Структура А
Режимы 1 и 2

Структура Б
Режим 3
(без предварительной сорбции ТФЭ)

Структура В
Режим 4
(после предварительной сорбции ТФЭ)

Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для исходного (1) и модифицированного (2) МПС (10% ПТФЭ) и пористая структура полученного материала: А – режим 1 или 2 (в результате сорбции ТФЭ без последующего облучения или без предварительной сорбции ТФЭ, соответственно, структура А); Б – режим 3 (без предварительной сорбции ТФЭ, структура Б); В – режим 4 (с предварительной сорбцией ТФЭ, структура В).

В качестве одного из таких мономеров был выбран аллиламин. Как известно, аллиламин полимеризуется по радикальному механизму с образованием низкомолекулярных олигомеров со степенью полимеризации $n < 10$ [29]. Таким образом, степень прививки полиаллиламина при введении паров аллиамина в контакт с полученной пост-полимеризацией пленкой ПТФЭ относительно невелика (< 20% от массы привитого ПТФЭ). Однако именно такая прививка не нарушает морфологии слоя ПТФЭ на матрице, позволяя при этом вводить аминогруппы в требуемых концентрациях на химически стойких спейсерах. При этом можно контролировать поверхностную концентрацию доступных аминогрупп, изменяя содержание паров аллиламина в исходной смеси, либо изменяя условия проведения процесса постполимеризации. Так, при одновременном введении ТФЭ и аллиламина в реакционную систему, содержащую МПС со средним диаметром пор 50 нм и с удельной поверхностью около 80 $м^2/г_{носителя}$ (т. е. проводя пост-сополимеризацию), удается получать композиционные материалы с поверхностной концентрацией аминогрупп около 25 $мкмоль/г_{носителя}$ при относительном содержании полимерной фазы в композите 21.5%. Однако, при последовательном введении сомономеров в реакционную систему, содержащую тот же носитель (т. е. при проведении пост-блоксополимеризации), поверхностную концентрацию доступных аминогрупп удается повысить практически на порядок – до 240 $мкмоль/г_{носителя}$ при незначительном увеличении содержания полимерной фазы в композите – до 24.8%.

1.3. Сорбенты на основе матриц, модифицированных частично фторированными полимерами

Технологические трудности, сопряженные с получением фторполимер-содержащих сорбентов радиационным методом, объясняют появление ряда исследований, связанных с разработкой сорбционных материалов, модифицированных частично фторированными соединениями. Ранние работы в этой области были направлены на изучение взаимодействий различных фторсодержащих фаз (как правило, полученных в результате обработки кремнеземных матриц фторсиланами или другими низкомолекулярными фторсодержащими соединениями) с различными классами органических соединений. В начале 1990-х годов появляются исследования в области создания и изучения свойств композиционных сорбентов, модифицированных частично фторированными полимерами. В работе [30], например, обсуждается способ получения и хроматографические свойства пористого кремнеземного сорбента, модифицированного политрифторстиролом. Полимерный модификатор получали методом радикальной сополимеризации трифторстирола с метилвинилтриэтоксисиланом. По первому способу сорбент получали кипячением суспензии частиц носителя в растворе сополимера в абсолютном толуоле. Остаточные силанольные группы кремнезема обрабатывали гексаметилдисиланом. Второй, более сложный способ заключался в последовательной обработке носителя γ-излучением и парами трифторстирола [31]. Оба полученных сорбента демонстрировали сходные сорбционные и хроматографические свойства, которые можно охарактеризовать как промежуточные по отношению к свойствам кремнеземов, модифицированных ПТФЭ, и полистирольных носителей. В обоих случаях материалы отличались высокой гидролитической стабильностью. На основе синтезированных сорбентов был получен ряд ионообменных материалов с различной поверхностной емкостью (от 95 до 300 мкмоль/г), которые с успехом использовали для разделения пептидов, а также нуклеотидфосфатов.

Альтернативный подход для получения фторполимер-содержащих сорбентов был предложен в работах [20, 21]. Сорбент получали, модифицируя кремнезем частично фторированными олигобутадиенами. Этот способ основан на фторировании предварительно иммобилизованных на поверхности носителя тонких пленок олигомера или полимера *in situ* парами дифторида ксенона в атмосфере инертного газа. Происходящее при этом замещение атомов водорода атомами фтора в полимерной фазе затрагивает и модифицирует поверхностные свойства полимерного покрытия, не затрагивая его объемные свойства. Обычно применяемые методы прямого фторирования основаны на обработке материалов смесью газообразных фтора и азота. Однако фтор токсичен, является коррозионным агентом, поэтому работы с ним требуют тщательного выполнения мер безопасности на каждом этапе. Использование альтернативного фторирующего агента, такого как дифторид ксенона, значительно упрощает процедуру модификации.

На первом этапе модификации по поверхности кремнеземного носителя распределяли однородное тонкое покрытие олигобутадиена, пропитывая частицы пористого кремнезема раствором нефторированного прекурсора в летучем растворителе. Затем систему обрабатывали ультразвуком, растворитель удаляли и полученный материал фторировали. Дифторид ксенона эффективно взаимодействует с поверхностью полибутадиена и модифицирует ее. Фторирование в условиях отсутствия кислорода препятствует образованию полярных групп, присутствие которых может значительно увеличить неспецифическую сорбцию. Было показано, что фторирование полимерного покрытия, иммобилизованного на поверхности кремнезема, сопровождается химическим структурированием полимера (образованием поперечных сшивок) за счет рекомбинации макрорадикалов и взаимодействия радикалов с кратными связями. В результате образуется поперечно-сшитое фторированное полимерное покрытие.

Полученный материал имел сорбционные свойства, аналогичные свойствам ПТФЭ-содержащего сорбента при разделении смесей, содержащих нуклеиновые кислоты и белки (в том числе, при выделении ДНК из лизатов крови).

1.4. Неорганические матрицы, модифицированные нанослоями полианилина и его производных

Наряду с фторполимерами, особый интерес при получении сорбционных композиционных материалов представляют полианилины. Уникальные физико-химические свойства ПАНИ определяют широкое использование ПАНИ-содержащих материалов в различных областях науки и технологии [32]. ПАНИ отличается высокой химической стойкостью, он нерастворим в большинстве известных растворителей. Этот полимер обладает высокими электропроводящими (1000 См/см) [33] и газоразделительными свойствами [34], его можно использовать для защиты металличес-ких поверхностей от коррозии [35], а также в качестве сенсоров различного назначения [36]. Особенности структуры макромолекулы ПАНИ (рис. 5) позволяют надеяться на возможность эффективного применения ПАНИ-содержащих материалов в биомедицинской области, в частности, при разделении сложных смесей биополимеров [37]. Кроме того, структура макромолекулы ПАНИ обратимо изменяется при изменении pH среды, что позволяет направленно изменять сорбционные свойства ПАНИ-покрытий. Этим определяется актуальность исследований, связанных с определением условий полимеризации анилина, обеспечивающих получение однородных нанотолщинных нерастворимых ПАНИ-покрытий на различных поверхностях.

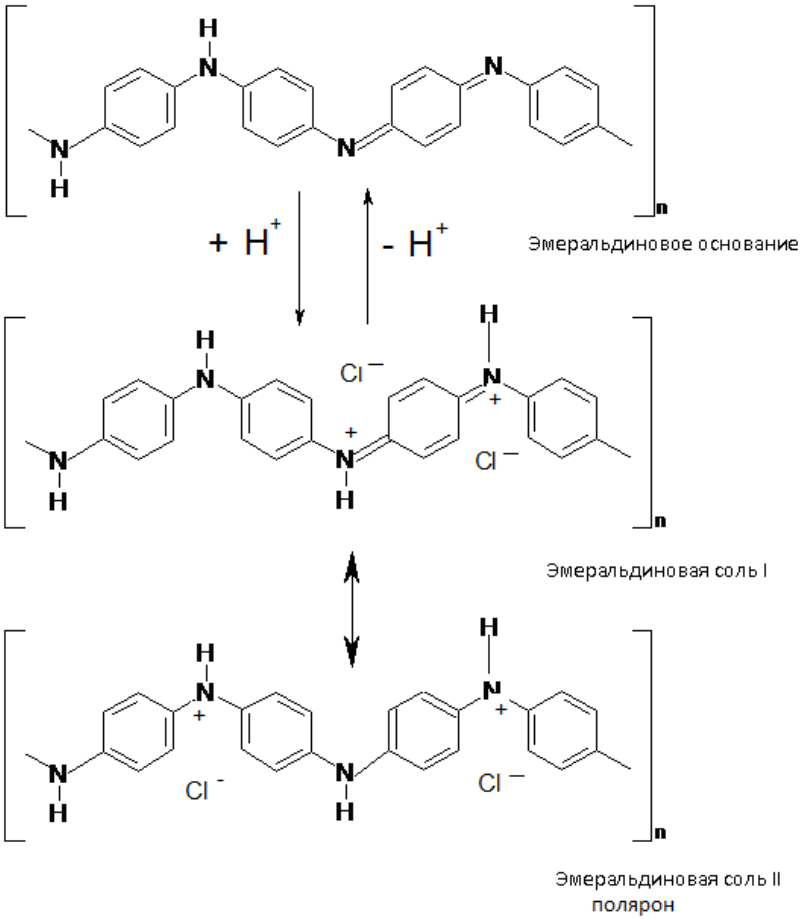


Рис. 5. Формы полианилина.

ПАНИ получают химическим [38] или электрохимическим [39] окислением анилина. Химическая полимеризация анилина в кислой среде в присутствии твердой поверхности часто приводит к образованию тонких полимерных покрытий [40–42], однако механизм образования таких покрытий в фазово-неоднородной системе не вполне ясен. Можно предположить, что эти пленки формируются в результате осаждения и последующего закрепления образующихся в процессе полимеризации анилина полимерных наночастиц на поверхности носителя. Возможность нанесения ПАНИ на пористые матрицы методом химического поверхностного осаждения была показана ранее [41, 42]. Однако, получение однородных, прочно связанных с поверхностью пленок ПАНИ на поверхности твердых (пористых) носителей при таком осадительном механизме формирования пленки осложняется параллельно протекающим накоплением значительного количества частиц полимера в объеме реакционной среды. Эти частицы затем оседают на поверхность матрицы, слабо удерживаясь на ней и загрязняя тем самым сорбент. Последнее обстоятельство существенно усложняет процедуру отмывки получаемого композита, особенно в случае использования пористых матриц. По аналогии с синтезом фторполимерсодержащих сорбентов, выход может быть найден при локализации процесса синтеза макромолекул ПАНИ в поверхностных

слоях носителя при одновременном прочном связывании образующегося ПАНИ с поверхностью. Поэтому на первом этапе было исследовано влияние пористых матриц с развитой поверхностью на кинетику и механизм химической полимеризации анилина.

Как известно, механизм окислительной полимеризации сложен, и, несмотря на большое число публикаций на эту тему [38, 42], до сих пор остается предметом дискуссий. Однако, общепризнанно, что первым этапом реакции является протонирование мономера, затем следует окисление протонированного анилина с получением ион-радикала, образование димеров и олигомеров различной структуры и, наконец, формирование различных форм твердого нерастворимого полимера. Данный процесс отличается наличием индукционного периода, имеет автокаталитический характер и обычно сопровождается замедлением и прекращением реакции еще до полного исчерпания мономера. На рис. 6 приведены типичные кинетические кривые полимеризации анилина, построенные как по расходу мономера, так и по накоплению полимера. Их хорошая корреляция, а также отсутствие в спектрах реакционной смеси пиков, соответствующих олигомерам анилина, свидетельствуют о том, что при мольном соотношении мономер–допант–окислитель, равном 1:3:1, концентрации промежуточных продуктов очень низки. S-образный вид кинетических кривых указывает на автокаталитический характер процесса образования макромолекул ПАНИ, что, в частности, обсуждалось ранее в работе [43]. Непосредственным доказательством автокатализа полимером служит тот факт, что при добавлении в реакционную систему навески ПАНИ непосредственно после смешивания раствора мономера с раствором окислителя, наблюдается изменение формы кинетической кривой полимеризации. При этом продолжительность индукционного периода сокращается, на кривой убыли мономера появляется вторая ступень, а продолжительность индукционного периода линейно убывает в зависимости от массы добавляемого ПАНИ.

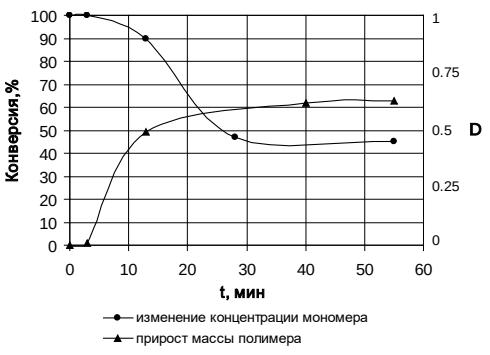


Рис. 6. Прирост массы полимера и убыль мономера в процессе полимеризации анилина при мольном соотношении мономер–кислота–окислитель 1:3:1. Начальная концентрация анилина 0.02 моль·л$^{-1}$.

Автокаталитическое действие полимера на процесс полимеризации, по-видимому, определяется тем, что электронные переносы, приводящие к образованию катион-радикалов анилина, происходят на поверхности полианилиновых частиц, поэтому скорость полимеризации в поверхностном слое увеличивается, чему соответствует наличие первой ступени на кривой убыли мономера (рис. 7, кривая *2*). Последующее снижение скорости полимеризации связано с прекращением эффективного каталитического действия добавленных частиц ПАНИ по мере их «зарастания» вновь образовавшейся полимерной пленкой. В дальнейшем полимеризация протекает преимущественно на частицах «свежего» ПАНИ, образующихся в объеме реакционной системы, что, по-видимому, является причиной появления второй ступени на кинетической кривой (рис. 7, кривая *2*). Таким образом, при модификации поверхности носителя ПАНИ важно получить первый слой полимера, причем образование последующих слоев будет катализироваться предыдущими слоями. Очевидно, что природа поверхности используемого носителя может оказывать заметное влияние на характер полимеризации.

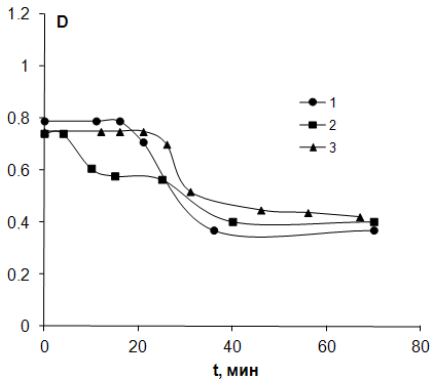


Рис. 7. Убыль мономера при полимеризации анилина: 1 – в отсутствие носителя; 2 – при добавлении 0.01 г полианилина; 3 – в присутствии 1 г МПС при соотношении мономер–кислота–окислитель 1:3:1. Начальная концентрация анилина 0.02 моль·л$^{-1}$.

Присутствие макропористого стекла (МПС) практически не изменяет вид кинетической кривой полимеризации анилина (рис. 7, кривая *3*), наблюдаемой в отсутствие носителя. Это означает, что поверхность кремнезема не оказывает каталитического действия на полимеризацию анилина, так как силанольные группы МПС в кислой среде, по-видимому, не являются достаточно сильными центрами сорбции образующихся продуктов полимеризации. В результате ПАНИ образуется не только на поверхности кремнезема в виде покрытия (пленки), но также и в объеме реакционной смеси в виде взвеси полимерных частиц. Так, в случае полимеризации анилина в присутствии МПС до 40% введенного в систему анилина расходовалось на образование взвеси частиц ПАНИ.

Необходимость протонирования анилина на первой стадии окислительной полимеризации наводит на мысль о том, что в качестве матриц должны выступать твердые нерастворимые поликислоты (кислые катионообменники). Поэтому в

качестве носителей было предложено использовать кремнеземы, модифицированные полимерами с различным содержанием сульфогрупп на поверхности. Для получения таких носителей в одном из вариантов исходный кремнезем сначала модифицировали ПТФЭ, на который затем прививали полистирол с дивинилбензолом методом радиационной пост-блоксополимеризации. Полученный таким образом полистиролсодержащий кремнезем сульфировали концентрированной серной кислотой, варьируя при этом продолжительность сульфирования [43].

Было показано, что при полимеризации анилина в присутствии поверхностно-сульфированных носителей индукционный период полимеризации практически исчезает по сравнению с полимеризацией в отсутствие носителя. Кроме того, несмотря на то, что полимеризацию при этом проводили в присутствии соляной кислоты, взятой в недостатке (соотношение мономер–допант–окислитель составляло 1:0.9:1), для всех исследованных образцов было характерно синее окрашивание реакционной системы, что указывало на образовании эмеральдиновой соли ПАНИ. При этом не наблюдали образования частиц ПАНИ в объеме реакционной системы. Максимальный выход полимера наблюдали при использовании носителя с максимальной концентрацией (0.109 ммоль/$г_{носителя}$) сульфогрупп на поверхности.

Морфологию полученных композитов изучали методом ртутной порометрии. Сравнение порограмм образцов ПАНИ-содержащих сорбентов на основе сульфированного кремнезема (МПС-ПС-ПАНИ) с порограммами исходного МПС, предварительно модифицированного сульфированным полистиролом (МПС-ПС), показало, что пористость исходного носителя сохраняется, а толщина полианилинового покрытия составляет около 3 нм. Одновременное сопоставимое уменьшение удельного объема пор и среднего эффективного диаметра пор свидетельствует о том, что при окислительной полимеризации анилина в присутствии сульфостирол-содержащего объемно-пористого кремнезема тонкий слой ПАНИ образуется не только на внешней поверхности частиц носителя, но и на внутренней поверхности пор.

Эффект экранирования неорганической поверхности полимерной фазой подтверждается данными по устойчивости модифицированного кремнезема к гидролизу кремний-кислородных связей Si–O–Si по сравнению с немодифицированным кремнеземом в щелочных средах. Кинетические кривые растворения, полученные для исходного и модифицированного образцов кремнезема, представлены на рис. 8. По сравнению с немодифицированным кремнеземом, ПАНИ-содержащий материал на основе сульфированного кремнезема обладал повышенной стабильностью в условиях щелочного гидролиза. Таким образом, была показана возможность нанесения практически бездефектных слоев ПАНИ на поверхность модифицированных кремнеземных носителей с поверхностными сульфогруппами.

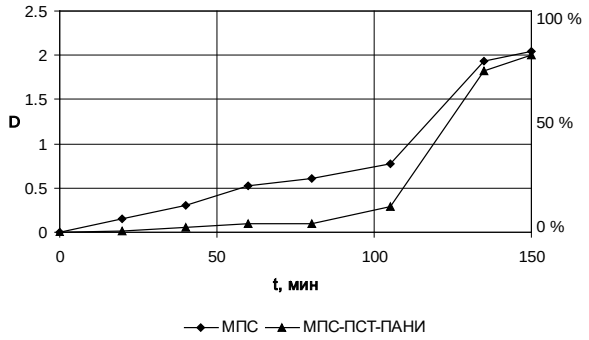


Рис. 8. Кинетические кривые растворения МПС и МПС-ПС-ПАНИ в боратном буфере, pH 9.5.

Важной задачей является придание слою ПАНИ дополнительной функциональности за счет введения различных функциональных групп: карбоксильной, нитро-, метильной и др. Модификация функциональными группами сформированного на твердой подложке ПАНИ не представляется возможным, поэтому поверхность кремнезема модифицировали сополимерами анилина с *м*-аминобензойной кислотой, *п*-нитроанилином или *о*-толуидином. В частности, при модификации кремнезема сополимерами анилина с *м*-аминобензойной кислотой было показано, что устойчивое покрытие образуется только в случае преобладания в сополимере звеньев анилина. При повышении содержания карбоксильных групп сополимеры становятся растворимыми в воде при щелочных значениях pH. Поэтому с целью получения поверхности с повышенным содержанием карбоксильных групп, полимерное покрытие получали хемосорбцией активированной карбодиимидом поли-*м*-аминобензойной кислоты на поверхности силаминированного кремнезема (аналогично схеме, представленной на рис. 2 для процесса хемосорбции поли-*п*-нитрофенилакрилата). Полученный композит оказался устойчивым в щелочных средах. Таким образом, была продемонстрирована возможность варьировать свойства ПАНИ-поверхности за счет введения различных функциональных групп, что позволяет решать определенные хроматографические и аналитические задачи (см. раздел 2).

1.5. Окислительная полимеризация анилина на поверхности кремнезема в присутствии полисульфокислот

Одним из эффективных способов локализации процесса полимеризации анилина на поверхности носителя является матричная полимеризация. В основу данного подхода были положены, с одной стороны, результаты исследований свойств ПАНИ-содержащих сорбентов на основе кремнеземов, модифицированных сульфированным полистиролом, а с другой стороны, работы по матричному синтезу поликомплексов ПАНИ с растворимыми полисульфокислотами [44–46]. Матричная полимеризация [47–49] характеризуется эффективным подходом к управлению как кинетикой и механизмом процесса, так и строением образующегося полимера. Продуктами полиме-

ризации являются поликомплексы исходной «матрицы» и образующегося полимера. Последние, как показано в работах [50–52], фактически можно рассматривать как новые полимерные материалы со свойствами, существенно отличающимися от свойств образующих их полимеров. Эти принципы были положены в основу получения композиционных биосорбентов, в которых в качестве модификатора пористого кремнезема нанослоями полимеров были использованы продукты матричной окислительной полимеризации анилина на ароматических полисульфокислотах.

В работе [53] исследовали матричный синтез ПАНИ в присутствии поли(*n*,*n*'-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофталамида (*изо*-ПСК) и поли(*n*,*n*'-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамида (*тере*-ПСК). При этом получали поликомплексы, обладающие хорошей адгезией к различным поверхностям (металл, стекло). Исследовали два варианта модификации: полимеризацию анилина в присутствии силаминированного стекла, предварительно покрытого ПСК, а также модификацию силаминированного стекла готовыми комплексами поликислоты с ПАНИ.

В качестве исходной матрицы для получения композиционного сорбента применяли объемнопористый кремнезем (МПС), который предварительно силаминировали 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Было показано, что наличие аминогрупп на поверхности кремнезема обеспечивает эффективную сорбцию полисульфокислот. На рис. 9 представлена кинетика сорбции *изо*- и *тере*-ПСК из разбавленного водного раствора на поверхности силаминированного кремнезема. Полученные покрытия оказались устойчивы к действию различных растворителей (метанол, водный раствор соляной кислоты). Видно, что степень сорбции *изо*-ПСК выше, чем *тере*-ПСК. Однако, в отличие от индивидуальной кислоты, а также поликомплекса *изо*-ПСК-ПАНИ, поликомплекс *тере*-ПСК-ПАНИ на силаминированном кремнеземе не сорбируется. По-видимому, этот эффект связан с различиями в строении интерполимерных комплексов ПАНИ с *изо*- и *тере*-ПСК, поскольку в первом случае образуется двутяжная структура, а во втором – гребнеобразная структура комплекса, и ПАНИ взаимодействует со всеми сульфогруппами в молекуле поликислоты. В случае модификации носителя комплексами *изо*-ПСК-ПАНИ степень сорбции комплексов увеличивается с повышением содержания протонированных сульфогрупп. Полученные покрытия на основе поликомплексов также оказались стабильными в различных средах.

В пользу выбора ПСК в качестве сомодификаторов носителей при получении ПАНИ-содержащих сорбентов свидетельствуют данные о кинетике образования в объеме реакционной смеси полимерных частиц и их распределении по размерам. Полимеризацию анилина осуществляли в присутствии немодифицированного кремнезема при мольном соотношении мономер–HCl–окислитель 1:3:1 и в присутствии модифицированного *изо*-ПСК кремнезема при мольном соотношении мономер–окислитель 1:1. В первом случае через 20 мин от начала полимеризации в объеме образуются крупные частицы диаметром около 3000 нм (по данным метода корреляционно-лазерной спектроскопии). При использовании сульфированного силаминированного кремнезема наблюдаются только мелкодисперсные частицы диаметром около 3 нм. При своевременном удалении супернатанта наличие указанных частиц не влияет на качество получаемого сорбента.

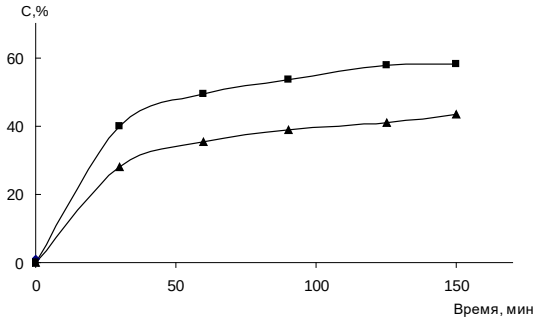


Рис. 9. Кинетика сорбции *тере*-ПСК (*1*) и *изо*-ПСК (*2*) на силаминированном кремнеземе (0.32 ммоль/г). Начальная концентрация ПСК (7.3 мг/мл) принята за 100%.

При образовании комплексов *изо*-ПСК-ПАНИ при разном соотношении анилина и ПСК оптимальным является соотношение 1:1, поскольку в этом случае наблюдается максимальная конверсия мономера (60%). Полученные комплексы осаждали различными органическими растворителями, причем степень выпадения комплекса изменялась в ряду диоксан > ацетон >> метанол. Полученные комплексы в сухом виде практически не растворяются в органических растворителях (кроме ДМФА), однако хорошо растворяются в воде.

Состав комплексов ПСК–ПАНИ исследовали методом ИК-спектроскопии. На всех спектрах, за исключением спектра ПАНИ, присутствовали пики, относящиеся к группам $-SO_3H$ (1000 $см^{-1}$) и >C=O (1850-1650 $см^{-1}$), а также полосы, соответствующие связи –Ph–NH– (≡C–NH, около 1150 $см^{-1}$).

Сорбционные свойства ПАНИ-содержащих сорбентов, полученных с использованием полисульфокислот, оказались аналогичными свойствам ПАНИ-содержащего сорбента на основе кремнезема, модифицированного сульфированным полистиролом. С технологической точки зрения способ, основанный на применении поликомплексов ПАНИ с сульфокислотами, значительно проще и позволяет использовать готовый, заранее полученный полимерный модификатор. Однако, в некоторых случаях практическое применение *изо*-ПАСК-ПАНИ-модифицированного сорбента малоэффективно. Так, было найдено, что очищенные препараты ДНК, выделенные из бактериальных лизатов с помощью картриджей, упакованных этим сорбентом, можно эффективно анализировать методом ПЦР только непосредственно после их выделения, так как полученные препа-

раты ДНК разрушаются при хранении в течение нескольких часов. Этот эффект удалось преодолеть, заменив *изо*-ПАСК на структурно более однородную полистиролсульфокислоту, что позволило выделять стабильные при хранении препараты очищенной ДНК.

1.6. Озон-инициированная полимеризация как новый способ получения полимермодифицированных композитов

Одной из практических задач в области получения полимерсодержащих композиционных сорбентов является разработка «универсального» подхода к синтезу хроматографических материалов на основе пористых кремнеземов, модифицированных нанослоями таких разных полимеров, как политетрафторэтилен и полианилин. Для этой цели требуется «универсальный» подход, обеспечивающий активацию твердой матрицы. Как известно, химическая обработка озоном различных материалов приводит к активации их поверхности за счет образования различных пероксидных групп и/или озонидов [54]. Несмотря на то, что кремнезем сам по себе не вступает в реакцию с озоном, кремнеземные матрицы, как правило, содержат различные примеси, в частности, оксиды железа или алюминия (в среднем, от 0.5 до 3.5% в зависимости от условий получения кремнезема). Такие примеси, в принципе, могут образовывать под действием озона различные ионные или ион-радикальные химические структуры и затем инициировать полимеризацию различных мономеров. Этот эффект детально до сих пор не исследован. Поэтому первым шагом в данном направлении стала оценка эффективности использования активированного озоном кремнезема в качестве гетерогенного инициатора полимеризации мономеров различного химического строения (таких как фтормономеры, анилин и т. д.).

Действительно, после обработки образцов кремнезема озоном с последующим удалением не адсорбировавшегося озона и других газообразных продуктов, с помощью йодометрического титрования было показано, что на поверхности кремнезема образуются пероксидные структуры. Количество определяемых при этом пероксидов прямо зависит от природы кремнеземного носителя и весьма незначительно в «чистых» кремнеземных образцах, однако заметно возрастает в образцах, содержащих значительную долю примесей (преимущественно оксидов железа). Так, например, из зависимости концентрации образующихся поверхностных пероксидных групп от продолжительности озонирования матрицы и расхода озона, экспериментально полученной для образца кремнезема, содержащего около 3.5% оксидов железа (Si-500, ЗАО «Химтех», Армения), следует, что оптимальная продолжительность озонирования составляет 4 ч при расходе смеси озон–воздух 5 л/ч. Дальнейшее увеличение продолжительности озонирования не приводит к росту концентрации пероксидных групп. Образующиеся при этом пероксиды сохраняются при комнатной температуре, по крайней мере, в течение месяца. Таким образом, кремнеземные матрицы, обработанные озоном, можно подвергнуть дальнейшему тестированию в качестве гетерогенного инициатора, обеспечивающего модифицирование его поверхности в результате прямой полимеризации различных мономеров, протекающей по различным механизмам.

Применимость кремнеземных носителей, предварительно обработанных озоном, для получения композиционных сорбентов, модифицированных полимерными покрытиями, была продемонстрирована на примерах осуществления радикальной полимеризации ТФЭ (с использованием образующихся поверхностных радикалов) и окислительной полимеризации анилина (с использованием поверхностных пероксидов).

Было показано, что инкубирование озонированного кремнезема в присутствии ТФЭ при комнатной температуре приводит к полимеризации этого газообразного мономера на поверхности носителя. Выход полимера (ПТФЭ) при этом находится в зависимости от содержания оксидов железа в кремнеземе. В частности, материал, полученный на основе макропористого стекла марки Proligo-500 (Proligo Biochemie GmbH), содержал 8–11.5% полимерной фазы (от общей массы композита), в то время как материал, полученный на основе кремнезема Si-500 (ЗАО «Химтех», Армения), содержал 21.0–25.5% иммобилизованной полимерной фазы. С целью повышения смачиваемости и селективности получаемых материалов в процессах разделения нуклеиновых кислот, оба типа носителей модифицировали сополимерами ТФЭ с аллиламином или аллиловым спиртом (для введения дополнительных функциональных групп), а также гексафторпропиленом (ГФП) (для стабилизации радикалов на концах растущих цепей ПТФЭ [55]), подобно тому, как это делалось при использовании радиационной технологии. Сомономеры вводили либо одновременно в виде смеси ТФЭ с соответствующим мономером в паровой фазе, либо в режиме постполимеризации, вводя второй мономер после завершения полимеризации ТФЭ на первом этапе модификации. В последних случаях в полученных композитах было определено повышенное содержание поверхностных амино- или гидроксильных групп.

ТФЭ, аллиламин и аллиловый спирт полимеризуются только по радикальному механизму. Следовательно, озонированный кремнезем можно рассматривать в качестве эффективного гетерогенного радикального инициатора. Фактически, используя озонированный кремнезем, можно полимеризовать и другие мономеры, полимеризующиеся по радикальному механизму, в частности, стирол, акриламид и т. д. Вместе с тем, чтобы однозначно ответить на вопрос об эффективности дальнейшего использования полученных таким образом композиционных материалов в качестве хроматографических сорбентов, прежде всего необходимо убедиться в совершенстве их морфологии, а именно, насколько равномерно поли-

мерное покрытие распределено по поверхности пористого носителя. Сравнение ртутных порограмм образцов кремнезема до и после модификации показало, что исходное распределение пор по размерам после модификации в значительной степени сохраняется, несмотря на то, что диаметр пор уменьшается за счет толщины образованного полимерного покрытия. Сходные морфологические характеристики были получены ранее для образцов МПС, модифицированных слоем ПТФЭ в результате радиационной пост-полимеризации ТФЭ [19, 25, 55]. Равномерность распределения полимерного покрытия по поверхности носителя подтверждается данными теста на стабильность полученных материалов в условиях щелочного гидролиза (образцы выдерживали 15 ч в растворе 0.01 М NaOH, pH 12). Гидролитическая стабильность полученного композита в 10 раз превышает стабильность немодифицированного кремнезема.

Эффективность использования озонированного кремнезема в качестве гетерогенного инициатора полимеризации также была продемонстрирована при проведении окислительной полимеризации анилина в отсутствие традиционных для таких систем окислителей, растворимых в реакционной среде. Последние, как правило, приводят к образованию частиц ПАНИ в объеме реакционной смеси, которые затем оседают на подложку [39, 43]. Последнее обстоятельно усложняет процедуру отмывки конечного продукта. Можно предположить, что гетеропероксиды, иммобилизованные на поверхности озонированного носителя, могут инициировать процесс окислительной осадительной полимеризации анилина, в результате чего будет получаться сорбент, модифицированный связанным с поверхностью слоем полимера.

Как оказалось, при инкубировании озонированного кремнезема в подкисленном водном растворе анилина, не содержащем низкомолекулярного окислителя, ПАНИ образуется только на поверхности носителя. Полученные результаты иллюстрирует рис. 10. Левая колонка на рисунке относится к случаю традиционной окислительной полимеризации анилина, когда мономер, окислитель (например, персульфат аммония) и допант (низкомолекулярная кислота) используют в качестве компонентов реакционной смеси. Видно, что при этом в надосадочной жидкости образуется значительное количество полимерных частиц. Фотографии в правой колонке, напротив, демонстрируют, что ПАНИ образуется только в виде покрытия на поверхности частиц носителя, а взвесь полимерных частиц в реакционном объеме отсутствует. Можно предположить, что пероксидные центры на поверхности носителя служат в качестве центров полимеризации, и последующий рост макромолекул ПАНИ происходит в адсорбционном слое при поверхности носителя.

Равномерность образующегося ПАНИ-покрытия также подтверждается данными ртутной порометрии и тестом на гидролитическую стабильность. Ртутная порограмма предварительно озонированного кремнезема, покрытого слоем ПАНИ, весьма похожа на порограмму образца, покрытого слоем ПТФЭ. Измеренные толщины полимерного покрытия составляют, в среднем, 8.5 нм. Значительное увеличение стабильности материала в условиях щелочного гидролиза (в 7 раз по сравнению с немодифицированным носителем) также позволяет утверждать, что морфология полученного композиционного материала соответствует схеме, представленной на рис. 1 б. Другими словами, это означает, что бездефектное полимерное покрытие образуется как на внешней поверхности частиц носителя, так и на внутренней поверхности пор.

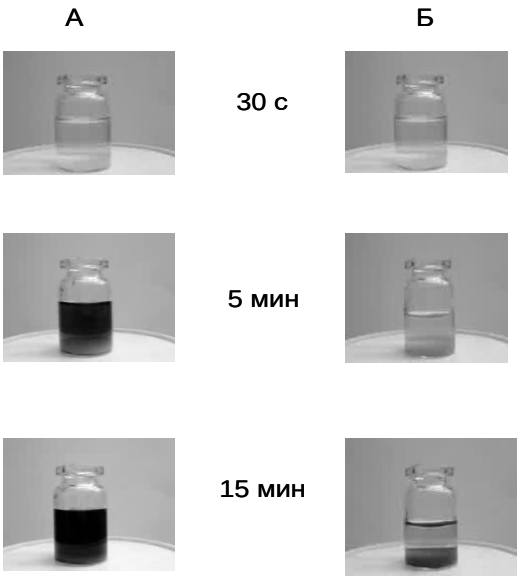


Рис. 10. Сравнение различных способов проведения полимеризации анилина: А – окислительная полимеризация в присутствии немодифицированного кремнезема; Б – полимеризация на поверхности кремнезема, предварительно обработанного озоном.

Таким образом, предложенный подход к химической активации поверхности кремнеземных материалов озоном обеспечивает «универсальный», относительно простой и воспроизводимый способ модификации поверхностных свойств кремнезема посредством химического нанесения однородных нанопокрытий таких химически различных полимеров как ПТФЭ и ПАНИ.

Полученные композиционные материалы были протестированы в качестве сорбентов для разделения биополимеров.

2. Применение композиционных полимерсодержащих сорбентов в биосепарации макромолекул

Разнообразие полимерных наноструктур, получаемых в результате проведения различных макромолекулярных реакций в поверхностных слоях твердых матриц, определяет широту областей применения получаемых композиционных материалов, что можно наглядно продемонстрировать, в частности, на примерах разделения и очистки биополимеров (нуклеиновых кислот и белков).

2.1. Применение композиционных фторполимер- и ПАНИ-содержащих материалов для выделения и очистки биополимеров

Биосепарационное поведение ПТФЭ-содержащих материалов на основе кремнезема иллюстрирует типичная хроматограмма смеси, содержащей плазмиду *pBR 322* из *E. coli*, РНК и сопутствующие белки (рис. 11). Видно, что ДНК выходит с колонки в первой фракции (в исключенном объеме), РНК слабо удерживается, но также выходит в изократическом режиме в составе второй фракции. Суммарная белковая фракция может быть полностью десорбирована с колонки только водно-органическим элюентом. Полученную смесь белков можно затем разделить в режиме обращеннофазовой ВЭЖХ на колонке, упакованной тем же сорбентом. Механизм удерживания индивидуальных белков при использовании ПТФЭ-содержащих сорбентов сходен с механизмом удерживания при использовании классических C_{18}-фаз [55]. Однако, за счет заметного уменьшения объемов элюирования в первом случае осуществляется «быстрое» хроматографирование при значительной экономии элюента. Таким образом, фторполимер-содержащие композиционные сорбенты эффективны как при разделении нуклеиновых кислот, так и белков. Высокая селективность фторированных полимеров является их общим свойством и определяется очень низкой поверхностной энергией фторполимерных покрытий [56].

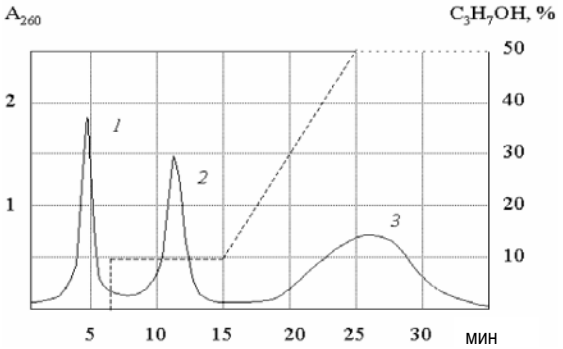


Рис. 11. Очистка плазмиды *pBR 322* из *E. coli* от РНК и сопутствующих белков на колонке, упакованной носителем Trisopor™-500, модифицированным ПТФЭ (250 × 4.6 мм) (сорбент получен методом радиационной пост-полимеризации в присутствии носителя). Элюент 0.01 М Трис-HCl (pH 7.5–8.2); градиент: 0–50% *н*-пропанола в течение 18.5 мин; скорость элюции 100 мкл/мин. 1 – плазмида; 2 – РНК; 3 – белки.

Сходным образом при разделении смесей, содержащих нуклеиновые кислоты и белки, ведут себя кремнеземы, модифицированные ПАНИ. Однако, благодаря pH-чувствительности ПАНИ-покрытия, такие сорбенты обеспечивают ощутимое преимущество при разделении белковых смесей, которое заключается в том, что для эффективного разделения смесей белков не требуется добавлять органические компоненты в подвижную фазу (элюент). Типичный пример разделения модельной смеси белков в градиенте pH подвижной фазы представлен на рис. 12.

На хроматограмме видно, что белки выходят с колонки в зависимости от значения их изоэлектрической точки. Механизм обратимой сорбции белков на поверхности ПАНИ-покрытия сложен и, по-видимому, объясняется ионными взаимодействиями заряженных групп сорбата с заряженными участками поверхности сорбента, обратимо связывающей белковые молекулы посредством водородных связей [57].

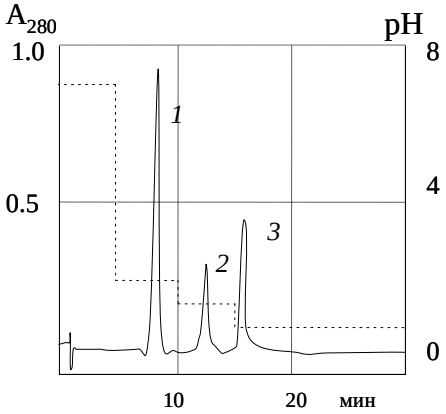


Рис. 12. Разделение смеси белков на колонке (150 × 5 мм), упакованной МПС, модифицированным ПАНИ, в градиенте pH (7.0–1.0): скорость элюции: 0.25 мл/мин; раствор А – деионизованная вода; раствор Б – 0.015 М соляная кислота; градиент: 0–55% раствора Б в течение 30 мин. *1* – лизоцим (pI 11; R_t 10.9 мин); *2* – миоглобин (pI 7; R_t 12.5 мин); *3* – цитохром *c* (pI 5.6; R_t 14.3 мин).

Поскольку традиционная колоночная хроматография является относительно медленным процессом и требует применения высоких давлений и специального оборудования, более эффективной представляется современная методология разделения компонентов биологических смесей с помощью компактных спин-картриджей (микроколонок), что позволяет проводить биосепарацию в автоматическом режиме в течение нескольких минут. Исключительно высокая сорбционная емкость и селективность фторполимер- и ПАНИ-содержащих сорбентов позволяет использовать картриджи, содержащие 60–150 мг сорбента и разделять нуклеиновые кислоты и белки, не изменяя состав элюента (или даже в отсутствие такового), в одну стадию. Следующие примеры иллюстрируют эффективность применения таких картриджей для выделения ДНК из различных модельных смесей, а также из природных источников (бактериальные лизаты, лизаты растительной ткани, лизаты крови человека и животных и др).

Для повышения эффективности выделения нуклеиновых кислот образцы, как правило, предварительно лизируют, обрабатывая различными агентами, способствующими высвобождению нуклеиновых кислот. Таким образом, лизаты содержат ДНК, фрагменты РНК, белки, пептиды, полисахариды, ПАВ, соли и т. д. Тестировали ПТФЭ- и ПАНИ-содержащие сорбенты, получен-- ные на основе макропористого стекла Trisopor™-500. На картриджи наносили по 100–200 мкл лизата, картриджи инкубировали 3 мин при комнатной температуре и центрифугировали

1 мин при 0.24 kg. На рис. 13 представлена электрофореграмма образцов ДНК в 1% агарозном геле, выделенных с использованием ПТФЭ-сорбента из лизатов грамположительных и грамотрицательных культур (соответствующие дорожки на электрофореграмме отмечены прописными буквами). Для сравнения на гель наносили ДНК-содержащие элюаты, выделенные из тех же бактериальных культур с использованием коммерческих картриджей фирмы Qiagen (дорожки отмечены строчными буквами). Можно видеть, что элюаты, полученные при использовании фторполимерного сорбента, представляют собой очищенную от белка ДНК с высоким выходом (до 90%). Элюаты, полученные при использовании картриджей фирмы Qiagen, также содержат ДНК, однако ее выходы ниже и в некоторых случаях на электрофореграмме заметны примеси РНК. Следует отметить, что процесс выделения ДНК с использованием картриджей, упакованных ПТФЭ- и ПАНИ-сорбентами, занимает 3–5 мин (с момента приготовления лизата), в то время как многостадийный процесс выделения ДНК на картриджах фирмы Qiagen требует, в среднем, около 30 мин.

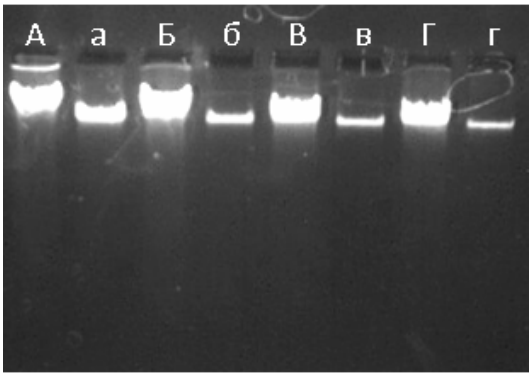


Рис. 13. Электрофореграмма образцов ДНК в 1% агарозном геле, выделенных с использованием ПТФЭ-сорбента из лизатов бактериальных клеток: А/а – *Escherichia coli*; Б/б – *Bacillus subtilis*; В/в – *Listeria monocytogenes*; Г/г – *Staphylococcus aureus*. Прописные буквы – очистка с использованием ПТФЭ-содержащего сорбента; строчные буквы – очистка с использованием коммерческих картриджей, упакованных не содержащим фторполимер сорбентом.

Высокая степень очистки ДНК от белков подтверждается, в частности, возможностью непосредственного использования полученной ДНК в ПЦР-анализе, так как известно, что фермент *Taq*-полимераза, обеспечивающий амплификацию ДНК, легко ингибируется даже в присутствии незначительных количеств примесей, в больших концентрациях содержащихся в исходном лизате. На рис. 14 можно видеть ампликоны, полученные в результате проведения ПЦР с использованием бактериальной ДНК, выделенной на картриджах, содержащих ПТФЭ-сорбент (треки 5, *6*) и картриджей, упакованных МПС, модифицированным отвержденным полифторбутадиеном (ПФБД) в результате обработки олигобутадиена парами дифторида ксенона по методике, приведенной в [20, 21] (треки 3, 4).

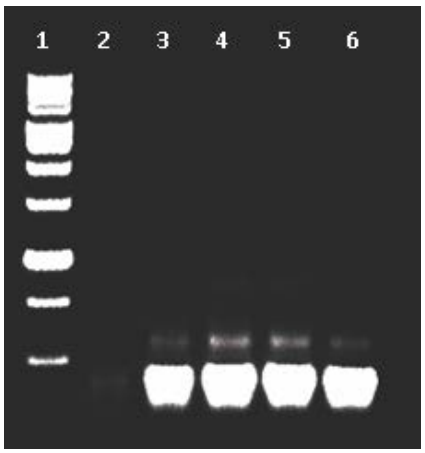


Рис. 14. Сравнение эффективности ПЦР при использовании образцов ДНК из лизатов клеток *E. coli*, выделенных с помощью картриджей, упакованных ПФБД- (дорожки 3–4) и ПТФЭ-модифицированным сорбентом на основе на основе макропористого стекла Trisopor™-500 (дорожки 5–*6*). 1 – ДНК маркер; 2 – отрицательный контроль.

Аналогичные результаты были получены при использовании ПАНИ-содержащих сорбентов на основе того же неорганического носителя. Содержание ДНК в элюате, полученном при использовании ПАНИ-содержащего сорбента, незначительно отличалось от содержания ДНК в исходном лизате и в элюате, полученном после фенол-хлороформной экстракции. Однако, содержание ДНК в элюате, полученном после многостадийной процедуры выделения с помощью картриджа фирмы Qiagen, оказалось заметно ниже. Так же, как в случае использования фторполимер-содержащих сорбентов, применение ПАНИ-модифицированных кремнеземов позволяет получать препараты ДНК, пригодные для непосредственного проведения ПЦР-анализа.

Использование сорбентов, поверхность которых покрыта тонким слоем ПАНИ, дает также возможность реализовать преимущества наличия гетероатома азота и системы полисопряжения в макромолекуле. Оказалось, что ПАНИ-покрытия эффективно связывают металл-содержащие соединения, такие как гем и хлорофиллы (которые являются мощными ингибиторами ПЦР). Поэтому при использовании ПАНИ-содержащих сорбентов для одностадийного выделения чистой концентрированной ДНК не требуется предварительного выделения гемоглобина или его фрагментов (при выделении ДНК из лизатов крови), а также хлорофиллов (при выделении ДНК из лизатов растительных тканей). На рис. 15 представлены результаты электрофореза в 1% агарозном геле образцов ДНК, полученных при пропускании лизатов цельной крови и лизатов листьев табака *Nicotiana Tabacum* L. через картриджи с ПАНИ-содержащим сорбентом. Было показано, что очищенные препараты ДНК практически не содержат гема или хлорофиллов (по отсутствию поглощения при характеристических длинах волн) и непосредственно пригодны для проведения ПЦР-анализа.

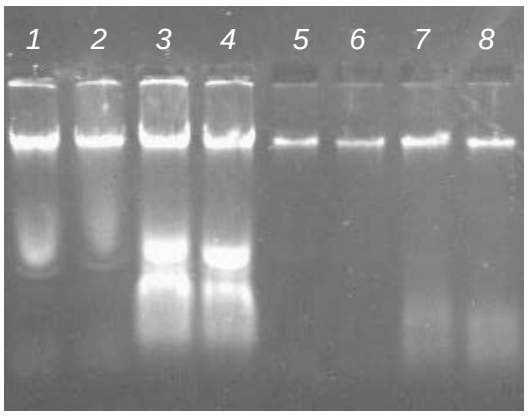


Рис. 15. Результаты электрофореза в 1% агарозном геле образцов ДНК, полученных при пропускании лизатов цельной крови коровы и листьев табака *Nicotiana Tabacum* L. через картриджи, упакованные ПАНИ-содержащим сорбентом: 1, 2 – исходный лизат крови; 3, 4 – исходный лизат листьев; 5, 6 – элюаты, содержащие ДНК из крови; 7, 8 – элюаты, содержащие растительную ДНК.

ПАНИ-содержащие сорбенты, полученные в результате матричной полимеризации анилина в присутствии иммобилизованных полисульфокислот, особенно эффективны при выделении ДНК из лизатов растительной ткани, содержащих значительное количество хлорофиллов. По-видимому, эффективное удерживание растительных пигментов происходит за счет присутствия остаточных сульфогрупп на поверхности сорбента. Предварительно сорбционные свойства ПАНИ-содержащих сорбентов, полученных в результате проведения полимеризации анилина на ПСК, иммобилизованной на поверхности силаминированного носителя, а также в результате иммобилизации на поверхности силаминированных носителей готовых комплексов *изо*-ПСК-ПАНИ, сравнивали со свойствами полученных ранее ПАНИ-содержащих сорбентов на основе немодифицированного кремнезема и кремнезема, модифицированного сульфированным сополимером стирола с дивинилбензолом (ПС-SO_3-ПАНИ) [43].

На рис. 16 представлены результаты выделения ДНК из смеси с РНК и белком (бычий сывороточный альбумин, БСА) с использованием ПАНИ-содержащих сорбентов, полученных как на основе полисульфостирол-покрытого кремнезема, так и сорбента, модифицированного *изо*-ПСК-ПАНИ. При этом выход ДНК при использовании обоих сорбентов оказался выше 80%, полоса РНК в обоих случаях отсутствует.

ДНК выходит в исключенном объеме, а РНК и белок сорбируются, причем степень сорбции белка на -NH_2-*изо*-ПСК-ПАНИ выше степени сорбции белка на -ПС-SO_3-ПАНИ (табл. 1). Таким образом, этот материал может быть использован для выделения ДНК из клеточных лизатов, представляющих собой сложные смеси биополимеров. Выход ДНК в исключенном объеме можно объяснить отсутствием взаимодействия анионных центров ДНК с азотсодержащими центрами в молекуле ПАНИ, а также наличием устойчивых водородных связей, стабилизирующих двунитевую структуру молекулы ДНК.

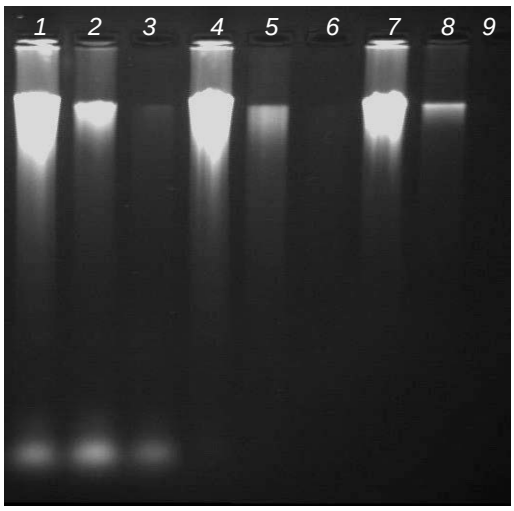


Рис. 16. Результаты электрофореза в 0.8% агарозном геле смеси, содержащей ДНК и РНК. 1–3 – исходная смесь (*1* – без разведения, 2 – в разведении ½, 3 – в разведении ¼); 4, 7 – элюаты, полученные после пропускания через картриджи исходной смеси; *5, 8* – элюаты, полученные после элюции картриджей Трис-HCl (pH 8.0); 6, 9 – элюаты, полученные после элюции картриджей водным раствором HCl (pH 3.0); 4–6 – элюаты, полученные при использовании МПС-ПС-SO_3-ПАНИ; 7–9 – элюаты, полученные при использовании МПС-NH_2-*изо*-ПСК-ПАНИ.

Рибонуклеиновая кислота, по-видимому, удерживается на поверхности сорбента благодаря гидрофобным взаимодействиям. Белковые молекулы удерживаются как на гидрофобных участках ПАНИ, так и на гидратированных атомах азота в амине при образовании водородных связей [57].

Таблица 1. Полученные сульфосодержащие сорбенты и их характеристики.

Сорбент	Содержание -SO_3H-групп в исходной ПСК, г-экв %	Удерживание белка*, мас. %
МПС-ПС-SO_3-ПАНИ	100	94.8
МПС-NH_2-*изо*-ПСК-ПАНИ	96	99.5
МПС-NH_2-*изо*-ПСК-ПАНИ (комплекс)	25	100
	60	100
	86	100

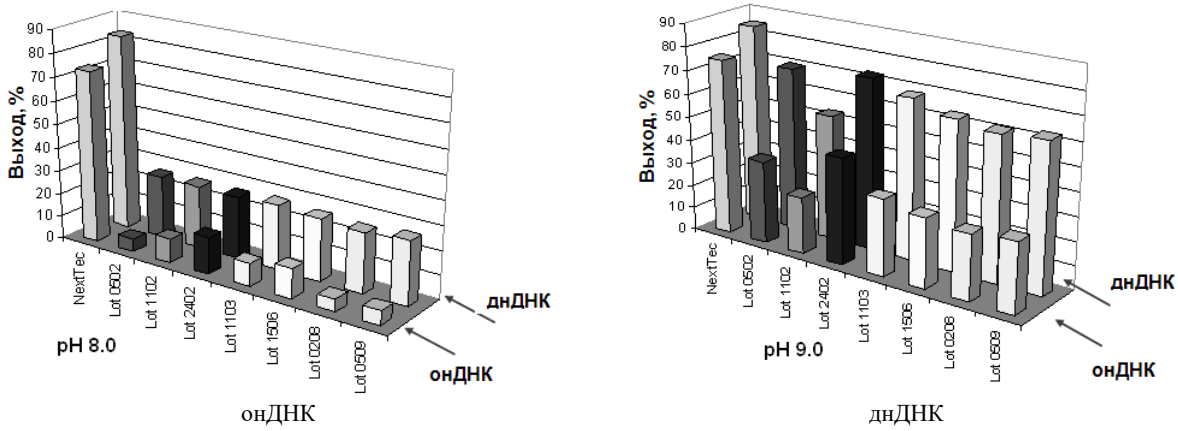
* На картриджи, содержащие по 100 мг сорбента, наносили по 100 мкл раствора БСА (3 мг/мл). Содержание белка в элюатах определяли по методу Бредфорда.

В отличие от сорбента, модифицированного *изо*-ПСК-ПАНИ, при использовании сорбента, полученного в присутствии *mepe*-ПСК-ПАНИ, практически все нуклеиновые кислоты необратимо сорбируются. Таким образом, ПАНИ, который образуется на поверхности *mepe*-ПСК, отличается по своим сорбционным свойствам от ПАНИ, образующегося на поверхности *изо*-ПСК,

а также на поверхности немодифицированного кремнезема. Вероятно, это обусловлено различиями в конформации макромолекул *изо*- и *тере*-ПСК. Таким образом *тере*-ПСК малоэффективен в качестве сомодификатора при получении ПАНИ-содержащего сорбента.

Анализ электрофореграмм образцов элюатов, отобранных после пропускания смеси, содержащей ДНК и БСА, через картриджи с сорбентами, полученными в результате модификации силаминированного кремнезема готовыми комплексами *изо*-ПСК-ПАНИ с различным содержанием протонированных сульфогрупп, показал, что повышение содержания протонированных сульфогрупп в комплексе увеличивает выход ДНК. При этом удерживание белка на сорбентах составило не менее 99.5% (табл. 1). Таким образом, характер сорбции нуклеиновых кислот сорбентами, содержащими *изо*-ПСК, практически не отличается от полученных ранее ПАНИ-содержащих сорбентов, имеющих химически связанные с поверхностью сульфогруппы. Это позволяет предположить, что сорбенты, модифицированные комплексами *изо*-ПСК-ПАНИ, окажутся эффективными при выделении ДНК из лизатов растительной ткани, поскольку ранее было показано, что остаточные сульфогруппы, химически связанные с поверхностью ПАНИ-содержащего сорбента, повышают его эффективность, в частности, удерживая хлорофиллы [43].

В случае *изо*-ПСК-ПАНИ присутствие дополнительных сорбционных центров (т. е. остаточных сульфогрупп) в полученных покрытиях обеспечивает дополнительные возможности для биоанализа, например, разделение одно- и двунитевых ДНК в зависимости от pH среды, как это показано на рис. 17. Для демонстрации этого эффекта использовали модельную смесь, содержащую двунитевую ДНК, выделенную из культуры агробактерии *Agrobacterium tumifaciens* C58, а также однонитевую ДНК, полученную в результате обратной транскрипции РНК (с использованием транскриптазы РНКаза H^+), выделенной из вируса табачной мозаики, с последующим гидролизом РНК при pH > 8.0. Аликвоты таким образом приготовленной смеси наносили на картриджи, содержащие сорбент, модифицированный *изо*-ПСК-ПАНИ, полученные элюаты анализировали методом ПЦР (с использованием соответствующих специфических праймеров). Можно видеть, что повышение значения pH от 8 до 9 приводит к увеличению выхода как однонитевой, так и двунитевой ДНК в полученных элюатах. В то же время, отношение значений концентрации однонитевой и двунитевой ДНК (равное ~ 1:3) остается постоянным.



онДНК днДНК

Рис. 17. Разделение однонитевой (онДНК) и двунитевой ДНК (днДНК) в зависимости от pH среды (элюента) с использованием *изо*-ПСК-ПАНИ-модифицированного сорбента.

Таким образом, сорбенты, полученные при полимеризации анилина на поверхности кремнезема с предварительно иммобилизованной ПСК, и сорбенты, полученные при иммобилизации готовых комплексов *изо*-ПСК-ПАНИ, селективны к парам нуклеиновая кислота–белок и ДНК–РНК. При этом эффективность использования полученных материалов для выделения ДНК зависит от природы матричного полимера и повышается с увеличением содержания протонированных сульфогрупп. В целом, использование интрамолекулярных комплексов *изо*-ПСК-ПАНИ в качестве модификаторов при получении композиционных сорбентов на основе кремнезема упрощает процедуру получения таких материалов, а также облегчает масштабирование данной технологии, в первую очередь, благодаря стабильности заранее подготовленного модификатора при хранении.

В свою очередь, технология получения композиционных фторполимерсодержащих сорбентов, использующая в качестве носителя обработанный озоном кремнезем, дает дополнительные преимущества при разделении биополимеров, прежде всего, при разделении нуклеиновых кислот, различающихся вторичной структурой. Так, полученные сорбенты, модифицированные фторсополимерами ТФЭ с аллиламином и аллиловым спиртом, использовали для одностадийного разделения и очистки двунитевой ДНК и РНК из бактериальных лизатов *Agrobacterium tumefaciens* C58 (рис. 18) и модельных смесей, содержащих однонитевую ДНК (синтетический олигонуклеотид) (рис. 19) и фрагментированную двунитевую ДНК (рис. 20). При этом бактериальная РНК или короткие однонитевые синтетические олигонуклеотиды удерживались сорбентом в различной степени, в зависимости от химической структуры полимера, иммобилизованного на поверхности носителя.

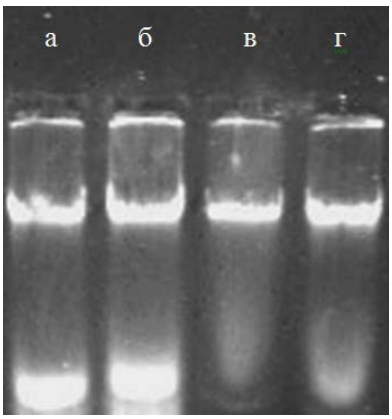


Рис. 18. Электрофорез в 0.8% агарозном геле образцов ДНК, выделенных из лизатов агробактерии *Agrobacterium tumefaciens* C58 с использованием ПТФЭ-содержащих сорбентов: *а* – исходный лизат; *б–г* – элюаты, полученные после прохождения лизата через картриджи, содержащие Si-500-ПТФЭ-ГФП (*б*), Si-500-ПТФЭ-аллиламин (*в*), Si-500-ПТФЭ-аллиловый спирт (*г*).

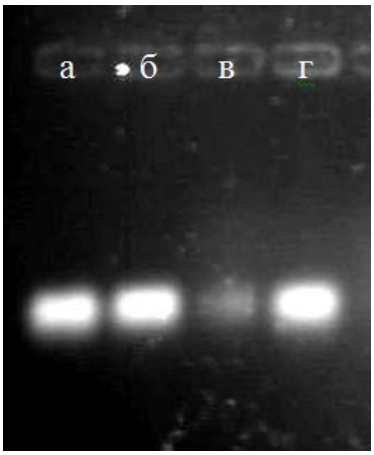


Рис. 19. Удерживание олигонуклеотидов (ADA-праймер, Proligo GmbH, Германия) ПТФЭ-содержащими сорбентами, полученными на основе кремнезема, обработанного озоном (результаты электрофореза в 0.8% агарозном геле): *а* – раствор олигонуклеотида перед нанесением на картридж; *б–г* – элюаты, полученные после использования сорбентов: Si-500-ПТФЭ-ГФП (*б*), Si-500-ПТФЭ-аллиламин (*в*) и Si-500-ПТФЭ-аллиловый спирт (*г*).

Было показано, что при использовании ПТФЭ-содержащих сорбентов выход нуклеиновых кислот изменяется в зависимости от заряда поверхности сорбента. Удерживание однонитевой ДНК и РНК возрастает в ряду ПТФЭ-ГФП – ПТФЭ-аллиловый спирт – ПТФЭ-аллиламин (с поверхностной концентрацией аминогрупп около 25 мкмоль/$г_{сорбента}$). В то же время, выход двунитевой ДНК повышается при использовании сорбента, содержащего гидроксильные группы, по сравнению с материалом, модифицированным сополимером, содержащим звенья аллиламина. Выход двунитевой ДНК оценивали, используя раствор 1 кб ДНК-маркера (Gene RulerTM, Fermentas, США) в качестве модельной смеси, содержащей фрагменты ДНК различной длины. Из рис. 20 видно, что материал, модифицированный ПТФЭ-аллиламином с высокой концентрацией аминогрупп (около 280 мкмоль/$г_{сорбента}$), эффективно удерживает даже относительно высокомолекулярные двунитевые фрагменты ДНК. В то же время, удерживание таких фрагментов сорбентами, модифицированными ПТФЭ-ГФП, как и ожидалось, было незначительным как в случае материалов, полученных с использованием озон-индуцированной технологии, так и в случае использования радиационной технологии.

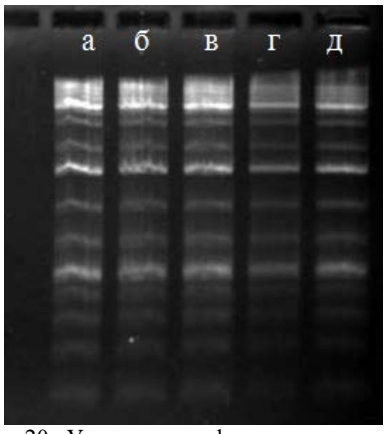


Рис. 20. Удерживание фрагментов двунитевой ДНК ПТФЭ-содержащими сорбентами (результаты электрофореза в 0.8% агарозном геле): *а* – смесь фрагментов ДНК (Gene RulerTM, Fermentas, США) перед нанесением на картридж; *б–д* – элюаты, собранные в результате использования различных сорбентов: МПС-ПТФЭ, полученного по радиационной технологии (*б*); сорбентов, полученных на основе кремнезема, обработанного озоном: МПС-ПТФЭ-ГФП (*в*), МПС-ПТФЭ-аллиламин (с концентрацией поверхностных аминогрупп 280 мкмоль/$г_{сорбента}$) (*г*) и МПС-ПТФЭ-аллиловый спирт (*д*).

Для оценки степени очистки ДНК, выделенной при пропускании через слой сорбента лизата бактериальной культуры *A. tumifaciens* C58, отобранные элюаты тестировали методом ПЦР в реальном времени (РВ-ПЦР). Выход ДНК, выделенной с использованием сорбента, модифицированного ПТФЭ-ГФП (полученного с применением радиационной технологии), принимали за 100%. Полученные результаты представлены в табл. 2. Для сравнения эффективности амплификации ПЦР-фрагментов использовали метод определения точки пересечения (C_p) максимума второй производной кривой амплификации с базовой линией [58]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что выход очищенной ДНК в собранных элюатах при использовании ПТФЭ-ГФП-содержащего сорбента в среднем вдвое превышает выход ДНК при использовании материалов, модифицированных сополимерами ТФЭ с аллиламином и аллиловым спиртом. Однако все три модификации ПТФЭ-содержащего сорбента обеспечивают выход очищенной ДНК, непосредственно пригодной для проведения ПЦР-анализ.

Таблица 2. Выход ПЦР-фрагментов бактериальной ДНК, выделенной с помощью ПТФЭ-содержащих сорбентов.

Материал	Флуоресцентная проба (Fam)		Концентрация ПЦР-продукта	
	C_p	Станд. откл.,%	Концентрация, %	Станд. откл.,%
МПС-ПТФЭ-ГФП (радиационная технология)	19.5	0.1	100	0.8
МПС-ПТФЭ-ГФП (озонированный носитель)	19.5	0.5	100	0.9
МПС-ПТФЭ-аллиламин (озонированный носитель)	20.6	0.4	71.2	2.3
МПС-ПТФЭ-аллиловый спирт (озонированный носитель)	20.3	0.4	87.5	2.9

Таким образом, разработанная технология получения композиционных сорбентов на основе кремнезема, обработанного озоном, пригодна для создания материалов, обеспечивающих эффективную одностадийную очистку двунитевых ДНК. Получаемые при этом ДНК-содержащие элюаты могут непосредственно использоваться в ПЦР-анализе. Разработанная технология дает возможность получать сорбенты с различным зарядом поверхности и различной степенью гидрофильности, которые можно применять, например, для разделения нуклеиновых кислот, имеющих различную вторичную структуру.

С медицинской точки зрения наибольший интерес представляет применение ПАНИ-содержащих материалов, полученных с помощью «озоновой» технологии, в клинической диагностике патогенов человека. Такие возможности, в частности, были продемонстрированы на примерах выделения ДНК человека (iC-ген) и вирусной ДНК (ДНК фага T4) с последующей ПЦР-диагностикой из таких «трудных» образцов, как кровь или модельные смеси, содержащие кровь с добавлением частиц фага T4 (добавление вирусных частиц осуществлялось перед проведением лизиса) [28, 59]. При проведении указанных тестов использовали различные протоколы лизиса образцов. Наиболее эффективным оказался протокол, включающий стадию термического лизиса образцов, содержащих кровь. Эффективность протоколов выделения ДНК с использованием разработанного ПАНИ-содержащего сорбента сравнивали со стандартной процедурой пробоподготовки с использованием коммерческого набора «Проба-ГС» (ЗАО «ДНК-Технология», Россия) и протоколом выделения ДНК с использованием мини-колонок NextTec GmbH (Германия). Очищенную таким образом ДНК использовали в ПЦР. Концентрацию амплифицированных ПЦР-фрагментов в этих тестах сравнивали с концентрацией ПЦР-фрагмента, полученного при выделении ДНК с помощью набора «Проба-ГС». Средние значения C_p и относительные концентрации ДНК в образцах, определенные в результате проведения ПЦР, представлены на рис. 21 (в случае амплификации человеческого гена iC) и рис. 22 (в случае амплификации вирусной ДНК). Полученные данные подтверждают, что при использовании ПАНИ-содержащего сорбента в сочетании с разработанным протоколом лизиса значительно уменьшаются средние значения C_p при ПЦР-детекции как человеческой, так и вирусной ДНК в образцах крови. В частности, предложенный подход обеспечивает 8-кратное увеличение выхода человеческого iC-гена и 10-кратное увеличение выхода вирусной ДНК по сравнению с методом «Проба-ГС».

Основываясь на данных, полученных с использованием модельных ДНК-содержащих смесей, можно с высокой степенью уверенности ожидать, что разработанный сорбент значительно повысит эффективность пробоподготовки ДНК-содержащих образцов в клинической ПЦР-диагностике. Предварительные эксперименты проводили, сравнивая протокол одностадийного выделения ДНК с помощью разработанного ПАНИ-содержащего сорбента (протокол I) и стандартный набор Диатом™ДНК Преп 100 (ЗАО «ИзоГен», Россия) (протокол II). Протокол II включает эффективный ферментативный лизис образца, однако является относительно более трудоемким и продолжительным по сравнению с протоколом I. Исследовали клинические образцы урогенитальных мазков, взятые у десяти случайным образом отобранных пациентов и обработанные в соответствии с протоколами I и II. Проводили одновременное определение методом ПЦР двух групп микроорганизмов, включающих *Gardnerella vaginalis* и *Candida albicans*, а также *Chlamydia trachomatis, Ureaplasma urealyticum, Mycoplasma hominis* и *Mycoplasma genitalium*, соответственно. Полученные результаты представлены на рис. 23 и 24. Несмотря на то, что выход ПЦР-фрагментов после использования протокола I несколько ниже по сравнению с результатом использования протокола II, результаты ПЦР-диагностики в обоих случаях идентичны. Более того, чистота ДНК, выделенной в соответствии с протоколом I, выше, чем в случае использования протокола II, что подтверждается, в частности, более эффективной амплификацией внутреннего стандарта. Несколько более низкий выход ДНК, наблюдаемый на электрофореграмме в первом случае, объясняется тем фактом, что при проведении пробоподготовки по протоколу I исходный образец разбавляется лизирующим буфером примерно в 6 раз больше по сравнению с процедурой, осуществляемой в соответствии с протоколом II. При необходимости степень разбавления образца может быть легко снижена за счет использования более концентрированных лизирующих растворов.

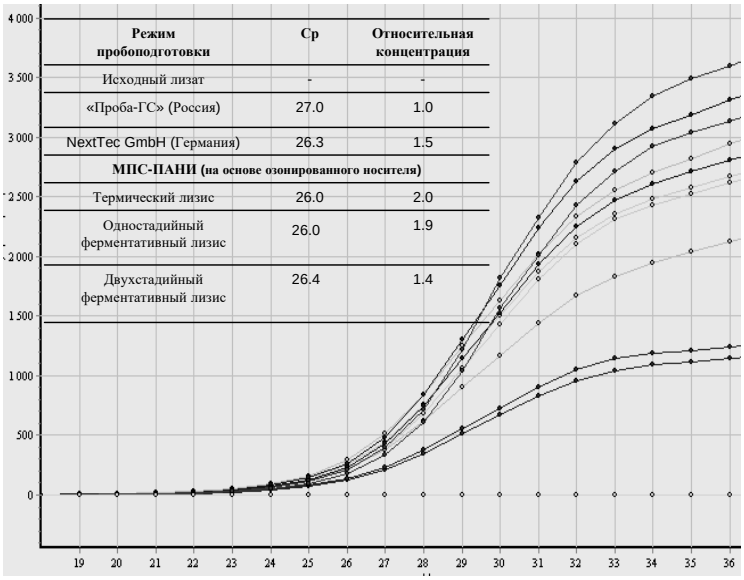


Рис. 21. Амплификация ДНК человека в ПЦР (iC-ген). ДНК выделяли различными способами (детали указаны в таблице на рисунке); стрелки указывают на кривые амплификации образцов, полученных с помощью ПАНИ-содержащего сорбента после термического лизиса.

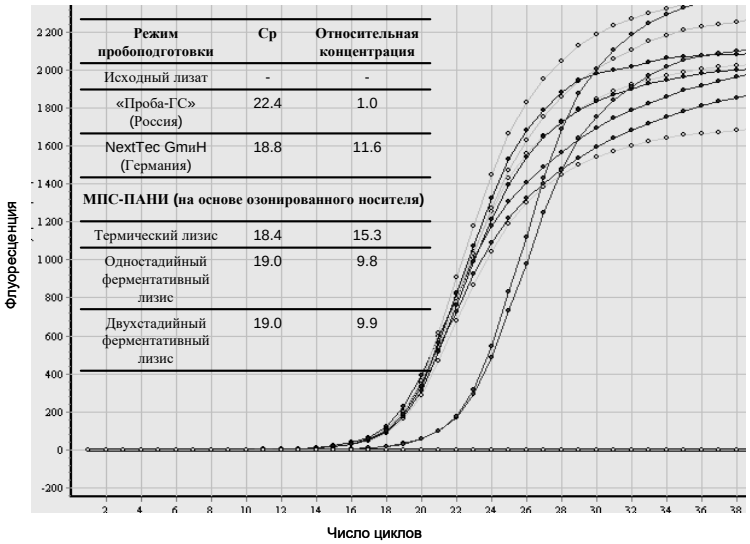


Рис. 22. Амплификация вирусной ДНК в ПЦР (фаг T4). ДНК выделяли различными способами (детали указаны в таблице на рисунке); стрелки указывают на кривые амплификации образцов, полученных с помощью ПАНИ-содержащего сорбента после термического лизиса.

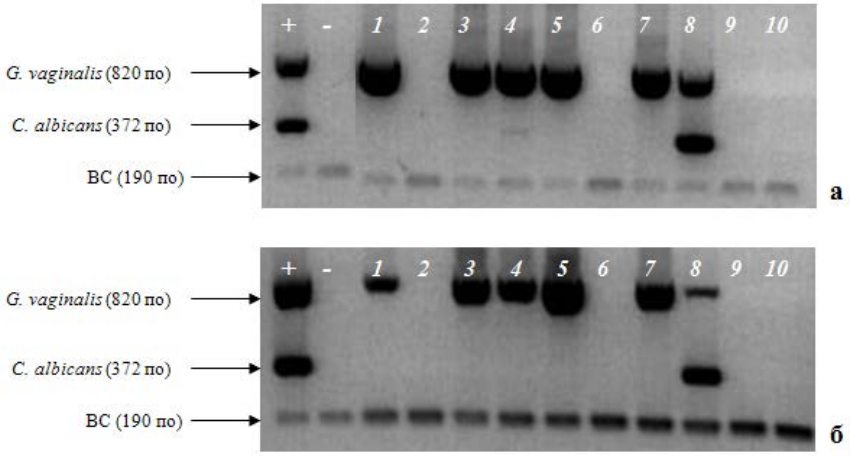


Рис. 23. ПЦР-детекция *Gardnerella vaginalis* и *Candida albicans* в образцах урогентиальных мазков. Результаты электрофореза в 2% агарозном геле. Выделение ДНК проводили с использованием стандартного набора Диатом™ДНК Преп 100 («ИзоГен», Росиия) (ряд *а*) и картриджей, упакованных ПАНИ-содержащим сорбентом, полученным на основе носителя, обработанного озоном (ряд *б*). Стрелки указывают положение ПЦР-фрагментов, относящихся к *G. vaginalis* (820 п.о.), *C. albicans* (372 п.о.) и внутреннему стандарту (190 п.о.) [п.о. – пара оснований].

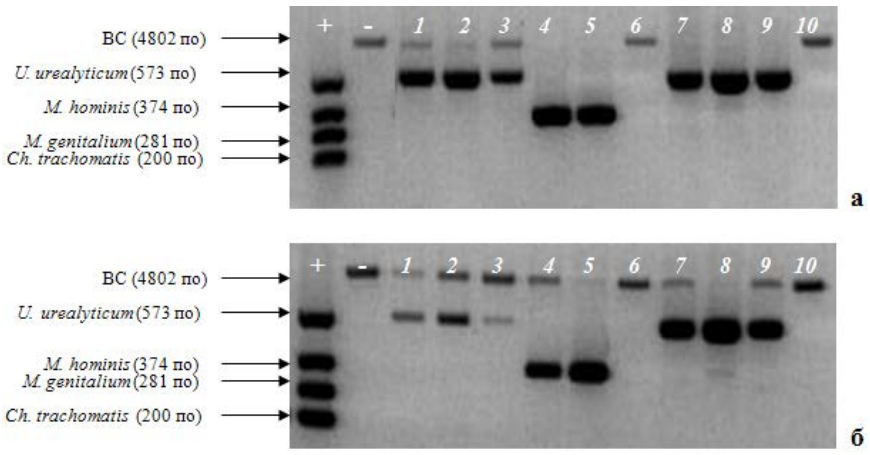


Рис. 24. ПЦР-детекция *Chlamydia trachomatis, Ureaplasma urealyticum, Mycoplasma hominis,* и *Mycoplasma genitalium* в образцах урогентиальных мазков (использовали те же пробы, которые исследовали на наличие возбудителей в тесте, представленном на рис. 23). Результаты электрофореза в 2% агарозном геле. Выделение ДНК проводили с использованием стандартного набора Диатом™ДНК Преп 100 («ИзоГен», Россия) (ряд *а*) и картриджей, упакованных ПАНИ-содержащим сорбентом, полученны на основе носителя, обработанного озоном (ряд *б*). Стрелки указывают положение ПЦР-фрагментов, относящихся к внутреннему стандарту (4802 п.о.), *U. urealyticum* (573 п.о.), *M. hominis* (374 п.о.), *M. genitalium* (281 п.о.) и *Ch. trachomatis* (200 п.о.).

В большинстве случаев использование картриджей, упакованных ПАНИ-содержащим сорбентом, позволяет значительно экономить время при проведении процедуры выделения ДНК. Например, пробоподготовка, основанная на использовании стандартного метода «Проба-ГС», включает около 20 манипуляций. В то же время, процедура пробоподготовки в соответствии с разработанным протоколом I состоит из 8 простых манипуляций. Как правило, сам процесс биосепарации (т.е. непосредственное взаимодействие лизированного образца с поверхностью сорбента) занимает всего 0.5–3 мин, но не более 5 мин.

Таким образом, использование картриджей, содержащих сорбенты, модифицированные ПАНИ, обеспечивает эффективное одностадийное выделение и очистку ДНК человека из образцов крови, кроме того, такие материалы могут с успехом применяться в эффективной и быстрой пробоподготовке для клинической ПЦР-диагностики, по крайней мере, некоторых патогенов человека.

2.2. Применение ПАНИ-покрытий в биоаналитических целях

Выше были рассмотрены примеры применения пористых неорганических матриц, модифицированных нанослоями полимеров в качестве сорбентов для выделения и очистки биополимеров. Весьма распространенными биоматериалами являются также плоские матрицы, которые являются типичными «рабочими телами» биосенсоров, биочипов и ряда других биоаналитических и диагностических устройств. Характеристики подобных систем обычно получают, исследуя поверхности различными физическими и химическими методами, такими как плазмонный резонанс [60], пьезоэлектрический эффект [61], SELDI-TOF-масс-спектрометрия [62] и др. Весьма перспективным для исследования процессов сорбции и молекулярного узнавания на плоских матрицах в режиме реального времени оказался недавно разработанный спектральный корреляционный метод, основанный на сопоставлении сигналов от двух интерферометров, встроенных в оригинальную оптическую схему [63]. В качестве «рабочего тела» в данном методе используется плоская стеклянная пластинка толщиной 90–120 мкм. Сорбция каких-либо молекул на внешней поверхности пластины сопровождается изменением интерференционной картины и дает информацию об изменении толщины поверхностного адсорбционного слоя в режиме реального времени. Этот метод использовали для исследования сорбции белков на ПАНИ, для чего поверхность стеклянной пластинки была модифицирована нанослоем этого полимера. На рис. 25 приведены результаты исследования сорбции ряда биополимеров на такой пластинке. Видно, что сорбция протекает достаточно быстро, а эффективная толщина адсорбционных слоев белков (Δh) может достигать 4 нм. В полном соответствии с рассмотренными выше данными, полученными хроматографическими методами с использованием пористых сорбентов, модифицированных ПАНИ, ДНК из тимуса теленка и высокомолекулярный синтетический полинуклеотид (калийная соль полиуридиловой кислоты) практически не сорбируются, в то время как белки связываются с поверхностью ПАНИ. Величина сорбции зависит от природы белка, прежде всего от значения pI белка, хотя прямой связи с молекулярным весом сорбата проследить не удалось. Так, цитохром *c* обратимо адсорбируется на поверхности при pH 7.2, а десорбируется при pH 2.0. Кроме того, было показано, что цитохром *c* (молекулярная масса 12 000), казеин (М.м. 20000), миоглобин (М.м. 17 800), иммуноглобулин G (М.м. 125 000) и поли-*L*-лизин (М.м. 150000) могут связываться с поверхностью покрытой ПАНИ кремниевой пластины (чипа) при pH 7.2 (причем связывание нуклеиновых кислот при этом не наблюдается).

Таким образом, данные, полученные с помощью спектрального корреляционного метода с использованием плоских матриц, модифициро-

ванных нанослоями полимеров, позволяют объяснять и предсказывать свойства сорбентов для жидкостной хроматографии биополимеров. С другой стороны, их можно рассматривать в качестве научной основы для создания биосенсоров и других биоаналитических устройств.

Как было показано выше, введение дополнительной функциональности в макромолекулы фторполимеров расширяет области их применения. Сходным образом, введение дополнительных функциональных групп в ПАНИ-покрытия открывает новые возможности для их использования в биоанализе. Примером удачного использования покрытий на основе сополимеров анилина с *м*-аминобензойной кислотой (*м*-АБК) в биоаналитических целях может служить разработка покрытий соответствующего сополимера на кремниевых пластинах (чипах) для непосредственного применения в качестве рабочих поверхностей в масс-спектрометрии.

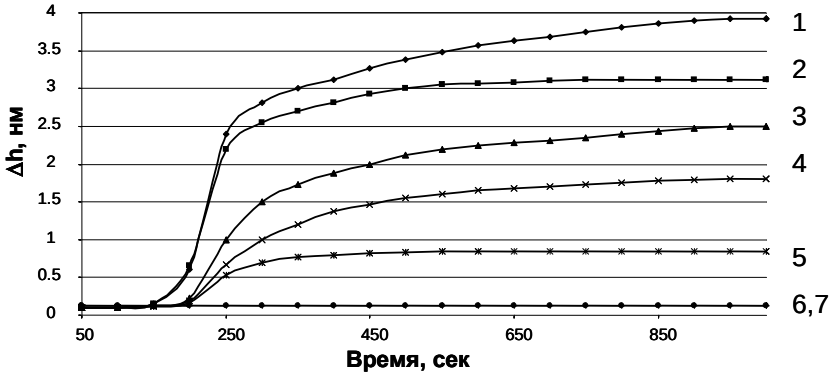


Рис. 25. Динамика сорбции различных биополимеров на поверхности стеклянных слайдов, модифицированных нанослоями ПАНИ: *1* – цитохром *c*; *2* – казеин; *3* – миоглобин; *4* – IgG; *5* – поли-*L*-лизин; *6* – ДНК из тимуса теленка; *7* – калиевая соль полиуридиновой кислоты. Использовали 0.01% растворы биополимеров в 0.1 М фосфатно-солевом буфере (pH 7.2). Скорость подачи раствора 2 мкл/мин.

С целью демонстрации эффекта разделения смесей белков на таких модифицированных пластинах проводили предварительные эксперименты с модельными смесями меченых белков. Для визуализации удерживания белков был разработан простой наглядный способ, при котором белки с различными значениями pI метили люминесцентными (с эмиссией при 546 и 581 нм) полупроводниковыми нанокристаллами. Растворы индивидуальных меченых белков (с концентрацией 0.5 мг/мл), а также их смесь в виде капель наносили на модифицированную ПАНИ-*м*-АБК поверхность кремниевого чипа и выдерживали 5 мин при комнатной температуре. Избыток жидкости удаляли, промывая пластинку буферным раствором, сорбцию визуализировали в УФ-свете. Полученные результаты представлены в табл. 3. Таким образом, разделение белков в зависимости от значений их pI можно проводить непосредственно на кремниевых пластинах, модифицированных анилин-содержащим сополимером, используя трис-HCl буфер или другой подходящий раствор.

Таблица 3. Соответствие между цветом пробы и индивидуальным белком, а также результаты удерживания белков с различным значением pI на кремниевом чипе, модифицированным сополимером анилина с *м*-АБК.

Белок	pI	Цвет	До отмывки	pH 3.0	pH 6.0	pH 9.0
Цитохром *c*	10.3	Зеленый	+	+	+	+
Миоглобин	6.9	Красный	+	–	+/–	–
Пепсин	2.8	Желтый	+	–	–	–

Примечание: (+) относится к случаям эффективной сорбции белка на поверхности пластинки (чипа), определяемой при УФ-облучении; (+/–) соответствует неполной сорбции белка; (–) означает, что сорбция белка отсутствует.

В качестве примера эффективного применения покрытия на основе сополимеров анилина с замещенными анилинами можно привести патент [64]. Это изобретение используется при реализации так называемой «масс-спектрометрии с ионизацией при лазерной десорбции», при которой в качестве среды, абсорбирующей энергию УФ-источника, используют полимерные покрытия. В то же время эти покрытия являются подложкой для нанесения анализируемой пробы (например, смеси пептидов и/или белков). Соответствующие полимерные покрытия высаживали на поверхности кремниевых чипов в результате сополимеризации анилина с *м*-АБК.

Масс-спектрометрия широко используется в качестве аналитического метода для определения молекулярной массы и структуры различных соединений. Метод включает перевод молекул образца в газовую фазу и последующую ионизацию молекул. Молекулярные ионы разделяются в электрическом или магнитном полях в высоком вакууме в соответствии с величинами их отношений массы к заряду. В последние десятилетия масс-спектрометрия доказала свою исключительную эффективность как воспроизводимый и чувствительный метод анализа биополимеров,

таких как белки и пептиды. С появлением технологий, использующих «мягкую» ионизацию, таких как «электронная ионизация распылением», «лазерная десорбция-ионизация в присутствии матрицы» (MALDI) или «ионизация лазерной десорбцией, усиленная поверхностью» (SELDI), стало возможным переводить в газовую фазу и ионизировать нелетучие, крупные и термически неустойчивые молекулы без значительного повреждения их структуры.

Однако, указанные технологии требуют использования так называемых «матриц», т.е. веществ, поглощающих энергию (как правило, в качестве таких абсорберов используют ароматические кислоты, такие как α-циано-4-гидроксикоричная кислота), смешанные с анализируемой пробой. Матрицы не только способны переводить аналит в газовую фазу, но также являются причиной появления значительного фонового сигнала в низкомолекулярной части масс-спектра. Поэтому существует потребность в разработке такого процесса, при котором фоновый сигнал уменьшился бы настолько, чтобы не мешать интерпретации спектра, а добавление вещества-матрицы не требуется.

Основная идея изобретения, изложенного в патенте [64], состоит в замене «вещества-матрицы» полимерным материалом, распределенным по поверхности кремниевого чипа. Было найдено, что поставленная цель может быть достигнута при использовании полимера, имеющего в составе ароматические звенья, способные поглощать УФ-излучение, например, ПАНИ или его производных. При этом полимер поглощает УФ-излучение, и адсорбированная энергия затем передается на молекулы образца, предварительно нанесенные на эту же полимерную поверхность. Во время этапа облучения лазером полимерная поверхность может нагреваться. Однако, полимерные покрытия, предложенные в обсуждаемом патенте, демонстрируют высокую термическую и окислительную стабильность даже в условиях облучения.

Кремниевые чипы, покрытые сополимером ПАНИ-*м*-АБК, анализировали с добавлением матрицы и в отсутствие матрицы (поглотителя энергии) с целью сравнения эффективности стандартной и усовершенствованной процедур пробоподготовки при анализе соединений в низкомолекулярной области спектра. В экспериментах использовали два наиболее распространенных типа матриц: α-циано-4-гидроксикоричную кислоту и горчичную кислоту (Bio-Rad, США). Результаты подтвердили, что в случае отсутствия матрицы фоновые пики в спектре не наблюдались. В случае добавления матрицы в системе накапливались ионы, обуславливающие появление интенсивного фона, маскирующего пики низкомолекулярных аналитов. На рис. 26 приведены масс-спектры пептидного стандарта, полученные при использовании кремниевого чипа, модифицированного сополимером анилина с *м*-АБК (при молярном соотношении анилин:*м*-АБК, равном 3:1). Эти результаты подтверждают, что использованное полимерное покрытие обладает высокой «матричной» активностью и обеспечивает эффективное образование протонированных молекулярных ионов $[M + H]^+$. Фоновых пиков на масс-спектре при этом не наблюдается.

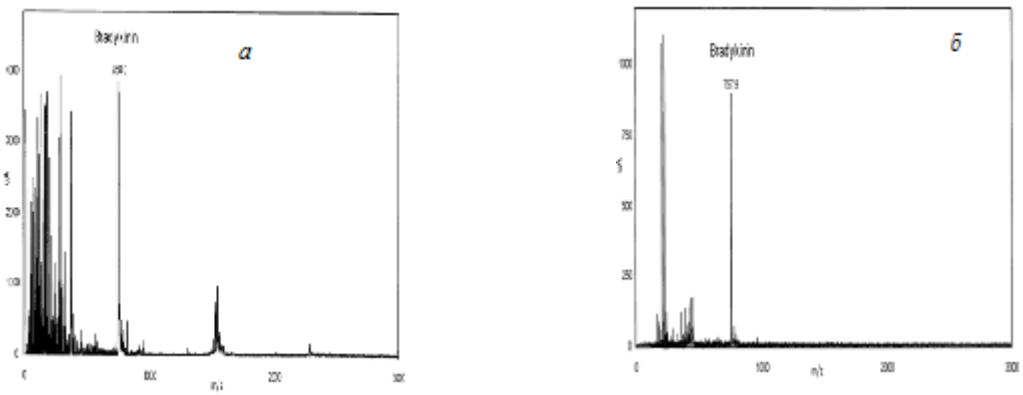


Рис. 26. Масс-спектры пептидного стандарта, полученные при использовании кремниевого чипа, модифицированного сополимером анилина с *м*-АБК, при добавлении (*а*) и в отсутствие (*б*) матрицы (α-циано-4-гидроксикоричной кислоты).

Таким образом, разработана новая эффективная аналитическая система на основе способности ПАНИ-покрытий разделять белки (пептиды) и накапливать энергию УФ-излучения.

Заключение

Весь спектр представленных выше методик получения композиционных полимер-модифицированных материалов основан на использовании двух типов модификаторов, а именно фторполимеров и полианилинов. Композиционные сорбенты, полученные на основе объемно-пористых и плоских матриц, модифицированных фторполимерами и полианилинами, весьма эффективны при использовании в биосепарации и диагностике, прежде всего для выделения очищенных нуклеиновых кислот из различных источников, разделения белков и пептидов, а также для решения биоаналитических задач. Функциональные свойства рассмотренных материалов делают их перспективными для использования в автоматизированных биосепарационных системах как в области геномики, так и в области протеомики. Однако

этим области применения указанных материалов не ограничиваются. Как мы показали на примере сополимеров анилина с замещенными анилинами, введение дополнительной функциональности в такие полимерные модификаторы позволяет получать новые эффективные биосовместимые материалы, например, носители для биоаналитического применения. Придание дополнительной функциональности фторполимерам также расширяет области их применения. Использование частично фторированных полимеров для модифицирования носителей позволяет не только улучшать их смачиваемость, что повышает эффективную емкость таких материалов, но также дает возможность иммобилизации различных биолигандов. Для этого необходимо присутствие на поверхности материала доступных специфических функциональных групп. Прямой синтез фторполимеров с требуемыми группами является непростой задачей. Поэтому более простой способ получения функционализованных фторсодержащих матриц заключается в формировании тонкого нерастворимого фторполимерного покрытия на поверхности носителя в результате «кастинга» готового полимера из его раствора в подходящем растворителе.

Таким образом, несмотря на очевидные различия в химической структуре фторполимеров и полианилинов, а также в механизмах полимеризации, в соответствии с которыми получают эти полимеры, сходство их сорбционных свойств позволяет совместно рассматривать фторполимер- и ПАНИ-содержащие нанокомпозиты в качестве объекта исследований в области биомедицинского материаловедения. Указанным материалам присущ комплекс свойств, выделяющий их среди всего многообразия синтетических сорбентов. Прежде всего, их отличает способность образовывать сплошные стабильные и нерастворимые нанопокрытия на поверхности твердых матриц. Процесс формирования покрытия при этом может быть эффективно локализован в поверхностных слоях носителя. Однако, главное преимущество фторполимер- и ПАНИ-содержащих нанокомпозитов перед традиционными сорбционными материалами заключается в их способности разделять нуклеиновые кислоты и белки в одну стадию. Биосовместимость, высокая селективность при разделении смесей различных классов биополимеров и возможность дополнительной химической модификации позволяют не только разрабатывать менее трудоемкие и более эффективные протоколы для практического применения данных материалов в биосепарации и диагностике, но также расширять области их применения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Маккреди Б.Дж., Чимера Д.А. Обнаружение и идентификация патогенных микроорганизмов молекулярными методами / Молекулярная клиническая диагностика. Методы. – М.: Мир, 1999. С. 496–506.
2. Ridly A.M. Genomic fingerprinting by application of rep-PCR / Molecular bacteriology. Protocols and Clinical Applications. – Totowa: Humana Press, 1998. P. 103–117.
3. Лопухов Л.В., Эйдельштейн М.В. Полимеразная цепная реакция в клинической микро-биологической диагностике // Клинич. микробиология и антимикробная химиотерапия. 2000. Т. 2. № 3. С. 96–106.
4. Chomczynski P., Sacchi N. Single-step method of RNA isolation by acid guanidinium thiocyanate-phenol-chloroform extraction: Twenty-something years on // Nature Prot. 2006. V. 1. № 2. P. 581–585.
5. Marko M.A., Chipperfield R., Birnboim H.C. A procedure for the large-scale isolation of highly purified plasmid DNA using alkaline extraction and binding to glass powder // Anal. Biochem. 1982. V. 121. P. 382–387.
6. Lehmann U., Vandevyver C., Parashar V.K., Gijs M.A. Droplet-based DNA purification in a magnetic lab-on-a-chip // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006. V. 45. P. 3062–3067.
7. Safarik I, Safarikova M. Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides // BioMagn. Res. Technol . 2004. V. 2. № 7. P. 1–17.
8. Boom R., Sol C.J., Salimans M.M., Jansen C.L., Wertheim-van Dillen P.M., van der Noordaa J. Rapid and simple method for purification of nucleic acids // J. Clin. Microbiol. 1990. V. 28. № 3. P. 495–503.
9. Cady N.C. Nucleic acid purification using microfabricated silicon structures // Biosensors & Bioelectronics. 2003. V. 19. P. 59–66.
10. Tian H., Hühmer A.F.R., Landers J.P. Evaluation of silica resins for direct and efficient extration of DNA from complex biological matrices in a miniaturized format // Anal. Biochem. 2000. V. 283. P. 175–191.
11. Perez-Ramirez B., Steckert J.J. Therapeutic proteins: Methods and protocols // Series: Methods in molecular biology. 2005. V. 308. P. 301–318.
12. Carr S.M., Griffiths O.M. Preparative density-gradient ultracentrifugation of DNA // Biochem Genet. 1987. V. 25. P. 385–390.
13. Zeugin J.A., Hartley J.L. Ethanol precipitation of DNA // Focus. 1985. V. 7. № 4. P. 1–2.
14. Crouse J., Amorese D. Ethanol precipitation: Ammonium acetate as an alternative to sodium acetate // Focus. 1987. V. 9. № 2. P. 3–5.
15. Paithankar K.R., Prasad K.S. Precipitation of DNA by polyethylene glycol and ethanol // Nucl. Acids Res. 1991. V. 19. P. 1346–1352.
16. Janson J.-C., Ryden L. Protein purification. Principles, high resolution methods and applications. 2nd ed. – NY: J. Wiley & Sons Inc., 1998. 695 p.
17. Albertson P.-A. Partion of cell and macromoleculs. Separation and purification of biomolecules, cell organelles, membranes and cell in aqueous polymer two-phase systems and their use in biochemical analysis and biotechnology. 3rd Ed. – NY: J. Wiley & Sons, 1986. 346 p.

18. Остерман Л.А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. – М.: Наука, 1985. 536 с.

19. Ivanov A.E., Saburov V.V., Zubov V.V. Polymer-coated adsorbents for separation of biopolymers // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 104. P. 135–175.

20. Капустин Д.В., Сабуров В.В., Завада Л.Л., Евстратов А.В., Барсамян Г.Б., Зубов В.П. Композиционные фторполимерсодержащие сорбенты для выделения и очистки биополимеров // Биоорган. химия. 1998. Т. 24. № 11. С. 868–876.

21. Капустин Д.В. Синтез композиционных сорбентов на основе фторированных полибутадиенов для выделения нуклеиновых кислот: дис. ...канд. хим. наук. – М., 2000. 134 с.

22. Ivanov A.E., Belov S.V., Zubov V.P. Structure of the bonded polymeric phases and features of protein separations on composite anione-exchangers // Polym. Sci. A. 1994. V. 36. № 2. P. 276–280.

23. Vikhrov A.A., Gorokhova I.V., Generalova *A.N.*, Kalyazina O.V., Murzabekova T.G., Zubov V.P. Multi-component thermosensitive systems for biocatalysts // Rus. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 2. P. 452–457.

24. Saburov V.V., Muydinov M.R., Zubov V.P., Kapustin D.V. Novel composite fluoropolymer-containing adsorbents. Structure and chromatographic properties // Abstr. of the Third Int. Symp. on Bioorganic Chemistry. – Dagomys, Russia, 1995. P. 107.

25. Муйдинов М.Р. Синтез и исследование композиционных материалов, модифицированных поверхностно привитым политетрафторэтиленом: дис. …д-ра хим. наук. М., 2006. 376 с.

26. Давранов А.А., Кирюхин Д.П., Муйдинов М.Р., Баркалов И.М. Полимеризация тетрафторэтилена на поверхности радиолизованного каолина // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 727–730.

27. Zubov V.P., Kapustin D.V., Generalova A.N., Yagudaeva E. Yu., Sizova S.V., Vikhrov A.A., Muydinov M.R. Modification of solids with polymer nanolayers as a process for manufacture of novel biomaterials // Polym. Sci. A. 2007. V. 49. № 12. P. 1247–1264.

28. Kapustin D.V., Prostyakova A.I., Ryazantcev D.Yu., Zubov V.P. Novel composite matrices modified with nanolayers of polymers as perspective materials for bioseparation and bioanalysis // Nanomedicine. 2011. V. 6. № 2. P. 241–255.

29. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. Полимеризация аллиловых мономеров // Успехи химии. Т. 39. № 2. С. 276–303.

30. Saburov V.V., Muidinov M.R., Guryanov S.A., Kataev A.D., Turkin S.I., Zubov V.P. Perfluoropolymer-containing silicon sorbents and their application in reverse-phase chromatography of biologically-active substance // Rus. J. Phys. Chem. A. 1991. V. 65. № 10. P. 2692–2698.

31. Saburov V.V., Zubov V.P., Turkin S.I., Kisilev E.M., Dmitriev K.N., Tsarkova M.S. Methods of preparing modified macroporous silica for chromatography of biopolymers. Patent RU № 2080905. 1998.

32. Libert J., Bredas J.L. Self-trapping of positive polarons upon evolution from leucoemeraldine to pernigraniline: a theoretical study // Synth. Met. 1995. V. 69. № 1. P. 121–122.

33. Musfeldt J. L., Reynolds J. R., Tanner D. B., Ruiz J. P., Wang J., Pomerantz M. Luminescent polymers with discrete emitter units // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1994. V. 32. P. 2395–2404.

34. Anderson M.R., Mattes B.R., Reiss H., Kaner R.B. Conjugated polymer films for gas separations // Science. 1991. V. 252. P. 1412–1415.

35. Lu W.-K., Elsenbaumer R.L., Wessling B. Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline // Synth. Met. 1995. V. 71. № 1-3. P. 2163–2166.

36. Karyakin A.A., Maltsev I.A., Lukachova L.V. The influence of defects in polyaniline structure on its electroactivity: optimization of "self-doped" polyaniline synthesis. // J. Electroanal. Chem. 1996. V.402. № 1-2. P. 217–219.

37. Kapustin D.V., Yagudaeva E.Y., Zavada L.L., Zhigis L.S., Zubov V.P., Yaroshevskaya E.M., Plobner L., Leiser R.-M., Brem G. A composite polyaniline-containing silica sorbent for DNA isolation // Russ. J. Bioorg. Chem. 2003. V. 29. № 3. P. 281–285.

38. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and formation of supramolecular polianilin structures // Polym. Int. 2008. V. 57. P. 129–/1325.

39. Duić L., Mandić Z., Kovač S. Polymer-dimer distribution in the electrochemical synthesis of polyaniline // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. № 11. P. 1681–1688.

40. Wu S., Zeng F., Shen J. Diffusion-controlled deposition of polyaniline onto poly (methylmethacrylate) substrates // Polym. Int. 1998. V. 47. P. 335–339.

41. Ягудаева Е.Ю. Синтез полианилинсодержащих сорбентов для выделения и очистки нуклеиновых кислот и белков: дис. …канд. хим. наук. – М., 2003. 85 с.

42. Орлов А.В., Киселева С.Г, Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П. Особенности окислительной полимеризации анилина в присутствии дополнительно внесенного субстрата // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2089–2096.

43. Yagudaeva E.Yu., Muidinov M.R., Kapustin D.V., Zubov V.P. Oxidative polymerization of aniline on the surface of insoluble solid poly(sulfo acids) as a method for the preparation of efficient biosorbents // Rus. Chem. Bull., Int. Ed. 2007. V. 56. № 6. P. 1–8.

44. Wei Z., Wan M. Synthesis and characterization of self-doped poply(aniline)-co-aminonaphthalene sulfonic acid nanotubes // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. P. 1297-1301.

45. Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Чеберяко К.В., Некрасов А.А., Тверской В.А., Ванников А.В. Матричный синтез полианилина в присутствии поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропан)-сульфоновой

кислоты // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 3. С. 339–345.

46. Guseva M.A., Isakova A.A., Gribkova O.L., Tverskoi V.A., Ivanov V.F., Vannikov A.V., Fedotov Yu.A. Matrix polymerization of aniline in the presence of polyamides containing sulfo acid groups // Polym. Sci. Ser. A. 2007. V. 49. № 1. P. 4–11.

47. Kabanov V.A., Aliev K.V., Kargina O.V., Patrikeeva T.I., Kargin V.A. Specific polymerization of vinylpyridinium salts. Polymerization on macromolecular matrixes // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1967. V. 16 (Pt. 2). P. 1079-1094.

48. Kabanov V.A., Papisov I.M. Formation of complexes between complementary synthetic polymers and oligomers in dilute solution // Vysokomol. Soed. A. 1979. V. 21. P. 243–281.

49. Kabanov V.A., Kargina O.V., Ulyanova M.V. Formation of crystalline polyelectrolytic complexes on matrix polymerization // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 2351–2356.

50. Polowi'nski S. Template polymerization. – Toronto: ChemTec Publishing, 1997. P. 146 p.

51. Kabanov V.A., Zezin A.B. Soluble interpolymeric complexes as a new class of synthetic polyelectrolytes // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56 . № 3. P. 343–354.

52. Kabanov V.A. Interpolymer complexes as new materials for biomedical applications // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 48-49. P. 425–426.

53. Yagudaeva E.Yu., Bukina Ya.A., Prostyakova A.I., Zubov V.P., Tverskoy V.A., Kapustin D.V. Oxidative polymerization of aniline on the surface of silica in the presence of poly(sulfonic acids) as a method of preparing efficient biosorbents // Polym. Sci. A. 2009. V. 51. № 6. P. 675–682.

54. Robin J.J. Overview of the use of ozone in the synthesis of new polymers and the modification of polymers // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 167. P. 235–245.

55. Сабуров В.В. Синтез композиционных перфторполимерсодержащих сорбентов и их использование в хроматографии биополимеров: дис. … канд. хим. наук. – М., 1989. 134 с.

56. Pittman A.G. Fluoropolymers. – New York, London, Sydney, Toronto: Wiley-Inetrscience, 1972. 446 p.

57. Ponzio E.A., Echevarria R., Morales G.M., Barbero C. Removal of N-methylpyrrolidone hydrogen-bonded to polyaniline free-standing films by protonation-deprotonation cucles or thermal heating // Polym. Int. 2001. V. 50. P. 1180.

58. Pfaffl M.W. Chapter 3: Relative quantification / In: Real-time PCR (Advanced methods series) / Ed. M.T. Dorak. – Oxford: Taylor & Francis, 2006. P. 63–82.

59. Kapustin D., Prostyakova A., Bryk Ya., Yagudaeva E., Zubov V. New composite materials modified with nano-layers of functionalized polymers for bioanalysis and medical diagnostics / In: Nanocomposites and polymers with analytical methods / Ed. J. Cuppoletti.– Croatia: Intech, 2011. P. 83–106.

60. Liedberg B., Nylander C., Lundstrom I. Biosensing with surface plasmon resonance – how it all started // Biosens. Bioelectron. 1995. V. 10. P. i–ix.

61. Yang Y.H., Buckley M.J., Dudoit S., Speed T.P. Comparison of methods for image analysis on cDNA microarray data // J. Comput. Graph. Statistics. 2002. V. 11. № 1. P. 108–136.

62. Issaq H.J., Veenstra T.D., Conrads T.P., Felschow D. The SELDI-TOF MS approach to proteomics: Protein profiling and biomarker identification // Biochem. Biophys. Res. Comm. 2002. V. 292. № 3. P. 587–592.

63. Nikitin P.I., Gorshkov B.G. Nikitin E.P., Ksenevich T.I. Picoscope, a new label free-biosensor // Sensors & Actuators. B. 2005. V. 111-112. P. 500–504.

64. Vaczine-Shlosser G., Ribbing C., Bachman P.K., Zubov V.P., Kapustin D.V. Surface coating for laser desorbtion ionization mass spectrometry of molecules. Patent WO 2011004308 (A1). 2011

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 5

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 541.64:539.32

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

О.А. Серенко, ведущий научный сотрудник,
А.М. Музафаров, член-корр. РАН, заведующий лабораторией
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
e-mail: aziz@ispm.ru

Рассмотрены перспективы использования макромолекулярных наночастиц в составе полимерных нанокомпозитов. Показано, что введение этих нанообъектов в полимеры позволит исследовать многие фундаментальные проблемы, связанные с получением нанокомпозитов, определением условий формирования их структуры и свойств

The prospects of using macromolecular nanoparticles as a part of polymer nanocomposites are considered. It is shown that introduction of these nanoobjects into polymers will enable investigating many fundamental problems connected with nanocomposite obtaining, estimation of their structure and properties, formation conditions.

***Ключевые слова**: полимерный нанокомпозит, макромолекулярные наночастицы, дендримеры, молекулярные силиказоли, структура, свойства.*

***Key words:** polymeric nanocomposite, macromolecular nanoparticles, dendrimers, molecular silicasols, structure, properties.*

Воплощение конструкторских решений и создание новой техники невозможно без получения новых материалов и разработки технологии их выпуска. В настоящее время уже очевидно, что технический прогресс неразрывно связан с наноматериалами и композитами, содержащими в своем составе наночастицы. Они обладают огромным инновационным потенциалом и могут найти применение при создании новых образцов техники, функциональных материалов различного назначения. Исследование условий получения этих материалов, их структуры и свойств для определения факторов, позволяющих управлять их характеристиками и создавать функциональные материалы с необходимыми параметрами, являются «философией» современного материаловедения. Однако, несмотря на многочисленность публикаций, монографий, посвященных изучению перечисленных задач, авторы работ, как правило, ограничиваются констатацией наблюдаемых эффектов, полученных при использовании разнообразных инструментальных методов исследования. Эти «особенности» информационного потока не позволяют сделать фундаментальных обобщений о роли наноразмерных частиц (их размерности, формы, структуры, концентрации), а также о вкладе взаимодействия поверхности наноразмерных частиц с матрицей в свойства материала. Как следствие, характеристики нанокомпозитов предопределить достаточно сложно. Основываясь на составе материала, только в редких случаях можно заранее спрогнозировать положительные эффекты, связанные с введением наноразмерных частиц. Возникший диссонанс между эмпирическим подходом «мы можем!» и фундаментальным «в чём причина?» приводит к необходимости проведения большого количества поисковых работ без ясного понимания, где и в каких условиях использование изучаемого объекта будет наиболее целесообразно. К объективным причинам создавшейся ситуации в новой области знаний (наноматериалы и нанокомпозиты) можно отнести следующие:

- отсутствие представительных рядов наноразмерных наполнителей с изменяемой химической природой поверхности, структурой, размером и формой;
- сложность экспериментальных методов, позволяющих оценить эффективность использования наноразмерных наполнителей даже в случае их простейшей, сферической формы.

В настоящее время разработаны различные методы получения наноразмерных частиц неорганической природы [1–3]. Однако в большинстве случаев получаемые наночастицы полидисперсны, а также неоднородны по составу и форме. Одним из способов получения представительных рядов нанонаполнителей, различающихся между собой лишь по одному параметру (размер, форма, структура, химия поверхности и т.д.), является их целенаправленный синтез. Успех этого варианта решения проблемы связан с огромным потенциалом химии высокомолекулярных соединений в области создания и модификации нанообъектов, имеющих полимерную природу и, одновременно, обладающих свойствами наночастиц [4]. В первую очередь это относится к результатам, полученным при исследовании дендримеров [5–8], многолучевых звезд [9, 10], молекулярных силиказолей [11, 12]. Высокая плотность мономерных звеньев в единице пространства в структурах этих объектов обусловливает появление необычных свойств, позволяющих рассматривать их как совершенно новые макромолекулярные соединения, близкие по свойствам к частицам. Макромолекулы – частицы или макромолекулярные нанобъекты представляют собой специфическую группу полимерных систем в общей классификации полимеров по строению основной цепи [4]. Обзор основных синтетических подходов и свойств этих объектов представлены в работах [13–16].

Эволюцию свойств маромолекулярного нанообъекта в зависимости от условий формирования его структуры, возможность варьирования упоря-

доченности ядра частицы и морфологии её поверхности рассмотрим на примере одного из их представителей – молекулярных силиказолей.

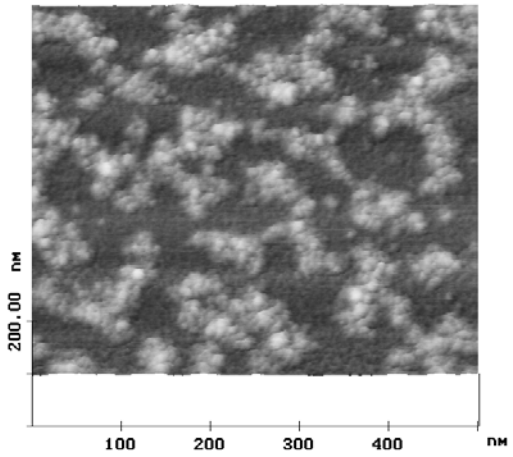


Рис. 1. Микрофотография частиц молекулярного силиказоля, полученная с помощью атомно-силовой микроскопии.

Молекулярные силиказоли – новая форма кремнезема неагрегированной молекулярной структуры, растворимого в органических растворителях [11]. Структурные исследования, проведенные методами малоуглового рентгеновского рассеяния, показали, что эти частицы имеют сферическую форму [17]. В качестве иллюстрации можно привести изображение полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 1).

Существует несколько синтетических подходов к получению таких систем [11, 12, 18], например, гидролитическая поликонденсация сверхразветвленного полиэтоксисилоксана (рис. 2). Формирование ядра из тетраэтоксисилана с последующим блокированием приводит к получению аналогичных по составу гибридных частиц с более плотным ядром (рис. 3). На второй стадии проводят модификацию поверхности растущих кремнеземных частиц по реакционноспособным группам SiOH. Основная идея, положенная в основу этих методов, заключена в возможности регулирования молекулярной массы, а, следовательно, и размеров кремнеземных частиц путем блокирования функциональных групп на различных стадиях роста. Совместить процессы полициклизации и модификации неорганического объекта позволяет химия «активной среды» [19]. Разработанные методы синтеза позволяют управлять не только размером частиц, но и варьировать их архитектуру – изменять плотность ядра, химическую структуру органической оболочки, соотношение неорганической и органической частей гибридной частицы.

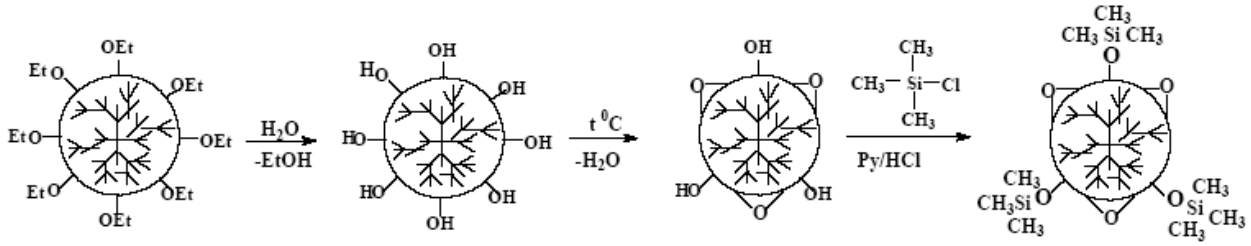


Рис. 2. Схема получения молекулярного силиказоля на основе сверхразветвленного полиэтоксисилоксана.

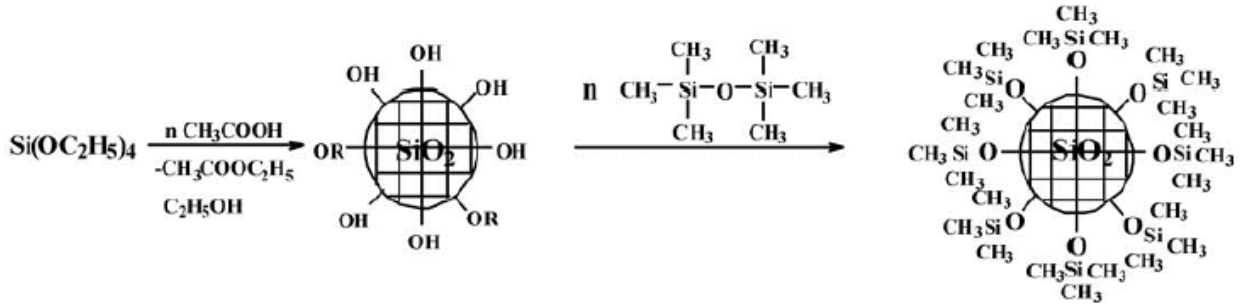


Рис. 3. Схема получения молекулярного силиказоля на основе тетраэтоксисилана.

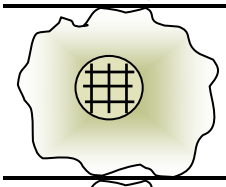
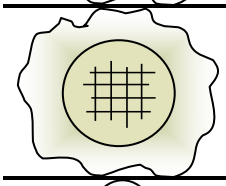
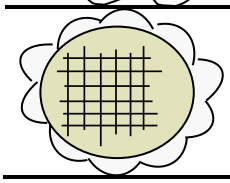
Двойственная природа молекулярных силиказолей по-разному проявляется на различных стадиях формирования структуры. Механизмы запуска трансформации свойств вызваны не столько ростом молекулярной массы, сколько внутримолекулярными процессами уплотнения ядра и изменением соотношения «ядро – оболочка» в его структуре. На начальных стадиях объектам больше присуща полимерная природа, а на конечных более характерны свойства плотных глобулярных частиц как в растворе, так и в блоке. В работах [12, 18, 20] прослежена эволюция свехразветвленной макромолекулы к наночастице, сопровождающаяся качественным изменением свойств и структуры. Согласно результатам, полученным при исследовании силиказолей с разной молекулярной массой (от 3300 до 13450) методом рентгеновского рассеяния в области больших углов, во всех случаях на дифрактограммах наблюдался узкий пик в области 25.8^0, причем интенсивность пика возрастала с увеличением молекулярной массы объекта. Это говорит о том, что даже у образца с самой маленькой в ряду исследованных объектов молекулярной массой уже сформировалось не-

большое упорядоченное кремнеземное ядро. По мере увеличения молекулярной массы частиц увеличивается доля упорядоченной кремнеземной части.

Изменение молекулярной подвижности в системах в зависимости от молекулярной массы отражает температура стеклования молекулярных силиказолей [4, 12, 18]. Для образца с небольшим упорядоченным ядром температура стеклования составляет –50ºС. В этом случае для объекта более характерны свойства макромолекулы, чем частицы. По мере увеличения молекулярной массы и размеров частиц происходит рост температуры стеклования. При достижении частицами определенного размера температура стеклования образцов перестает проявляться, поскольку она становится выше температуры разложения. Для этих кремнеземов уже характерны свойства частицы.

Качественные изменения в свойствах молекулярных силиказолей происходят на весьма малых масштабах изменений размеров, от 2 до 4 нм. Если маленькие по диаметру системы, сохраняющие определенную гибкость ядра, проявляют, главным образом, свойства компактных макромолекул, то по мере роста ядра и увеличения его жесткости они ведут себя как жесткие частицы. В табл. 1 представлена предполагаемая проекция структуры кремнеземов. Наблюдаемые изменения свойств частиц при переходе от низкомолекулярных объектов к более высокомолекулярным достаточно точно коррелируют с изменением соотношения «кремнеземное ядро – органическая оболочка». Ядро представляет собой жесткую, густо-сшитую сетку.

Таблица 1. Модель структуры частиц молекулярных силиказолей и их свойства.

Морфология частицы	Молекулярная масса	Температура стеклования, °С	Содержание SiO_2, %	SiO_2:$(CH_3)_3Si$
	3300	-50	6.2	1:1.1
	7300	150	46.4	1:1
	13450	Температура стеклования выше температуры разложения	51	1:0.8

Таким образом, разнообразие синтетических подходов полимерных нанообъектов, неограниченные возможности в комбинировании природы как оболочки, так и ядра позволяют получать наноразмерные частицы с заданной архитектурой и свойствами. Потенциал их практического применения самым непосредственным образом зависит от глубины нашего понимания взаимосвязи структура – свойства для каждого из типов нанообъектов.

Получение нанонаполнителя заданного размера и строения – это только первый шаг к созданию полимерных нанокомпозитов, разработка которых сопровождается решением следующей сложной задачи – обеспечить равномерное распределение наноразмерных частиц по объему полимера. Высокие значения поверхностной энергии наночастиц делают их агрегирование термодинамически выгодным процессом, что приводит к образованию агломератов из наночастиц и, как следствие, снижению эффективности их использования [1, 3]. Во избежание этого, поверхность частиц модифицируют с целью снижения поверхностной энергии на границе матрица-наполнитель [21].

Использование полимерных нанообъектов, являющихся, по сути, гибридными частицами со структурой «ядро–оболочка», позволяет решить проблему агрегации наночастиц в полимерной матрице, не прибегая к дополнительным технологическим стадиям смешения, измельчения, гомогенизации и т.д., а используя только стандартное оборудование переработки термопластичных полимеров (смесители, экструдеры) [20]. Это, на первый взгляд, простое решение сложной проблемы получения полимерных нанокомпозитов «заложено» в структуре макромолекулярных нанообъектов. Например, в случае молекулярного силиказоля его ядро является наполнителем, а оболочка выполняет функцию минимизации проблемы «отторжения» нанообъекта полимерной матрицей, ведущего к агрегации наночастиц.

Сохранение большого числа активных функциональных групп на поверхности молекулярных наночастиц позволяет проводить широкую химическую модификацию поверхностного слоя, предварительно «настраивая» наноразмерный наполнитель под конкретный полимер. Используя методы и подходы полимерной химии, можно сформировать поверхностный слой молекулярной наночастицы, обладающий сродством к определенной полимерной матрице [12, 20]. Пример модификации поверхностного слоя молекулярных наночастиц, предназначенных для полистирольной матрицы, приведен на рис. 4. Схема синтеза моди-

фицированных молекулярных кремнеземов с *изо*-бутирилоксидными заместителями, которые можно использовать для наполнения ПММА представлена на рис. 5 [22].

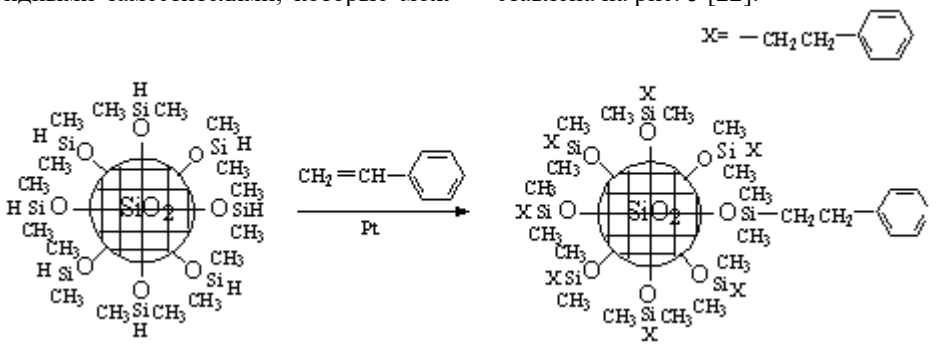


Рис. 4. Схема получения фенилэтильного производного молекулярного силиказоля.

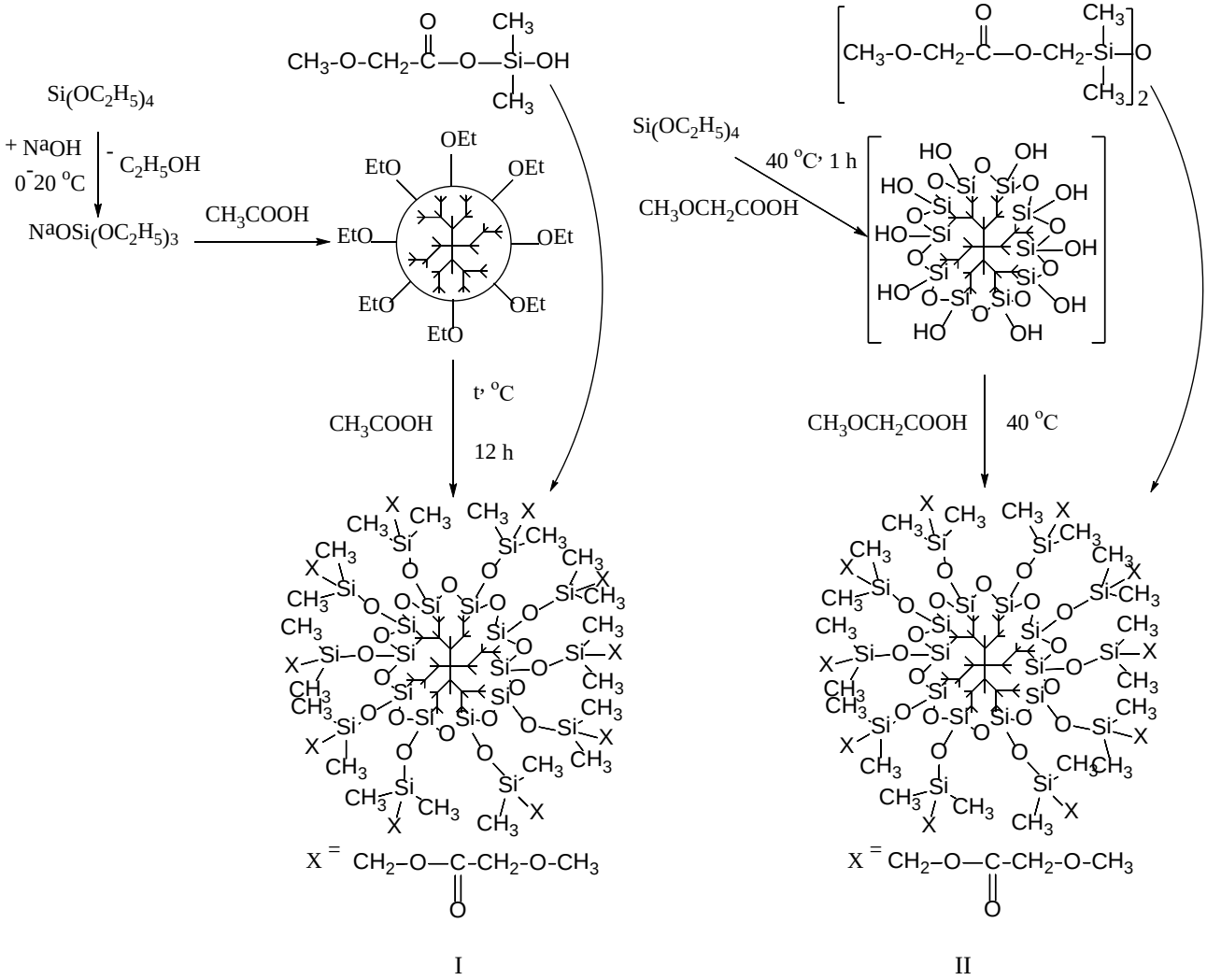


Рис. 5. Схемы двух способов синтеза гибридных органо-неорганических молекулярных кремнеземных наночастиц, модифицированных метоксиацетоксипроизводными.

I способ включает получение триметоксисиланолята натрия взаимодействием тетраэтоксисилана и щелочи, конденсацию полученной соли в активной среде (уксусная кислота) с образованием сверхразветвленного полиэтоксисилоксана, модификацию сверхразветвленного полиэтоксисилоксана силанольным модификатором.

II способ включает конденсацию тетраэтоксисилана в активной среде (метоксиуксусная кислота) с образованием молекулярного силиказоля с последующим немедленным блокированием его бис(метоксиацетокси)тетраметилдисилоксаном в активной среде.

Различные приёмы стабилизации наноразмерных частиц, их структурных образований в разнообразных полимерных средах являются предметом многочисленных исследований, обсуждений и дискуссий. Применение методов коллоидной химии, разработанных при изучении ультрадисперсных систем, далеко не всегда дает положительные решения. Например, результаты исследования вопроса «является ли наличие поверхностного слоя, идентичного с химической структурой элементарного звена макромолекул матрицы, гарантом отсутствия агрегатов частиц в

поли-мере?» не однозначны и ставят новые вопросы на пути исследования этой проблемы. Так, при изучении свойств композитов с наноразмерными частицами молекулярного силиказоля с этилфенильными поверхностными группами было обнаружено, что гомогенное распределение этих частиц в полистироле (ПС) при смешении нанонаполнителя с расплавом полимера зависит не только от содержания частиц, но и от их молекулярных параметров (ММ, размер частиц, структура ядра, соотношение неорганическое ядро – органическая оболочка). Если материалы на основе ПС с ММ 105000 и частиц молекулярного силиказоля с ММ 1300 и размером 2-3 нм остаются прозрачными вплоть до содержания этих частиц 20 мас.%, то при использовании молекулярного силиказоля с ММ 3700 и тем же диаметром частиц образцы начинают опалесцировать при концентрации наполнителя уже 5 мас.%. При дальнейшем увеличении содержания последнего наполнителя полученные смеси становятся мутными. При введении в тот же ПС частиц с ММ 16000 образование агрегатов осуществляется при концентрации меньше 5 мас.%. При формировании агрегатов, размер которых может достигать нескольких микрометров, некоторая доля наполнителя сохраняет наноразмер в объеме матричного полимера, что показывают результаты малоуглового рентгеновского рассеяния.

Полученные результаты довольно неожиданны, поскольку свидетельствуют о влиянии на совместимость наноразмерных частиц с полимерной средой не только таких факторов как поверхностное натяжение, размер, форма и концентрация частиц [23], но и их архитектуры. Последняя не учитывается в существующих к настоящему времени теоретических подходах определения условий устойчивости систем с частицами от 1 до 100 нм или, другими словами, условий их самопроизвольного диспергирования в полимерной среде [23]. Приведенный пример не только ярко иллюстрирует новые грани «старой проблемы», но и возможности её системного исследования в приложении к нанокомпозитам в случае использования полимерных нанообъектов.

Актуальность решения проблемы стабилизации наночастиц обусловлена необходимостью наиболее полной реализации свойств наноразмерных включений, вводимых в полимер. Известно, что эффективность их использования снижается при переходе от гомогенного распределения к неоднородному, сопровождающемуся образованием агрегатов из наночастиц [21, 24]. При переходе от структуры материала с «индивидуальными» частицами к структуре с агрегированными частицами уменьшается доля полимера, входящего в поверхностный граничный слой матрица – частица(ы). Как следствие, снижается уровень воздействия нанонаполнителя на макромолекулярные цепи матричного полимера, в частности, на их сегментальную подвижность, что приводит к изменению ожидаемых свойств композита [25]. На рис. 6 приведены зависимости удельного объемного сопротивления ρ_v ПС, содержащего наноразмерные частицы модифицированного молекулярного силиказоля, от температуры Т [26]. Значения ρ_v как в случае ПС, так и композитов на его основе монотонно снижаются с повышением температуры. Сопротивление системы ПС – 2 мас.% наночастиц меньше, чем исходного матричного полимера во всем исследованном температурном интервале. При увеличении концентрации наночастиц до 5 мас.% удельное сопротивление композита возрастает, и кривая ρ_v =f(T) близка к соответствующей зависимости для ненаполненного ПС. Следовательно, с увеличением содержания полярного наполнителя его вклад в электропроводность системы уменьшается. Свойства системы ПС – 5 мас.% нанполнителя «ближе» к исходному матричному полимеру, чем к менее наполненной композиции. Наблюдаемый эффект изменения удельного объемного сопротивления систем связан с образованием агрегатов частиц [26].

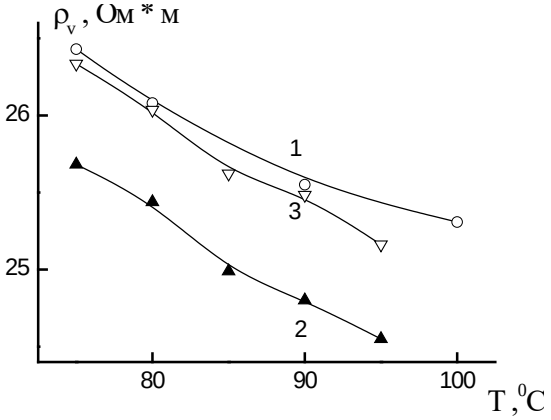


Рис. 6. Температурные зависимости удельного объемного электросопротивления ρ_v полистирола, содержащего 0 (1), 3 (2) и 5 мас.% (3) наночастиц молекулярного силиказоля с этилфенильными поверхностными группами.

Приведенные результаты показывают, что объединение методов и подходов органической, неорганической и полимерной химии, подкрепленное мощным комплексом физико-химических методов исследования, обладает серьезным потенциалом развития в области современного материаловедения. Эту область сейчас невозможно представить без полимерных нанокмпозитов. В то же самое время, полученные результаты свидетельствуют о том, что мы находимся в самом начале пути, ведущего к целенаправленному регулированию характеристик новых полимерных нанокомпозитов. Использование макромолекулярных нанообъектов как элементов своеобразного конструктора при создании различных наборов полимер – наполнитель позволит решить многие проблемы, связанные с изучением фундаментальных аспектов формирования свойств материалов, определить параметры оптимального наполнителя в зависимости от характеристик макромолекул матрицы, условия эффективного взаимодействия частиц с матрицей и возможного синергетического усиления свойств нанокомпозитов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007. 416 с.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. 456 с.
3. Рempель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474–500.
4. Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татаринова Е.А., Игнатьева Г.М., Мякушев В.Д., Обрезкова М.А., Мешков О.Б., Воронина Н.В., Новожилов О.В. Макромолекулярные нанообъекты – перспективное направление химии полимеров // Высокомолек. соед. 2011. Т. 53. № 7. С. 1217–1230.
5. Рогачев А.В., Куклин А.И., Черный А.Ю., Озерин А.Н., Татаринова Е.А., Горделий В.И., Музафаров А.М. Структура кремнийорганических дендримеров высоких генераций // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 5. С. 979–983.
6. Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татаринова Е.А., Бузин М.И., Воронина Н.В., Лаптинская Т.В., Галлямов О.М., Хохлов А.Р., Музафаров А.М. Синтез и свойства фторпроизводных карбосилановых дендримеров высоких генераций // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 1240–1247.
7. Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татаринова Е.А., Галлямов М.О., Бузин М.И., Музафаров А.М., Хохлов А.Р. Синтез карбосиланового дендримера с фторуглеродными заместителями у атомов кремния во внешнем слое молекулярной структуры // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 5. С. 644–648.
8. Водопьянов Е.А., Татаринова Е.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М. Синтез карбосиланового дендримера с функциональной внутренней сферой // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 344–349.
9. Новожилов О.В., Павличенко И.В., Демченко Н.В., Бузин А.И., Василенко Н.Г., Музафаров А.М. Многолучевые звездообразные полидиметилсилоксаны на основе дендримеров шестой генерации // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 10. С. 1859–1867.
10. Ponomarenko S.A., Tatarinova E.A., Kirchmeyer S., Brassat L., Mourran A., Moeller M., Setayesh S., de Leeuw D., Muzafarov A.M. Star-shaped oligothiophenes for solution-processible organic electronics: Flexible aliphatic spacers // Appr. Chem. Materials. 2006. V.18. № 17. P. 4101–4108.
11. Kazakova V.V., Ozerin A.N., Muzafarov A.M. From a hyperbranched polyethoxysiloxane toward molecular forms of silica: a polymer-based approach to the monitoring of silica properties / In: Clarson S.J., Fitzgerald J.J., Owen M.J. Silicones and silicone- modified materials. – Washington: American Chemical Society, 2000. P. 503–515.
12. Воронина Н.В., Мешков И.Б., Мякушев В.Д., Демченко Н.В., Лаптинская Т.В., Музафаров А.М. Синтез и исследования свойств гибридных наночастиц «неорганическое ядро – органическая оболочка» // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5-6. С. 78–85.
13. Музафаров А.М., Василенко Н.Г. Дендримеры – новый способ организации полимерной материи // Природа. 2011. № 6. С. 3–10.
14. Ребров Е.А., Музафаров А.М. Современные тенденции развития химии дендримеров // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015–2040.
15. Muzafarov A.M. Siloxane dendrimers // In: Polymer Data Handbook / Ed. J.E. Mark. – Oxford: Oxford University Press. Second Ed., 2009. P. 1194–1195.
16. Muzafarov A.M. Carbosilane dendrimers // In: Polymer Data Handbook / Ed. J.E. Mark. – Oxford: Oxford University Press. Second Ed., 2009. P. 65–68.
17. Озерин А.Н., Озерина Л.А., Заворотнюк Д.С., Мешков И.Б., Павлова-Веревкина О.Б., Бешенко М.А., Музафаров А.М. Восстановление формы нанодисперсных частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния без использования априорной информации // Докл. РАН. 2006. Т. 411. № 1. С. 71–74.
18. Voronina N.V., Meshkov I.B., Myakushev V.D., Laptinskaya T.V., Papkov V.S., Buzin M.I., Il'ina M.N., Ozerin A.N., Muzafarov A.M. Hybrid organo-inorganic globular nanospecies: Transition from macromolecule to particle // J. Polymer Sci. A. 2010. V. 48. P. 4310–4322.
19. Parshina E., Vasilenko N., Demchenko N., Muzafarov A. New approach to soluble high molecular methylsilsesquioxane synthesis // 5th Int. Workshop of Silicon-based Polymers. – Montpellier, France, 2007. P. 93.
20. Быстрова А.В., Воронина Н.В., Гаевой Н.В., Гетманова Е.В., Мешков В.М., Горбацевич О.Б., Музафаров А.М., Озерин А.Н., Егорова Е.В., Татаринова Е.А. Синтез и управление молекулярными параметрми сверхразветвленных кремнйсодержащих полимеров и полимерных нанокомпозитов на их основе // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 42–46.
21. Aso O., Eguiazarbal J.I., Nazarbal J. The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer // Composites Sci. Technology. 2007. V. 67. P. 2854–2863.
22. Zhiltso A, Gorbatsevitch O, Kazakova V., Muzafarov A. Hybrid organo-inorganic molecular silica nanoparticles with a hydrophilic exterior layer // 14th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes. Helsinki Finland 14-17 August 2011. P. 157.
23. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Области и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995–1008.
24. Tjong S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites // Materials Sci. & Eng. 2006. R 53. P. 73–197.
25. Allegra G., Raos G., Michele Vacatello M. Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: From chain statistics to reinforcement // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 683–731
26. Серенко О.А., Лущейкин Г.А., Гетманова Е.В., Гриценко О.Т., Музафаров А.М. Электрические свойства композитов на основе полистирола и гибридных наноразмерных частиц диоксида кремния // Журн. техн. физики. 2001. Т. 81. № 9. С. 63–66.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 541.64:542.952

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ДИЗАЙН ФАЗОВОЙ МОРФОЛОГИИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Ю.П. Мирошников, профессор

кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: miroshnikov@mitht.ru

Краткий обзор исследований, посвященных прогнозированию фазовой морфологии гетерогенных смесей полимеров с целью создания новых композиционных полимерных материалов. Обсуждаются работы, выполненные, в основном, на кафедре Химии и физики полимеров и полимерных материалов.
A brief review dedicated to prediction of phase morphologies of heterogeneous polymer blends with the aim of developing novel composite polymeric materials. The works discussed are performed mainly at the department of chemistry and physics of polymers and polymeric materials.

***Ключевые слова**: смеси полимеров, поверхностные явления, фазовая морфология.*
***Key words:** polymer blends, interface phenomena, phase morphologies.*

Введение

Смешение издавна являлось важнейшим способом получения новых материалов, так как в смеси, как правило, сочетаются свойства исходных компонентов. Возможности, которые открываются перед материаловедением, наглядно демонстрируются на примере сплавов металлов. Известно, что объем применения чистых металлов невелик по сравнению со сплавами, а в качестве конструкционных материалов, там, где главную роль играют механические свойства, чистые металлы применяются редко. Аналогичная картина наблюдается и в области полимеров, где количество индивидуальных полимеров, применяемых в изделиях, исчисляется несколькими десятками.

Поэтому получение смесей полимеров и создание на их основе новых материалов является магистральным направлением современной технологии переработки полимеров [1]. Использование различных сочетаний имеющихся полимеров при варьировании межфазных, вязкоупругих свойств компонентов и состава смеси обеспечивают получение сотен тысяч различных комбинаций, число которых значительно возрастает при переходе к многокомпонентным системам. Полимеры в большинстве случаев несовместимы друг с другом, что означает, что полученные смеси являются гетерогенными системами с развитой межфазной поверхностью. Их структура характеризуется многочисленными вариантами взаимного расположения фаз в объеме композиции, т.е. различными типами фазовой морфологии. В свою очередь, фазовая морфология является ключевым параметром, определяющим конечные свойства композиции. Маловероятно достижение успеха в этой области, если использовать только слепое комбинирование полимеров, т.е. метод проб и ошибок. Это делает очевидным необходимость прогнозирования фазовой морфологии с целью создания новых композиционных полимерных материалов. Анализу этих вопросов и посвящена настоящая работа.

1. Фазовая морфология бинарных смесей полимеров

В отличие от классических эмульсий типа вода/масло или масло/вода, структура которых представляет собой капли одной фазы в матрице другой или два контактирующих альтернативных слоя (при полном разделении фаз), морфология полимерных смесей характеризуются большим разнообразием. Уже в ранних работах по структуре смесей полимеров обращали внимание на формирование при смешении частиц дисперсной фазы различной формы и ориентации. Дело в том, что при смешении в расплаве капли дисперсной фазы деформируются в потоке, принимая различные формы. Резко охладив расплав ниже температур плавления или кристаллизации полимерных компонентов, можно зафиксировать сформировавшуюся морфологию системы. Такая «замороженная» неравновесная структура в смесях термопластов с достаточно высокими температурами стеклования или плавления (>100°С) является достаточно устойчивой при обычных температурах и может сохраняться в течение всего срока эксплуатации изделия. Фазовую морфологию смесей эластомеров также иногда можно зафиксировать, используя способы быстрой вулканизации (например, радиационный) при невысоких температурах.

На рис. 1 схематически изображены различные морфологии полимерных смесей на продольных и поперечных срезах цилиндров, полученных методом экструзии расплавов смесей полимеров с последующим резким охлаждением расплава.

а б в г д

Рис. 1. Наиболее типичные образцы фазовой морфологии смесей полимеров, полученных экструзией: капельная (а) и капельно-волокнистая (б); слоистая (в); капсулированная (г); взаимопроникающие фазы (д).

1.1. Прогнозирование типа морфологии бинарных смесей полимеров

В 1972 г. Ваноуэн [2] предложил полуколичественную теорию прогнозирования типа фазовых структур в смесях полимеров на основе межфазных и вязкоупругих свойств компонентов. Выделены три типа морфологии: капельно-волокнистая (рис. 1а, б); слоистая, или ленточная (в) и капсулированная (г). Параметрами, ответственными за формирование определенного типа морфологии, являются значения динамического (σ'_{12}) и статического (σ_{12}) межфазного натяжения, радиуса частиц дисперсной фазы (b) и первой разности нормальных напряжений (P_{ij}), характеризующей эластичность расплава:

$$\sigma'_{12} = \sigma_{12} + b_1 \frac{P_1 - P_2}{6} \qquad (1)$$

В приведенной выше формуле Ваноуэна подстрочные цифры обозначают соответствующие полимерные фазы. Прогнозирование типа морфологии по уравнению (1) основано на том, что образование капель (или волокон) одной фазы в другой возможно лишь при положительном значении динамического межфазного натяжения, т.е. при $\sigma'_{12} > 0$. В противном случае капли дисперсной фазы растекаются в слои. При образовании капель фазы 1 в матрице 2 это условие выполняется, когда разность (P_1 - P_2) положительна.

Другими словами, если эластичность полимера дисперсной фазы 1 выше эластичности матрицы 2, то дисперсная фаза всегда будет распределена в непрерывной фазе в виде *дискретных частиц и/или волокон* (рис. 1а,б).

Однако предполагать обратное, т.е. образование капель менее эластичной фазы 2 радиусом b_2 в более эластичной фазе 1 (т.е. при (P_1 - P_2) < 0) неверно, так как положительное значение σ'_{12} реализуется лишь при условии

$$\sigma_{12} \succ b_1 \frac{P_1 - P_2}{6}$$

Поскольку для данной смеси функция нормальных напряжений и межфазное натяжение неизменны, то выполнение этого критерия зависит только от размера частиц:

$$b_2^{кр} \le 6 \frac{\sigma_{12}}{P_1 - P_2} \qquad (2)$$

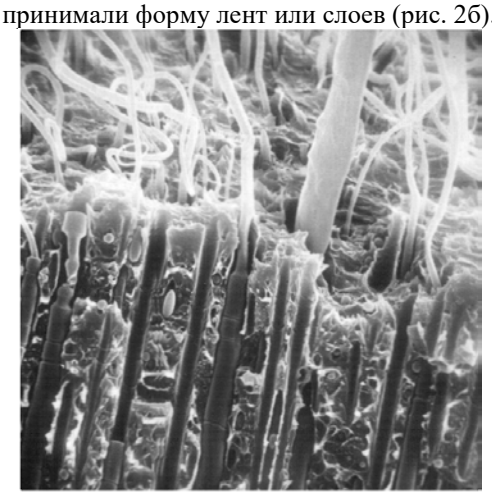
Подставив в этот критерий типичные для полимерных расплавов значения разности нормальных напряжений (10^4–10^5 Нм$^{-2}$) и межфазного натяжения ($5 \cdot 10^{-3}$ Н/м), получим критический радиус частиц порядка b_2=0.1-1.0 мкм.

Таким образом, при диспергировании менее эластичной фазы 2 в более эластичной фазе 1 могут реализоваться два случая:

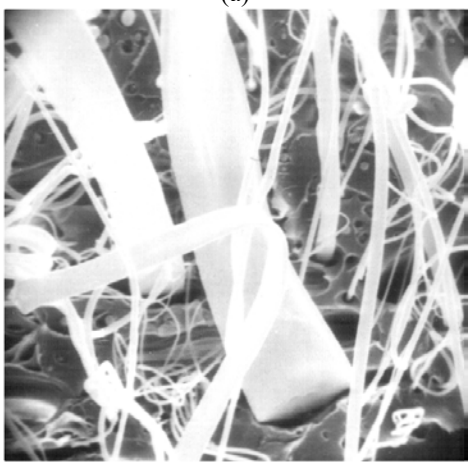
1) На начальных стадиях смешения, когда частицы дисперсной фазы 2 еще крупные, т.е. $b_2 > 1$ мкм, $\sigma'_{12} < 0$ и дисперсная фаза 2 образует в матрице 1 ленты или слои (*слоистая морфология*, рис. 1в).

2) Если процесс смешения достаточно эффективен и размер частиц опускается ниже критического ($b_2 < 1$ мкм), слои дробятся на дискретные капли и формируется устойчивая капельно-волокнистая морфология. Однако здесь капли менее эластичной фазы 2 могут захватывать мелкие фрагменты матрицы с образованием *композиционных* (*капсулированных*) частиц (рис. 1г).

Качественно теория Ваноуэна хорошо согласуется с опытными данными. Так, в нашей работе [3] на примере смесей на основе эластомеров с различной эластичностью было показано, что более упругий компонент всегда образует капли или волокна в менее упругой матрице. В обратном случае формируются слоистые или композиционные частицы. На рис. 2 приведены полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) микрофотографии поверхностей излома экструдатов двух смесей ПП/ПС [4], в которых вязкоупругие характеристики образцов ПП (дисперсная фаза) варьировали путем изменения их молекулярной массы. Если упругие свойства ПП превышали упругие свойства ПС, формировалась капельно-волокнистая морфология (рис. 2а). В противном случае частицы фазы ПП принимали форму лент или слоев (рис. 2б).



(а)



(б)

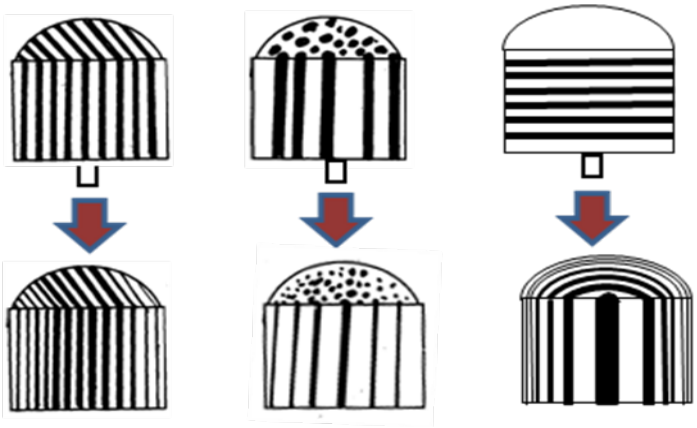
Рис. 2. СЭМ-микрофотографии изломов экструдатов смесей ПП/ПС 15/85. Волокнистый (а) и слоистый (б) типы морфологии при эластичности фазы ПП соответственно выше и ниже эластичности фазы ПС. Увеличение ×2000.

1.2. Влияние первоначального расположения фаз

Использование в процессе переработки регулярных потоков, характеризующихся параллельными линиями токов и отсутствием переноса материала в направлениях, отличных от направления течения, позволяет получать смеси полимеров с соответствующей регулярной морфологией. К подобным потокам можно отнести течение при растяжении, простые сдвиговые течения (куэттовский, пуазейлевский). При этом, как подчеркивает в своей теории Ваноуэн, форма и распределение доменов дисперсной фазы в матрице определяется первоначальным расположением фаз. Рассмотрим несколько конкретных примеров с использованием пуазейлевского потока. Подобные эффекты можно реализовать, размещая в определенном порядке объемы дисперсной фазы в резервуаре плунжерного экструдера или капиллярного реометра. Морфология экструдатов при этом практически сохраняет первоначальное регулярное взаимное расположение фаз. Понятно, что степень дисперсности системы после экструзии заметно повысится вследствие существенной деформации расплавов в сходящемся (конвергентном) потоке входовой зоны и в самом капилляре (формующей насадке).

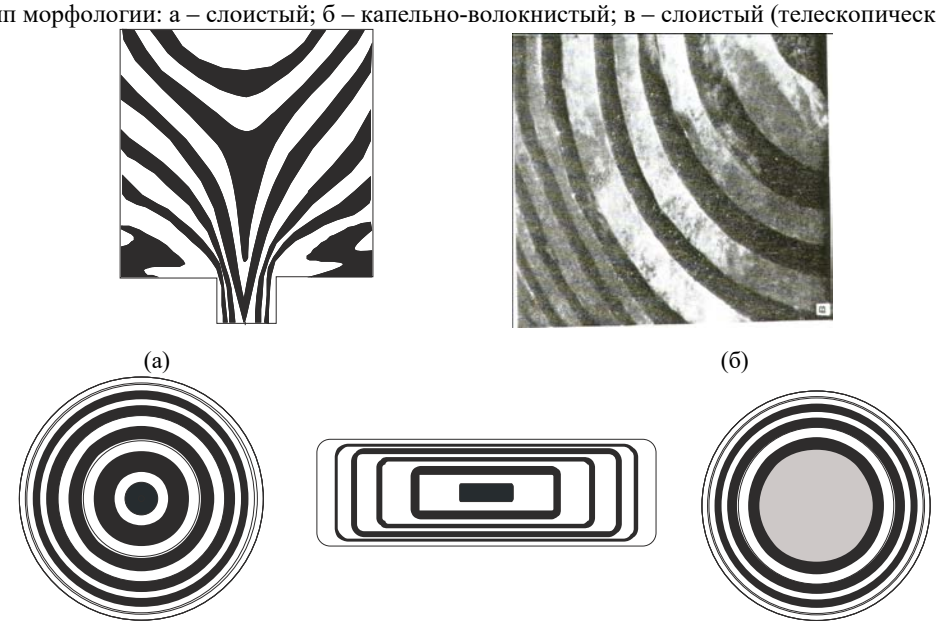
Коаксиальные (телескопические) морфологии

Отдельного внимания заслуживают слоистые телескопические морфологии [5–8], представляющие собой чередующиеся коаксиальные цилиндры, образованные альтернативными полимерными фазами (рис. 3). Способ получения таких структур заключается в экструзии пакета чередующихся пластин (пленок) двух или более полимеров через формующее отверстие плунжерного экструдера или капиллярного реометра. Вследствие характерного параболического распределения скоростей в пуазейлевском потоке (рис. 4а), осевые порции материала движутся быстрее периферийных.



(а) (б) (в)

Рис. 3. Влияние первоначального расположения полимерных фаз в резервуаре реометра (верхний ряд) на морфологию экструдатов после экструзии (нижний ряд).
Тип морфологии: а – слоистый; б – капельно-волокнистый; в – слоистый (телескопический).



(а) (б)

(в) (г) (д)

Рис. 4. Коаксиальные морфологии: а – схема втекания чередующихся пленок из резервуара в капилляр; б – поперечный срез с экструдата (смесь ПП/ПС 50/50). Изделия с многослойной структурой: в – цилиндр (прутки, волокна); г – лента (пленка); д – труба.

Получение и свойства смесей полимеров с телескопической морфологией детально проанализированы в работах [5–8].

Следует иметь в виду, что характерное распределение скоростей и напряжений сдвига в сдвиговых потоках сопровождается различной деформацией капель дисперсной фазы по сечению каналов. Так, на осевой линии пуазейлевского потока скорость сдвига равна нулю, а вблизи стенки она максимальна. Поэтому поперечные размеры доменов дисперсной фазы на периферии экструдата заметно меньше, чем вблизи осевой линии. По существу, распределение поперечных размеров капель в нормальном (диаметральном) сечении экструдата близко к распределению скоростей течения (или антибатно распределению градиента скорости сдвига) в канале.

Поскольку первоначальный объем доменов дисперсной фазы достаточно велик, сдвиговые напряжения намного превосходят межфазные напряжения, обеспечивая аффинную (или близкую к ней) деформацию системы. Это в сочетании с коротким временем пребывания расплава в поле напряжений не позволяет межфазным силам исказить первоначальную форму и взаимное расположение объемов второй фазы в матрице до солидификации расплава.

1.3. Соэкструзия

Промышленная реализация рассмотренных выше принципов формирования упорядоченных фазовых морфологий в смесях полимеров позволяет получать широкую гамму гетерогенных материалов как для изделий массового применения, так и для специальных целей. В качестве примеров можно назвать би- и многокомпонентные волокна и многослойные пленки, в частности такие, в которых внутренний слой является вспененным, а два наружных – сплошными, многослойные емкости, шланги и т.п.

Наиболее распространенным способом промышленного производства таких материалов является соэкструзия [9]. Принцип действия этих установок заключается в совместной работе двух или более экструдеров, подающих различные полимерные расплавы на общую формующую насадку. Изменяя форму отверстия насадки и число каналов, питающих ее, можно варьировать как внешнюю форму экструдата (цилиндры, пластины и т.д.), так и число и форму слоев, образующих экструдат [9]. Метод соэкструзии используется также при производстве многослойных двух- и многофазных пленок и лент.

1.4. Взаимонепрерывные фазы (ВНФ)

Этот тип фазовой морфологии (рис. 1д) представляет большой научный и практический интерес. Дело в том, что смеси с такой структурой наиболее полно сочетают в себе свойства обоих компонентов. В маловязких эмульсиях повышение содержания дисперсной фазы до определенного уровня приводит, как правило, к резкому обращению фаз: дисперсная фаза становится непрерывной, а бывшая матрица – дисперсной фазой. В расплавах смесей полимеров явление обращения фаз занимает солидный интервал составов, когда обе фазы остаются непрерывными. Эта промежуточная морфология является удивительно устойчивой и не разрушается при изменении интенсивности смешения и даже при довольно длительном отжиге.

Основным параметром, с помощью которого легко получить морфологию ВНФ, является состав смеси. Увеличение объема вводимой в матрицу дисперсной фазы сопровождается вначале соответствующим увеличением размера ее доменов. Причиной этого явления является рост числа столкновений пропорционально квадрату объемной доли дисперсной фазы (по Смолуховскому) [10]. Наконец, число частиц увеличивается настолько, что они сливаются в отдельные фрагменты, а затем и в единую фазу с очень большой поверхностью раздела (хорошая модель – губка с сообщающимися порами). Обычно смесь после приготовления охлаждают или вулканизуют, поэтому сформировавшаяся морфология фиксируется и сохраняется в материале или изделии сколь угодно долго.

При дальнейшем увеличении содержания вводимого компонента перемычки его непрерывной сетки (фазы) становятся все толще, а противоположной фазы – тоньше. Наконец, наступает полное обращение фаз. Описанные явления иллюстрируются схемой зависимости среднего диаметра частиц от состава смеси ПЭ/ПС (рис. 5). В области промежуточных составов формируется структура взаимопроникающих фаз (ВПФ).

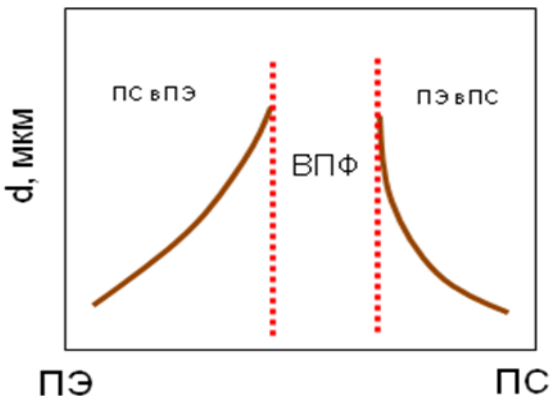


Рис. 5. Схематическая зависимость размера частиц дисперсной фазы от состава смеси.
(ПЭ – полиэтилен, Пс – полистирол).

Надежные количественные критерии обращения фаз еще не найдены. Многие авторы соглашаются с тем, что качественным критерием является следующее элементарное соотношение:

$$\phi_1/\phi_2 \approx \eta_1/\eta_2, \qquad (3)$$

где в качестве переменных фигурируют отношения объемных долей (ϕ) и вязкостей (η) смешиваемых компонентов. Это правило гласит [1], что при соотношении вязкостей фаз $\mu = 1$ структура ВПФ сформируется при примерно равном содержании компонентов. С другой стороны, чем ниже вязкость дисперсной фазы, тем

при меньшем содержании она перейдет в непрерывную. Эти качественные правила хорошо согласуются с опытными данными.

Тем не менее, понятно, что здесь не учтены еще многие параметры, влияющие на рассматриваемый эффект. Во-первых, это межфазное натяжение, благоприятствующее образованию анизометричных капель, которые, как показывает опыт, сначала участвуют в формировании первых фрагментов сетки. Во-вторых, это эластичность фаз, снижение которой приводит к качественно подобному эффекту. Наконец, параметры процесса смешения (особенно тип потока, скорость и напряжение сдвига) также могут повлиять на переход дисперсной фазы в непрерывную [11].

2. Многофазные полимерные смеси

Теория Ваноуэна демонстрирует первостепенную важность межфазного натяжения при формировании морфологии бинарных смесей полимеров. Еще большую роль этот параметр играет в многокомпонентных гетерогенных системах.

2.1. Прогнозирование морфологии по Гаркинсу-Хоббсу

В отличие от бинарных систем с одной межфазной границей раздела и контактами типа 1-2 трехфазные системы характеризуются уже тремя границами раздела и тремя соответствующими типами контактов 1-2, 1-3 и 2-3. Это предполагает несколько вариантов взаимного расположения фаз (рис. 6). Если обозначить цифрами 1, 2, 3 соответственно основную дисперсную фазу, дисперсионную среду (матрицу) и полимер-добавку (третий полимер, или вторую дисперсную фазу), то обе дисперсные фазы могут формировать в матрице 2 индивидуальные дисперсии *(а)*, фаза 1 может капсулировать частицы фазы 3 *(б)* или фаза 3 может капсулировать частицы фазы 1 *(в)* с образованием композиционных частиц типа ядро-оболочка.

Прогнозирование распределения фаз в процессе смешения тройных систем является очень важной задачей, поскольку оно определяет в конечном счете, свойства композиций. Априори ясно, что основную роль здесь играют соотношения между значениями межфазного натяжения.

Хоббс и сотр. [12], модифицировав уравнение Гаркинса, предложили использовать его для прогнозирования распределения фаз в полимерных системах, где несовместимые фазы 1 и 3 диспергированы в третьей фазе 2:

$$\theta_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13}$$
$$\theta_{13} = \sigma_{32} - \sigma_{12} - \sigma_{31}. \qquad (4)$$

Здесь θ_{31} и θ_{13}, соответственно, коэффициенты растекания компонента 3 по компоненту 1 и компонента 1 по компоненту 3 в матрице 2. Растекание возможно при $\theta_{31}>0$ или $\theta_{13}>0$ (рис. 6 б, в). В противном случае компоненты 1 и 3 образуют в матрице 2 независимые дисперсии (рис. 6а). Сформулированное уравнением (4) правило гласит, что в многофазной системе граница раздела с более высоким межфазным натяжением всегда замещается границей раздела с более низким натяжением.

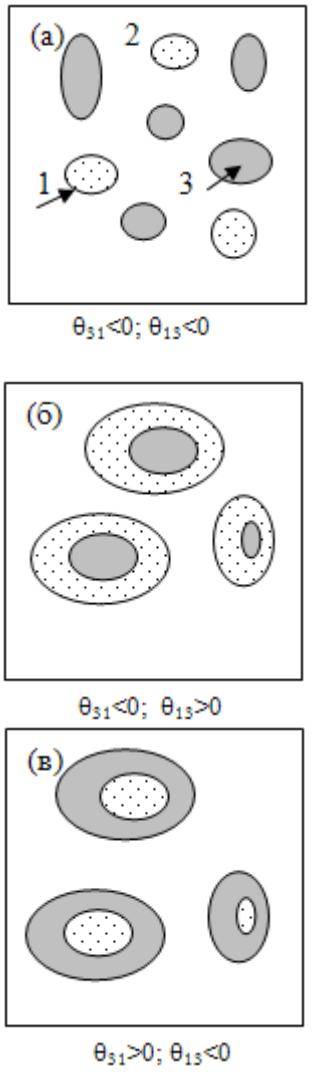


Рис. 6. Типы фазовой морфологии в трехфазных смесях полимеров.

В качестве примера проведем прогнозирование типов фазовой морфологии в тройных смесях ПС/ПММА/ПБТ (полистирол/полиметилметакрилат/полибутилентерефталат), воспользовавшись значениями межфазного натяжения, приведенными в табл. 1.

Таблица 1. Значения межфазного натяжения в бинарных смесях полимеров при 235°С.

Бинарная смесь	Межфазное натяжение, мН/м
ПММА/ПС	0.5
ПБТ/ПС	3.7
ПБТ/ПММА	3.0

С использованием уравнения (4) рассчитаем значения коэффициентов растекания для смеси ПС/ПММА/ПБТ 20/60/20. В соответствии с требованиями [12] дисперсной фазе ПС, матрице ПММА и второй дисперсной фазе ПБТ присвоим соответственно цифры 1, 2 и 3. Подставив в формулу значения межфазных натяжений, получим:

$$\theta_{31} = 05 - 3.0 - 3.7 = -6.2 \text{ мН/м};$$

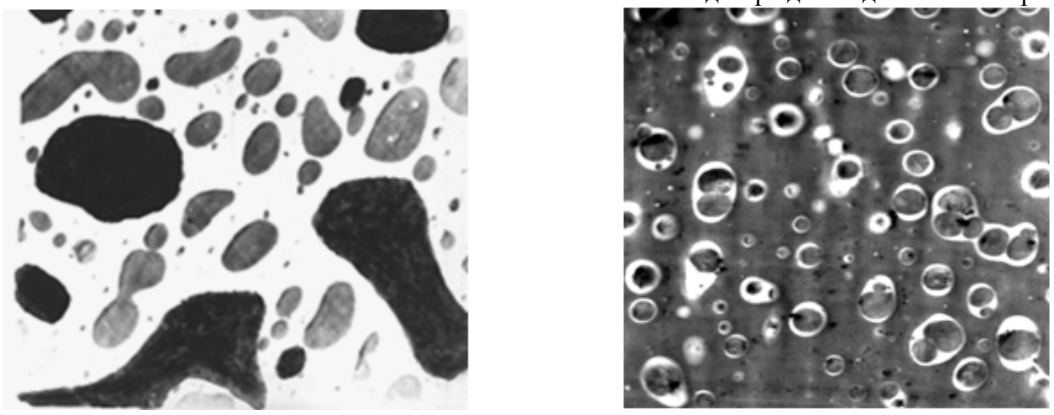
$$\theta_{13} = 3.0 - 0.5 - 3.7 = -1.,2 \text{ мН/м}.$$

Поскольку оба коэффициента растекания меньше нуля, то дисперсные фазы ПС и ПБТ должны формировать в матрице ПММА независимые дисперсии, что и подтверждает микрофотография на рис. 7а). Теперь в этой системе заменим матрицу ПММА на матрицу ПБТ, сохранив соотношение компонентов (смесь ПС/ПБТ/ПММА 20/60/20):

$$\theta_{31} = 3.7 - 3.0 - 0.5 = +0.2 \text{ мН/м};$$

$$\theta_{13} = 3.0 - 3.7 - 0.5 = -1.2 \text{ мН/м}.$$

В этом случае положительный знак коэффициента θ_{31} предполагает капсулирование фазой 3 (ПММА) фазы 1 (ПС). Микрофотографии морфологии рассмотренных смесей на рис. 7 полностью подтверждают адекватность прогноза.



(а) (б)

Рис. 7. ТЭМ-микрофотографии ультратонких срезов смесей ПС/ПММА/ПБТ 20/60/20 (а) и ПС/ПБТ/ПММА 20/60/20 (б). Первая демонстрирует независимое распределение дисперсных фаз ПС и ПБТ в матрице ПММА, вторая – капсулирование фазы ПС фазой ПММА (светлые оболочки).

3. Взаимное влияние дисперсных фаз в тройных системах

Нами обнаружены и исследованы интересные эффекты, связанные с взаимным влиянием двух дисперсных фаз в процессе смешения расплавов трехфазных смесей полимеров, причем они значительно разнятся для систем с независимым распределением двух дисперсных фаз [13] и систем, в которых происходит их капсулирование [13, 14]. Ниже будут рассмотрены опытные данные с тройными смесями, некоторые свойства которых приведены в табл. 2.

3.1. Трехфазные смеси с независимым распределением фаз

В системах 1-3 (табл. 2) с независимым распределением двух дисперсных фаз в матрице ($\theta_{13}<0$ и $\theta_{31}<0$) введение небольших добавок третьего полимера в бинарную смесь сопровождается двумя сопряженными эффектами [13, 14]:

а) повышением степени дисперсности системы и одновременным переходом дисперсных фаз в непрырывные;

б) взаимным инициированием к переходу обеих дисперсных фаз в непрерывные.

Таблица 2. Вязкостные и межфазные характеристики исследованных трехфазных систем (скорость сдвига при смешении 16 $с^{-1}$).

№	Температура смешения, °С	Основная дисперсная фаза 1	Матрица 2	Вторая дисперсная фаза 3	Эффективная вязкость кПа·с 1/2/3	Коэффициенты растекания мН/м	
						θ_{31}	θ_{13}
1	190°С	ПММА	ПС	ПП	4.9/1.1/0.4	-3.2	-1.7
2	190°С	ПП	ПС	ПБТ	0.65/1.1/∞	-10.9	-11.3
3	190°С	ПП	ПС	Стеклосферы	0.65/1.1/∞	-10.9	-11.3
4	235°С	ПБТ	ПС	ПММА	0.2/0.4/1.6	+0.2	-6.2
5	235°С	ПК	ПС	ПММА	5.4/0.4/1.6	+0.4	-1.0

ПММА – полиметилметакрилат; ПС – полистирол; ПП – полипропилен; ПБТ – полибутилентерефталат; ПК – поликарбонат.

Так, введение в бинарную смесь ПММА/ПС 45/55 (фаза ПММА была дискретной) всего 0.5–1.0 масс.% ПП приводило к 3–6-кратному повышению степени дисперсности, сопровождавшемуся переходом дисперсной фазы ПММА в непрерывную (рис. 8). Отметим, что степень дисперсности непрерывной фазы оценивали по размеру ее фрагментов на микрофотографиях. Сравнительные опыты по определению концентрации ПММА, соответствующей переходу его из дискретной фазы в

непрерывную, показали следующее. В бинарной системе ПММА/ПС эта концентрация составляет 48–50%, а в тройной в присутствии всего 1.0% ПП – только порядка 20%. Таким образом, введением мизерных количеств третьего полимера можно существенно снизить концентрацию, при которой бывшая дисперсная фаза (в данном при-мере – ПММА) образует непрерывную фазу.

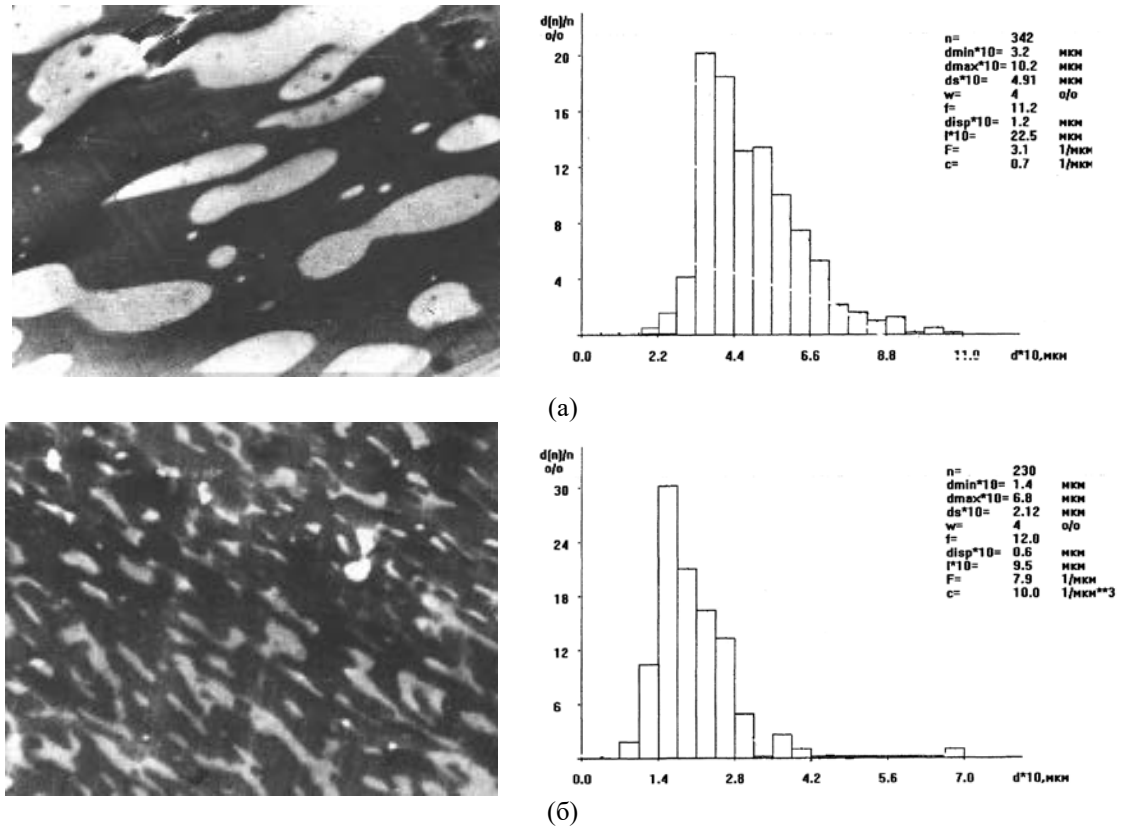


Рис. 8. ТЭМ-микрофотографии бинарной ПММА/ПС 45/55 (а) и тройной ПММА/ПС/ПП 45/54/1 (б) смесей. Рядом приведены соответствующие кривые распределения частиц фазы ПММА по диаметрам.

Прямые доказательства дискретности фазы ПММА в бинарных смесях ПММА/ПС и перехода ее в непрерывную фазу при введении всего 1% третьего компонента ПП были получены в опытах по селективному растворению матрицы ПС в циклогексане. При этом дезинтеграция образцов свидетельствовала об отсутствии непрерывной фазы ПММА (ПММА не растворяется в циклогексане), тогда как сохранение их формы и целостности является непосредственным доказательством непрерывности фазы ПММА. Естественно, третий компонент ПП не должен находиться в непрерывной фазе. В качестве примера на рис. 9 приведены СЭМ-микрофотографии структуры бинарной ПММА/ПС 40/60 (а) и тройной ПММА/ПС/ПП 40/59/1 (б) смесей после полной экстракции фазы ПС.

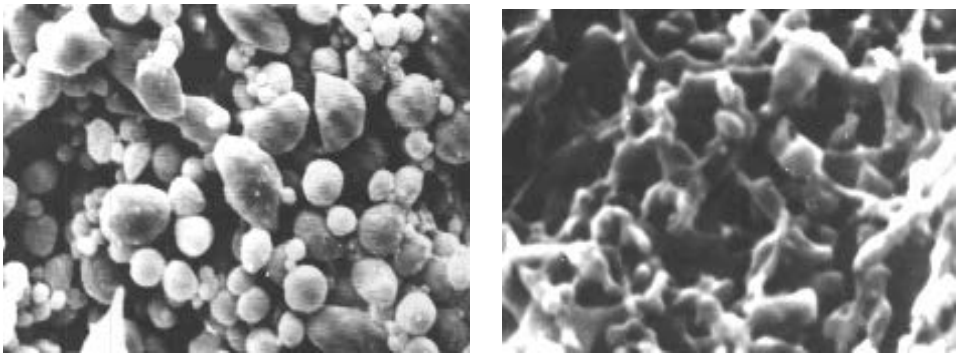


Рис. 9. Микрофотографии СЭМ дискретных частиц ПММА в бинарной смеси ПММА/ПС 40/60 (а) и непрерывной фазы ПММА в тройной смеси ПММА/ПС/ПП 40/59/1 (б), полученных в результате селективной экстракции матрицы ПС циклогексаном. Увеличение ×8000.

Первый снимок (рис. 9а) показывает дискретные частицы ПММА, декантированные после дезинтеграции образца бинарной смеси в циклогексане. Второй снимок (б) иллюстрирует непрерывную фазу ПММА, образовавшуюся в результате введения в эту бинарную смесь всего 1% ПП.

Важно отметить, что обе внутренние фазы (в данном случае ПММА и ПП) взаимно стремятся вытеснить друг друга в непрерывные фазы. Так, в бинарной смеси ПП/ПС дисперсная фаза ПП переходила в непрерывную фазу при ее содержании 20%, а в тройной (в присутствии ПММА) – уже при 10%. При соответствующем соотношении компонентов, например, ПММА/ПС/ПП 25/60/15, все три фазы становятся непрерывными.

Представлялось важным выяснить влияние дозировки третьей фазы (ПП) на критическую концентрацию ПММА ($C^*_{ПММА}$), при которой ПММА переходит из дисперсной фазы в непрерывную. Эти данные [14], полученные при использовании метода селективной экстракции фазы ПС для регистрации непрерывной фазы ПММА, представлены на рис. 10а, кривая 1.

Здесь экспериментальная кривая 1 разделяет области составов тройных смесей с непрерывной (над кривой) или дискретной (под кривой) фазой ПММА. Например, в тройной смеси, содержащей 30% ПММА и 2% ПП (содержание матрицы ПС составляет 100 – 30 – 2 = 68%), фаза ПММА является непрерывной, тогда как при увеличении дозировки ПП до 6% и прежнем содержании ПММА 30% она становится дискретной (дисперсной).

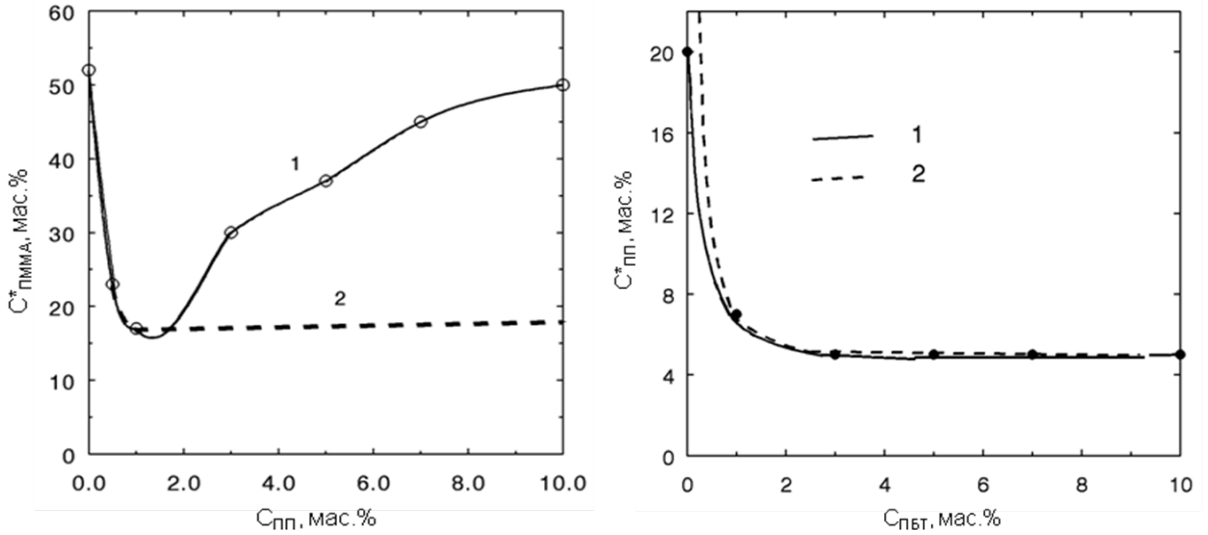


Рис. 10. Влияние содержания третьей фазы-добавки на концентрацию основной дисперсной фазы, при которой она переходит в непрерывную фазу в смесях ПММА/ПС/ПП (а) и ПП/ПММА/ПБТ (б).
Кривые 1 – эксперимент; кривые 2 – расчет по уравнению (5).

Анализ данных, представленных на рис. 10а, говорит о том, что наиболее эффективными являются малые (0.5–5%) добавки третьей фазы ПП. Так, если в бинарной смеси ПММА/ПС фаза ПММА становится непрерывной при ее концентрации 53% (точка на оси ординат), то в присутствии всего 1% ПП фаза ПММА становится непрерывной уже при 17–20%. Однако при повышении содержания ПП до 10 и более процентов его влияние практически нивелируется: переход ПММА в непрерывную фазу в тройной смеси происходит примерно при той же его концентрации, что и в бинарной композиции ПММА/ПС.

Для объяснения происхождения этого эффекта заменили жидкую в условиях смешения при 190°С фазу ПП на дисперсию твердых при этой температуре сферических частиц полибутилентерефталата (рис. 10б, кривая 1) диаметром порядка 2 мкм (система № 2, см. табл. 2). Качественно аналогичная кривая была получена и при использовании в качестве второй дисперсной фазы стеклосфер диаметром порядка 70 мкм (система № 3). Выбор твердых частиц ПБТ или стеклосфер в качестве компонентов этих тройных систем был обусловлен отсутствием эффектов капсулирования: оба коэффициента растекания, как и для системы № 1, были отрицательными (табл. 2).

Сравнение формы кривых 1 на рис.10 а и б приводит к выводу о том, что реверсия эффективности жидких капель ПП связана с их коалесценцией вследствие увеличения концентрации этой фазы (см. рис. 6). Твердые частицы ПБТ или стеклосферы не способны к слиянию, поэтому их эффективность не снижается с повышением их содержания.

Полученные экспериментальные данные позволили сформулировать механизм действия частиц третьей фазы, лежащий в основе двух обсуждаемых эффектов: взаимное «вытеснение» дисперсных фаз в непрерывные при одновременном повышении их степени дисперсности.

3.2. Механизм взаимного влияния фаз. Математическая модель

Механизм взаимного влияния дисперсных фаз в процессе смешения в расплавах объясним с использованием схемы, изображенной на рис. 11. Рассмотрим упрощенную схему явления. Представим себе некий статистический микрообъем расплава бинарной смеси ПП/ПС, где в матрице ПС диспергированы монодисперсные жидкие сферические домены ПП (рис. 11*а*).

Введение в этот микрообъем твердой сферической частицы ПБТ приведет к «уплотнению» капель ПП и слиянию некоторой их части, в пер-

вую очередь тех, что расположены близко к введенной частице, т.е. в микрообъеме *V*, ограниченном на рис. 11б пунктирной линией. Напомним, что контакты типа 1-3 между доменами ПБТ и ПП невыгодны вследствие отрицательных значений коэффициентов растекания. Понятно, что эффект «уплотнения» и обусловленные им явления столкновения и слияния капель ПП убывают по мере удаления от частицы ПБТ и не будут ощущаться вовсе вне микрообъема *V*.

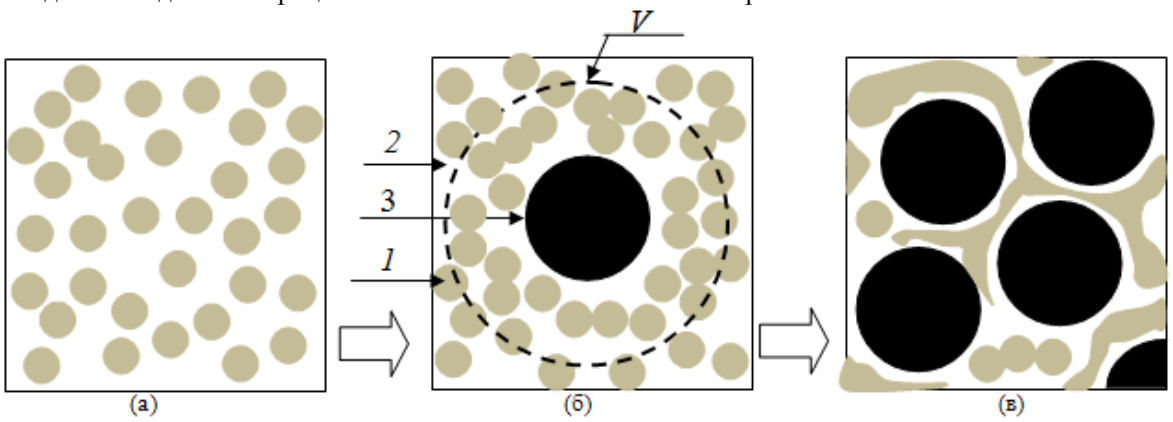


Рис. 11. Схема, поясняющая механизм действия твердых частиц третьего компонента ПБТ при введении их в бинарную эмульсию ПП/ПС: *1* – основная дисперсная фаза ПП, *2* – матрица ПС, *3* – третий полимер-добавка ПБТ. Пунктирной линией обозначен микрообъем *V*, в котором происходит коалесценция капель ПП при введении одной частицы ПБТ.

Под влиянием введенных частиц третьей фазы (в нашем примере – частиц ПБТ) капли основной дисперсной фазы ПП в микрообъемах *V* коалесцируют, приобретая неправильную (в общем случае – анизометричную) форму. При большом количестве введенных твердых частиц ПБТ микрообъемы *V* перекрываются. В итоге анизометричные фрагменты фазы ПП, окружающие частицы ПБТ, сливаются с образованием единой пространственной сетки (рис. 11в).

С использованием аппарата теории вероятностей и с учетом того, что порог перколяции для монодисперсных сфер равен 0.52, конечное выражение, устанавливающее связь между порогом перехода основной дисперсной фазы в непрерывную фазу и объемными долями обеих внутренних фаз (φ_1 и φ_3), записывается следующим образом [15]:

$$0.52 = \frac{1}{1-\varphi_3}\left[\left(1-e^{-k_2\varphi_3}\right)\varphi_1 k_1 + \varphi_1 e^{-k_2\varphi_3}\right] \qquad (5)$$

Величина константы k_1 зависит от того, сколько частиц ПП сольются в процессе коалесценции и какой будет форма результирующей частицы (точнее – объем сферы ее вращения). Константа k_2 определяется отношением объема сферы *V* к объему частицы ПБТ. Расчеты с использованием экспериментальных данных показали, что для исследуемой смеси ПП/ПС/ПБТ k_1 = 9.0 и k_2 = 89.0.

Сопоставление экспериментальных (рис. 10, кривые 1) и рассчитанных по уравнению (5) (кривые 2) данных свидетельствует об адекватности разработанной математической модели для тройной системы с твердыми частицами третьей фазы. Естественно, что модель априори не предназначена для описания системы ПММА/ПС/ПП с тремя жидкими фазами. В этом случае (рис. 10а) хорошее согласие с экспериментом наблюдается только в области малых дозировок ПП, когда его частицы еще не испытывают интенсивной коалесценции. Отметим, что вывод формулы (5) базировался на чисто геометрических соображениях, поэтому в ней отсутствуют материальные переменные, характеризующие в явной форме вязкоупругие и поверхностные свойства смешиваемых фаз.

Важно подчеркнуть практический вывод, следующий из анализа этих данных. Введение в смесь полимеров некоторых дисперсных наполнителей может существенно изменить фазовую структуру и свойства материала.

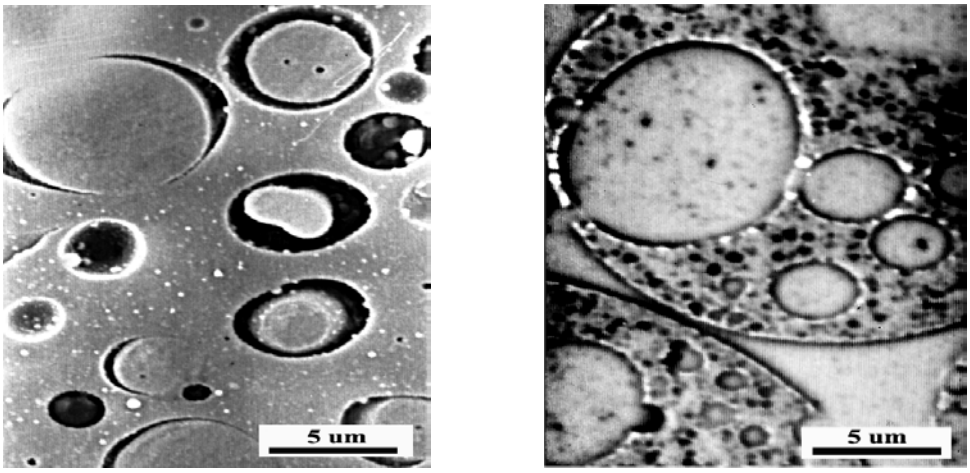
3.3. Тройные смеси полимеров с капсулированными фазами

Закономерности формирования фазовой морфологии в тройных смесях расплавов полимеров, в которых одна из фаз капсулирует (обволакивает) другую, проанализируем на примере систем ПБТ/ПС/ПММА и ПК/ПС/ПММА (соответственно, системы 4 и 5, табл. 2). В обоих случаях коэффициенты растекания Θ_{31} больше нуля, поэтому ПММА должен капсулировать фазу ПБТ в системе 3 или фазу ПК в системе 4. Это подтверждается микрофотографиями, представленными на рис. 12.

При сравнимых составах тройные смеси с капсулированной морфологией существенно отличаются от рассмотренных ранее смесей с независимым распределением фаз. Если для последних характерны все три возможных типа взаимодействий между фазами 1-2, 1-3 и 2-3, то в капсулированных смесях с морфологией типа ядро-оболочка взаимодействия 1-2 отсутствуют (см. рис. 6б, в). Поэтому для оболочки ПММА матрицей является фаза ПС, тогда как для ядер ПБТ или ПК в наших смесях матрицей является фаза ПММА. Таким образом, тройные капсулированные системы можно рассматривать как

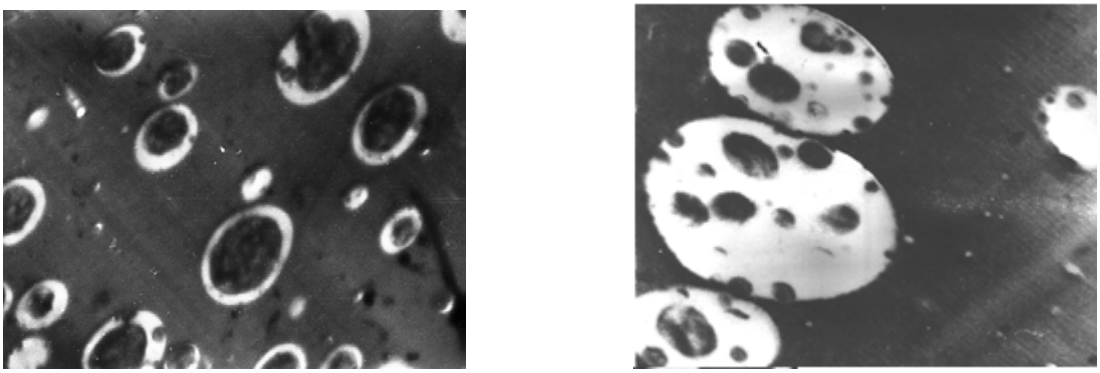
смеси двух бинарных композиций: (1-2) + (1-3). Это и определяет особенности фазовой морфологии таких систем.

Увеличение содержания как фазы ядер, так и оболочки приводит к ожидаемому увеличению общего размера композиционных частиц. В то же время изменение соотношения фаз ядро/оболочка сопровождается, на первый взгляд, неожиданными эффектами. Например, для композиционных частиц не характерно обращение фаз. Это связано с положительным знаком коэффициента растекания Θ_{31}, означающим, что матрице ПС выгодно контактировать с фазой ПММА (σ_{23} = 0.5 мН/м), а не с фазой ПБТ, межфазное натяжение на границе с которой гораздо выше (σ_{12} = 3.7 мН/м). Поэтому даже при соотношении ПБТ/ПММА 99/1 ядро и оболочка не меняются местами: большие ядра ПБТ остаются окруженными очень тонким слоем фазы ПММА. Влияние соотношения компонентов в композиционных частицах иллюстрируют микрофотографии на рис. 13.



(а) (б)

Рис. 12. СЭМ-микрофотографии тройных смесей 20/60/20 ПБТ/ПС/ПММА (а) и ПК/ПС/ПММА (б), в которых фаза ПММА капсулирует частицы ПБТ (а) или ПК (б). Частично экстрагированная фаза ПММА на снимках выглядит более темной.

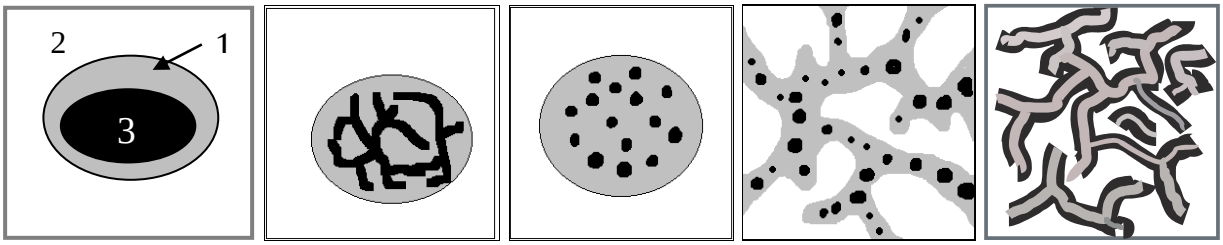


(а) (б)

Рис. 13. Влияние соотношения компонентов в композиционных доменах ядро/оболочка (ПБТ/ПММА) на их фазовую морфологию. Смеси ПБТ/ПС/ПММА 15/82/3 (а) и 5/75/25 (б). ТЭМ, увеличение × 6100; светлые области принадлежат фазе ПММА, окружающей ядра ПБТ.

При соотношении ПБТ/ПММА 5/1 (рис. 14а) ПММА остается оболочкой (т.е., матрицей для фазы ПБТ). При увеличении соотношения ПБТ/ПММА сверх 1/1 ядра ПБТ начинают дробиться на более мелкие фрагменты (рис. 13б). Здесь обсуждаемый эффект аналогичен влиянию соотношения компонентов на размер частиц в бинарных смесях полимеров (см. рис. 5): снижение доли дисперсной фазы приводит к уменьшению размера ее частиц.

Путем изменения соотношения компонентов можно получить тройные смеси, в которых две или все три фазы станут непрерывными. При этом фаза ПММА неизменно будет обволакивать фазу ПБТ. Отмеченные особенности в полной мере относятся и к системе №5 ПК/ПС/ПММА (табл. 2). Анализ большого количества тройных смесей с капсулированными фазами позволил классифицировать их структуру на 5 морфологических типов, схематически изображенных на рис. 14.



I II III IV V

Рис. 14. Типы морфологий, формирующиеся в тройных смесях с капсулированием фаз.

Здесь I – единое ядро/оболочка; II – фрагменты непрерывной капсулированной фазы в частице капсулирующей фазы; III – дисперсия ядер в частице капсулирующей фазы; IV – дисперсия ядер в капсулирующем компоненте, образующим непрерывную фазу; V – все три фазы являются со-непрерывными.

4. Заключение. Перспективы практического использования

Гетерогенные смеси полимеров, в особенности многокомпонентные, предоставляют широкие возможности в плане создания новых материалов с необходимым комплексом свойств. Используя достаточно ограниченный круг крупнотоннажных полимеров, можно «конструировать» многофазные материалы, сочетающие в себе не только качества смешиваемых компонентов, но и обладающие новыми свойствами.

Фазовая морфология, наряду со свойствами и содержанием индивидуальных компонентов, является основным структурным параметром, ответственным за формирование конечных свойств материалов. В этой работе проанализированы современные способы прогнозирования, позволяющие на основе вязкоупругих и поверхностных свойств компонентов целенаправленно «конструировать» фазовую структуру смесей полимеров. К сожалению, пока практически отсутствуют подобные способы прогнозирования влияния фазовой морфологии на конечные свойства смесей. Здесь наука находится на этапе накопления и качественного осмысления и систематизации многочисленных и, в основном, пока разрозненных экспериментальных данных.

Не претендуя на полноту охвата, можно перечислить ряд направлений в разработке многофазных полимерных композиций, которые либо уже используются в промышленности, либо будут востребованы в ближайшем будущем. Так, многообещающим направлением представляется использование малых полимерных или неорганических добавок в многофазных системах с независимым распределением фаз (раздел 3.2) для регулирования их степени дисперсности или для перевода полимера дисперсной фазы в непрерывную фазу при очень малом ее содержании в смеси. Такие материалы после селективной экстракции непрерывной фазы могут использоваться для производства различных фильтров или мембран. При использовании биосовместимых полимеров такие смеси можно использовать в качестве носителей для лекарств пролонгированного действия, а также для разработки пористых материалов для суставных и кожных протезов. В наших работах [15] продемонстрирована возможность производства пористых волокон с высокоразвитой поверхностью на основе тройных смесей полимеров. Такие волокна с адсорбированным в порах активным веществом могут быть использованы при разработке респираторов и других средств индивидуальной защиты населения.

Еще более обещающие перспективы открываются при использовании многокомпонентных гетерогенных смесей полимеров с капсулированными фазами (раздел 3.3). Использование каждого из типов морфологии, приведенных на рис. 14, может привести к разработке новых композиционных материалов с уникальными характеристиками. Особенно перспективными могут оказаться многофазные композиции на основе смесей эластомеров, поскольку здесь каждую из фаз можно достаточно легко модифицировать путем селективной вулканизации, пластификации, наполнения.

Работы в отмеченных перспективных направлениях проводятся под руководством автора силами студентов и аспирантов на кафедре Химии и физики полимеров и полимерных материалов имени Б.А. Догадкина.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. 304 с.

2. Vanjene H. Modes of dispersions of viscoelastic fluids in flow // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. P. 448–467.

3. Мирошников Ю.П., Камынина О.В. Влияние условий переработки на формирование фазовой структуры смесей эластомеров // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С.1845–1851.

4. Мирошников Ю.П., Виллиамс Х.Л. Дисперсная структура и механические свойства экструдированных смесей полипропилен-полистирол // Высоколек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1606–1615.

5. Мирошников Ю.П. Образование коаксиальной фазовой структуры в процессе экструзии смеси полимеров // Механика композиц. материалов и конструкций. 1984. № 4. С. 104–109.

6. Мирошников Ю.П., Гордей В.Л., Волошина Ю.Н. Влияние параметров фазовой структуры на текучесть полимерных смесей // Коллоидный журнал. 1990. Т. 52. № 2. С. 380–384.

7. Лу Денчун. Коаксиальная модель для исследования капиллярного течения смесей полимеров: дис. … канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 1994. 160 с.

8. Мирошников Ю.П. Закономерности смешения и формировании фазовой структуры в гетерогенных полимерных системах: дис. …д-ра. хим. наук. – М.: МИТХТ, 1998. 328 с.

9. Пол Д. / В кн. Полимерные смеси (под ред. Д. Пола и С. Ньюмена): пер. с англ. – М.: Мир, 1981. Т. 2. Гл. 16.

10. Miroshnikov Yu.P., Egorov A.K., Egorova M.V. Measuring of coalescence in polymer melt blends flowing through converging channels // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 120. № 5. P. 2724–2733.

11. Мирошников Ю.П., Михайловская Т.Н., Кулезнев.В.Н. Об обращении фаз при переработке смесей полимеров. // Коллоидный журн. 1981. Т. 43. № 1. С. 62–70.

12. Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., Watkins V.H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies // Polymer. 1988. V. 29. № 29. P. 1598–1602.

14. Мирошников Ю.П., Летучий М.А., Lemstra P.J., Spoelstra A., Engelen Y.M. Морфология многофазных смесей полимеров. Формирование непрерывных фаз в тройных системах // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1200–1212.

13. Летучий М.А. Роль концентрационных и межфазных эффектов в формировании фазовых структур тройных гетерогенных смесей полимеров: дис. … канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 199 с.

14. Матвиенко А.Н. Пористые материалы на основе трехфазных смесей полимеров: дис. … канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2008. 137 с.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 537.312.62.00539.238

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Ю.Я. Томашпольский, руководитель Научно-исследовательского центра
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова
e-mail: tomash@cc.nifhi.ac.ru

Сделан краткий обзор исследований в области пленочного материаловедения функциональных оксидов (высокотемпературных сверхпроводников, сегнетоэлектриков, пьезо- и пироэлектриков, абразивов), синтезируемых в рамках химических технологий. Описана аппаратура, дана общая схема процессов синтеза, рассмотрены стадии фазообразования, наноструктурные превращения, приведены функциональные характеристики ряда пленочных материалов.

The article presents a brief review of research in the field of film material science of functional oxides (high-temperature superconductors, ferroelectrics, piezoelectrics and pyroelectric, abrasives) synthesized in the context of chemical engineering. The apparatus is described, the general scheme of the synthesis processes is presented, the stages of phase formation and nanostructural transformations are considered, the functional characteristics of a number of film materials are given.

***Ключевые слова**: пленочное материаловедение, оксидные пленки, химические растворы, фазообразование, наноструктурные превращения.*

***Key words:** film material science, oxide films, chemical solutions, phase formation, nanostructural transformations.*

ВВЕДЕНИЕ

Пленочные материалы имеют особое значение в развитии цивилизации, основанной на высоких технологиях. Функциональные пленки обеспечили крупномасштабную компьютеризацию, спутниковое и кабельное телевидение, космические системы связи и навигации, экологический мониторинг, преобразование солнечной энергии, решение многих медицинских проблем, непрерывное качественное расширение рынка бытовой электроники. Закономерно, что открытие новых свойств веществ приводило в дальнейшем к практическому использованию этих свойств в пленочных материалах. Изучение оптических свойств диэлектриков привело к использованию тонких слоев в качестве просветляющих покрытий в интерференционных фильтрах. Электрохромные и фотохромные свойства кристаллов применяются в пленочных дисплеях. Полупроводниковые кристаллические транзисторы и диоды вытесняются пленочными активными элементами. Магнитные свойства керамических ферритов как ячеек памяти используются в тонких пленках. Сегнетоэлектрические материалы в виде пленок применяются для получения управляемых электрическим полем конденсаторов, элементов памяти, высокочувствительных элементов в пиро- и пьезоэлектрических детекторах, электромеханических устройствах. В опто- и акустоэлектронике кристаллы заменяются пленками, на базе которых созданы оптические затворы, волноводы, модуляторы света, генераторы поверхностных акустических волн. Применение высокотемпературных сверхпроводников сразу началось с пленочных материалов как детекторов магнитных полей, элементов линий задержки, фильтров, антенн, полевых экранов, кабельных и обмоточных лент. Уникальными достоинствами функциональных пленочных материалов являются микро- и наноминиатюризация, высокие чувствительность и быстродействие, снижение управляющих полей и рабочих напряжений, расширение рабочих диапазонов, энергетическая экономичность.

Среди различных классов материалов оксиды, в том числе сложные, обладают разнообразным набором особых функциональных свойств (электрофизических, электрохимических, оптических, механических и др.), что делает эти вещества основой для синтеза многих пленочных материалов.

Существует значительное количество методов получения пленок, однако немногие из них являются достаточно технологичными для широкомасштабного промышленного использования. В этом ряду важное место занимают химические методы синтеза, в которых чаще всего применяются металлоорганические растворы [1]. Эти методы не требуют сложного дорогостоящего вакуумного оборудования, обеспечивают высокую гомогенность химического состава, возможность получения многокомпонентных покрытий заданной стехиометрии на подложках большой площади и сложных форм. Исходные растворы (прекурсоры) отличаются высокой чистотой, стабильны при хранении, их использование позволяет снизить температуру синтеза пленок и тем самым ослабить диффузионные процессы и взаимодействие с подложкой. Процесс роста пленки уверенно контролируется концентрацией растворов и количеством слоев, осажденных на подложки. В качестве исходных применяются растворы солей органических кислот, таких как ацетаты, метакрилаты, трифторацетаты, цитраты, нафтенаты, лауриаты и др. в различных растворителях, например, в диметилацетамиде (ДМАА), толуоле, гексане, хлороформе и т.д. [2].

В данном обзоре в рамках химических технологий, основанных на осаждении из химических растворов, описана аппаратура, приведены общие схемы процессов синтеза, рассмотрены стадии фазообразования, наноструктурные превращения. На отдельных примерах показаны функциональные характеристики пленочных оксидных материалов: высокотемпературных сверхпроводников, сегнетоэлектриков, пьезо- и пироэлектриков, абразивов.

I. АППАРАТУРА В ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК

К химическим методам синтеза функциональных оксидных пленок относятся методы спрей-пиролиза (аэрозольного распыления раствора) [3], металлоорганического осаждения (погружения в раствор [4], накапывания раствора [5]) и ряд других. Основой указанных методов является предварительное получение прекурсоров – исходных химических веществ в виде разбавленных растворов, чаще всего солей органических кислот, содержащих компоненты целевой пленки.

Как пример на рис. 1 показана схема выполненной из стекла установки для пневматического спрей-пиролиза. В качестве газа-носителя для получения аэрозоля используется сжатый воздух. В системе воздухопровода создается разрежение, в результате чего в систему засасывается раствор прекурсора, который поступает в сепараторную камеру, где образуется аэрозоль. Избыточное давление образует на выходе из камеры аэрозольный поток, который осаждается на нагретую до 120-160ºС подложку.

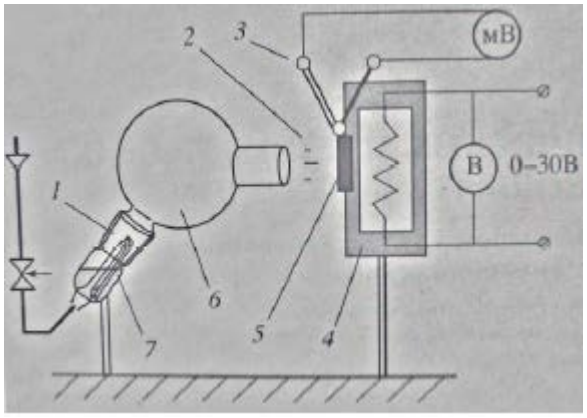


Рис. 1. Схема выполненной из стекла установки для пневматического спрей-пиролиза.

Установка обеспечивает улавливание наиболее крупных аэрозольных капель размером свыше 100 мкм. Концентрация рабочего раствора составляет десятые доли процента, расход раствора на нанесение одного слоя – порядка 10 мл, расстояние от выходного отверстия до подложки составляет несколько см. Для получения многослойного покрытия используется аналогичный повторный процесс нанесения. Далее проводится отжиг осадков в программируемых печах с системой автоматического регулирования, позволяющей поддерживать и изменять температуру во времени по линейному закону с точностью до ±1ºС. Высокотемпературные отжиги в специальных газовых средах осуществляются в кварцевых колбах.

Схема установки для метода погружения в раствор дана на рис. 2.

Подложки находятся в кварцевых контейнерах с донными отверстиями для заполнения реагентами для очистки подложек, либо рабочим раствором. Контейнеры размещены на платформах, перемещаемых в вертикальном направлении реверсивным двигателем. Движение платформы осуществляется в режиме погружение – извлечение в систему колб, содержащих реагенты для очистки подложек, либо рабочий раствор.

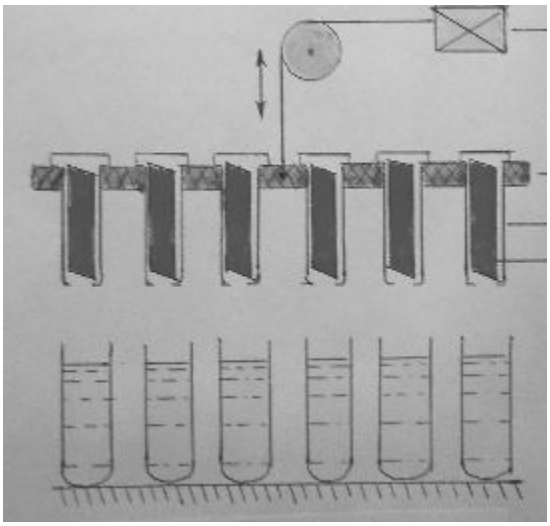


Рис. 2. Схема установки для метода погружения в раствор.

После испарения раствора и высыхания слоя жидкости на подложке производятся отжиги.

II. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ РАСТВОРОВ

На рис. 3 показана схема химического процесса получения пленок методом спрей-пиролиза на примере сверхпроводящей пленки $YBa_2Cu_3O_7$ [6].

Для очистки от механических примесей монокристаллические подложки обрабатываются ультразвуком в течение 15-20 мин, после чего промываются диэтиловым эфиром, *н*-гексаном и дистиллированной водой.

Рабочий раствор прекурсора получали следующим образом**.** Использовали очищенные исходные реагенты: *н*-гексан, уксусную и метакриловую кислоты, диметилацетамид (ДМАА) квалификаций «ч» и «хч», имеющие физико-химические характеристики, соответствующие стандартным. К смеси ацетатов иттрия, бария и меди, взятых в соотношениях 1:2:3, приливали 10-ти кратный избыток метакриловой кислоты в количестве 27 мл. Гомогенную смесь метакрилатов иттрия, бария и меди реакцией переацидирования соответствующих ацетатов в среде метакриловой кислоты в качестве растворителя получали в одну стадию. Реакцию проводили при t≈100ºС при постоянном перемешивании в течение 18 ч до полного растворения осадка и образования прозрачного раствора. Уксусную и метакриловую кислоты удаляли в вакууме, затем образовавшиеся метакрилаты нагревали до 90–95ºС до образования вязкой стекловидной массы, которую переносили в высоковакуумную установку и при $\approx 2 \cdot 10^{-1}$ Па доводили до постоянной массы. Смесь метакрилатов растворяли в ДМАА, в результате получали рабочий раствор с концентрацией 0.5% мас.

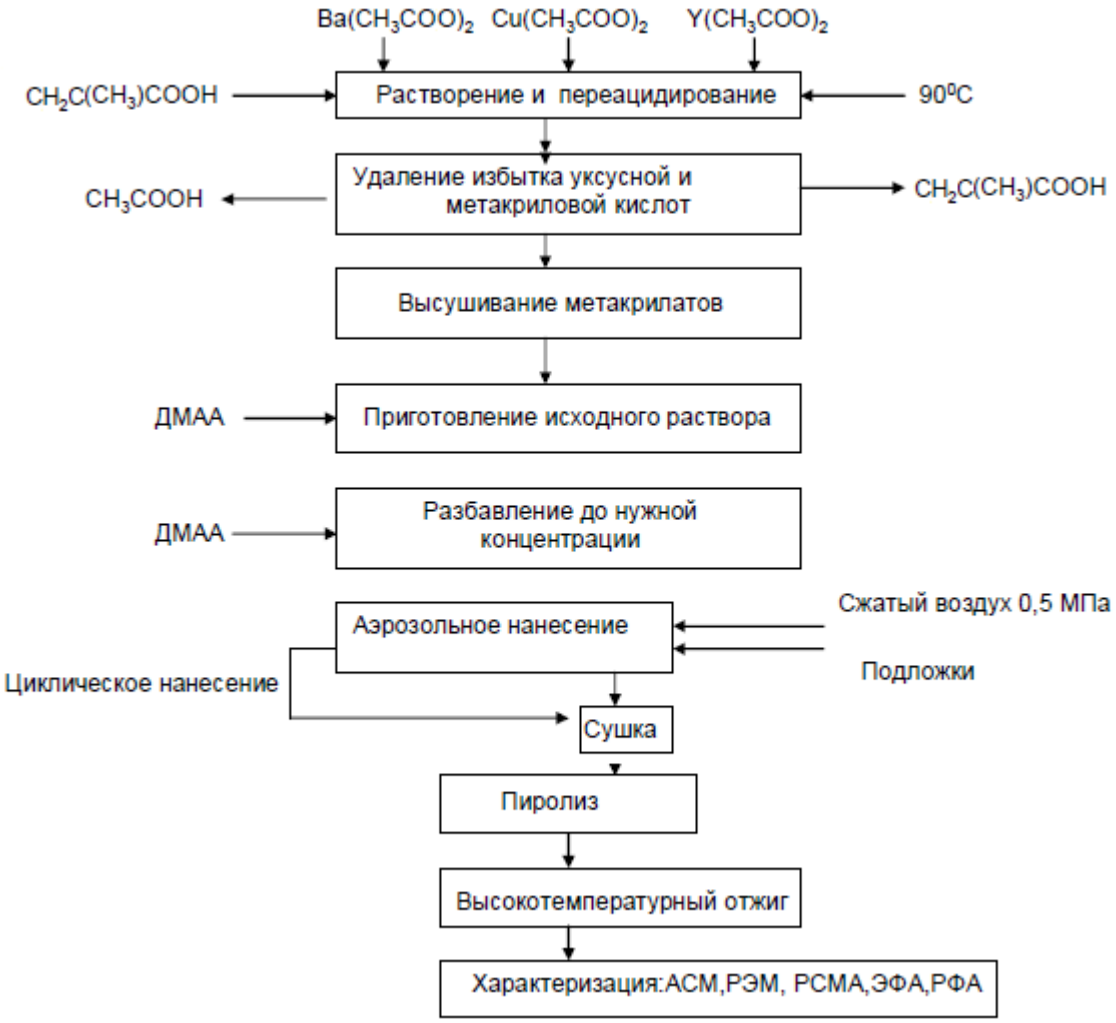


Рис. 3. Схема химического процесса получения сверхпроводящей пленки $YBa_2Cu_3O_7$ методом спрей-пиролиза.
Методы характеризации: АСМ – атомно-силовая микроскопия; РЭМ – растровая электронная микроскопия, РСМА – рентгеноспектральный микроанализ; ЭФА – электронно-фазовый анализ; РФА – рентгенофазовый анализ.

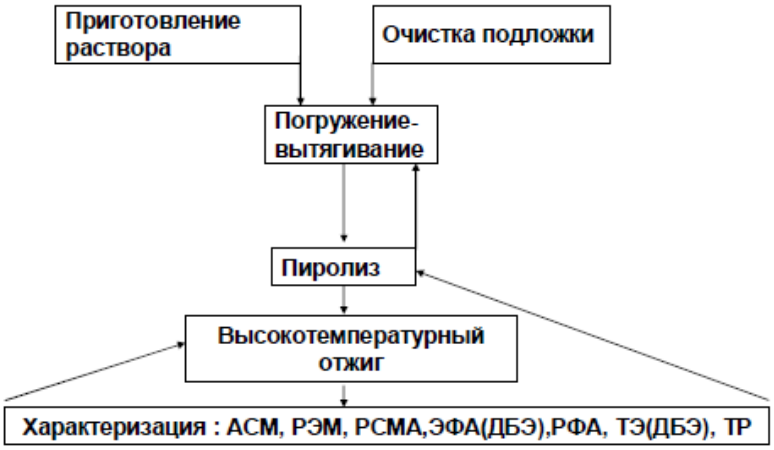


Рис. 4. Общая схема химического процесса получения пленок методом погружения в раствор, включая пленки на металлических лентах.
Методы характеризации: ЭФА(ДБА) – электронно-фазовый анализ путем дифракции быстрых электронов;
ТЭ(ДБА) – текстур-электронография путем дифракции быстрых электронов;
ТР – текстур-рентгенография.

На рис. 4 изображена общая схема получения пленок путем погружения подложек в предварительно синтезированный рабочий раствор.

III. СТАДИИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ПЛЕНКАХ

Исследования эволюции формирования фаз пленок функциональных сложных оксидов, получаемых из химических растворов, является важным этапом разработки пленочных технологий, направленным на оптимизацию свойств.

Процессы фазообразования были исследованы в пленках ВТСП $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, полученных из растворов метакрилатов металлов [7, 8]. В дальнейшем эти процессы изучали в пленках $YBa_2Cu_3O_7$ [9]. Показано наличие трех стадий формирования пленок: жидкофазной, пиролитической и высококристаллической. Эти стадии имеют место независимо от исходного раствора и способа нанесения прекурсора на подложку: пульверизации аэрозолей, погружения в раствор, накапывания раствора и т.п.

Жидкокристаллическая стадия ($t_{комн}$–300°C). После испарения растворителя покрытия представляют собой соли органических кислот, содержащие целевые компоненты.

Морфология жидкофазной стадии характеризуется высохшими микро- и наноформами – каплеобразными, обычно уплощенными образованиями в виде отдельных либо соединенных гранул, причем иерархия форм имеет сложный характер, когда субструктура микрогранул размером до 0.5 мкм состоит из нанограпул размером до 100 нм (рис. 5, слева).

Размеры микрогранул обусловливаются как условиями нанесения (тип генератора аэрозоля – ультразвуковой или пневматический, скорость потока, чистота подложки), так и концентрацией, вязкостью и величиной поверхностного натяжения рабочего раствора. На монокристаллических подложках расположение микрогранул может быть ориентированным, что определяется структурой подложки. Размеры нанограпул предположительно определяются размерами кластеров сложных органических молекул в растворе, поэтому, независимо от способа нанесения растворов, имеют примерно одинаковые латеральные размеры в 50÷100 нм, что согласуется с более ранними исследованиями системы Bi-Sr-Ca-Cu-O [7].

Рентгенографическое исследование осадков показывает отсутствие дифракционных максимумов, при этом наблюдается монотонное возрастание фона в сторону малых углов рассеяния, то есть, на данной стадии имеет место ближний порядок, характерный для переохлажденной жидкости (рис. 5, слева).

Пиролитическая стадия (350–550°C). Пиролитическая стадия в рамках химической кинетики представляет собой процесс разрыва связей сложных органических молекул, включающих целевые металлы, при этом энергии связей различны, и с ростом температуры отжига связи разрываются не одновременно, так что химические реакции формирования оксидов происходят по мере высвобождения металлов от органических продуктов, уходящих из зоны реакции в виде CO_2 и H_2O.

С точки зрения физико-химии синтеза эта стадия характеризуется последовательным образованием наночастиц оксидов и промежуточными реакциями между ними. Так как эти процессы начинаются, когда нанограпулы отделены друг от друга границами застывшей капли, то реакция рекристаллизации идет внутри гранулы и только потом, при дальнейшем повышении температуры – между гранулами.

На данной стадии морфология структуры выражается в наличии плоских гранул с вариацией размеров от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров в основании гранулы и высотой от десятков до сотен нанометров (рис. 5, в центре). Эти величины в процессе пиролиза остаются практически неизменными во всем интервале температур. Следует отметить, что на пиролитической стадии остаются такие формы, как отдельные частицы, купола и т.п., характерные для жидкофазной стадии.

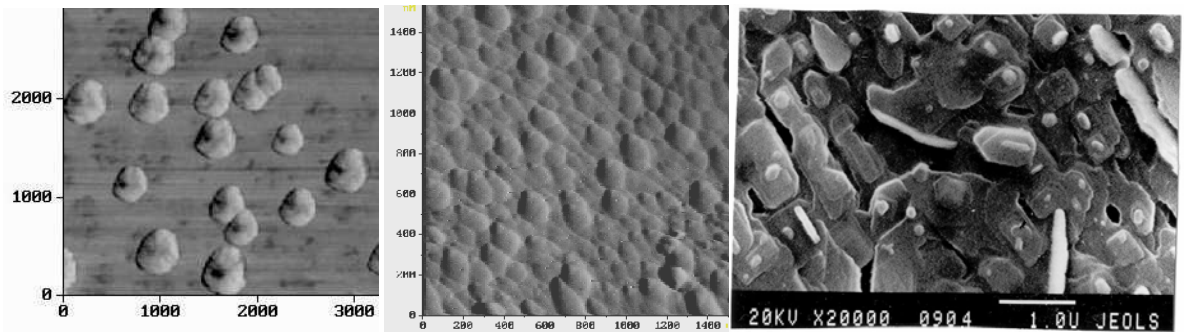


Рис. 5. Микрофотографии однослойного полуфабриката пленки $YBa_2Cu_3O_7$ на жидкофазной стадии после отжига при 250ºC (слева, масштаб по осям X,Y в нм), многослойного полуфабриката пленки $YBa_2Cu_3O_7$ на пиролитической стадии после отжига при 350ºC (в центре, масштаб по осям X,Y в нм, размер изображения по осям X=Y=1.5 мкм), полученные на атомно-силовом микроскопе, и микрофотография эпитаксиальной пленки $YBa_2Cu_3O_7$ на высококристаллической стадии после отжига при 880ºC (справа), полученная на растровом электронном микроскопе. Подложка – алюминат лантана.

Рентгенофазовый анализ пленок после отжигов в интервале температур от 350 до 550ºC показывает наличие размытых максимумов, которые уменьшаются с ростом температуры отжига и

становятся неразличимыми на уровне фона. Из этого можно сделать вывод, что процесс кристаллизации происходит с образованием промежуточных фаз. Можно также утверждать, что до температур отжига 450–550ºС размер областей когерентного рассеяния в нанокристаллах оксидов не превышает 50 нм (рис. 5в центре).

Высококристаллическая стадия (>600ºС). Изменение характера морфологии пленок наблюдается после отжига при температурах свыше 800ºС. На этой стадии возникают ориентированные пластинчатые кристаллы прямоугольной формы, расположенные параллельно подложке, размеры их составляют несколько мкм, толщина – 15-20 нм (рис. 5, справа). Дифрактограммы пленок показывают наличие высококристаллической ориентированной структуры с текстурой типа [001], фазовый анализ устанавливает содержание в пленках целевой фазы, в данном случае $YBa_2Cu_3O_7$.

Высококристаллическая стадия включает завершение реакций целевой фазы и рекристаллизационные процессы, которые имеют две особенности: разрушение границ наногранул при образовании целевой фазы и ориентационное влияние подложки на рост зерен целевой фазы.

На дифрактограмме $YBa_2Cu_3O_7$, снятой с отожженного при температуре 850°С образца (рис. 5, справа), видны сильные пики, отвечающие отражениям (103), (013), (110), (005), (014), (113) целевой фазы. Очевидно, что о начале заметной кристаллизации целевого соединения можно говорить только при температурах выше 700ºС.

Основываясь на результатах дифракционных исследований, можно сказать, что, несмотря на подобный кристаллическим зернам вид, наногранулы имеют аморфное строение. Только при значительном повышении температуры и переходе в область высококристаллической стадии происходит полное освобождение от органической части. Это приводит к увеличению диффузионной подвижности компонентов, что способствует твердофазным реакциям и дает начало росту кристаллических зародышей. При дальнейшем повышении температуры происходит рекристаллизация, в которой немаловажную роль играет подложка, ориентируя разрастающиеся кристаллиты параллельно плоскости подложки. Таким образом, чешуеподобные формы кристаллитов формируются в начале высококристаллической стадии, а при повышении температуры отжига они переходят в ориентированные пластинчатые формы.

IV. ПРИМЕРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

1. *Сверхпроводящие (ВТСП) пленки*

Применяются в качестве детекторов магнитных полей, элементов линий задержки, фильтров, антенн, защитных полевых экранов [10]. Особенно перспективны пленки ВТСП в качестве покрытий на лентах в линиях электропередач с нулевыми потерями энергии и обмотках кабельных и обмоточных лент [11].

Основными параметрами функциональных свойств являются температура сверхпроводящего перехода, температурный интервал перехода, критический ток.

В работе [6] на подложке алюмината лантана методом спрей-пиролиза получены ВТСП-пленки $YBa_2Cu_3O_7$ толщиной в несколько микрометров. Концентрация раствора метакрилата составляла 0.25% мас. Режим окончательного отжига: температура отжига 930°С, продолжительность 30 ч в атмосфере кислорода. В итоге температура критического перехода составляла 94 К, температурный интервал перехода 9 К. Такие пленки вполне приемлемы для применений в слаботочной электронике. Для использования пленок ВТСП в линиях электропередач с нулевыми потерями энергии, кроме высоких критических температур, необходимо высокое значение критического тока J_c. Это достигается оптимизацией параметров технологии нанесения. В пленках $YBa_2Cu_3O_7$ на подложке алюмината лантана авторам [12] удалось получить значение $J_c=1.6\cdot10^6$ А/см^2.

В работе [13] проведен детальный анализ условий оптимизации осаждения из растворов трифторацетатов. Для синтеза качественных пленок $YBa_2Cu_3O_7$ необходима гомогенность пленки на стадиях осаждения из раствора с регулировкой его вязкости, низкая скорость пиролиза и оптимизация ростовых температур. На подложках титаната стронция и алюмината лантана толщиной порядка 0.2 мкм при давлении кислорода 0.02 МПа и влажности 7.2% после отжига 830°С получены значения $J_c=3.2\cdot10^6$ А/см^2 при 77 К и $2.7\cdot10^7$ А/см^2 – при 5 К.

Разработаны технологии нанесения ВТСП пленок непосредственно на металлические ленты с промежуточными барьерными слоями. Например, в [14] выращена пленка $YBa_2Cu_3O_7$ на никелевой ленте с буфером из оксида церия в атмосфере кислорода толщиной 0.24 мкм с критическим током $J_c=2.5\cdot10^6$ А/см^2 при 77 К.

2. *Сегнетоэлектрические (пиро- и пьезоэлектрические) пленки*

Применяются в качестве высокоемких конденсаторов, управляемых электрическим полем, в качестве элементов памяти, высокочувствительных элементов в пиро- и пьезоэлектрических детекторах, электромеханических устройствах [15].

Основными параметрами функциональных свойств являются диэлектрическая проницаемость, тангенс диэлектрических потерь, пиро- и пьезокоэффициенты, температура фазового перехода в параэлектрическую область, петля диэлектрического гистерезиса, коэффициент управляемости диэлектрической проницаемости.

Так, осаждением из растворов карбоксилатов получены сегнетоэлектрические пленки твердых растворов титанатов бария-стронция толщиной 2-3 мкм на платиновой подложке [16]. Электрофизические свойства полученных пленок на частоте 1 кГц

составляли: температура Кюри 15–16°С, диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре >1000, тангенс диэлектрических потерь 0.04-0.06 в интервале температур 1–100°С, коэффициент управляемости в постоянном электрическом поле в интервале температур 36–42°С составлял 1.6. В работе [17] методом аэрозольного осаждения из растворов карбоксилатов рассмотрено получение сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца $Pb_{0,6}Zr_{0,4}O_3$ толщиной 0.5–1.5 мкм на платиновой подложке. Пленки имели высокие сегнетоэлектрические характеристики, приемлемые для вышеупомянутых применений: температуру Кюри 360–460°С, максимальную диэлектрическую проницаемость в точке перехода 1750, тангенс диэлектрических потерь 0.02 на частоте 1 кГц при $t_{комн}$, максимальное значение спонтанной поляризации 18 мкК/см^2, остаточную поляризацию 15 мкК/см^2 на частоте 50 Гц, коэрцитивную силу 42-120 кВ/см.

3. Гетероструктуры сегнетоэлектрик – сверхпроводник

Большой интерес для микроэлектроники и вычислительной техники представляют пленочные гетероструктуры сегнетоэлектрик – высокотемпературный сверхпроводник. Эти структуры находят применение в узкополосных СВЧ-фильтрах [18], линиях задержки, фазовращателях на частотах до сотен гГц, в плазменных дисплеях [19], в резонаторах и передающих линиях [20], в ячейках памяти и других элементах функциональной микроэлектроники [21]. Для реализации перспектив успешного применения гетероструктур необходимо решить серьезные технологические проблемы совместимости слоев.

Методом аэрозольного осаждения из растворов ацетатов и метакрилатов на платиновой подложке получена гетероструктура Pt (подложка)/$Ba_{0,7-0,8}Sr_{0,3-0,2}TiO_3$ (сегнетоэлектрик) /$SrTiO_3$(барьер)/$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (сверхпроводник), в которой температуры сегнетоэлектрического и сверхпроводящего переходов составляли, соответственно, 290 и 75 К [22]. Показана эффективность пленки титаната стронция как буферного слоя. Сформирована гетероструктура $LaAlO_3$ (подложка)/$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (сверхпроводник)/ZrO_2 (барьер)/$Pb(Ti_{0,6}Zr_{0,4})O_3$ (сегнетоэлектрик), описанная в работе [23], в которой все пленки выращены путем капельного циклического осаждения растворов карбоксилатов. Температура сверхпроводящего перехода составляла 80 К, температура сегнетоэлектрического перехода (точка Кюри) 638 К, величина диэлектрической проницаемости в этой точке равна 2000, диэлектрические потери имеют значение 0.03.

4. Абразивные пленки

В различных областях техники находят применение абразивные свойства кристаллического оксида алюминия в виде электрокорунда [24].

Расширение области применения электрокорундовых покрытий, в частности, в виде гибких абразивных лент для нужд стоматологии, делает необходимым поиск способов синтеза пленочных абразивных материалов на многократно используемых носителях. В частности, получены покрытия из оксида алюминия на железо-никелевых фольгах из растворов ацетилацетонатов алюминия с последующим пиролизом и окончательным отжигом при 1450°С в вакууме с использованием резистивного тепла и контролем температуры отжига по пирометрической шкале [25]. Пленки толщиной в несколько десятков микрометров имели средний размер зерен порядка 5 мкм. Оценку абразивных свойств производили путем шлифования естественного зубного материала с контролируемой нагрузкой и наблюдением в оптическом микроскопе. Обнаружено значительное абразивное воздействие на зубную эмаль, при этом адгезионные свойства пленок остаются достаточны высокими.

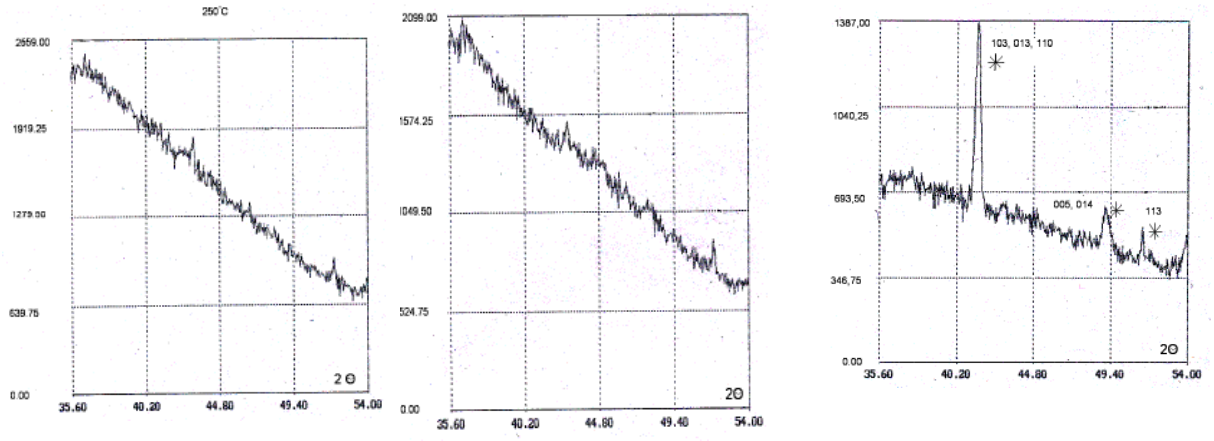


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы полуфабриката пленки $YBa_2Cu_3O_7$ после отжига при 250ºС (слева), после отжига при 450ºС (в центре) и после отжига при 850ºС (справа).
Ось X – угол рассеяния, ось Y – интенсивность рассеяния. Подложка – алюминат лантана.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Адрианова Т.Н., Захаров Л.А., Холькин А.Н. ВТСП-пленки из органических растворов // Электронная промышленность. 1996. № 2. С. 45–75.
2. Вайсберг А., Проскауэр Э., Ридлин Дж., Туис Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. – М.: Изд.-во иностр. лит., 1958. 520 с.
3. Jergel M. Synthesis of high-Tc superconducting films by deposition from an aerosol // Supercond. Sci. Technol. 1995. V. 8. P. 67–78.
4. Takeshi A., Izumi H. Review of a chemical approach to $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ coated superconductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates // Supercond. Sci. Technol. 2003. V. 16. P. R71–R94.
5. Takayashi Y., Aoki Y., Hasegava T. Preparation of YBCO coated conductor on metallic tapes using MOD process // Physica C. 2004. V. 412-414. P. 905–909.
6. Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Федосеева О.В., Носкова И.А., Меньших С.А. Сверхпроводящие пленки иттрий-бариевого купрата с Tc=94K, полученные методом спрей-пиролиза растворов метакрилатов // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 1. С. 75–80.
7. Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В., Варшавский М.В., Павлова С.Ю. Фазообразование в пленках $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, получаемых из растворов метакрилатов // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 9. С. 1098–1105.
8. Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В. Наномасштабные особенности морфологии в эволюции структуры пленок ВТСП из металлоорганических аэрозолей // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1091–1098.
9. Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Садовская Н.В., Холопова С.Ю., Борисов Ю.В. Наноструктурные особенности фазообразования в структурах $LaAlO_3$, (Ni – W) – CeO_2 , $LaAlO_3$ – $YBa_2Cu_3O_7$, (Ni – W) – CeO_2 – $YBa_2Cu_3O_7$, полученных осаждением из металлоорганических растворов. Часть 2. $LaAlO_3$ – $YBa_2Cu_3O_7$, (Ni – W) – CeO_2 –$YBa_2Cu_3O_7$ // Неорган материалы (принята к печати).
10. Томашпольский Ю.Я., Кочетов А.К. Пленки и поверхность оксидных сегнетоэлектриков и сверхпроводников. Обзорная информация. – М.: Науч.-исслед. институт технико-экономических исследований, 1989. 132 с.
11. Larbalestier D., Gurevich A., Feldmann D.M., Polyanskii A. High-Tc superconducting materials for electric power applications // Nature. 2001. V. 414. P. 368–377.
12. Izumi T., Honjo T., Tokunaga Y., Fuji H., Teranishi R., Iijima Y., Saitoh T., Nakamura Y., Shiohara Y. High-Jc YBCO coated conductors by metal organic deposition method using trifluoroacetates // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2003. V. 13. P. 2500–2503.
13. Castano O., Cavallaro A., Pallau A., Gonzalez J. C., Rossell M., Puig T., Sandiumenge F., Mestres N., Pinol S., Pomar A., Obradors X. High quality $YBa_2Cu_3O_7$ thin films grown by trifluoroacetates metalorganic deposition // Supercond. Sci. Technol. 2003. V. 16. P. 45–53.
14. Takeshi A., Toyotaka Y., Haruhiko K. High-Jc $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films on metal tapes by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates // Supercond. Sci. Technol. 2002. V. 15. P. L1–L3.
15. Томашпольский Ю.Я. Пленочные сегнетоэлектрики. – М.: Радио и связь, 1984. 120 с.
16. Томашпольский Ю.Я., Голикова Ю.В. Рыбакова Л.Ф. Сегнетоэлектрические пленки твердого раствора $(Ba_{0,7}$-$0,8Sr_{0,2-0,3})TiO_3$, полученные осаждением из растворов карбоксилатов // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1122–1125.
17. Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Лунина Т.В., Федосеева О.В., Прутченко С.Г., Меньших С.А. Сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца, полученные методом аэрозольного осаждения и пиролиза карбоксилатов // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 5. С. 596–604.
18. Белявский П.Ю., Никитин А.А., Карманенко С.Ф., Семенов А.А. Слоистый феррит-сегнетоэлектрический резонатор с электрическим и магнитным управлением // Изв. СПб ГЭТУ «ЛЭТИ» (Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета). 2008. Вып. 6. С. 24–28.
19. Abbas F., Gallop J.S., Landham C.D. Ferroelectric microwave shifter // Cryogenic. 1997. V. 37. P. 681–684.
20. Бойков Ю.Ф., Иванов З.Г., Клаесон Т. Эпитаксиальные гетероструктуры сверхпроводник-сегнетоэлектрик для настраиваемых СВЧ-элементов // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 2. С. 222–227.
21. Cao L.X., Xu Y., Zhao B.R. Synthesis and properties of ferroelectric/high temperature superconductors integrated films // Chin. Sci. Bull. 1996. V. 41. P. 371–374.
22. Садовская Н.В., Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Муранова О.А., Прутченко С.Г. Гетероструктура $(Ba,Sr)TiO_3/Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ с барьерным слоем $SrTiO_3$ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 11. С. 1376–1381.
23. Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Садовская Н.В., Живарева Ю.В., Ванина А.В., Прутченко С.Г. Состав, микроструктура, сверхпроводящие и сегнетоэлектрические свойства слоевых структур Bi-Sr-Ca-Cu-O/Pb-Ti-Zr-O // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 7. С. 863–871.
24. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: справочник. – М.: Радио и связь, 1991. 528 с.
25. Томашпольский Ю.Я., Голикова Ю.В., Рыбакова Л.Ф. Пленки Al_2O_3 на металлических фольгах, полученные из суспензий и растворов // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 4. С. 454–457.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 547.426:547.91:547.922:547.93:547.963.32

МОДУЛЬНЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ АМФИФИЛОВ ДЛЯ ГЕННОЙ ТЕРАПИИ

Г.А. Серебренникова, профессор, М.А. Маслов, доцент, Н.Г. Морозова, доцент

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: mamaslov@mail.ru

В обзоре представлены результаты собственных исследований, полученных авторами в ходе цикла работ по синтезу и изучению биологической активности катионных и нейтральных амфифилов, предназначенных для разработки систем доставки нуклеиновых кислот в эукариотические клетки.

Synthesis and biological activities of both cationic and neutral amphiphiles for the development of systems for nucleic acids delivery into eukaryotic cells have been discussed.

Ключевые слова: *катионные липиды, неогликолипиды, катионные липосомы, липофекция, генная терапия.*

Key words: *cationic lipids, neoglycolipids, cationic liposomes, lipofection, gene therapy.*

Генная терапия представляет собой фундаментальный подход к лечению наследственных или приобретенных заболеваний путем воздействия на клетку или ткани терапевтическими нуклеиновыми кислотами (олигонуклеотиды, РНК и ДНК). Для генной терапии главными условиями коррекции заболевания являются эффективная доставка нуклеиновых кислот (НК) в клетки-мишени и обеспечение их длительного функционирования [1]. Терапевтическая НК должна преодолеть внеклеточные и внутриклеточные барьеры, прежде чем она достигнет своей цели, поэтому система доставки призвана защитить ее от разрушительного воздействия ферментов, способствовать проникновению внутрь клетки, а в некоторых случаях и дальнейшей экспрессии в ядре. Кроме того, система доставки должна быть нетоксичной, неиммуногенной и биосовместимой.

Генетическая модификация соматических клеток может проводиться методами *in vivo* либо *ex vivo*. Исторически в генной терапии существует три различных подхода. Первый заключается в использовании незащищенной ДНК, прямая инъекция которой в клетку приводит к высокому уровню экспрессии. Простота этого подхода обуславливает его использование в ряде экспериментальных протоколов [2]. Однако применение незащищенных НК ограничивается легко доступными для непосредственной инъекции тканями (кожа или мускулы) и совершенно не подходит для системной доставки из-за наличия внеклеточных нуклеаз. Второй подход включает использование генетически измененных вирусов. Вирусные системы доставки – это биологические системы, происходящие из нативных вирусов, способных переносить собственный генетический материал в клетки хозяина. Некоторые вирусы, включая ретровирусы, аденовирусы, простой вирус герпеса и аденоассоциированный вирус, были лишены своей токсичности с сохранением высокой способности транспортировать гены [1]. Вирусные векторы очень эффективны с точки зрения доставки и экспрессии. Однако использование вирусов ограничивается их иммуногенностью, онкогенностью, ограниченным размером переносимой НК и высокой стоимостью. Поэтому с 1990-х годов разрабатываются невирусные системы доставки на основе катионных амфифилов и полимеров, которые являются альтернативой вирусам. Среди прочих стал широко изучаться метод липофекции, использующий катионные липиды или липосомы как средство доставки НК [1–4]. Катионные амфифилы имеют ряд преимуществ по сравнению с вирусными векторами, так как они не инфекционны и не иммуногенны, обладают возможностью переноса протяженных НК. Катионные липосомы легко получать, они стабильны при хранении и экономически доступны. Все эти свойства катионных липосом делают их перспективными кандидатами для транспорта генов.

В большинстве случаев катионные липосомы конструируют из катионного амфифила и липида-помощника (липида-хелпера). Однако, иногда участие липида-хелпера не является необходимым. Комплексы между НК и катионными липосомами образуются за счет электростатических взаимодействий между положительно заряженными группами катионного амфифила и отрицательно заряженными фосфатными группами НК. В результате такой спонтанной самоассоциации образуются наноразмерные частицы, называемые липоплексами, в которых НК располагается между липидных бислоев, выполняющих защитные функции. Структура и размер липоплексов зависят от типа используемого катионного липида и НК, а также от способа приготовления катионных липосом и количественного соотношения НК/липосомы.

Препятствием для широкого применения систем доставки на основе катионных липосом является низкая эффективность переноса НК, что объясняется существованием внутренних и внешних лимитирующих барьеров (или факторов) (рис. 1) [5]. Под внеклеточными факторами подразумевают нестабильность липоплексов в биологических жидкостях (взаимодействие с альбумином, липопротеинами низкой плотности, макроглобулинами и другими молекулами, что приводит к агрегации и быстрому клиренсу липоплексов), а также низкую степень взаимодействия с целевыми клетками-мишенями. Многочисленные исследования показывают, что липоплексы накапливаются преимущественно в легких, печени и селезенке.

Эта аккумуляция приводит к их агрегированию и потере терапевтической активности. Следовательно, коллоидная стабильность липоплексов в физиологических условиях является важным фактором, который необходимо учитывать при конструировании систем доставки нуклеиновых кислот [6]. Кроме того, положительно заряженные частицы могут взаимодействовать с опсонинами – белками плазмы крови, что приводит к их быстрому выведению ретикуло-эндотелиальной системой [7]. Взаимодействие липоплексов с компонентами сыворотки крови может быть минимизировано за счет использования липофильных производных полиэтиленгликоля (ПЭГ) при конструировании липосомальных систем доставки. Полиэтиленгликоль создает стерический барьер вокруг липоплекса и предотвращает взаимодействие с компонентами крови, а также захват липоплексов клетками ретикуло-эндотелиальной системы [8].

Рис. 1. Биологические барьеры, возникающие на пути липоплексов.

Чтобы избежать проблем неспецифического взаимодействия липоплексов *in vivo*, необходимо снабдить системы доставки нуклеиновых кислот нацеливающими лигандами, которые обеспечивают избирательное взаимодействие с клетками-мишенями и приводят к рецептор-опосредованному эндоцитозу. Нацеливающие лиганды могут быть как низкомолекулярными соединениями (например, фолиевая кислота, галактоза, липопротеины низкой плотности, небольшие пептиды), так и пептидами и протеинами (например, трансферрин и антитела) [9].

В ходе трансфекции клеток липоплексам приходится также преодолевать внутренние барьеры, главными из которых являются эндосомальная и ядерная мембраны. При формировании липоплекса использование избытка катионного амфифила (количественное соотношение липид/НК определяется как среднее соотношение зарядов липоплекса (+/–)) придает поверхности липоплекса положительный заряд, что способствует неспецифическому взаимодействию комплекса с отрицательно заряженной мембраной клетки. Электронная и флуоресцентная микроскопии показали, что липоплексы находятся во внутриклеточных везикулах в цитозоле, что говорит об их проникновении в клетку посредством эндоцитоза [10]. Кроме того, часть комплексов может остаться невостребованной на поверхности клетки. Преобладающим способом проникновения катионных систем доставки, по-видимому, является неспецифический адсорбционный эндоцитоз, так как отрицательно заряженные гликопротеины, протеогликаны, глицерофосфаты, присутствующие на клеточной мембране, способны взаимодействовать с положительно заряженными липоплексами [11].

После проникновения липоплекса внутрь клетки посредством эндоцитоза, высвобождение НК из эндосомы является основным препятствием на пути к осуществлению своего «терапевтического» воздействия. Относительно слабая трансфицирующая активность невирусных векторов частично является следствием того, что липоплексы не способны (в большинстве случаев) успешно высвободиться в цитозоль до деградации НК в лизосомах. Предполагают, что в случае систем доставки на основе катионных амфифилов происходит локальная дестабилизация мембраны, в которой катионные амфифилы, входящие в состав липоплексов, индуцируют перемещение анионных липидов из эндосомальной мембраны. А образование нейтральных пар ионов между анионными липидами эндосомальной мембраны и катионными амфифилами вызывает последующее разрушение липоплекса и высвобождение НК из комплекса в цитоплазму [12]. Кроме того, специальные липиды-хелперы (например, диолеоилфосфатидилэтаноламин (DOPE)), входящие в состав липоплексов, облегчают слияние с эндосомальной мембраной и помогают ее дестабилизировать.

Для поликатионных липидов, содержащих несколько аминогрупп, механизмом высвобождения из эндосом служит механизм «протонной губки» [13]. Особое внимание стоит уделить закислению pH внутри эндосом: изначально значение pH такое же, как и в цитозоле (pH 7.2–7.4), но затем оно постепенно понижается до 5.0 за счет АТФ-зависимых протонных насосов, расположенных в эндосомальной мембране. Модулируя тип линкеров в структуре катионного амфифила, можно обеспечить своевременное высвобождение НК. Были получены катионные липиды, в состав которых входят кислотолабильные винильные, ацетальные группировки, что обеспечивает полный гидролиз липида в кислой среде и своевременное высвобождение НК. С целью увеличения эндосомального высвобождения к липоплексам в качестве лизосомразрушающих элементов присоединяют pH-чувствительные эндосомолитические и амфипатические пептиды [14, 15].

Дальнейшая судьба доставляемой терапевтической НК будет зависеть от ее типа, например, в случае малых интерферирующих РНК доставка в цитозоль является завершающей стадией процесса трансфекции, поскольку именно в цитозоле данный тип НК оказывает свое терапевтическое воздействие. Если в качестве объекта доставки используется антисмысловой олигонуклеотид или плазмидная ДНК, то для завершения процесса трансфекции необходимы: полная диссоциация комплекса НК/катионные липосомы, транспорт НК в ядро клетки и, в случае ДНК, ее экспрессия.

Мобильность таких больших молекул как ДНК в цитоплазме крайне низкая, что делает их мишенями для цитоплазматических нуклеаз [16].

Период полураспада незащищенной ДНК в цитоплазме клеток составляет около 50–90 мин. Таким образом, плазмидная ДНК должна быть защищена и при этом сохранять способность к проникновению в ядро. Пептиды со специфической последовательностью «сигнальная ядерная локализация» способствуют внутриклеточному транспорту больших молекул через ядерные поры [17, 18].

Существование и детальное выяснение лимитирующего действия внеклеточных и внутриклеточных барьеров стимулировало разработку липидных систем доставки, которые эволюционировали от простых липидных молекул к высокоорганизованным модульным липидным транспортным системам. Все компоненты таких систем должны проходить строгую оценку и отбор с точки зрения эффективности доставки НК, а сами системы должны быть нацелены на специфические органы и ткани.

Модульные системы доставки нуклеиновых кислот

Модульная липидная система доставки НК представляет собой самособирающийся транспортный контейнер, построенный из различных липофильных модулей и запрограммированный на выполнение определенных функций: защиту НК, «нацеленность» на специфические клетки-мишени, эффективное высвобождение НК из эндосом, транспорт в ядро с целью эффективного преодоления различных биологических барьеров, упомянутых ранее [19]. Таким образом, чтобы такая модульная система работала как эффективный переносчик, к ней предъявляют следующие требования:

1. Система доставки должна включать следующие липофильные модули:

- связывающий и защищающий модуль – катионный липид – для электростатического связывания НК и защиты от действия нуклеаз;
- адресный модуль – липоконъюгат с адресным лигандом – для направленного транспорта НК в клетки-мишени;
- стабилизирующий модуль – липофильное производное полиэтиленгликоля – для снижения степени взаимодействия с молекулами-дезактиваторами (альбумином, липопротеидами низкой плотности, макроглобулинами, гепарином) и увеличения времени циркуляции НК в организме;
- модуль с последовательностью ядерной локализации для активного перемещения НК в ядро (в случае ДНК).

2. Основные модули должны быть способны к саморазборке внутри клетки для эффективного высвобождения НК.

3. Система доставки должна обладать низкой цитотоксичностью.

Так как концепция модульных липидных систем доставки предполагает быстрое «переключение» системы на различные типы клеток-мишеней и даже на различные субклеточные компартменты, то необходимо, чтобы все компоненты системы могли быстро и легко заменяться.

Первым модулем системы доставки, который определяет ее эффективность, является катионный липид, который ответственен за образование электростатического комплекса с молекулой НК и отвечает за ее компактизацию, упаковку и защиту от разрушительного действия эндонуклеаз. На сегодняшний день известен большой набор катионных амфифилов [20–22], но исследования в этом направлении постоянно продолжаются с целью создания малотоксичных и эффективных агентов доставки генетического материала на основе положительно заряженных супрамолекулярных ансамблей.

Для поиска новых агентов трансфекции, обладающих повышенной эффективностью доставки НК, проводятся различные модификации структуры катионных амфифилов, которые отличаются компоновкой структурных единиц, природой катионной головки и гидрофобного остатка, наличием и длиной спейсера, а также типом связующей группы (линкера). Несмотря на определенные успехи, пока еще не достигнут уровень трансфекции, необходимый для практического использования, что связано как с недостатком данных по взаимосвязи структура–активность, так и с необходимостью детального выяснения биологических барьеров, которые необходимо преодолеть липоплексу. Для увеличения эндосомального высвобождения НК необходимо создавать pH-чувствительные катионные амфифилы, которые могли бы эффективно дестабилизировать эндосомальную мембрану, а также использовать средства, предотвращающие деструктивный гидролиз липоплексов в эндосомах [23].

Вторым модулем, который может существенно улучшить эффективность транспорта НК, являются липоконъюгаты с адресным лигандом к специфическим рецепторам клеток-мишеней. Захват липоплексов клетками происходит по механизму эндоцитоза, поэтому наличие в системе доставки НК адресных групп позволяет увеличить поглощение клетками-мишенями. Так как ковалентное связывание молекулы НК с адресным лигандом имеет ряд существенных недостатков (изменение активности НК и др.), то были получены липофильные адресные модули катионной и нейтральной природы, которые могут участвовать в построении катионных липосом, либо встраиваться в уже сформированный комплекс НК/катионные липосомы [24, 25]. В настоящее время сосуществуют два конкурирующих подхода к конструированию направленных систем доставки НК. В первом подходе используется единый липофильный переносчик, который одновременно выполняет функции компактизации и нацеливания НК на определенные клетки или ядро. В другом подходе эти функции выполняют два различных ковалентно не связанных друг с другом липофильных модуля, из которых формируются системы доставки НК.

Третьим модульным компонентом, способным защищать липоплексы от инактивации в биологических жидкостях, являются липофильные производные ПЭГ. Существуют три основных подхода к созданию транспортных систем, содержащих ПЭГ. В первом методе липофильное производное

ПЭГ вводится в состав катионных липосом до образования комплексов с НК. Второй подход основан на включении липофильного производного ПЭГ в уже сформированный липоплекс. В третьем подходе ПЭГ, снабженный реакционноспособной группой, взаимодействует с функциональными группами, расположенными на внешней поверхности липосом.

Было показано, что только ПЭГ с молекулярным весом от 2000 Да способны адекватно осуществлять стерическую стабилизацию липоплексов [26]. Однако, несмотря на свои защитные функции, молекулы ПЭГ могут негативно влиять на эффективность доставки НК, затрудняя высвобождение НК из эндосом [27, 28]. Поэтому при конструировании ПЭГ-содержащих систем доставки необходимо обеспечивать баланс между эффективной стерической стабилизацией и эффективностью трансфекции.

В случае ДНК возникает необходимость в использовании еще одного модуля, который имел бы в своей структуре пептидную последовательность «сигнала ядерной локализации». На сегодняшний день литературные данные показывают, что подходы, использующие «сигнал ядерной локализации», могут улучшить доставку ДНК в ядро и, как следствие, увеличить количество синтезируемого белка [18].

Катионные амфифилы – основные компоненты модульной системы доставки нуклеиновых кислот

С начала 1990-х годов в нашей научной группе проводятся систематические фундаментальные исследования по молекулярному конструированию поверхностных амфифилов на основе природных и модифицированных липидов, предназначенных для формирования мембранных наночастиц с заданными транспортными свойствами. Эти исследования связаны с оптимизацией известных, поиском и разработкой новых подходов к синтезу различных типов модифицированных липидов с целью дальнейшего исследования их поведения в биологических системах при выяснении механизмов самосборки природных макромолекулярных агрегатов и транспорта с их помощью лекарственных веществ. С точки зрения биосовместимости при создании катионных амфифилов мы опирались на катионные аналоги метаболизируемых липидов – производных глицерина, стероидов, включающих катионную головку, представленную азотистыми основаниями алифатического и гетероциклического типа или полиаминами.

Структура катионного амфифила рассматривается как комбинация нескольких единиц (доменов), соединенных между собой химической связью определенного типа. Причем каждый домен вносит свой вклад в активность молекулы катионного амфифила, что и определяет ее поведение в организме. Путем направленных единичных модификаций гидрофобных и гидрофильных доменов, а также изменением длины и природы спейсерных групп, разделяющих структурные домены катионных амфифилов, нами были созданы модификационные ряды соединений, отличающихся параметрами одной из структурных единиц: катионной головки, гидрофобного домена, разделяющего их спейсера и линкерной группы (рис. 2). Совокупность таких рядов по различным структурно-функциональным признакам привела к появлению химико-структурной «библиотеки» катионных липидов, с помощью которой становится возможным в дальнейшем оценить вклад каждой структурной составляющей в трансфицирующую активность катионных липидов и выявить наиболее оптимальный вариант компоновки структурных единиц в липидной молекуле.

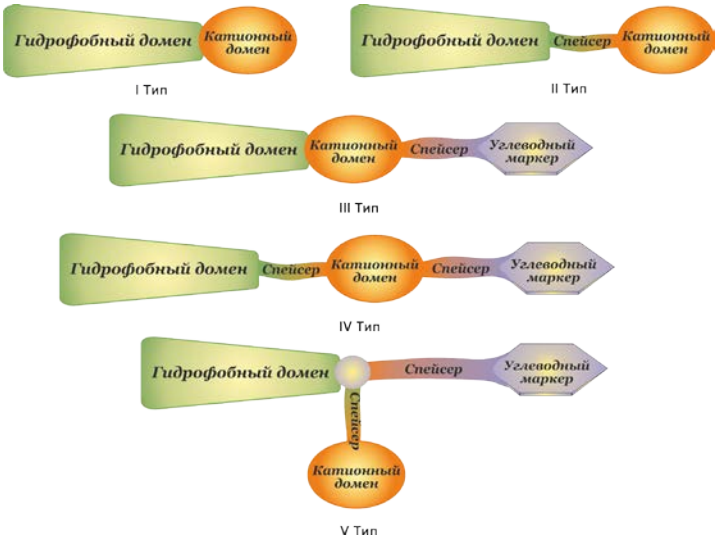
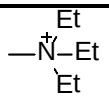
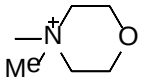
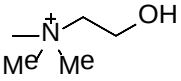
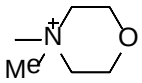
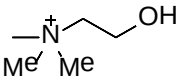
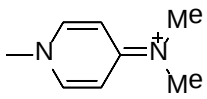
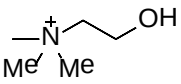
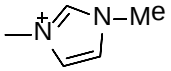
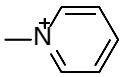
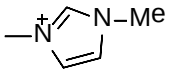
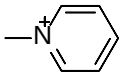
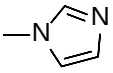
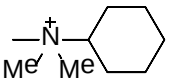
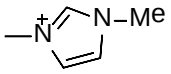
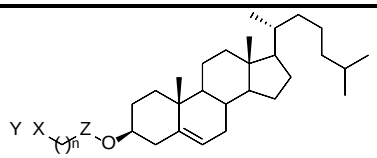


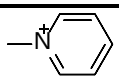
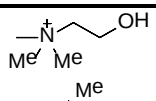
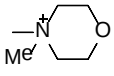
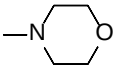
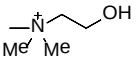
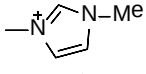
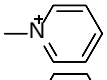
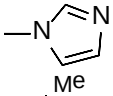
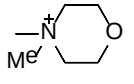
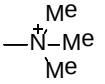
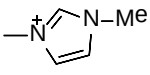
Рис. 2. Варианты компоновки структурных элементов катионных амфифилов, разработанных в ходе собственных синтетических исследований.

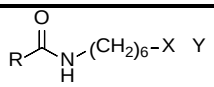
Основной метод получения катионных амфифилов с различными азотистыми основаниями состоит в кватернизации аминов. Так, прямое алкилирование гетероциклических и алифатических аминов диалкилбромглицеринами приводит к образованию амфифилов **1–14**, в структуре которых катионная головка непосредственно связана с гидрофобным доменом (катионные амфифилы I типа, рис. 2) [29, 30].

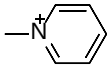
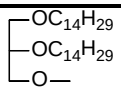
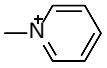
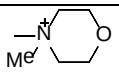
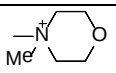
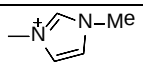
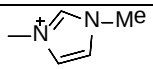
	R	X	Y		R	X	Y
1	*n*-$C_{16}H_{33}$		Br^-	**8**	*n*-$C_{18}H_{37}$		Br^-
2	*n*-$C_{16}H_{33}$		I^-	**9**	*n*-$C_{18}H_{37}$		MsO^-
3	*n*-$C_{18}H_{37}$		Cl^-	**10**	*n*-$C_{18}H_{37}$		MsO^-
4	*n*-$C_{18}H_{37}$		Br^-	**11**	*n*-$C_{18}H_{37}$		MsO^-
5	*n*-$C_{18}H_{37}$		TsO^-	**12**	$C_{18}H_{35}$		MsO^-
6	*n*-$C_{18}H_{37}$		Br^-	**13**	*n*-$C_{16}H_{33}$		–
7	*n*-$C_{18}H_{37}$		Br^-	**14**	*n*-$C_{16}H_{33}$		I^-

Для выявления взаимосвязи структура–активность были получены катионные амфифилы, в которых катионная головка связана с гидрофобным доменом через спейсерные группы различной длины (катионные амфифилы II типа, рис. 2). Для синтеза амфифилов II типа был разработан подход, основанный на первоначальном введении галогенсодержащей спейсерной группы в гидрофобный домен и последующей кватернизации алифатических или гетероциклических оснований. С помощью такого подхода были получены амфифилы с различной длиной спейсерной группы на основе холестерина (**15–26**), тетрадеканола (**27–29**) и диглицерида (**30–32**) [31–33]. Также этот универсальный подход позволяет получать амфифилы с линкерами сложноэфирного и уретанового типов. Известно, что важное влияние на трансфицирующую активность катионного амфифила оказывает тип линкера, который определяет стабильность и токсичность катионного амфифила в биологических средах, что предполагает обеспечение удачного баланса при создании новых катионных липидов [20].

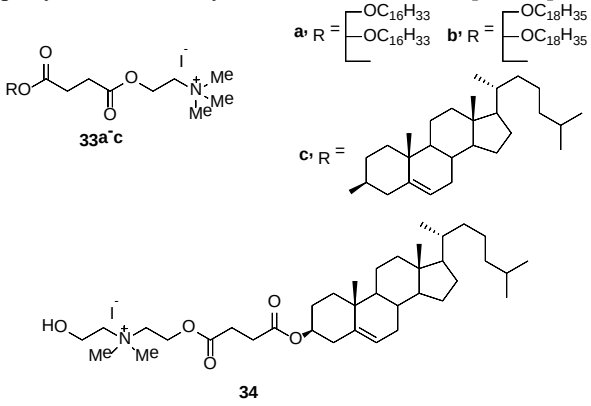


	Z	n	X	Y		Z	n	X	Y
15	C(O)	4		Br^-	**21**	C(O)	4		Br^-
16	C(O)	4		Br^-	**22**	C(O)NH	2		Br^-
17	C(O)	4		–	**23**	C(O)NH	2		Br^-
18	C(O)	4		Br^-	**24**	C(O)NH	6		Br^-
19	C(O)	4		Br^-	**25**	C(O)NH	6		Br^-
20	C(O)	4		Br^-	**26**	C(O)NH	6		Br^-



	R	X	Y		R	X	Y
27	$C_{14}H_{29}O$		Br^-	**30**			Br^-
28			Br^-	**31**			Br^-
29			Br^-	**32**			Br^-

К амфифилам II типа также относятся катионные производные диглицерида **33a,b** и холестерина **33c**, **34**, содержащие азотистые основания алифатического ряда, присоединенные к холестерину с помощью сукцинильного остатка [28, 34].

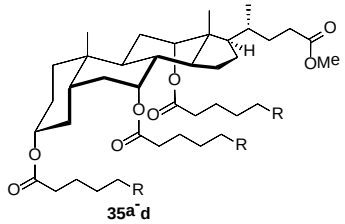


33a–c

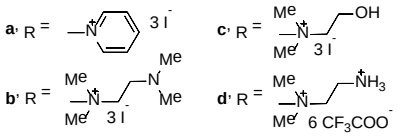
34

В развитие наших исследований по синтезу катионных амфифилов II типа были получены новые представители этого класса на основе желчных кислот (**35–40**). Использование в качестве гидрофобного домена таких полифункциональных соединений, как холевая и дезоксихолевая кислоты, позволяет получать катионные амфифилы, содержащие несколько положительно заряженных групп. Это может оказать влияние на эффективность трансфекции, поскольку устойчивость липоплекса зависит от плотности положительного заряда на поверхности липосом [35]. Например, катионные амфифилы на основе холевой кислоты используются для трансфекции эукариотических клеток, при этом присутствие аминогрупп на стероидном остове способствует проникновению нуклеиновых кислот в клетку [36, 37]. Также благодаря фасциальной амфифильности производные холевой кислоты могут образовывать каналы, проводящая способность которых зависит от гидрофильно-липофильного баланса молекулы [38].

Дизайн заряженных амфифилов на основе холевой кислоты предусматривает введение катионных заместителей по функциональным группам молекулы. В ходе исследований по синтезу стероидных катионных амфифилов нами были получены новые представители класса катионных амфифилов на основе холевой (**35a–d**, **36c**, **36f**) и дезоксихолевой (**36a**,**b**, **d**,**e**, **37a**,**b**, **38**) кислот, в которых положительно заряженные группировки прикреплены к гидрофобному стероидному остову через линкеры различной природы [39, 40].



35a–d

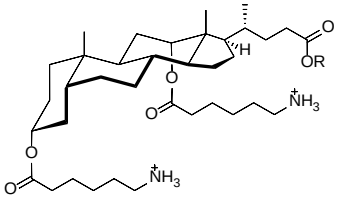


a, R = 3 I^-

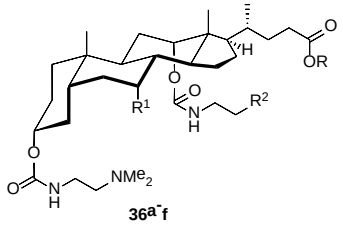
b, R =

c, R =

d, R =

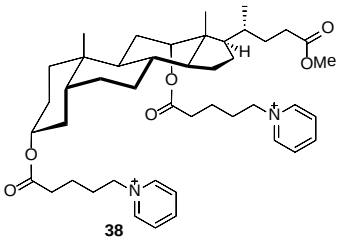


37a, R = Me
37b, R = $C_{18}H_{37}$



36a–f

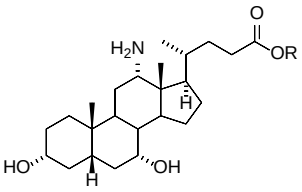
a, R = Me, R^1 = H, R^2 = NMe_2
b, R = $C_{18}H_{37}$, R^1 = H, R^2 = NMe_2
c, R = Me, R^1 = $OC(O)NH(CH_2)_2NMe_2$, R^2 = NMe_2
d, R = Me, R^1 = H, R^2 = N^+Me_3 $2I^-$
e, R = $C_{18}H_{37}$, R^1 = H, R^2 = N^+Me_3 $2I^-$
f, R = Me, R^1 = $OC(O)NH(CH_2)_2N^+Me_3$, R^2 = N^+Me_3 $3I^-$



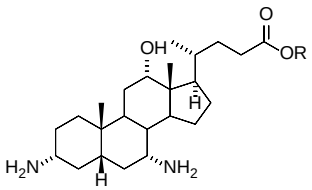
38

Был предложен подход к синтезу моно- (**39a,b**) и диаминоаналогов (**40a,b**) холевой кислоты, ключевой стадией которого является восстановление оксиминопроизводных холатов хлоридом титана(III) в присутствии цианоборгидрида натрия [41]. В качестве исходных соединений использовали метилхолат и тетрадецилхолат, что исключало нежелательное участие карбоксильной

группы в последующих превращениях, а варьирование длины алкильной цепи позволяло изменять гидрофобность и амфифильные свойства производных холевой кислоты.



39a, R = Me
39b, R = $C_{14}H_{29}$

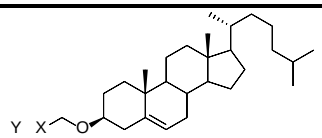


40a, R = Me
40b, R = $C_{14}H_{29}$

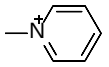
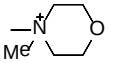
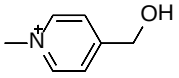
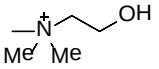
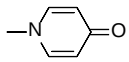
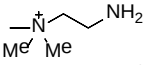
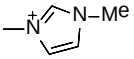
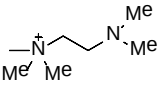
Эндосомальная мембрана является одним из главных биологических барьеров, препятствующих эффективной доставке генетического материала. Для увеличения эндосомального высвобождения было предложено использовать липиды с кислотолабильными связями, что способствует дестабилизации липоплекса и облегчает высвобождение ДНК из эндосомального компартмента в цитоплазму [42].

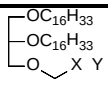
Следуя этой концепции, нами осуществлен синтез положительно заряженных липидов **41–44**, в которых гидрофобный домен связан с остатком гетероциклического основания кислотолабильными линкерами *O,O*- и *N,O*-ацетального типа [43–45]. Ацетали подобного типа легко гидролизуются разбавленными кислотами [46]. Схема получения катионных липидов основана на использовании метилтиометиловых ($ROCH_2SCH_3$) эфиров. При обработке бромом или *N*-бромсукцинимидом метилтиометиловые эфиры легко превращаются в α-галогенэфиры, которые способны в мягких условиях взаимодействовать как с *N*-, так и *O*-нуклеофилами, следовательно, на их основе могут быть получены липиды как с *N,O*- (**41a–i**, **42a**, **43a–c**), так и *O,O*-ацетальным (**41j**, **42b**, **44a–c**) типом связывания.

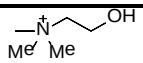
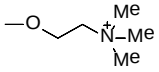
При получении катионных амфифилов с *O,O*-ацетальной связью на основе диглицерида, на первом этапе вводили остаток 2-бромэтанола [45]. Для этого на метилтиометиловый эфир 1,2-дитетрадецил-*rac*-глицерина действовали бромом, а затем 2-бромэтанолом в присутствии 2,6-лутидина. Синтез катионных липидов **44a–c** осуществляли кватернизацией соответствующих гетероциклических оснований бромпроизводным диглицерида.

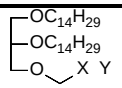


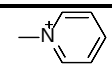
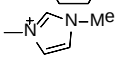
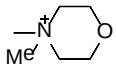
41a-j

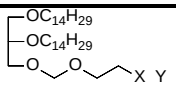
	X	Y		X	Y
41a		Br^-	**41f**		Br^-
41b		Br^-	**41g**		CF_3COO^-
41c		–	**41h**		Br^-
41d		Br^-	**41i**		Br^-

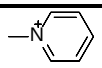
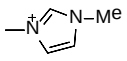
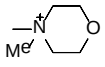


	X	Y
42a		Br^-
42b		Br^-



	X	Y
43a		Br^-
43b		Br^-
43c		Br^-

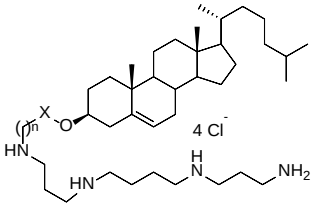


	X	Y
44a		Br^-
44b		Br^-
44c		I^-

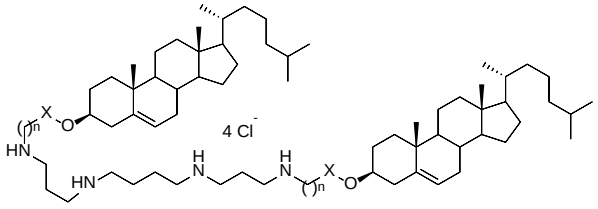
Следующий цикл наших работ был посвящен синтезу катионных амфифилов II типа на основе природного биогенного полиамина – спермина. Природные полиамины – спермин и спермидин, играют важную роль в жизнедеятельности клеток, они способны упаковывать ДНК в тороидальные и стержневые структуры. Структурно-функциональные исследования показали, что липофильные производные полиаминов конденсируют ДНК более эффективно, чем природные полиамины, [47, 48] и могут быть использованы в качестве невирусных систем доставки генетического материала. Среди липофильных полиаминов производные спермина наиболее эффективно связывают и упаковывают ДНК [49, 50]. В литературе при получении поликатионных амфифилов, гидрофоб-

ная часть которых связана с полиамином посредством спейсеров различной длины, превалирует подход, основанный на первоначальном присоединении спейсерной группы к полиаминной матрице, после чего полученный фрагмент связывают с активированной гидрофобной составляющей [51].

Нами предложен иной подход к синтезу несимметричных (**45a–c**) и симметричных (**46a–c**) поликатионных амфифилов, в основу которого положено получение вторичных аминов по реакции Фукуямы – алкилирование 2-нитробензолсульфонамидов, полученных из первичных аминов, алкилгалогенидами с последующим удалением 2-нитробензолсульфонильной группы и образованием вторичных аминов. Для изучения влияния структуры амфифила на цитотоксичность и способность переносить НК варьировались длина спейсерной группы, разделяющей спермин и холестерин, и тип связи (сложноэфирная и уретановая) [52, 53].



45a, X = C(O), n = 4
45b, X = C(O)NH, n = 4
45c, X = C(O)NH, n = 6

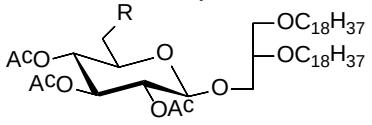


46a, X = C(O), n = 4
46b, X = C(O)NH, n = 4
46c, X = C(O)NH, n = 6

Катионные липиды **46a–c** относятся к классу гемини-сурфактантов – соединений симметричной структуры, в которых два гидрофобных домена связаны спейсерами. Гемини-сурфактанты обладают очень высокой поверхностной активностью, что делает их интересными в биологических и биомедицинских исследованиях *in vitro* [54].

Углеводсодержащие катионные липиды для доставки нуклеиновых кислот

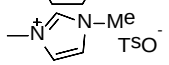
Известно, что присутствие углеводного остатка в структуре амфифила повышает коллоидную стабильность липоплексов [55, 56] и способствует снижению их цитотоксичности [57]. Липоплексы, содержащие амфифилы с углеводными остатками, способны к переходу из ламеллярной фазы в мицеллярную при уменьшении pH среды. Это, в свою очередь, приводит к более легкому высвобождению ДНК из липоплекса, что увеличивает эффективность доставки генетического материала [58, 59]. Углеводная составляющая может выступать либо в качестве спейсера между гидрофильным и гидрофобным доменами, либо она может служить удобной матрицей для конструирования поликатионных амфифилов. Также в структуру катионных амфифилов включают остатки углеводов, которые играют роль адресных маркеров для доставки нуклеиновых кислот в гепатоциты [60–62], макрофаги [63, 64] и ядро клеток HeLa [65]. Известно, что на поверхности гепатоцитов экспонированы гликопротеиновые рецепторы, с помощью которых клетки селективно узнают, связывают и поглощают молекулярные ансамбли, содержащие галактозу. Это свойство может быть использовано для направленной доставки НК с помощью липосом, включающих синтетические галактолипиды.

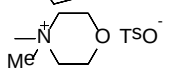


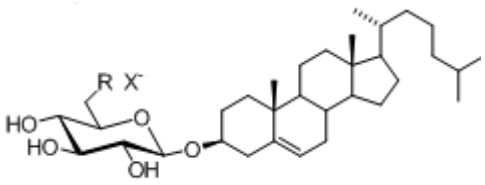
47a-c

Продолжая исследования по поиску новых катионных амфифилов, нами был предпринят синтез катионных производных 1,2-ди-*O*-октадецилглицерина (**47a–c**) и холестерина (**48a–d**), содержащих в качестве спейсерной группы углеводное звено (катионные амфифилы II типа, рис. 2) [66, 67]. Стратегия синтеза состояла в предварительном построении глюкозидной матрицы с последующим формированием катионной головки путем кватернизации различных гетероциклических оснований 6-*O*-сульфонатами глюкозидов диглицерида или холестерина. Создание катионных гликолипидов **48a–d** потребовало региоселективного введения мезильной группы по С-6 положению углеводного остатка в незащищенную молекулу гликозилдиглицерида или холестерилглюкозида [66, 67].

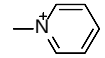
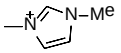
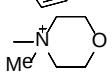
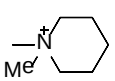
47a, R =

47b, R = 

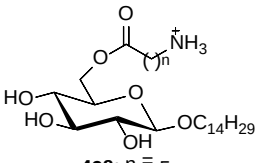
47c, R = 



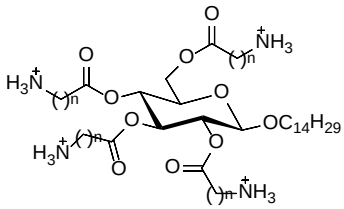
48a-d

	R	X
48a		MsO
48b		MsO
48c		I
48d		I

К этому же типу катионных амфифилов также относятся глюкозиды **49a,b** и **50a,b**, отличающиеся количеством катионных «головок» и длиной спейсера [68]. При проведении региоселективного ацилирования молекулы β-*D*-тетрадецилглюкозида Boc-защищенными аминокислотами в условиях реакции Мицунобу были получены гликолипиды **49a,b**. В синтезе поликатионных амфифилов **50a,b**, углеводное звено послужило в качестве матрицы для размещения нескольких катионных головок; данные амфифилы были получены исчерпывающим ацилированием β-*D*-тетрадецилглюкозида Boc-аминокислотами с использованием различных конденсирующих агентов.

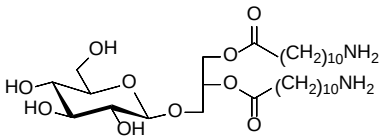


49a, n = 5
49b, n = 10



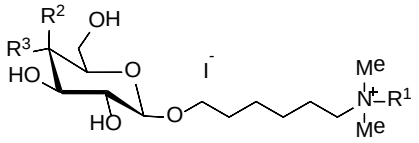
50a, n = 5
50b, n = 10

В литературе известны удачные примеры по конструированию новых липидных транспортных средств на основе несимметричных болаамфифилов, которые способны к самосборке в монослойную мембрану благодаря определенному структурному каркасу молекулы [69]. Такие соединения содержат две гидрофильные «головки», связанные одной или более гидрофобными спейсерными группами, причем одна из «головок» может быть заряженной, а другая нейтральной. Нами был осуществлен синтез pH-чувствительного биодеградируемого липида глюкозилдиглицеридной природы **51**, содержащего в своем составе остатки 11-аминоундекановой кислоты, привносящие протонирующиеся в физиологических условиях аминогруппы, и нейтральный гидрофильный остаток глюкозы [70].



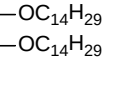
51

С целью создания амфифилов, в которых углеводные остатки выступают в качестве адресного маркера, нами осуществлен синтез монокатионных галактолипидов **52a–d** (катионные амфифилы III типа, рис. 2) и **53a,b** (катионные амфифилы IV типа) [71–73]. В качестве гидрофобного домена, необходимого для встраивания в липидный бислой, были использованы остатки холестерина, 1,2-ди-*O*-тетрадецил-*rac*-глицерина и тетрадецилового спирта. Ранее для синтеза подобных соединений был предложен подход, основанный на гликозилировании 2-бромэтанола трихлорацетимидатным производным глюкозы с последующей кватернизацией различных третичных аминов полученным 2-бромэтилгюкозидом [74]. Хотя этот метод привлекателен ввиду малого числа стадий, его главный недостаток – отсутствие универсальности в силу ограниченности выбора исходных реагентов. Более универсальная схема синтеза, позволяющая изменять длину спейсера между положительно заряженной группой и углеводным остатком, описана совсем недавно [62], однако общий выход конечных соединений по этому пути составил 3%. В нашей группе был разработан иной подход, в основу которого легло направленное получение вторичных аминов по реакции Фукуямы. Для связывания гидрофобного, гидрофильного и адресного доменов использовали спейсеры на основе 6-аминогексанола, который представляет собой удобную бифункциональную матрицу для сборки доменов в единую структуру катионного гликолипида «линейного» типа.

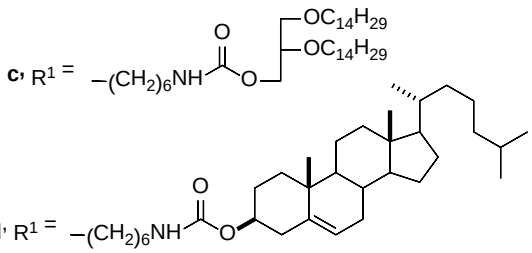


52a–d, R^2 = OH, R^3 = H
53a,b, R^2 = H, R^3 = O-β-Gal

a, R^1 = $-C_{14}H_{29}$



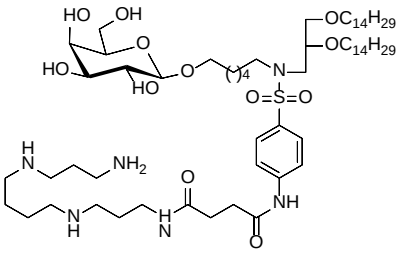
b, R^1 =



c, R^1 = $-(CH_2)_6NH$

d, R^1 = $-(CH_2)_6NH$

К катионным амфифилам V типа (рис. 2) относится гликолипид **54**, в котором поликатионная головка в виде остатка спермина посредством промежуточных линкеров вынесена в периферическую область липидной молекулы. Стратегия синтеза целевого поликатионного гликолипида **54** состояла в предварительном построении базисной структуры неогликолипида, в которую далее через систему линкеров вводился поликатионный фрагмент [75].



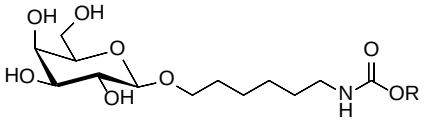
54

Таким образом, нами разработаны способы получения липидных модулей для систем доставки НК. Положительно заряженные амфифилы, относящиеся к типам I и II, выполняют только функцию связывания и конденсации молекулы НК. В амфифилах III, IV и V наряду с катионной группировкой также присутствует адресный маркер, ковалентно связанный с липидным доменом.

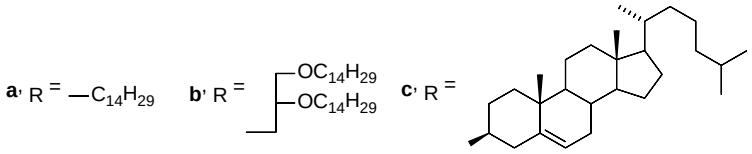
Параллельно нами также разрабатывается альтернативный подход, в котором двухкомпонентная липидная система доставки НК состоит из не связанных ковалентно модулей: катионного амфифила типа I или II, который отвечает за функцию связывания НК, и нейтрального неогликолипида, предназначенного для адресной доставки НК к клеткам-мишеням.

Синтез неогликолипидов как компонентов модульных систем доставки нуклеиновых кислот

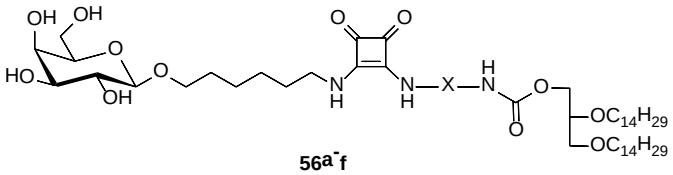
Для создания двухкомпонентных систем доставки НК нами был осуществлен синтез ряда неогалактолипидов 55a–c, отличающихся природой гидрофобного домена, представленного, как и для вышеприведенных соединений, одной или двумя тетрадецильными цепочками (остаток тетрадеканола или дитетрадецилглицерина) или холестерином (с жестким стероидным остовом) [76]. Структурные домены в неогликолипидах **55a–c** соединены с помощью гликозидной и уретановой связи.



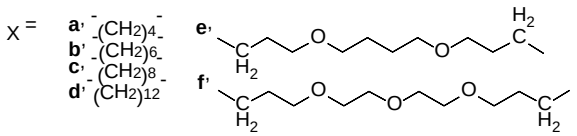
55a-c



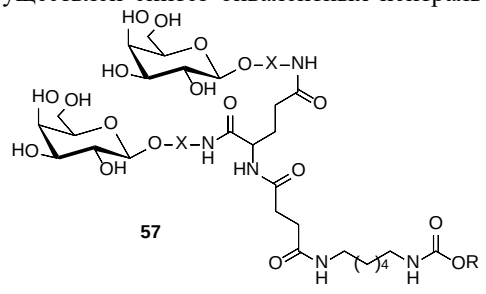
Другая синтетическая стратегия сборки галактозосодержащих липидов из унифицированных доменов была основана на использовании 3,4-диэтоксициклобут-3-ен-1,2-диона, который впервые был применен в синтезе неогликопептидов. Являясь хемоселективным реагентом, взаимодействующим с первичными аминогруппами, 3,4-диэтоксициклобут-3-ен-1,2-дион применяется в синтезе углеводных [77] и пептидных [78] конъюгатов. С использованием данного реагента получены липидные конъюгаты **56a–f** с галактозным адресным маркером, предназначенные для создания невирусных систем нацеленной доставки нуклеиновых кислот в гепатоциты [79].



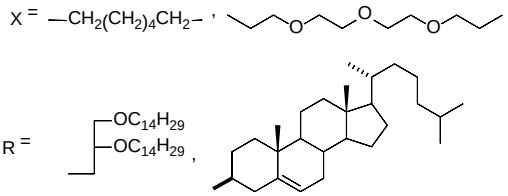
56a-f



Афинность связывания лигандов в составе липидного переносчика с узнающими их рецепторами на поверхности клеток-мишеней является наиболее важным критерием при разработке направленных систем доставки НК. Известно, что сродство транспортной системы к рецепторам возрастает с увеличением количества остатков галактозы в липидной молекуле [80, 81]. С учетом этого нами осуществлен синтез бивалентных нейтральных галактозосодержащих липидов **57** [82]. В структуру неогалактолипидов **57** входят два остатка галактозы, размещенных на многофункциональной матрице, представленной остатком *L*-глутаминовой кислоты. В качестве липидного домена выступают холестерин и диглицерид. Прикрепление нацеливающих лигандов к *L*-глутаминовой кислоте осуществляли при помощи спейсеров на основе 6-аминогексанола и триэтиленгликоля.

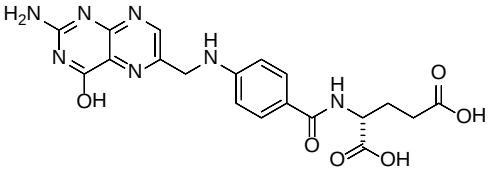


57



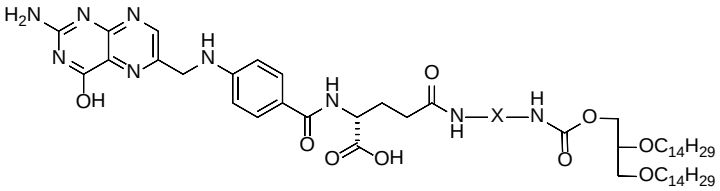
Синтез липофильных производных фолиевой кислоты

Как известно, быстро развивающиеся или недифференцированные опухоли, в отличие от нормальных тканей, отличаются повышенным содержанием фолатных рецепторов на клеточной поверхности. Фолиевая кислота (витамин B_9, **58**) – это витамин, который в организме человека восстанавливается до тетрагидрофолиевой кислоты, являющейся коферментом, участвующим в разных метаболических процессах. Фолиевая кислота необходима раковым клеткам для пролиферации. Для селективной доставки лекарственных веществ и НК перспективным является создание транспортных систем, снабженных адресным лигандом на основе фолиевой кислоты. Нами синтезированы фолатсодержащие амфифилы **59a–f** липидной природы в качестве одного из компонентов системы доставки НК в опухолевые клетки [83].

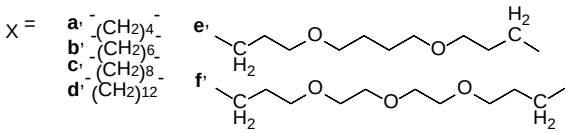


58

Остаток фолиевой кислоты служит для нацеливания на опухолевые клетки, а диглицеридная составляющая обеспечивает встраивание в катионные липосомы. Спейсеры различной длины и природы обеспечивают подвижность вышеназванных структурных составляющих в пространстве.



59a–f



Трансфицирующая активность катионных липидов

Исследование трансфекции эукариотических клеток короткими и протяженными нуклеиновыми кислотами при помощи синтезированных катионных амфифилов проводили в научных лабораториях Института биомедицинской химии РАМН и Института химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН.

При трансфекции клеток НГУК (невриномы Гассерова узла крысы) плазмидной ДНК, кодирующей щелочную фосфатазу, с помощью липосом, содержащих амфифилы **3** и **42b**, было обнаружено, что активность соединения **42b** была в 2 раза больше, чем активность соединения **3** [84]. Данный факт может объясняться влиянием спейсерной группы или наличием ацетального линкера в молекуле **42b**. Для амфифилов данного строения увеличение расстояния между гидрофобной и гидрофильной частями молекулы обычно приводит к уменьшению эффективности трансфекции [85], а присутствие группы, гидролизующейся в кислых условиях, увеличивает эффективность [86]. Катионные амфифилы **3** и **42b** отличаются между собой расстоянием между гидрофобной и гидрофильной частями молекулы, а также типом присоединения этих частей друг к другу. Поэтому более высокая активность липида **42b** может объясняться наличием в структуре ацетальной группы, которая на стадии высвобождения плазмидной ДНК из эндосомального компартмента разрушается, тем самым увеличивая количество попадающей в цитозоль, а затем в ядро ДНК, а, следовательно, и количество синтезируемого белка (щелочной фосфатазы).

Катионные амфифилы **6** и **42b** были использованы для трансфекции клеток эпителия почки человека 293 геном цитохрома человека *CYP 2B6* [87]. Введение генетической конструкции, экспрессирующей цитохром, делает клетки опухоли чувствительными к химиотерапевтическому агенту – циклофосфамиду и приводит к их гибели. Данный подход может использоваться для терапии раковых заболеваний, так как он обладает двумя преимуществами. Во-первых, он приводит к снижению терапевтической дозы противоопухолевого препарата и, как следствие, уменьшению нежелательных побочных воздействий на организм. Во-вторых, опухолевые клетки, трансфицированные геном цитохрома, активируют циклофосфамид и создают высокие локальные концентрации цитотоксичных метаболитов, способных проникать в окружающие клетки, не содержащие ген цитохрома, и вызывать их гибель.

Исследование взаимосвязи структура–активность для серии холестериновых катионных амфифилов **15**, **16**, **18**, **24**, **41a**, **41f**, содержащих различные гетероциклические катионные группы и типы линкеров, позволили установить, что наиболее перспективными липидами являются соединения, содержащие пиридиниевую (**15**, **24**) или *N*-метилимидазолиевую (**18**) головки и линкерные группы ацильного или уретанового типов [33]. Также было обнаружено, что способность липидов переносить олигодезоксирибонуклеотиды и плазмидную ДНК в клетки коррелирует с

их способностью образовывать липоплексы размером, не превышающим 100 нм.

Результаты биологических исследований для углеводсодержащих амфифилов **48a–d** показали, что данные соединения эффективно переносят олигодезоксирибонуклеотиды только в составе катионных липосом, содержащих DOPE [67]. Эффективность доставки флуоресцентно меченого олигонуклеотида липосомами **48d**-DOPE сравнима с эффективностью коммерческого агента Lipofectamine® 2000. В случае доставки коротких интерферирующих РНК наибольшей активностью обладали липосомы с гликолипидом **48c**, причем эффект ингибирования наблюдался как в отсутствие сыворотки крови в ростовой среде, так и в ее присутствии.

Исследование трансфицирующей активности холестеринсодержащих поликатионных амфифилов **45a–c** и **46a–c** позволило выявить взаимосвязь структура–активность для данного класса соединений. Были получены липосомальные композиции, состоящие из поликатионных амфифилов и нейтрального липида DOPE в соотношении 1:1 (мольн.). Лучшая эффективность среди амфифилов **45a–c** была обнаружена для соединения **45b** с уретановым линкером. Результаты, полученные для липосом с гемини-сурфактантами **46a–c**, показали, что максимальной трансфицирующей активностью обладают амфифилы **46a** и **46c** со сложноэфирной и уретановой связью и длиной спейсера в 4 и 6 метиленовых звеньев, соответственно. При проведении трансфекции в присутствии сыворотки крови резко снижались транспортные свойства липида со сложноэфирным линкером **46a**, в то время как активность соединения **46c** не изменялась. Таким образом, для эффективной трансфекции в структуре катионного амфифила желательно иметь линкер уретанового типа, а поликатионный амфифил **46c** является наиболее активным трансфектантом, способным доставлять различные типы НК как в отсутствие сыворотки крови в ростовой среде, так и в ее присутствии.

Заключение

В настоящее время стало очевидным, что синтез универсальной амфифильной молекулы, которая обладала бы всеми необходимыми функциями для успешного осуществления трансфекции, является трудоемкой и практически непосильной задачей. Для достижения высокой эффективности трансфекции необходимо создавать модульные липидные транспортные системы, которые представляют собой многокомпонентные супрамолекулярные комплексы, запрограммированные на выполнение определенных задач. Необходимый для осуществления процесса трансфекции алгоритм должен «закладываться» в химические структуры компонентов системы, что позволит таким системам не только задействовать механизмы молекулярного клеточного узнавания, но и тонко реагировать на различные внутриклеточные стимулы.

Синтез липидов с различной компоновкой структурных доменов позволяет расширить библиотеку потенциальных невирусных систем доставки НК, а также выявить взаимосвязь структура–активность и выбрать наиболее оптимальный вариант компоновки структурных единиц в липидной молекуле. Таким образом, фундаментальные исследования в области катионных и нейтральных липидов, проводимые в нашей научной группе, открывают новые перспективы их применения в передовой области медицины – генной терапии.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проекты № 10-03-00995а и 09-03-00874а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Gene and cell therapy: Therapeutic mechanisms and strategies / Ed. N.S. Templeton. – Boca Raton: CRC Press, 2009. 1101 p.

2. Non-viral vectors for gene therapy. Part 1 / Eds. L. Huang, M.-C. Hung, E. Wagner. – Amsterdam: Elsevier, 2005. 392 p.

3. Karmali P.P., Chaudhuri A. Cationic liposomes as non-viral carriers of gene medicines: Resolved issues, open questions, and future promises // Med. Res. Rev. 2007. V. 27. P. 696–722.

4. Tseng Y.-C., Mozumdar S., Huang L. Lipid-based systemic delivery of siRNA // Adv. Drug Deliv. Rev. 2009. V. 61. P. 721–731.

5. Zuhorn I.S., Engberts J.B.F.N., Hoekstra D. Gene delivery by cationic lipid vectors: Overcoming cellular barriers // Eur. Biophys. J. 2007. V. 36. P. 349–362.

6. Tang M.X., Szoka F.C. The influence of polymer structure on the interactions of cationic polymers with DNA and morphology of the resulting complexes // Gene Ther. 1997. V. 4. P. 823–832.

7. Ogris M., Brunner S., Schuller S., Kircheis R., Wagner E. PEGylated DNA/transferrin-PEI complexes: Reduced interaction with blood components, extended circulation in blood and potential for systemic gene delivery // Gene Ther. 1999. V. 6. P. 595–605.

8. Romberg B., Hennink W.E., Storm G. Sheddable coatings for long-circulating nanoparticles // Pharm. Res. 2008. V. 25. P. 55–71.

9. Molas M., Gómez-Valadés A.G., Vidal-Alabró A., Miguel-Turu M., Bermudez J., Bartrons R., Perales J.C. Receptor-mediated gene transfer vectors: Progress towards genetic pharmaceuticals // Curr. Gene Ther. 2003. V. 3. P. 468–485.

10. Merdan T., Kunath K., Fischer D., Kopecek J., Kissel T. Intracellular processing of poly(ethylene imine)/ribozyme complexes can be observed in living cells by using confocal laser scanning microscopy and inhibitor experiments // Pharm Res. 2002. V. 19. P. 140–146.

11. Mounkes L.C., Zhong W., Cipres-Palacin G., Heath T.D., Debs R.J. Proteoglycans mediate cationic liposome-DNA complex-based gene delivery *in vitro* and *in vivo* // J. Biol. Chem. 1998. V. 273. P. 26164–26170.

12. Xu Y., Szoka Jr.F.C. Mechanism of DNA release from cationic liposome/DNA complexes used in cell transfection // Biochem. 1996. V. 35. P. 5616–5623.

13. Boussif O., Lezoualch F., Zanta M.A., Mergny M.D., Scherman D., Demeneix B. A versatile vector for gene and oligonucleotide transfer into cells in culture and *in vivo*: Polyethylenimine // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. P. 7297–7301.

14. Martin I., Pecheur E., Ruysschaert J.M., Hoekstra D. Membrane fusion induced by a short fusogenic peptide is assessed by its insertion and orientation into target bilayers // Biochem. 1999. V. 38. P. 9337–9347.

15. van Rosenberg S.M.W., Sliedregt-Bol K.M., Meeuwenoord N.J., van Berkel T.J.C., van Boom J.H., van Marel G.A., Biessen E.A.L. Targeted lysosome disruptive elements for improvement of parenchymal liver cell-specific gene delivery // J. Biol. Chem. 2002. V. 277. P. 45803–45810.

16. Lukacs G.L., Haggie P., Seksek O., Lechardeur D., Freedman N., Verkman A.S. Size-dependent DNA mobility in cytoplasm and nucleus // J. Biol Chem. 2000. V. 275. P. 1625–1629.

17. Gorlich D., Mattaj I.W. Nucleocytoplasmic transport // Science. 1996. V. 271. P. 1513–1518.

18. Bremner K.H., Seymour L.W., Logan A., Read M.L. Factors influencing the ability of nuclear localization sequence peptides to enhance nonviral gene delivery // Bioconjugate Chem. 2004. V. 15. P. 152–161.

19. De Laporte L., Cruz Rea J., Shea L.D. Design of modular non-viral gene therapy vectors // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 947–954.

20. Martin B., Sainlos M., Aissaoui A., Oudrhiri N., Hauchecorne M., Vigneron J.-P., Lehn J.-M., Lehn P. The design of cationic lipids for gene delivery // Curr. Pharm. Design. 2005. V. 11. P. 375–394.

21. Маслов М.А., Сычева Е.В., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Катионные амфифилы липидной и нелипидной природы в генной терапии // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 3. С. 385–400.

22. Mintzer M.A., Simanek E.E. Nonviral vectors for gene delivery // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 259–302.

23. Guo X., Szoka F.C. Chemical approaches to triggerable lipid vesicles for drug and gene delivery // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 335–341.

24. Carriere M., Escriou V., Jollet A., Scherman D., Azoulay M., Monneret C. New synthetic glycolipids for targeted gene transfer: synthesis, formulation in lipoplexes and specific interaction with lectin // Drug Delivery. 2004. V. 11. P. 351–363.

25. Hattori Y., Maitani Y. Enhanced *in vitro* DNA transfection efficiency by novel folate-linked nanoparticles in human prostate cancer and oral cancer // J. Contr. Release. 2004. V. 97. P. 173–183.

26. Martin-Herranz A., Ahmad A., Evans H.M., Ewert K., Schulze U., Safinya C.R. Surface functionalized cationic lipid-DNA complexes for gene delivery: PEGylated lamellar complexes exhibit distinct DNA-DNA interaction regimes // Biophys. J. 2004. V. 86. P. 1160–1168.

27. Masson C., Garinot M., Mignet N., Wetzer B., Mailhe P., Scherman D., Bessodes M. pH-Sensitive PEG lipids containing orthoester linkers: New potential tools for nonviral gene delivery // J. Contr. Release. 2004. V. 99. P. 423–434.

28. Song L.Y., Ahkong Q.F., Rong Q., Wang Z., Ansell S., Hope M.J., Mui B. Characterization of the inhibitory effect of PEG-lipid conjugates on the intracellular delivery of plasmid and antisense DNA mediated by cationic lipid liposomes // Biochim. Biophys. Acta. 2002. V. 1558. P. 1–13.

29. Константинова И.Д., Ушакова И.П., Серебренникова Г.А. Синтез положительно заряженных липидов с простой эфирной связью // Биоорган. химия. 1993. Т. 19. С. 844–848.

30. Маслов М.А., Сычева Е.В., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Синтез алкильных глицеролипидов с различными катионными группами, присоединенными непосредственно к глицериновому скелету // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 7. С. 1381–1384.

31. Константинова Т.В., Клыков В.Н., Серебренникова Г.А. Синтез холестеринсодержащих катионных амфифилов с гетероциклическими основаниями // Биоорган. химия. 2001. Т. 27. № 6. С. 453–456.

32. Соколова Т.В., Клесарева Ю.С., Серебренникова Г.А. Синтез катионных производных холестерина с азотистыми основаниями алифатического ряда // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40. С. 365–367.

33. Medvedeva D.A., Maslov M.A., Serikov R.N., Morozova N.G., Serebrenikova G.A., Sheglov D.V., Latyshev A.V., Vlassov V.V., Zenkova M.A. Novel cholesterol-based cationic lipids for gene delivery // J. Med. Chem. 2009. V. 52. P. 6558–6568.

34. Константинова Т.В., Клыков В.Н., Маслов М.А., Серебренникова Г.А. Синтез катионных производных холестерина с сукцинильной спейсерной группой //Журн. орг. химии. 2002. Т. 38. № 8. С. 1240–1242.

35. Yoshimura T., Hasegawa S., Hirashima N., Nakanishi M., Ohwada T. Anchoring and bola cationic amphiphiles for nucleotide delivery. Effects of orientation and extension of hydrophobic regions // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2001. V. 11. P. 2897–2901.

36. Walker S., Sofia M.J., Kakarla R., Kogan N.A., Wierichs L., Longley C.B., Bruker K., Axelrod H.R., Midha S., Babu S., Kahne D. Cationic facial amphiphiles: a promising class of transfection agents // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1996. V. 93. P. 1585–1590.

37. Vandenburg Y.R., Smith B.D., Pérez-Payán M.N., Davis A.P. Non-leaky vesicle fusion and enhanced cell transfection using a cationic facial amphiphile // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 3252–3253.

38. Bandyopadhyay P., Bandyopadhyay P., Regen S.L. Ion conductors derived from biogenic amines, bile

acids, and amino acids // Bioconjugate Chem. 2002. V. 13. P. 1314–1318.

39. Соколова Т.В., Маслов М.А., Серебренникова Г.А. Получение катионных амфифилов на основе дезоксихолевой кислоты // Биоорган. химия. 2004. Т. 30. № 5. С. 531–536.

40. Соколик В.Н., Маслов М.А., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Синтез поликатионных амфифилов на основе холевой кислоты // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 58–62.

41. Maslov M.A., Morozova N.G., Solomatina T.V., Sergeeva O.A., Cheshkov D.A., Serebrennikova G.A. Synthesis of cholic acid amino analogues using $NaBH_3CN$-$TiCl_3$ // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 137–139.

42. Aissaoui A., Martin B., Kan E., Oudrhiri N., Hauchecorne M., Vigneron J.-P., Lehn J.-M., Lehn P. Novel cationic lipids incorporating an acid-sensitive acylhydrazone linker: Synthesis and transfection properties // J. Med. Chem. 2004. V. 47. P. 5210–5223.

43. Константинова И.Д., Завгородний С.Г., Мирошников А.И., Ушакова И.П., Серебренникова Г.А. 1-Алкилтиоалкилирование гидроксильной группы дизамещенных глицеринов как удобный метод синтеза модифицированных липидов алкильного типа // Биоорган. химия. 1995. Т. 21. С. 66–69.

44. Sokolik V.N., Sokolova T.V., Maslov M.A., Morozova N.G., Serebrennikova G.A. Synthesis of cationic cholesterol-containing amphiphiles with an acid-labile linker // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. P. 281–283.

45. Маслов М.А., Морозова Н.Г., Сенан И.М., Серебренникова Г.А. Синтез катионных липидных агентов трансфекции с *O,O*- или *N,O*-ацетальными связями // Биоорган. химия. 2009. Т. 35. № 5. С. 696–700.

46. Shaw J.T., Woerpel K.A. Stereoselective insertion of formamides into the C–Si bond of siliranes // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 442–443.

47. Ouameur A.A., Tajmir-Riahi H.-A. Structural analysis of DNA interactions with biogenic polyamines and cobalt(III)hexamine studied by Fourier transform infrared and capillary electrophoresis // J. Biol. Chem. 2004. V. 279. P. 42041–42054.

48. Remy J.S., Sirlin C., Vierling P., Behr J.-P. Gene transfer with a series of lipophilic DNA-binding molecules// Bioconjugate Chem. 1994. V. 5. P. 647–654.

49. Geall A.J., Taylor R.J., Earll M.E., Eaton M.A.W., Blagbrough I.S. Synthesis of cholesteryl polyamine carbamates: pK(a) studies and condensation of calf thymus DNA // Bioconjugate Chem. 2000. V. 11. P. 314–326.

50. Byk G., Dubertret C., Escriou V., Frederic M., Jaslin G., Rangara R., Pitard B., Crouzet J., Wils P., Schwartz B., Scherman D. Synthesis, activity and structure-activity relationship studies of novel cationic lipids for DNA transfer // J. Med. Chem. 1998. V. 41. P. 229–235.

51. Geall A.J., Blagbrough I.S. Homologation of polyamines in the rapid synthesis of lipospermine conjugates and related lipoplexes // Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 2449–2460.

52. Petukhov I.A., Maslov M.A., Morozova N.G., Serebrennikova G.A. Convenient synthesis of polycationic amphiphiles by the Fukuyama reaction // Mendeleev Commun. 2009. V. 19. P. 250–252.

53. Петухов И.А., Маслов М.А., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Синтез холестерин-содержащих поликатионных липидов // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 1. С. 254–261.

54. Kirby A.J., Camilleri P., Engberts J.B.F.N., Feiters M.C., Nolte R.J.M., Soderman O., Bergsma M., Bell P.C., Fielden M.L., Rodriguez C.L.G., Guedat P., Kremer A., McGregor C., Perrin C., Ronsin G., van Eijk M.C.P. Gemini surfactants: New synthetic vectors for gene transfection // Angew. Chem. Int. Ed. 2003.V. 42. P. 1448–1457.

55. Jacopin C., Hofland H., Scherman D., Herscovici J. Synthesis and transfecting properties of a glycosylated polycationic DNA vector // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2001. V. 11. P. 419–422.

56. Perouzel E., Jorgensen M.R., Keller M., Miller A.D. Synthesis and formulation of neoglycolipids for the functionalization of liposomes and lipoplexes // Bioconjugate Chem. 2003. V. 14. P. 884–898.

57. Horiuchi S., Aoyama Y. Systematic lactose-functionalization of amphiphilic octaamine macrocycle as a gene carrier. Optimization of the charge, size, toxicity and receptor factors for hepatocyte targeting // J. Contr. Release. 2006. V. 116. P. 107–114.

58. Wasungu L., Stuart M.C.A., Scarzello M., Engberts J.B.F.N., Hoekstra D. Lipoplexes formed from sugar-based gemini surfactants undergo a lamellar-to-micellar phase transition at acidic pH. Evidence for a non-inverted membrane-destabilizing hexagonal phase of lipoplexes // Biochim. Biophys. Acta. 2006. V. 1758. P. 1677–1684.

59. Wasungu L., Scarzello M., van Dam G., Molema G., Wagenaar A., Engberts J.B.F.N., Hoekstra D. Transfection mediated by pH-sensitive sugar-based gemini surfactants: Potential for *in vivo* gene therapy applications // J. Mol. Med. 2006. V. 84. P. 774–784.

60. Murao A., Nishikawa M., Managit C., Wong J., Kawakami S., Yamashita F., Hashida M. Targeting efficiency of galactosylated liposomes to hepatocytes *in vivo*: Effect of lipid composition // Pharm. Res. 2002. V. 19. P. 1808–1814.

61. Fabio K., Gaucheron J., Di Giorgio C., Vierling P. Novel galactosylated polyamine bolaamphiphiles for gene delivery // Bioconjugate Chem. 2003. V. 14. P. 358–367.

62. Mukthavaram R., Marepally S., Venkata M.Y., Vegi G.N., Sistla R., Chaudhuri A. Cationic glycolipids with cyclic and open galactose head groups for the selective targeting of genes to mouse liver // Biomaterials. 2009. V. 30. P. 2369–2384.

63. Düffels A., Green L.G., Ley S.V., Miller A.D. Synthesis of high-mannose type neoglycolipids: Active targeting of liposomes to macrophages in gene therapy // Chem. Eur. J. 2000. V. 6. P. 1416–1430.

64. Higuchi Y., Kawakami S., Yamashita F., Hashida M. The potential role of fucosylated cationic liposome/NFkappaB decoy complexes in the treatment of cytokine-related liver disease // Biomaterials. 2007. V. 28. P. 532–539.

65. Masuda T., Akita H., Nishio T., Niikura K., Kogure K., Ijiro K., Harashima H. Development of lipid particles

targeted via sugar-lipid conjugates as novel nuclear gene delivery system // Biomaterials. 2008. V. 29. P. 709–723.

66. Альшоэйби З.Я., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Синтез катионных глюкозил-диглицеридов // Биоорган. химия. 2000. Т. 26. С. 703–706.

67. Maslov M.A., Morozova N.G., Chizhik E.I., Rapoport D.A., Zenkova M.A., Serebrennikova G.A. Synthesis and delivery activity of new cationic cholesteryl glucosides // Carbohydrate Res. 2010. V. 345. P. 2438–2449.

68. Маслов М.А., Аль-Шоэйби З.Я., Андрюшина Т.Ю., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Положительно заряженные ацилаты углеводов как потенциальные медиаторы трансфекции // Биоорган. химия. 2007. Т. 33. № 5. С. 538–543.

69. Guilbot J., Benvegnu T., Legros N., Plusquellec D., Dedieu J.-C., Gulik A. Efficient synthesis of unsymmetrical bolaamphiphiles for spontaneous formation of vesicles and disks with a transmembrane organization // Langmuir. 2001. V. 17. P. 613–618.

70. Аль-Шоэйби З.Я., Андрюшина Т.Ю., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Синтез глюкозил-диглицерида для pH-чувствительных липосом // Биоорган. химия. 2003. Т. 29. № 5. С. 323–325.

71. Морозова Н.Г., Маслов М.А., Мягченков В.В., Серебренникова Г.А. Модельный синтез катионного неогликолипида // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 4. С. 55–58.

72. Морозова Н.Г. , Маслов М.А., Петухова О.А., Андронова С.В., Гришаева А.О., Серебренникова Г.А. Синтез липидных медиаторов для направленной доставки олиго- и полинуклеотидов в гепатоциты // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 1. С. 245–253.

73. Морозова Н.Г. , Маслов М.А., Мягченков В.В., Серебренникова Г.А. Синтез положительно заряженных галактозосодержащих сурфактантов // Биоорган. химия. 2010. Т. 36. С. 714–720.

74. Quagliotto P., Viscardi G., Barolo C., D'Angelo D., Barni E., Compari C., Duce E., Fisicaro E. Synthesis and properties of new glucocationic surfactants: Model structures for marking cationic surfactants with carbohydrates // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 9857–9866.

75. Maslov M.A., Medvedeva D.A., Rapoport D.A., Serikov R.N., Morozova N.G., Serebrennikova G.A., Vlassov V.V., Zenkova M.A. Synthesis and transfection activity of novel galactosylated polycationic lipid // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2011. V. 21. № 10. P. 2937–2940.

76. Иванова Е.А., Морозова Н.Г., Маслов М.А., Серебренникова Г.А. Синтез галактозо-содержащих амфифилов // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 65–70.

77. Bergh A., Magnusson B.-G., Ohlsson J., Wellmar U., Nilsson U.J. Didecyl squarate – a practical amino-reactive cross-linking reagent for neoglycoconjugate synthesis // Glycoconjugate J. 2001. V. 18. P. 615–621.

78. Sejwal P., Han Y., Shah A., Luk Y.-Y. Water-driven chemoselective reaction of squarate derivatives with amino acids and peptides // Org. Lett. 2007. V. 9. P. 4897–4900.

79. Шмендель Е.В., Маслов М.А., Морозова Н.Г. , Серебренникова Г.А. Синтез неогликолипидов для применения в невирусных системах доставки генетического материала // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 12. С. 2225–2239.

80. Lee Y.C. In: Neoglycoconjugates: Preparation and Applications / Ed. Y.C. Lee, R.T. Lee. – London: Academic Press, 1994. P. 3.

81. Mahon E., Aastrup T., Barboiu M. Multivalent recognition of lectins by glyconanoparticle systems // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 5491–5493.

82. Иванова Е.А., Морозова Н.Г., Маслов М.А., Серебренникова Г.А. Оптимизация дизайна галактозосодержащего адресного вектора для трансфекции эукариотических клеток // Сб. тезисов докл. XIII Междунар. науч.-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии – 2010». – Иваново–Суздаль, 2010. С. 209.

83. Шмендель Е.В., Маслов М.А., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А. Синтез амфифильных производных фолиевой кислоты // Сб. тезисов докл. III молодежной науч.-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии – 2009». – Москва, 2009. С. 55.

84. Жданов Р.И., Подобед О.В., Куценко Н.Г., Бунеева О.А., Цветкова Т.А., Гурьев С.О., Серебренникова Г.А., Константинова И.Д., Маслов М.А. Новые катионные липосомы для трансфекции эукариотических клеток // Доклады АН. 1998. Т. 362. № 4. С. 557–560.

85. Leventis R., Silvius J. R. Interactions of mammalian cells with lipid dispersions containing novel metabolizable cationic amphiphiles // Biochim. Biophys. Acta. 1990. V. 1023. P. 124–132.

86. Tan F., Hughes J. A. Introduction of a disulfide bond into a cationic lipid enhances transgene expression of plasmid DNA // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1998. V. 242. P. 141–145.

87. Коломейчук С.Н., Абакумова О.Ю., Маслов М.А., Калашникова Е.А., Морозова Н.Г., Серебренникова Г.А., Швец В.И., Соколов Н.Н. Трансфекция эукариотических клеток геном цитохрома *CYP450 2B6*: появление чувствительности к циклофосфамиду // Вопросы мед. химии. 2002. Т. 48. № 5. С. 469–476.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 547.1 : 661.723.13

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ. ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Ю.А. Трегер, генеральный директор
ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез»
e-mail: yurytreger@gmail.com

В статье приведены результаты инвентаризации полихлорбифенилов и пестицидов в Российской Федерации, а также расчетные данные по выбросам диоксинов от различных источников. Приведена краткая информация о некоторых технологиях уничтожения полихлорбифенилов и пестицидов.

The article provides the results of polychlorinated biphenyls and pesticides inventory in the Russian Federation and data about releases of dioxins estimated on the basis of various sources.

The article contains brief information on some new technologies for polychlorinated biphenyls and pesticides disposal.

***Ключевые слова**: стойкие органические загрязнители, полихлорбифенилы, пестициды, диоксины, Стокгольмская конвенция, сжигание*

***Key words:** persistent organic pollutants, polychlorinated biphenyls, pesticides, dioxins, Stockholm Convention, incineration*

Термин «стойкие органические загрязнители» (СОЗ) охватывает широкий спектр химических соединений. Некоторые из СОЗ, несмотря на токсичность, широко используются в промышленности, другие представляют собой побочные продукты промышленных технологических процессов, третьи являются специально разработанными токсическими веществами, например, пестициды.

Стойкие органические загрязнители представляют собой органические вещества, которые: 1) обладают токсичными свойствами; 2) являются стойкими; 3) биологически аккумулируются; 4) предрасположены к трансграничному атмосферному переносу на большие расстояния и осаждению; 5) по всей вероятности, могут вызывать значительные негативные последствия для здоровья человека и окружающей среды как вблизи, так и вдали от их источников.

На международном уровне (в рамках ООН) основным правовым актом, устанавливающим нормы по охране окружающей среды и здоровья населения от воздействия СОЗ, является Стокгольмская конвенция о СОЗ, принятая 22 мая 2001 г. на Конференции полномочных представителей. Российская Федерация подписала Стокгольмскую конвенцию 22 мая 2002 г. 17 мая 2004 г. Конвенция официально вступила в силу. **27 июня 2011 г. президент Д.А. Медведев подписал Федеральный закон «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях».** Основными целями Стокгольмской конвенции являются сокращение использования, прекращение производства и последующая полная ликвидация промышленно производственных СОЗ, а также уменьшение непреднамеренно образующихся выбросов СОЗ. Она определила первые 12 химических веществ (так называемая «грязная дюжина»), которые вызывают особую озабоченность с точки зрения влияния на окружающую среду и здоровье человека: альдрин, хлордан, дильдрин, эндрин, гептахлор, гексахлорбензол, мирекс, токсафен, полихлорированные бифенилы (ПХБ), ДДТ, полихлорированные дибензо-*п*-диоксины и дибензофураны.

В 2009 году к этим 12 веществам было добавлено еще 9 химических веществ: хлордекон, гексабромбифенил, альфа- и бета-гексахлорциклогексан, пентахлорбензол, линдан, окта- и пентабромированные дифениловые эфиры, перфтороктановый сульфонат (ПФОС), а в апреле 2011 г. в группу СОЗ было включено еще одно химическое вещество: эндосульфан.

Таким образом, под юрисдикцию Стокгольмской конвенции уже подпадает 22 вещества, обладающие свойствами, характерными для стойких органических загрязнителей, а именно: токсичностью, способностью длительное время сохраняться в окружающей среде, накапливаться в тканях живых организмах и переноситься на большие расстояния.

На рис. 1 представлены химические формулы некоторых из СОЗ (пестицидов), представляющих собой продукты диенового синтеза на основе гексахлорциклопентадиена [1].

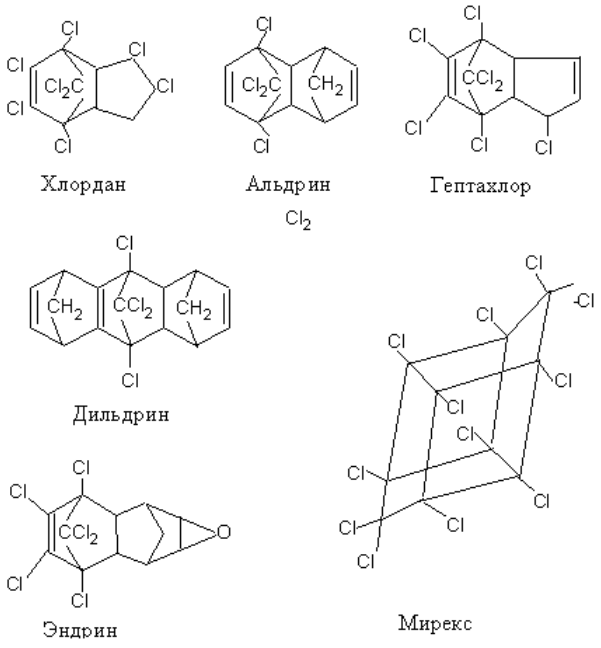


Рис. 1. Пестициды – стойкие органические загрязнители.

Полихлорированные бифенилы

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) до сих пор используются в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах и конденсаторах. В связи с этим они являются наиболее проблемными в связи с необходимостью не только их утилизации или уничтожения, но и вывода из эксплуатации оборудования, содержащего ПХБ.

ПХБ в СССР и России изготовляли методом хлорирования бифенила на ПО «Оргстекло» (г. Дзержинск Нижегородской области) и ПО «Оргсинтез» (г. Новомосковск Тульской области). В результате получали три-, тетра- и пентахлорбифенилы.

Пентахлорбифенилы или смесь тетра- и пентахлорбифенилов имели марки совол пластификаторный и совол электроизоляционный. Смесь совола с 10% трихлорбензола имела марку совтол-10. В качестве самостоятельного продукта при производстве ПХБ получали трихлорбифенил (ТХБ). Двумя вышеперечисленными предприятиями с 1939 по 1993 гг. было произведено примерно 53 тыс. т совола, 57 тыс. т совтола и 70 тыс. т ТХБ, или суммарно около 180 тыс. т ПХБ (табл. 1) [2].

Таблица 1. Производство ПХБ предприятиями «Оргстекло» (Дзержинск) и «Оргсинтез» (Новомосковск), тыс. т.

ПХБ	«Оргстекло»		«Оргсинтез»		Всего
	производство	период	производство	период	
Совол	43	1939–1990	9.5	1972–1993	52.5
Совтол	32	1939–1987	25	1972–1990	57
ТХБ	70	1968–1990	–	–	70
Всего:	145	1939–1990	34.5	1972–1993	179.5

Баланс производства и потребления ПХБ в бывшем СССР показан на рис. 2. Распределение ПХБ-содержащего оборудования между Россией (~60%) и бывшими республиками СССР (~40%) рассчитано по данным, представленным производителями этого оборудования.

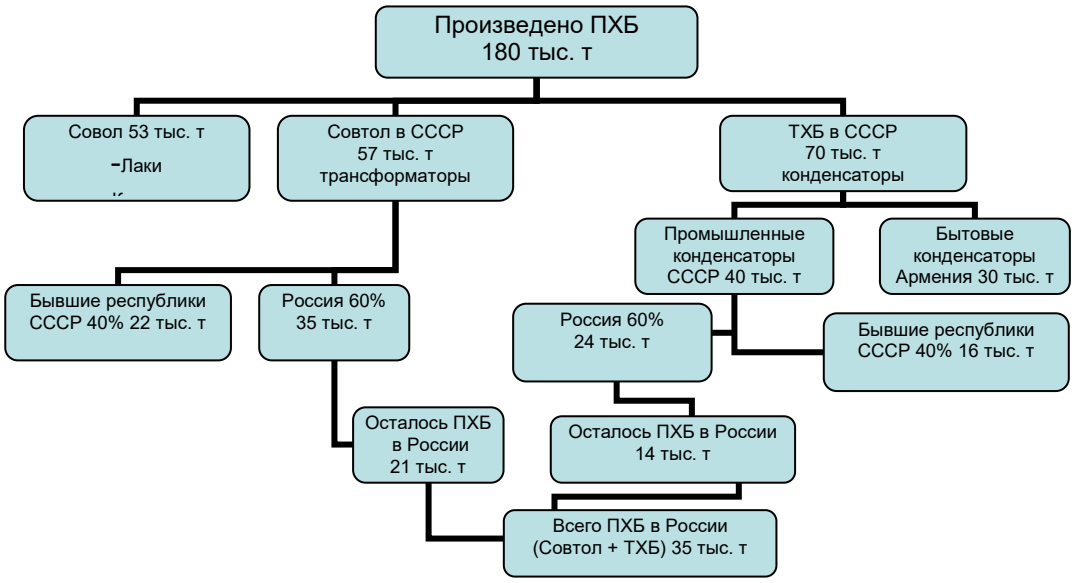


Рис. 2. Баланс производства и использования ПХБ в бывшем СССР и России.

Большая часть пластификаторного совола была использована в качестве добавки для улучшения свойств красок. Кроме того, пластификаторный совол применялся при изготовлении различных смазочных материалов. Совтол применялся в качестве негорючей диэлектрической жидкости в трансформаторах, а ТХБ – при изготовлении конденсаторов.

Краски так же, как и смазочные материалы, при производстве которых использовался совол, к настоящему времени уже израсходованы, и их инвентаризацию провести невозможно.

В 2000 году была проведена инвентаризация производства и потребления ПХБ, а также электротехнического оборудования (конденсаторы, трансформаторы), содержащего ПХБ. В связи с дополнительными сведениями по инвентаризации и уничтожению ПХБ на некоторых предприятиях полученные ранее данные потребовали учета произошедших изменений.

При проведении инвентаризации учитывали электротехническое оборудование (конденсаторы, трансформаторы) на объектах топливно-энергетического комплекса, черной и цветной металлургии, химического, нефтехимического и лесопромышленного комплексов, машиностроения, других отраслей экономики. Инвентаризацией было охвачено приблизительно 600 предприятий из числа, входящих в список крупных предприятий России, на которых возможно наличие силовых трансформаторов и конденсаторов.

Полученная информация была подвергнута

обработке и экспертизе и сведена по субъектам РФ по трем основным показателям:

– количество трансформаторов;

– количество конденсаторов;

– количество ПХБ, в том числе в трансформаторах и конденсаторах.

Следует отметить, что в случае трансформаторной диэлектрической жидкости подразумевается использование совтола, а в случае конденсаторной – ТХБ.

Суммарная информация о количестве ПХБ в ПХБ-содержащем оборудовании в федеральных округах РФ представлена в табл. 2, а на рис. 3 показано распределение ПХБ и ПХБ-содержащего оборудования по федеральным округам РФ [3].

Данные инвентаризации электротехнического оборудования и содержащегося в нем ПХБ позволили выявить ~7500 трансформаторов, ~340 000 конденсаторов и ~21 000 т содержащихся в них ПХБ.

Таблица 2. Данные о количестве ПХБ в ПХБ-содержащем оборудовании по субъектам РФ.

Субъект РФ	Количество ПХБ, тонн		
	всего	в трансформаторах	в конденсаторах
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	1760	949	811
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	3840	2470	1370
ПРИВОЛЖСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	7775	6120	1655
ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	1758	1217	541
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	3246	2360	886
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	2367	1864	503
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	181	88	93
Всего в России:	**20 927**	**15 068**	**5859**

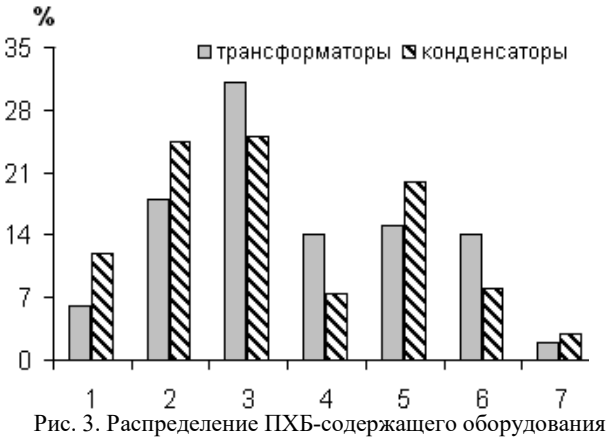


Рис. 3. Распределение ПХБ-содержащего оборудования по федеральным округам РФ.
(1 – Северо-западный федеральный округ, 2 – Центральный федеральный округ, 3 – Приволжский федеральный округ, 4 – Южный федеральный округ, 5 – Уральский федеральный округ, 6 – Сибирский федеральный округ, 7 – Дальневосточный федеральный округ).

С учетом того, что не все предприятия, а также не все отрасли экономики были затронуты инвентаризацией (например, железнодорожный транспорт), не все территориальные органы и предприятия, получившие запросы, ответили на них, общее возможное количество ПХБ в РФ, согласно экспертной оценке, составляет 28–30 тыс. т. Соответственно количество имеющихся трансформаторов может быть увеличено до ~10 000 шт., а количество конденсаторов до ~500 000 шт.

В практическом плане проблема ПХБ заключается в необходимости решения следующих основных задач:

1) очистка трансформаторов от слитого из них ПХБ с помощью растворителя;

2) уничтожение ПХБ, слитого из трансформаторов и удаленного растворителем;

3) уничтожение конденсаторов, заполненных ПХБ.

Замена ПХБ на безопасные жидкости и уничтожение ПХБ будут проходить в соответствии со Стокгольмской конвенцией по мере выработки ресурсов трансформаторов и конденсаторов и займут период до 2025 года. Полное завершение ликвидации ПХБ потребует еще три года, т. е. до 2028 года.

В течение периода вывода ПХБ из потребления Россия обязана:

– вывести из эксплуатации поврежденное оборудование;

– использовать ПХБ только в неповрежденном и герметичном оборудовании;

– обеспечивать выполнение правил эксплуатации оборудования;

– своевременно выявлять утечки ПХБ.

Некоторые крупные предприятия начали уничтожение ПХБ и ПХБ-содержащего оборудования по собственной инициативе за счет собственных средств, а иногда и по собственной технологии.

В качестве примера можно привести ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», где использована комплексная технология обезвреживания ПХБ и содержащего их оборудования. Реализация этой технологии описана в [4]. До реализации созданной технологии на комбинате было 700 трансформаторов и 5000 конденсаторов, содержащих почти 1500 т ПХБ. За время эксплуатации установки было обезврежено более 2300 конденсаторов, 267 трансформаторов, более 520 т жидких ПХБ и около 10 т материалов, загрязненных ПХБ.

ОАО «Северсталь» (г. Череповец, Вологодской обл.), имевшее на момент инвентаризации 191 трансформатор и 3659 конденсаторов, содержащих 489 т ПХБ, с помощью «ракетной технологии» [5] уничтожило около 130 т ПХБ (40 вышедших из строя трансформаторов, содержащих 122 т сов-

тола, и 468 вышедших из строя конденсаторов, содержащих 5.2 т ТХБ) [6]. Эта установка была разработана в ЦНИИМАШ (г. Королев Московской обл.) на базе элемента ракетного двигателя.

ОАО «АвтоВАЗ» финансировало разработку уничтожения ПХБ реагентным методом, которую осуществляли несколько организаций. В ГУП ГИТОС совместно с ЗАО «Электрохимпром» была создана опытно-промышленная установка [7]. Однако, кроме опытных испытаний дело дальше не пошло, уничтожение ПХБ в промышленном масштабе не осуществлялось.

Одновременно ОАО «АвтоВАЗ» финансировало создание опытно-промышленной установки обезвреживания конденсаторов тольяттинским ООО «ТНИИГИПРОХИМ». Такая установка при консультативном участии ФГУП НИИ «Синтез» (г. Москва) была создана в 2002 году и эксплуатировалась в течение 5 лет. За это время было обезврежено ~1500 конденсаторов общим весом 82 945 кг. Технология обезвреживания конденсаторов заключалась в сливе ТХБ, испарении его остатков при нагревании и прокалке конденсатора с улавливанием испарившегося ТХБ, а затем переработке ТХБ в безвредный продукт химическим методом.

Мобильная установка термохимического уничтожения ПХБ [8] была создана в ГНЦ «ЦНИИТМАШ» и испытана в ОАО «Вологдаэнерго» в 2005 году.

В 2002 году были проведены опытные испытания уничтожения ПХБ в циклонной печи, разработанной «Техэнергохимпромом» под руководством М.Н. Бернадинера [9]. При температурах 1250–1400°С и времени контакта ~2 с в условиях 10%-го избытка кислорода осуществлялось полное разложение ПХБ. Образование диоксинов при этом оставалось в пределах допустимых норм. Хлористый водород, образовавшийся при сжигании ПХБ, нейтрализовался раствором щелочи, подаваемым непосредственно в реакционный газ. К сожалению, предполагаемая реализация такой промышленной установки не была осуществлена.

В РФ был создан ряд лабораторных и пилотных установок по уничтожению ПХБ.

Пестициды

Среди проблем обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации одной из значимых остается наличие огромных запасов **непригодных пестицидов.** В федеральной целевой программе «Национальная система химической и биологической безопасности РФ (2009–2013 гг.)» предусматриваются работы по ликвидации пестицидов, пришедших в негодность, устаревших и запрещенных к обороту. При инвентаризации непригодных пестицидов должен быть установлен ассортимент и объемы запасов препаратов, чтобы обеспечить оптимальные условия их хранения (с точки зрения снижения экологического риска и предотвращения чрезвычайных ситуаций), определить способы их утилизации или обезвреживания.

В 2003 году была проведена предварительная инвентаризация непригодных пестицидов в 67 субъектах Российской Федерации и показано, что их количество на территории РФ составляет не менее 24 тыс. т. Наибольшие из запасы находились: в Краснодарском крае – 2.7 тыс. т, Челябинской области – 1.5 тыс. т, в Ростовской и Воронежской, Курганской областях, Алтайском крае – приблизительно по 1.0 тыс. т соответственно. В Южном Федеральном округе скопилось наибольшее количество устаревших пестицидов – более 4.6 тыс. т [10].

Полная инвентаризация устаревших, запрещенных и утративших свои свойства пестицидов, а также складов и баз их хранения в Российской Федерации не проведена до сих пор. На сегодняшний момент общее количество непригодных пестицидов в РФ оценивается экспертами величиной в ~40 тыс. т.

Серьезное значение имеет тот факт, что основной объем непригодных пестицидов хранится в ведущих сельскохозяйственных регионах страны, где ситуация с хранением и утилизацией пестицидов и агрохимикатов, несмотря на принятие ряда законодательных актов и директивных документов, остается сложной. Значительную часть запасов непригодных пестицидов представляют обезличенные, неидентифицированные вещества и смеси. Во многих регионах происходит постепенное «вторичное» обнаружение непригодных пестицидов, поскольку многие места их хранения оказались забытыми и, соответственно, неучтенными.

Пестициды характеризуются сложным химическим составом и свойствами. По имеющимся оценкам большинство запасов непригодных пестицидов состоит из фосфорорганических соединений и карбаматов, хлорсодержащих пестицидов, циклодиенов, а также неидентифицированных препаратов.

Около трети всех органических пестицидов содержит серу. Наиболее распространенным серусодержащим пестицидом среди препаратов с истекшим сроком хранения является тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД). По разным оценкам, ТМТД и комбинированные препараты, содержащие его в качестве одного из компонентов, составляют от 4 до 18% от всего количества запрещенных к применению пестицидов.

Кроме того, значительные объемы непригодных пестицидов представлены ртутьорганическими протравителями, мышьяк-, фторсодержащими соединениями, производными симм-триазинов, обладающими или высокой токсичностью, или персистентностью, а также хорошо растворимые в воде. Ртуть- и мышьяксодержащие пестициды подлежат утилизации/уничтожению строго отдельно от других групп пестицидов на специальных предприятиях.

Наиболее опасны с точки зрения воздействия на окружающую среду хлорсодержащие

органические пестициды. Важнейшей отличительной чертой большинства хлорорганических соединений является стойкость к воздействию различных факторов окружающей среды (температура, солнечная радиация, влага и др.) и нарастание концентрации их в последующих звеньях биологической цепи. Хлорорганические пестициды: токсафен, ДДТ, гексахлорбензол, изомеры гексахлорциклогексана (альфа-, бета-, гамма-ГХЦГ), относимые к стойким органическим загрязнителям, широко применялись в России (табл. 3). Токсафен производился под названиями полихлорпинен и полихлоркамфен, которые использовались в сельском хозяйстве почти до конца 1980-х годов. ДДТ выпускался до 1988 г. и был самым применяемым пестицидом бывшего СССР. Применение ДДТ в сельском хозяйстве в России запрещено с 1970 г., его производство в г. Дзержинске законсервировано, но можно было вырабатывать продукт по специальному разрешению для борьбы с переносчиками болезней (клещевого энцефалита). Гексахлорбензол (ГХБ) был разрешен к применению как компонент ряда препаратов до начала 1990-х годов. гамма-Гексахлорциклогексан (гамма-ГХЦГ, или линдан) – инсектицид, который использовался для контроля в большом спектре препаратов для уничтожения вредителей и паразитов. В настоящее время применение всех препаратов, содержащих гамма-ГХЦГ и другие высокотоксичные изомеры ГХЦГ (альфа-, бета-), в России запрещено. В соответствии со Стокгольмской конвенцией их накопленные запасы должны быть уничтожены, а до создания экологически безопасных технологий утилизации и обезвреживания стороны обязаны обеспечить их экологически безопасное хранение. К хлорсодержащим органическим пестицидам можно отнести не только отдельно выделенные хлорорганические пестициды, но и хлорпроизводные карбоновых кислот, галогенопроизводные фенола и некоторые другие.

Проведенная в 2003 году в выбранных десяти регионах частичная инвентаризация показала наличие около 2500 кг непригодных пестицидов, из которых более половины не идентифицированы. Объем хлорсодержащих пестицидов в среднем составлял величину 13% от общего их количества. Наибольшие запасы непригодных пестицидов находились в Алтайском крае и Курганской области.

Таблица 3. Производство СОЗ-пестицидов в России (СССР).

№ п/п	Наименование пестицида	Производство в России (СССР), годы
1	Альдрин	Не производился
2	Хлордан	Не производился
3	Дильдрин	Не производился
4	Эндрин	Не производился
5	Мирекс	Не производился
6	Гептахлор	Не производился
7	Гексахлорбензол	1967–1993 гг., г. Дзержинск, г. Чапаевск, 37 000 т
8	Токсафен:	1957–1965, г. Москва, 1200 т
	– полихлорпинен – полихлоркамфен	1964–1980, г. Дзержинск, 1964–1988, г. Чапаевск, } 10000–15000т
9	ДДТ	1957–1988, г. Дзержинск, до 150 000 т
10	Хлордекон	Не производился
11	Пентахлорбензол	Не производился
12	Линдан (гамма-гексахлорциклогексан)	Производился в составе технического и обогащенного ГХЦГ
13	альфа-Гексахлорциклогексан	Производился в составе технического и обогащенного ГХЦГ
14	бета-Гексахлорциклогексан	Производился в составе технического и обогащенного ГХЦГ

В Европейской части России основной объем непригодных пестицидов находится в ведущих сельскохозяйственных регионах страны: в Краснодарском крае, в Ростовской, Воронежской, Белгородской и Саратовской областях, количество которых колеблется в пределах от 1 до 3 тыс. т в каждом регионе.

Хранение непригодных пестицидов обусловливает постоянную угрозу загрязнения окружающей среды и создает потенциальную опасность возникновения чрезвычайных ситуаций. Особый риск как при хранении, так и при утилизации представляют собой препараты и смеси неизвестного состава.

Непригодные пестициды в большинстве своем являются многокомпонентными смесями органических и неорганических соединений. Для того чтобы принять решение об оптимальном способе ликвидации/обезвреживания запасов непригодных пестицидов необходимо располагать точными данными о количественном и качественном составе отходов (включая пожаро-, взрывоопасность,

растворимость в воде, токсичность и т.д.) и о месте из нахождения. Данные по частичной инвентаризации могут быть использованы при разработке общей стратегии решения проблемы утилизации непригодных пестицидов в РФ, в том числе для выявления объектов и потенциальных точек размещения передвижных и стационарных установок уничтожения (утилизации) непригодных пестицидов.

Таким образом, к мероприятиям по СОЗ-пестицидам необходимо отнести следующее:

– регистрация запасов непригодных пестицидов и мест их размещения;

– идентификация смесей и обезличенных препаратов;

– выявление СОЗ-пестицидов, маркировка;

– создание банка данных;

– упаковка, обустройство складов и полигонов, ликвидация захоронений;

– разработка природоохранных технологий уничтожения;

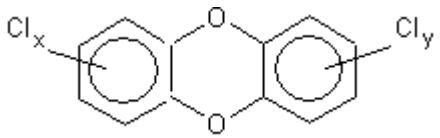
– создание (адаптация) установок для обезвреживания;

– уничтожение СОЗ-пестицидов и упаковки;

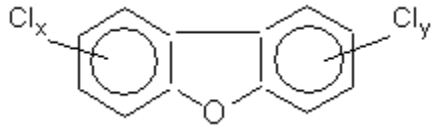
– обезвреживание мест хранения, рекультивация.

Диоксины

Полихлорированные дибензопарадиоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ) представляют собой большую группу полигалогенированных гетероциклических соединений (рис. 4), характеризующихся структурным многообразием [11, 12, 16].



Дибензо-*n*-диоксин



Дибензофуран

Рис. 4. Химическая структура полигалогенированных дибензо-*пара*-диоксинов и дибензофуранов.

Преобладают среди них хлорпроизводные, реже бромпроизводные. ПХДД/ПХДФ объединяют 8 гомологических групп диоксинов и 8 гомологических групп фуранов, отличающихся количеством присоединяемых атомов галоида и их местоположением внутри гомологического ряда (табл. 4.).

Несмотря на очень низкую способность диоксинов к растворению в воде, хорошую, либо умеренную, в жирах и органических растворителях, величины эти, учитывая супертоксичность диоксинов, достаточны для обеспечения поступления в организм различными путями такого количества вещества, которое способно оказывать токсическое действие.

Таблица 4. Число изомеров ПХДД и ПХДФ.

Число атомов хлора	Число изомеров ПХДД	Число изомеров ПХДФ
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Всего	75	135

Диоксины (полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны) являются чужеродными для человека (ксенобиотиками), что, с учетом чрезвычайной токсичности для животных и человека, позволяет отнести их к категории суперэкотоксикантов, характеризующихся наличием следующих признаков:

– острая токсичность в чрезвычайно малых концентрациях - $1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-15}$ г/г;

– повсеместность распространения в объектах окружающей среды и пищевых продуктах природного происхождения;

– устойчивость (персистентность) при воздействии на них внешних природных факторов (окисления, гидролиза, действия кислот и щелочей и др.);

– жирорастворимость (липофильность), что способствует их сверхаккумуляции и миграции по пищевым цепям; попадая в организм человека, они, обладая сверхкумулятивным свойствами, увеличивают концентрацию в биоте более чем 10^4–10^8 раз по сравнению с водой.

Наиболее типичным и наиболее изученным (и наиболее токсичным) является 2,3,7,8- тетрахлордибензо-1,4-диоксин.

Была разработана международная система оценки токсичности ПХДД/ПХДФ, состоящая в определении отношения токсичности каждого из конгенеров к наиболее токсичной форме (2,3,7,8-ТХДД), которая выражается в токсическом эквиваленте (ТЭ).

В соответствии со Стокгольмской конвенцией непреднамеренное образование и выброс диоксинов происходят при осуществлении термических процессов в присутствии органического вещества и хлора в результате неполного сгорания или прохождения химических реакций. Ниже приведены промышленные источники, способные привести к сравнительно высокому уровню их образования и выбросов в окружающую среду:

– установки для сжигания отходов, включая установки для совместного сжигания бытовых, опасных или медицинских отходов или сточных вод;

– цементные печи для сжигания опасных отходов;

– производство целлюлозы с использованием элементарного хлора;

– термические процессы в металлургической промышленности;

– открытое сжигание отходов, включая сжигание мусорных свалок;

– источники, связанные с процессами сжигания в домашних хозяйствах;

– сжигание ископаемых видов топлива в котлах коммунальной системы и в промышленных котлах;

– установки для сжигания древесины и других видов топлива из биомассы;

– некоторые процессы производства химических веществ, прежде всего производство хлорфенолов и хлоранила;

– транспортные средства, прежде всего работающие на этилированном бензине

и некоторые другие.

В течение 2001–2004 гг. была сделана расчетная и экспериментальная оценка выбросов диоксинов для Архангельской, Мурманской областей и республики Коми [11].

При выполнении этой работы в качестве источников информации были использованы официальные издания Государственного комитет по статистике РФ и Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей природной среды в РФ, выпускаемый ежегодно Министерством природных ресурсов РФ, а также данные, полученные из комитетов природных ресурсов Архангельской и Мурманской областей и республики Коми.

В качестве основного источника при выборе факторов эмиссии диоксинов использовалось «Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов» (2005) [14], которое охватывает практически все возможные источники диоксинов и дает градацию их эмиссии в зависимости от технологии и качества сырья, что позволяет выбрать нужный фактор эмиссии из широкого диапазона.

Для некоторых объектов промышленности было экспериментально определено содержание диоксинов в газовых выбросах и соответствующий этому содержанию фактор эмиссии диоксинов.

Рекомендованные и полученные экспериментально факторы эмиссии диоксинов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Рекомендованные и экспериментальные факторы эмиссии диоксинов.

Предприятие	Источник выбросов диоксинов	Рекомендованные факторы эмиссии, мкг ТЭ/т продукта	Экспериментальные факторы эмиссии*, мкг ТЭ/т продукта
Целлюлозно-бумажный комбинат	Дымовые газы содорегенерационных котлов	0.07	0.037
	Дымовые газы корьевых котлов	0.2	0.4
Цементный завод	Дымовые газы цементных печей	5.0	5.2
Сжигание отходов	Дымовые газы сжигания	40	45
Электро- и теплоэнергетика	Дымовые газы сжигания	0.35	0.57

* Рассчитаны на основании анализов газовых выбросов на содержание диоксинов, выполненных С.Ю. Семеновым и В.Н. Смирновым (Российский научно-исследовательский центр чрезвычайных ситуаций МЗ РФ).

Принятый фактор эмиссии при сжигании отходов 40 мкг ТЭ/т очень хорошо совпал с экспериментальными данными – 45 мкг ТЭ/т. Это говорит о том, что фактор эмиссии был выбран правильно.

Полученный экспериментально фактор эмиссии диоксинов (5.2 мкг ТЭ/т) для цементного производства, работающего по «мокрому» процессу без системы очистки дымовых газов, практически совпал с рекомендованным (5 мкг ТЭ/т) в «Методическом руководстве» [14] для обжиговых печей с электрофильтрами, работающих по «мокрому» процессу при температуре отходящих газов более 300ºС.

Экспериментально полученные факторы эмиссии для установок сжигания топлива и отходов древесины (коры) отличаются от рекомендованных не более чем в 2 раза, что, учитывая различия в технологиях и составе исходного сырья, можно считать вполне приемлемым для проведения последующих расчетов.

Суммарное распределение выбросов диоксинов из различных источников по трем рассматриваемым регионам следующее, %:

– сжигание отходов – 27.4;
– лесные пожары – 16.4;
– сжигание топлива в энергетике – 11.2;
– производство стройматериалов – 11.0;
– транспорт – 8.6;
– небольшие установки по сжиганию (ЖКХ и население) – 7.5;
– цветная металлургия – 7.3;
– черная металлургия – 5.4;
– добыча и переработка топлива – 5.2%.

Вклад отдельных источников выбросов диоксинов (%) в суммарные выбросы, по данным инвентаризации в Европе, США и мире, а также скорректированным данным суммарно для Архангельской и Мурманской областей и республики Коми показан на рис. 5.

Следует отметить, что химическая промышленность вообще не присутствует в результатах инвентаризации, так как основные диоксиноопасные химические производства в начале 1990-х годов были закрыты. Важно отметить, что целлюлозно-бумажные комбинаты в значительной

степени уменьшили использование хлора для отбеливания древесины и перешли на использование других отбеливателей.

Выполнение пилотного проекта для вышеуказанных трех регионов, где выбранные факторы эмиссии диоксинов оказались в удовлетворительном согласии с экспериментальными, послужило основой для оценки выбросов диоксинов на всей территории России [13].

В качестве основных источников информации для выполнения инвентаризации выбросов диоксинов в РФ в данной работе были использованы официальные издания Федеральной службы государственной статистики: «Промышленность России» 2008 г., «Охрана окружающей среды в России» 2008 г., Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды РФ в 2007 году». Недостающие или дополнительные данные были почерпнуты из Интернета.

Перечень источников выбросов диоксинов, а также выбор фактора эмиссии диоксинов для каждого источника производился с помощью «Методического руководства» [14].

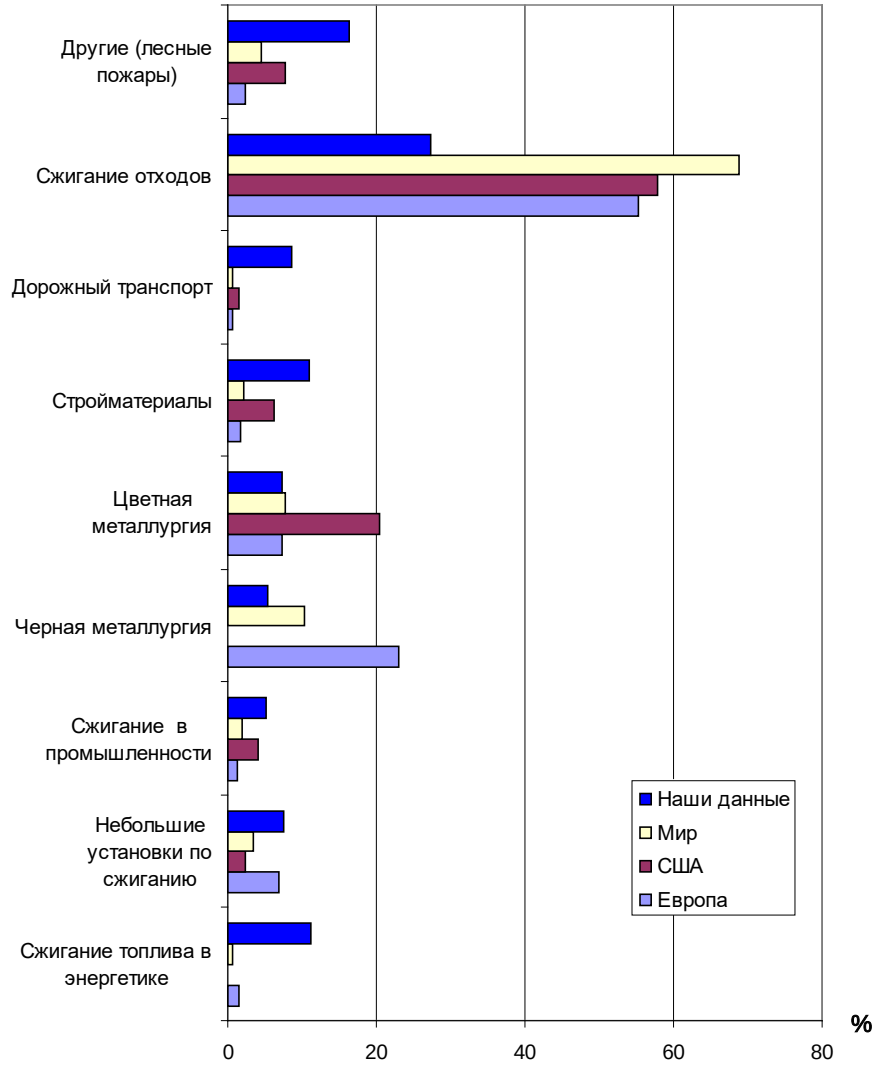


Рис. 5. Вклад отдельных источников в суммарные выбросы диоксинов.

В рамках данной работы, как и в большинстве инвентаризаций, оценивался только основной путь попадания диоксинов в окружающую среду – выбросы в атмосферу. Не рассматривались поступления диоксинов со сточными водами, твердыми отходами и в составе продукции.

Данные о выбросах диоксинов в атмосферу от различных источников в России в 2007 году собраны в табл. 6. В таблицу не включены отрасли, в которых отсутствуют выбросы диоксинов или их количество очень незначительно.

Вклад различных источников (величиной более 1%) в суммарные выбросы диоксинов в России в 2007 году представлен на рис. 6.

Таким образом, проведена инвентаризация выбросов диоксинов в атмосферу практически из всех известных источников на территории РФ по данным на 2007 год. Суммарное количество выбросов диоксинов в атмосферу составило ~1.8 кг ТЭ.

Наибольший вклад в суммарные выбросы диоксинов (~35%) вносят горящие полигоны ТБО, в то время как выбросы диоксинов от мусоросжигательных заводов составляют только 0.8% от суммарных, несмотря на то, что почти половина этих заводов работает по устаревшей технологии. В связи с этим нередко высказываемые призывы запретить мусоросжигательные заводы с этой точки зрения выглядят необоснованными.

Таблица 6. Выбросы диоксинов в атмосферу от различных источников в РФ в 2007 году.

№ п/п	Отрасль промышленности или другой источник выбросов	Производительность по продукту или сырью	Фактор эмиссии	Количество диоксинов, г ТЭ
1	2	3	4	5
1	Сжигание ТБО:			
1.1	по устаревшей технологии	319 тыс. т	45 мкг ТЭ/т	14.36
1.2	усовершенствованной технологии	397 тыс. т	0.78 мкг ТЭ/т	0.31
	Всего:	716 тыс. т		14.67
2	Сжигание опасных отходов	2.4 млн т*	50 мкг ТЭ/т	120.0
3	Черная металлургия			
3.1	Производство агломерата	52.3 млн т	5 мкг ТЭ/т	261.5
3.2	Производство чугуна	45.0 млн т	3 мкг ТЭ/т	135.0
3.3	Сталь мартеновская	15.5 млн т	3 мкг ТЭ/т	46.5
3.4	Сталь кислородно-конверторная	44.9 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	4.49
	Всего:	157.7 млн т		447.49
4	Производство цветных металлов			
4.1	Алюминия	3.95 млн т	10 мкг ТЭ/т	39.5
4.2	Меди	846 тыс. т	5 мкг ТЭ/т	4.23
4.3	Никеля	308 тыс. т	12 мкг ТЭ/т	3.70
4.4	Цинка	206 тыс. т	10 мкг ТЭ/т	2.06
4.5	Свинца	90 тыс. т	8 мкг ТЭ/т	0.72
4.6	Титана	25 тыс. т	100 мкг ТЭ/т	2.50
4.7	Магния	50 тыс. т	100 мкг ТЭ/т	5.0
4.8	Олова	1 тыс. т	10 мкг ТЭ/т	0.01
	Всего	5.476 млн т		57.72
5	Производство электроэнергии и тепловой энергии из:			
5.1	мазута	56 млн т у.т.**	0.073 мкг ТЭ/т у.т.	4.09
5.2	природного газа	348 млн т у.т.	0.015 мкг ТЭ/т у.т.	5.22
5.3	угля	158 млн т у.т.	0.29 мкг ТЭ/т у.т	45.82
	Всего	562 млн т у.т.		55.13
6	ЖКХ и население			
6.1	природный газ	187 млн т у.т.	0.044 мкг ТЭ/т у.т	8.23
6.2	уголь	1 млн т у.т.	2.1 мкг ТЭ/т у.т	2.1
6.3	дрова	5.7 млн т у.т.	2.9 мкг ТЭ/т у.т	16.53
6.4	торф	0.5 млн т у.т.	2.9 мкг ТЭ/т у.т	1.45
	Всего	194.2 млн т у.т.		28.31
7	Добыча топлива:			
7.1	нефти	702 млн т у.т.	0.00044 мкг ТЭ/т у.т.	0.31
7.2	угля	204 млн т у.т.	0.015 мкг ТЭ/т у.т.	3.06
	Всего	906 млн т у.т.		3.37
8	Производство строительных материалов:			
8.1	цемента	59.93 млн т	3 мкг ТЭ/т	179.8
8.2	извести	11.65 млн т	5 мкг ТЭ/т	58.25
8.3	кирпича	52.4 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	5.24
8.4	стекла	1.56 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	0.16
	Всего	125.54 млн т		243.45
9	Транспорт на:			
9.1	бензине	35.1 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	3.51
9.2	дизельном топливе	66.3 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	6.63
	Всего	101.4 млн т		10.14

Продолжение таблицы 6.

1	2	3	4	5
10	Неконтролируемые процессы сжигания: горящие ТБО	1.05 млн т*	600 мкг ТЭ/т	630.0
11	Лесные пожары	34.3 млн т	5 мкг ТЭ/т	171.0
12	Химическая промышленность: производство винилхлорида	410 тыс. т	0.91 мкг ТЭ/т	0.37
13	Целлюлозно-бумажная промышленность	5.97 млн т целлюлозы	0.27 мкг ТЭ/т	1.61
14	Крематории	110 тыс. кремаций	10 мкг ТЭ/кремацию	1.1
	Итого			1784.4

* согласно экспертной оценке; ** у.т. – условное топливо

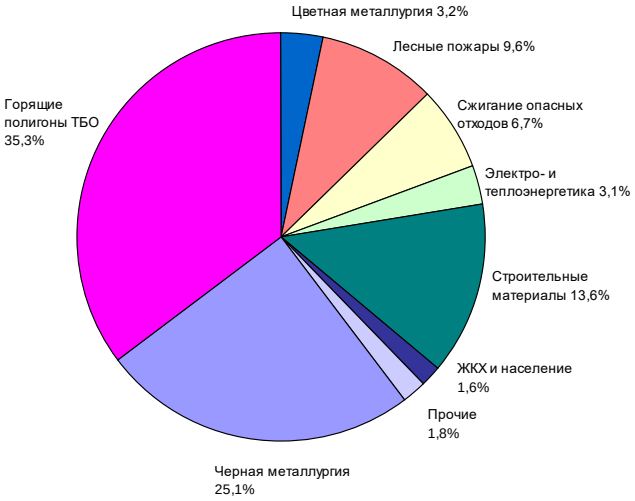


Рис. 6. Вклад различных источников (>1%) в общие выбросы диоксинов в РФ в 2007 г.

Интересно, что химическая промышленность, представлявшая ранее наибольшую опасность с точки зрения образования диоксинов, вследствие закрытия диоксиноопасных производств оказалась на последнем месте с вкладом 0.02%. Также и другой наиболее известный источник диоксинов – производство целлюлозы – из-за повсеместного отказа от хлора в качестве отбеливающего средства уже не является одним из основных источников диоксинов.

К необходимым мероприятиям по выбросам диоксинов следует отнести:

– проведение полномасштабной инвентаризации поступления диоксинов в окружающую среду;

– организация контроля выбросов диоксинов в окружающую среду;

– мониторинг содержания диоксинов в продуктах питания и питьевой воде;

– разработка и внедрение рекомендаций по сокращению выбросов диоксинов.

О технологиях уничтожения СОЗ (ПХБ и пестицидов)

Выше уже были упомянуты некоторые методы уничтожения/утилизации ПХБ.

Одним из наиболее проверенных и реализованных в промышленности методов уничтожения ПХБ и пестицидов, в том числе и в России, является сжигание при температуре >1200°С в избытке кислорода. В этих условиях и при соответствующей закалке газов сжигания удается избежать образования диоксинов выше допустимых норм. Известны различные варианты аппаратурного оформления процесса сжигания.

Для утилизации СОЗ предлагается комплексная установка по уничтожению устаревших пестицидов, позволяющая на ней уничтожать также и ПХБ из трансформаторов.

Основными стадиями технологического процесса являются:

– при термическом обезвреживании пестицидов – сжигание, охлаждение дымовых газов, очистка дымовых газов;

– при переработке трансформаторов – демонтаж трансформатора, опорожнение трансформатора, обезвреживание трансформатора, уничтожение ПХБ.

Высокие экологические показатели обеспечиваются технологическими условиями проведения процесса:

– температура в зоне уничтожения и в зоне дожига значительно превышает 1200°С;

– время пребывания продуктов реакции в зоне высокой температуры составляет более 2 секунд;

– имеется необходимая турбулентность отходящих газов, создаваемая потоками холодного и горячего воздуха;

– избыток кислорода составляет 3%.

Выше указанная технология удовлетворяет европейским требованиям по степени превращения ПХБ (не менее 99.9999%) и содержанию диоксинов в отходящих газах (не более 0.1 нг/нм^3).

В пользу такого утверждения свидетельствует промышленный опыт процесса уничтожения пестицидов и ПХБ высокотемпературным сжиганием в ряде стран.

Ратификация Российской Федерацией Стокгольмской конвенции делает необходимым составление Национального плана выполнения (НПВ) этой конвенции, в котором должны быть определены мероприятия, исполнители, сроки, объемы и источники финансирования и результат всех этих действий.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов.– М.: Химия, 1974. 766 с.
2. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Резепов В.А., Каплунова Н.П. Инвентаризация полихлорбифенилов в Российской Федерации // Экология и промышленность России. 2004. № 10. С. 22–24.
3. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Дасаева Г.С. Инвентаризация содержащего полихлорбифенилы оборудования в РФ // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 11. С. 25–29.
4. Самсиков Е.А., Кононов А.И. Комплексная технология обезвреживания ПХБ и содержащего их оборудования // Экология производства. 2006. № 11. С. 56–62.
5. Папуша А.И., Васин А.В., Тюрин О.В., Черненко Е.Н. Промышленное обезвреживание ПХБ // Материалы Всерос. конф. по проблеме стойких органических загрязнителей: Москва, 28–29 окт. 2002 г. – М.: ЦМП, 2002. С. 196.
6. Аршинов Н.П. Утилизация совтолсодержащего электрооборудования // Материалы Всерос. конф. по проблеме стойких органических загрязнителей: Москва, 28–29 окт. 2002 г. – М.: ЦМП, 2002. С. 202.
7. Евглевский В.А. Переработка совтола реагентным методом // Материалы Всерос. конф. по проблеме стойких органических загрязнителей: Москва, 28–29 окт. 2002 г. – М.: ЦМП, 2002. С. 200.
8. Трубицын Н.Б., Трубицын А.Н., Виноградов В.И. и др. Печь для сжигания отходов // Пат. РФ № 2256848 от 20.07.2005.
9. Бернадинер М.Н., Бернадинер И.М. Огневое обезвреживание суперэкотоксикантов // Экология и промышленность России. 2004. № 6. С. 12–14.
10. Трегер Ю.А., Чагир К.А. Частичная инвентаризация непригодных пестицидов в РФ // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 10. С. 21–26.
11. Филатов Б.Н., Данилина А.Е., Михайлов Г.М., Киселев М.Ф. Диоксин: Медико-экологические аспекты (Тревоги сегодня, трагедия завтра) / под ред. П.Е. Шкодича. – М.: Изд-во 2-ой типографии ФУ «Медбиоэкстрем» Минздрава РФ, 1997. 132 с.
12. Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А., Филатов Б.Н. Диоксины в России. – М.: Нефтяник, 2001. 212 с.
13. Трегер Ю.А., Розанов В.Н. Оценка выбросов диоксинов из основных источников в Архангельской, Мурманской областях и в Республике Коми // Экология и промышленность России. 2010. № 7. С. 46–49.
14. Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов. – ЮНЕП, Женева, 2005. 255 с.
15. Розанов В.Н., Трегер Ю.А. Оценка выбросов диоксинов основных источников в РФ // Экология и промышленность России. 2011. № 2. С. 32–35.
16. Какарека С.В., Кухарчик Т.И., Хомич В.С. Стойкие органические загрязнители. Источники и оценка выбросов. – Минск: РУП «Минсктиппроект», 2003. 220 с.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА И ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

***О.П. Чаркин, главный научный сотрудник,**
Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник
кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова
**Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка*
e-mail: charkin@icp.ac.ru, nmklimenko@mitht.ru

Обзор результатов квантовохимических расчетов поверхностей потенциальной энергии для нескольких семейств элементарных реакций: 1) последовательного дегидрирования комплексных аланатов легких щелочных и щелочноземельных металлов; 2) диссоциативного присоединения молекул водорода, метана и этана к допированным алюминидным кластерам типа Al@XAl$_{11}$ с допантами X = B, C, Si, Ge, Li и Ti; 3) конверсии метана в метанол в присутствии аминовых оксоферрилпорфириновых комплексов типа (Fe=O)(P)(NH$_2$).

Review of results of quantum-chemical calculations of potential energy surfaces performed for several families of elementary reactions: 1) successive dehydrogenation of complex alanates of alkali and alkali-earth metals; 2) dissociative adsorption of hydrogen, methane and ethane molecules onto doped aluminum clusters Al@XAl$_{11}$ with dopants X = B, C, Si, Ge, Li, and Ti; 3) conversion of methane into methanol in the presence of oxoferrylporphyrine complexes of (Fe=O)(P)(NH$_2$) type.

Ключевые слова: *поверхность потенциальной энергии, элементарные реакции, гидрирование, окисление метана, комплексные аланаты, допированные алюминидные кластеры, оксоферрилпорфирин.*

Key words: *potential energy surface, elementary reactions, hydrogenation, methane oxidation, complex alanates, doped aluminum clusters, oxoferrylporphyrin.*

I. Введение

Гидриды легких металлов, их гидроборатные и гидроаланатные соли интенсивно исследовались во второй половине прошлого века. В последнюю декаду интерес к ним вновь возрос в связи с перспективами их использования для решения проблем водородной энергетики. Среди огромного числа публикаций, посвященных поискам материалов, способных накапливать и генерировать молекулярный водород (см. например обзоры [1−3] и библиографию в них), значительное место занимают экспериментальные и теоретические исследования процессов дегидрирования боратных и аланатных солей легких металлов и гидрирования алюминиевых кластеров [4−10].

Поиски методов активации связей C−H и C−C в низших алканах, которые являются важнейшими компонентами природного газа и нефти (и из которых обычно получают водород), имеют еще более давнюю историю, равно как и поиски «мягких» и селективных методов окисления алканов (см., например, [11−14] и библиографию в них). Поскольку неактивированные связи C−C и C−H инертны к действию обычных реагентов, известные промышленные методы (окисление *н*-бутана до малеинового ангидрида, метана до метилового спирта и формальдегида и др.) с использованием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов осуществляются при высоких температуре и давлении, что ухудшает селективность и увеличивает экономические затраты. С другой стороны, в живой природе энзим гема (метаногеназа) окисляет метан до метилового спирта при «физиологических» условиях [14]. В недавней работе [15] было найдено, что двухядерные («двухпалубные») μ-нитридные комплексы на основе фталоцианина (Pc) железа типа Fe(Pc)=N−Fe(Pc) и Fe(Pc^{t}Bu$_4$)=NFe(Pc^{t}Bu$_4$) в присутствии перекиси водорода способны окислять метан в водном растворе при температуре 25−60^{o}C.

Экспериментальные исследования, как правило выполнялись в конденсированных фазах. Для управления процессами и поиска оптимальных условий их проведения важно знать механизмы элементарных реакций, из которых складывается суммарный процесс. Экспериментальные подходы на молекулярном уровне сталкиваются с серьезными трудностями, и существенную помощь здесь могут оказать прецизионные квантовохимические расчеты поверхностей потенциальной энергии (**ППЭ**) элементарных реакций.

В настоящем сообщении дан краткий обзор теоретических работ, выполненных авторами с сотрудниками в последние десять лет и посвященных квантовохимическим расчетам ППЭ и моделированию механизмов некоторых элементарных реакций с участием молекулярного водорода и легких алканов. Их можно условно разбить на четыре серии. В первой серии рассмотрены соли додекааланового аниона $Al_{12}H_{12}^{2-}$ с катионами легких металлов и энергии ступенчатого отрыва от них атомов и молекул водорода [16−20]. Эти результаты подробно анализировались в наших ранних обзорах [18, 20]. В [21−24] получена сводка рассчитанных структурных, энергетических и спектроскопических характеристик для молекул и ионов боро- и алюмогидридов металлов типа L(AH$_4$)$_n$, где A = B и Al; L = Li, Na, Be, Mg, Al и атомы элементов первой половины 3d-периода. В последующих работах рассчитаны ППЭ и оценены активационные барьеры последовательного отрыва молекул H_2 у алюмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов [25], у аминоборатов Mg(BH$_4$)$_2$(NH$_3$)$_2$ и аминоаланатов магния Mg(AlH$_4$)$_2$(NH$_3$)$_2$ и их димеров[1], у тетрагидроаланата титана Ti(AlH$_4$)$_4$ [26].

Вторая серия работ посвящена моделированию механизма диссоциативного присоединения молекул водорода и легких алканов к гомоядерным и допированным алюминиевым класте-

рам. В [27] рассчитаны ППЭ, энергии E и активационные барьеры $h_{гидр}$ ступенчатого гидрирования гомоядерного кластера Al_{13} и его аниона Al_{13}^-

$$Al_{13} + H_2 \rightarrow Al_{13}H_2 + H_2 \rightarrow Al_{13}H_4 + H_2 \rightarrow Al_{13}H_6 + H_2 \rightarrow, \quad (1)$$

$$Al_{13}^- + H_2 \rightarrow Al_{13}H_2^- + H_2 \rightarrow Al_{13}H_4^- + H_2 \rightarrow Al_{13}H_6^- + H_2 \rightarrow, \quad (2)$$

а также допированных алюминидов XAl_{12}

$$XAl_{12}^- + H_2 \rightarrow XAl_{12}H_2^-, \quad (3)$$

содержащих допанты X = B, C, Si, или Ge на периферии или в центре икосаэдрической клетки Al_{12}^-, и литиевой «соли»

$$LiAl_{13} + H_2 \rightarrow LiAl_{13}H_2. \quad (4)$$

В работе [28] выполнены аналогичные расчеты ППЭ элементарных реакций Ti-допированного алюминидного *клозо*-кластера$TiAl_{12}$ и его аниона $TiAl_{12}^-$ в низко-спиновых и высоко-спиновых состояниях:

$$Al@TiAl_{11} + H_2 \rightarrow Al@TiAl_{11}H_2, \quad (5)$$

$$Al@TiAl_{11}^- + H_2 \rightarrow Al@TiAl_{11}H_2^-, \quad (6)$$

а в [29] в рамках того же подхода рассмотрены ППЭ модельных реакций диссоциативного присоединения молекул метана и этана к кластеру $TiAl_{12}$ в синглетном и триплетном состояниях

$$Al_{12}Ti + CH_4 \rightarrow Al_{12}Ti(CH_3)(H), \quad (7)$$

$$Al_{12}Ti + C_2H_6 \rightarrow Al_{12}Ti(C_2H_5)(H), \quad (8,а)$$

$$Al_{12}Ti + C_2H_6 \rightarrow Al_{12}Ti(CH_3)_2. \quad (8,б)$$

$$Al_{12}Ti(CH_3)(H) + CH_4 \rightarrow Al_{12}Ti(CH_3)_2(H)_2. \quad (9)$$

Наконец, в работе [30] выполнены расчеты ППЭ модельных реакций присоединения и последующего окисления метана в метанол в присутствии оксоферриламинопорфиринового комплекса

$$(NH_2)Fe(P)O + CH_4 \rightarrow (NH_2)Fe(P) + CH_3OH, \quad (10а)$$

(P − порфириновое кольцо, $P = C_{20}H_{12}N_4$) с аминовой группой в качестве аксиального противолиганда, а также родственные реакции:

$$(NF_2)Fe(P)O + CH_4 \rightarrow (NF_2)Fe(P) + CH_3OH, \quad (10б)$$

$$(NLi_2)Fe(P)O + CH_4 \rightarrow (NLi_2)Fe(P) + CH_3OH, \quad (10в)$$

в которых атомы H в аминогруппе замещены электроотрицательными атомами F и электроположительными атомами Li. Кроме этого рассмотрена реакция

$$Fe(P)NFe(P)O + CH_4 \rightarrow Fe(P)NFe(P) + CH_3OH \quad (11)$$

с участием μ-N-феррилпорфиринового «двухпалубного» комплекса в состояниях разной мультиплетности. Реакция (11) моделируют экспериментально изученную реакцию окисления метана с участием μ-нитридных фталоцианиновых оксоферрильных комплексов [15].

Все анализируемые здесь ППЭ реакций рассчитывались с помощью программы Gaussian-03 [31] в рамках метода функционала плотности (приближение Бекке-Ли-Янга-Парра, **B3LYP** [32, 33]. Оптимизация геометрии и расчеты частот нормальных колебаний проводились со стандартным базисом 6-31G*. У реакций типа (1) − (9), а таже у реакций дегидрирования комплексных боранов и аланов, рассмотренных в [21−26], энергетические характеристики особых точек ППЭ уточнялись с базисами 6-311+G* и 6-311+G**. У реакций с участием комплексных боранов и аланов энергии особых точек ППЭ пересчитывались также в рамках наиболее точного приближения связанных кластеров (**ccsd(t)** [31] с расширенным базисом 6-311+G**. Для определения структуры переходных состояний (ниже **TS**) и их положения на ППЭ, а также профиля ППЭ вдоль «минимальных энергетических путей», связывающих TS с реагентами и продуктами реакций, использовался метод внутренней координаты реакции (**IRC** [31].

С учетом приближенного характера B3LYP-расчетов, в настоящей работе использован «серийный» подход. На наш взгляд, наиболее надежные результаты получаются при рассмотрении не отдельно взятых (единичных) реакций, а при сравнительном анализе семейств родственных реакций, чьи ППЭ рассчитаны в рамках одного и того же приближения. При этом основное внимание мы сконцентрировали не столько на абсолютных значениях энергий и барьеров для каждой реакции в отдельности, сколько на относительных изменениям и тенденциях этих свойств в зависимости от различных молекулярных параметров (геометрического и электронного строения; природы допанта, порфиринового кольца P и аксиального противолиганда и др.), которые должны описываться с более высокой точностью.

II. Ступенчатое дегидрирование комплексных аланатов металлов

II.1. Аланаты щелочных и щелочноземельных металлов [25]

Элементарные реакции дегидрирования комплексных аланатов легких металлов удобно рассмотреть на примере последовательного отрыва первой, второй, третьей и т.д. молекул H_2 от молекулы аланата магния $Mg(AlH_4)_2$. Энергетическая диаграмма ППЭ приведена на рис. 1 вместе со схематическими изображениями «ключевых» структур, соответствующих локальным минимумам и переходным состояниям на всем участке от исходного аланатного реагента **1** ($Mg(AlH_4)_2$) до конечного алюминидного продукта **13** ($MgAl_2$). В нижнем окошке на рис. 1 изображены структуры промежуточных переходных состояний вместе со значениями геометрических параметров «активного центра» Al − H_2. Нетрудно видеть, что реакции отрыва первых двух молкул H_2 существенно эндотермичны, их энергии (ниже $E_{дегидр}$) составляют 20−25 ккал/моль, а барьеры (ниже $h_{дегидр}$) превышают 40−42 ккал/моль и являются серьезным препятствием для их протекания. Аналогичная картина получена в [25] для остальных аланатов легких щелочных и щелочноземельных металлов и сделан вывод, что дегидрирование молекул этих соединений может происходить лишь при жестких условиях. У родственных боратов рассчитанные барьеры выше, чем у аланатов на 10−25 ккал/моль, так что условия дегидрирования боратов должны быть еще более жесткими.

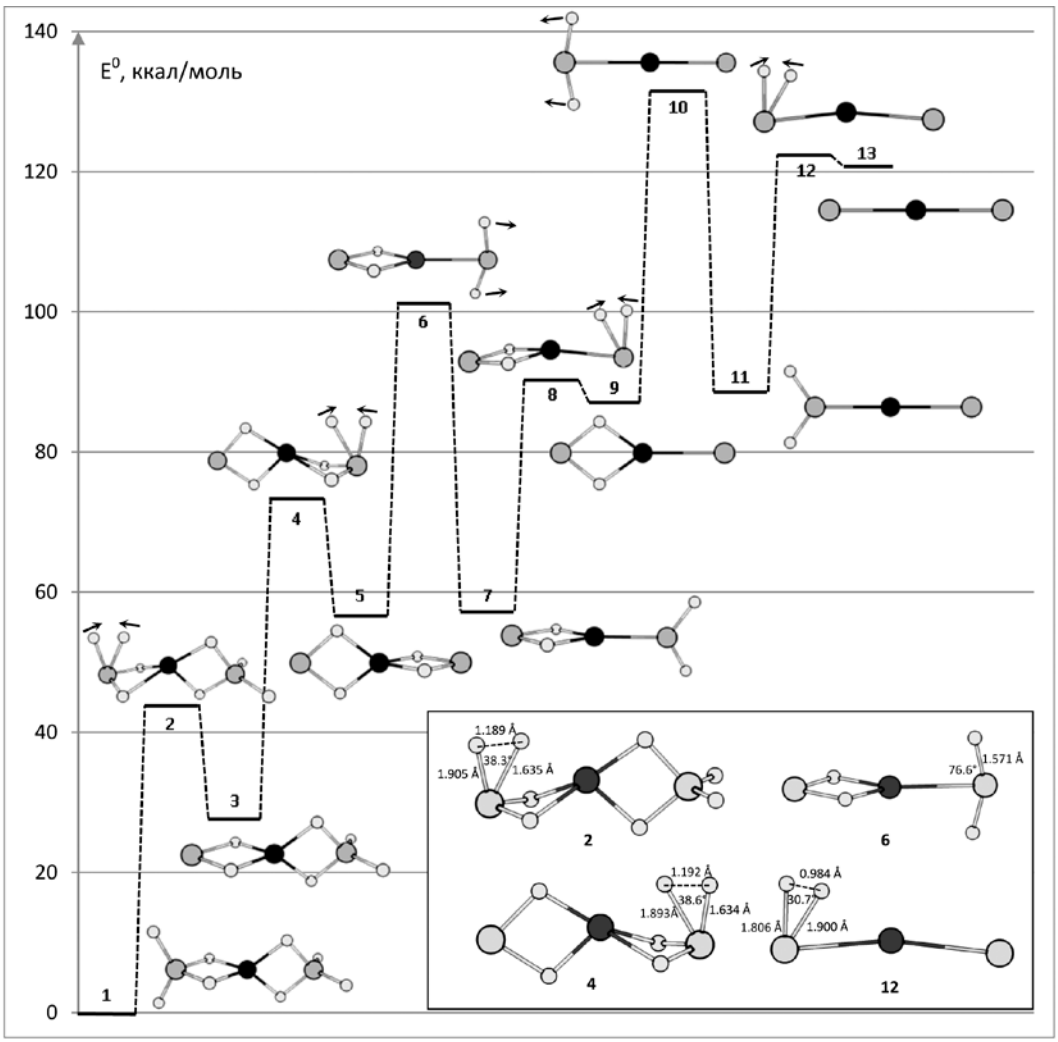


Рис. 1. Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний, отвечающих минимальному энергетическому пути ступенчатого отрыва молекул H_2 от молекулы аланата магния $Mg(AlH_4)_2$.

Одной из причин высоких барьеров $h_{дегидр}$ в этих реакциях, где отрыв молекулы H_2 осуществляется за счет объединениия одноименно заряженных атомов Н одной и той же алановой группы, может быть электростатическое отталкивание этих атомов и их удаленность друг от друга. Казалось естественным предположить [25], что $h_{дегидр}$ в принципе может снижаться у более сложных аланатов за счет объединения «контактных» атомов Н соседних групп AlH_4, расположеных близко друг к другу (например, у $Ti(AlH_4)_4$), или у которых имеются (помимо аланатной) гидридные группы, в которых атомы водорода заряжены положительно (например, у $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$). В частности, в пользу последнего предположения свидетельствовала экспериментальная работа [6], в которой найдено, что выделение молекулярного водорода из амминобората магния $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ протекает в более мягких условиях по сравнению с боратом $Mg(BH_4)_2$

II.2. Амминоборат и амминоаланат магния $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ и $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$[1]

Ключевые структуры и энергетическая диаграмма реакций дегидрирования амминобората и амминоаланата магния приведены на рис. 2. Структуры, номера которых обозначены буквами **A** и **B**, отвечают амминоаланату и амминоборату, соответственно.

Из рис. 2 видно, что при отрыве первой молекулы H_2 от молекулы $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ (**B-1**) в переходном состоянии **B-2** боратная группа меняет тридентатную координацию на бидентатную, атом H_N молекулы аммиака переходит в область боратного аниона и объединяется с ближайшим терминальным атомом H_B последнего в молекулу H_2 с длиной связи 0.76 Å, которая удалена от атома бора на 2.4–2.5 Å. Рассчитанный активационный барьер h_1 весьма высок (~ 52.6 ккал/моль). Продукт имеет структуру $Mg(BH_4)(NH_3)(BH_3NH_2)$ (**B-3**), в которой анион $BH_3NH_2^-$ с длиной связи R(BN)=1.60 Å координирован к центральному атому через атом N группы NH_2 и пару мостиковых атомов Н группы BH_3. Отрыв первой молекулы H_2 от амминобората слабо эндотермичен: затраты энергии составляют лишь ~2.3 ккал/моль, что на порядок меньше энергии, необходимой для отрыва молекулы аммиака (~24.6 ккал/моль).

[1] *Расчеты амминоборатов и амминоаланатов магния выполнены аспирантом кафедры физхимии А.А.Михайлиным. Результаты расчетов будут опубликованы в № 6 Вестника МИТХТ, 2011 г.*

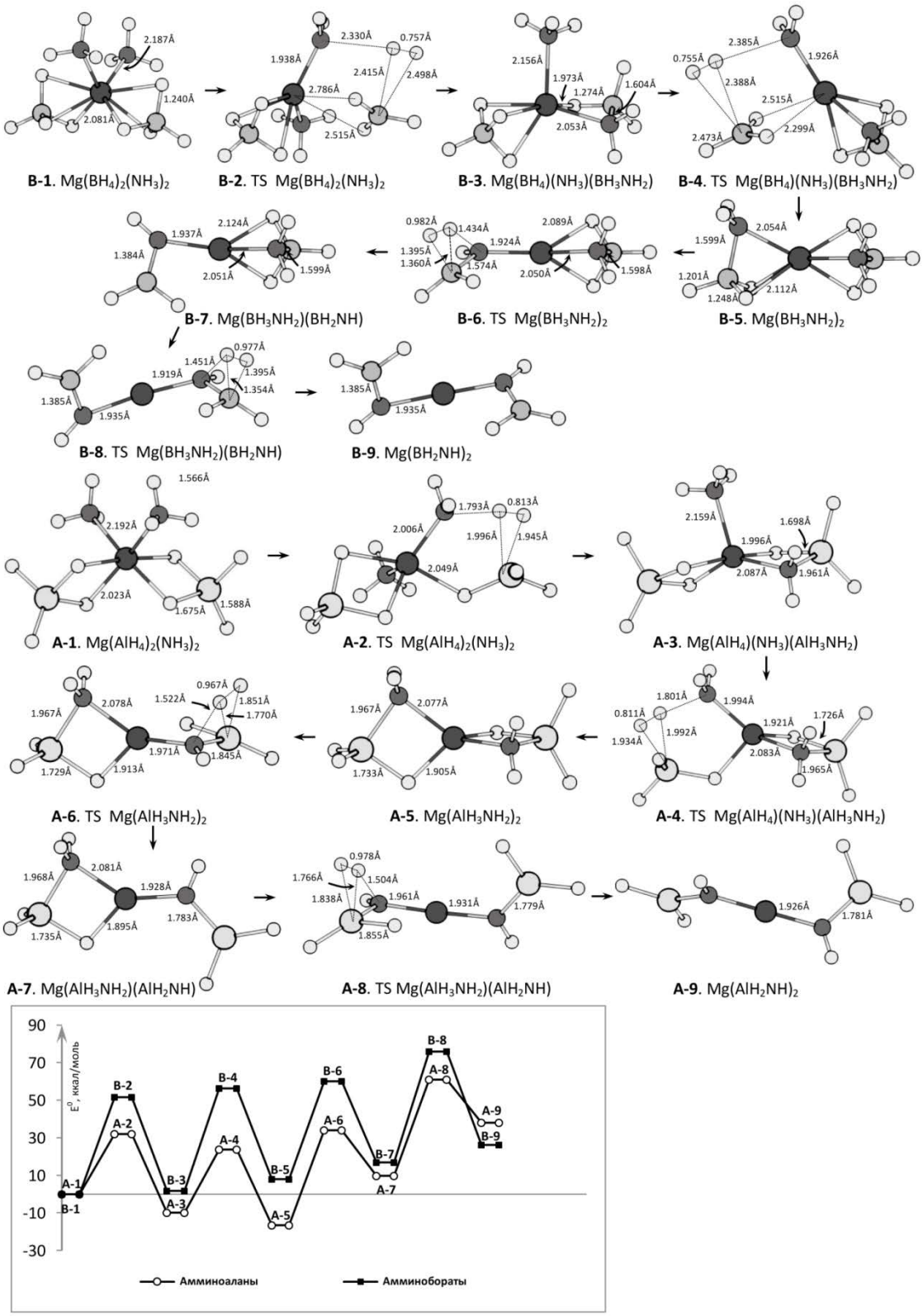


Рис. 2. Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний, отвечающих минимальному энергетическому пути ступенчатого отрыва молекул H_2 от молекул $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ и $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$.

Отрыв второй молекулы H_2 несколько более эндотермичен (затраты энергии ~ 6.3 ккал/моль) и может протекать по тому же механизму. Второму переходному состоянию **B-4** отвечает барьер ~54.8 ккал/моль, соизмеримый по величине с барьером **B-2**. Структура TS (**B-4**) близка к структуре первого переходного состояния TS (**B-2**). Продуктом второй стадии дегидрирования является молекула $Mg(BH_3NH_2)_2$ (**B-5**) с двумя бидентатными лигандами BH_3NH_2. Отметим, что начальные стадии дегидрирования у амминобората могут происходить в существенно более мягких условиях по сравнению с боратом $Mg(BH_4)_2$, для которого характерны более высокие барьеры и эндотермичность.

Отрыв третьей и четвертой молекул H_2 за счет

объединения атомов H_B и H_N, принадлежащих общему аниону $BH_3NH_2^-$, еще более эндотермичен (затраты энергии возрастают до ~10 и ~20 ккал/моль, соответственно) и протекает по тому же механизму, что и последовательное дегидрирование нейтральной молекулы BH_3NH_3. Оба барьера на этом пути остаются высокими (выше 50 ккал/моль). У продукта $Mg(BH_2NH)_2$ анионы BH_2NH^- координированы монодентатно через атом N и имеют двойную связь с R(BN) = 1.38 Å.

Механизм дегидрирования молекулы амминоаланата $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$ (**A-1**) подобен выше описанному. Количественные различия проявляются в следующем. У амминоаланата в переходных состояниях **A-2** и **A-4** активированная молекула водорода растянута сильнее (R(HH) ~ 0.80 Å) и расположена значительно ближе к атомам Al и N, чем у боратного аналога. Далее, в противоположность борату **B-1**, реакции отрыва первой и второй молекул H_2 от аланата **A-1** умеренно экзотермичны, причем на первой стадии освобождается ~6 и на второй – еще ~4 ккал/моль. Наконец, активационные барьеры, отвечающие переходным состояниям **A-2** и **A-4**, оцениваются порядка 32 и 33.5 ккал/моль, что почти на 20 ккал/моль меньше аналогичных барьеров у амминобората и на 10 – 12 ккал/моль меньше по сравнению с барьерами у аланата магния $Mg(AlH_4)_2$ [27]. Если сравнивать между собой реагенты $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$, $Mg(AlH_4)_2$ и $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$, то согласно расчетам, первые две ступени дегидрирования у амминоаланата должны быть умеренно экзотермичными и протекать в наиболее «мягких», у амминобората – в наиболее «жестких и у аланата – в «промежуточных» условиях.

В отличие от амминоборатного мономера, отрыв первой и второй молекул H_2 от димеров $[Mg(BH_4)_2(NH_3)_2]_2$ и $[Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2]_2$ с образованием межмолекулярных мостиков BH_3–NH_2 и AlH_3–NH_2 должен быть экзотермичным. У первого димера выигрыш энергии невелик, у второго – более ощутим (по ~3 и ~11 ккал/моль на каждой стадии соответственно). Этот канал энергетически немного выгоднее по сравнению с каналом, у которого отрыв молекул H_2 идет через образованием внутримолекулярных мостиков BH_3–NH_2 и AlH_3–NH_2, однако у обоих каналов барьеры соизмеримы по величине и остаются значительными. Эти барьеры намного превышают энергии распада димеров на мономеры. Можно полагать, что основной вклад в процессах дегидрирования аммиборатов и амминоаланатов связан с отрывом молекул H_2 от мономеров $Mg(BH_4)(NH_3)_2$ и $Mg(AlH_4)(NH_3)_2$.

Резюмируя, можно видеть, что введение молекул аммиака в координационную сферу бората и аланата магния понижает барьеры $h_{дегидр}$ на 8–10 ккал/моль и может смягчать условия дегидрирования аммиачных комплексов по сравнению с боратом $Mg(BH_4)_2$ и аланатом $Mg(AlH_4)_2$, соответственно, но при этом барьеры $h_{дегидр}$ все же остаются значительными.

II.3. Тетрааланат титана $Ti(AlH_4)_4$ [26]

В работе [26] выполнены аналогичные B3LYP- и ccsd(t)-расчеты ППЭ дегидрирования молекулы $Ti(AlH_4)_4$ с четырьмя тесно-координированными аланатными группами (тремя бидентатными и одной тридентатной).. Рассмотрены три канала образования H_2 при сближении пары терминальных (канал (H_t – H_t)), терминального с мостиковым (канал (H_t – H_b)) и пары мостиковых (канал (H_b – H_b)) атомов H соседних аланатных лигандов. Наименее выгоден первый путь (H_t–H_t), характеризующийся значительной эндотермичностью и высокими барьерами ~45 ккал/моль. Наиболее предпочтителен третий канал с барьерами $h_{дегидр}$ порядка 30 ккал/моль, который существенно ниже барьеров у аланатов щелочных и щелочноземельных металлов и сопоставим с барьерами у амминоборатных и амминоаланатных комплексов. Тем не менее барьеры и здесь остаются значительными и могут служить препятствием для дегидрирования в условиях обычных или умеренно-повышенных температур (см. подробнее [26]). На наш взгляд, этот вывод имеет довольно общий характер и относится к молекулам многих валентно-насыщенных боратных и аланатных солей и их комплексов.

В работах Богдановича с сотр. [4, 5] найдено, что добавление небольших количеств соединений титана резко смягчает условия разложения аланата натрия и повышает обратимость процесса. Для выяснения механизма влияния титана, в работах [27, 28] были рассчитаны ППЭ реакций (1) – (6) и найдено, что допирование атомом Ti алюминиевых кластеров типа Al_{13} приводит к резкому (в несколько раз) понижению барьеров $h_{гидр}$ и $h_{дегидр}$, в то время как допирование атомами непереходных элементов слабо сказывается на величине барьеров, которые остаются столь же высокими, как и у аланатных солей. Было найдено также, что барьеры у Ti-допированных кластеров обнаруживают сильную (иногда критическую) зависимость от формы алюминиевого каркаса, мультиплетности электронного состояния, внешнего заряда и других молекулярных характеристик. Ниже мы рассмотрим эти результаты подробнее.

III. Диссоциативное присоединение молекулярного водорода и легких алканов к допированным алюминиевым кластерам

III.1. Реакция с молекулярным водородом.

III.I.1. Допирование атомами непереходных элементов [27, 28]

Выбор кластеров $Al_{13}^{0,-}$ и $XAl_{12}^{0,-}$ с допантами X = B^-, C, Si и Ge в расчетах ППЭ реакций (1) – (4) [27, 28] мотивировался тем, что их отрицательные ионы, а также ионы многократно гидрированных *клозо*-аланов типа Al_nH_{n+2} ($4 \le n \le 8$) наблюдались в газовой фазе с высокой интенсивностью с помощью методов масс-спектрометрии и фотоэлектронной спектроскопии [34, 35]. Кластеры типа Al_{13}^-, $B@Al_{12}^-$ и $Si@Al_{12}$ содержат 50 валентных электронов, имеют икосаэдрическое строение, отличаются повышенной

стабильностью и получили название «суператомов» (см. обзоры [18, 20] и библиографию в них).

В переходном состоянии реакций (1, 2) связь H–H в молекуле водорода растягивается до 1.03 Å и далее разрывается с образованием в первичном продукте двух связей Al–H с атомами Al атакованного ребра. Реакция (1) присоединения H_2 экзотермична, барьер гидрирования $h_{гидр}$ оценивается ~ 30−40 [29]) ккал/моль, а барьер $h_{дегидр}$ обратной реакции отрыва H_2 от дигидрида $Al_{13}H_2$ остается столь же высоким (~40 ккал/моль), как у аланатных солей, рассмотренных в предыдущих разделах.

Первая стадия реакции (присоединение H_2 к ребру Al−Al) везде оказывется критической. В отличие от диссоциативного присоединения молекул H_2, присоединение атомарного водорода как к парамагнитному нейтральному кластеру Al_{13}, так и к диамагнитному аниону Al_{13}^- происходит без ощутимого барьера.

Согласно расчетам, замена центрального атома Al на другие атомы непереходных элементов (X = B, Si, Ge и другие) довольно слабо (в пределах нескольких ккал/моль) влияет на энергии реакций (1) – (4) и на высоту барьеров $h_{гидр}$ и $h_{дегидр}$. Допирование атомами непереходных элементов не приводит к существенному снижению высоких барьеров как гидрирования алюминиевых кластеров, так и отрыва молекулы H_2 от их гидрированных форм. Аналогичная картина повторяется при присоединении второй и третьей молекул H_2 [26, 27].

Картина резко меняется, если в качестве допантов выступают атомы переходных *d*-металлов с незаполненными электронными оболочками. Мы рассмотрим ее подробно на примере реакций гидрирования титан-допированных алюминидов.

III.1.2. Допирование атомом титана [28]

Согласно расчетам, у нейтрального кластера $Al@TiAl_{11}$ наиболее выгодно триплетное состоянием с «шатровой» (marque) структурой **1M** (M=3), в которой пятиугольная «крыша» и шестиугольное «основание» почти параллельны друг другу, атом Ti находится на вершине шатра, а атом Al – в его середине (здесь и ниже жирные прямые буквы соответствуют шатровой (**M**) и икосаэдрической (**I**) структурам, а наклонная буква M означает мультиплетность электронного состояния, $M = 2S + 1$, где S – суммарный спин). На ~10 ккал/моль выше расположены близкие по энергии синглетное и триплетное состояния с искосаэдрической структурой **1I** (M = 1 и 3) и еще на ~3 ккал/моль выше – синглетное состояние шатра **1M** (M = 1). У икосаэдрического изомера аниона $Al@TiAl_{11}^-$ (**1I**) предпочтительны близкие по энергии дублет и квартет, а квартет и дублет шатровой структуры **1M** менее выгодны на ~9 и ~ 15 ккал/моль соответственно. Всем этим структурам отвечают локальные минимумы ППЭ.

Из рис. 3 видно, что ППЭ реакций (5) и (6) имеют общие особые точки и похожие профили вдоль внутренней координаты реакции. На начальной стадии имеет место безбарьерная хемосорбция молекулы H_2 с образованием Ti(μ-H_2)-комплекса (интермедиата **2I** или **2M**) и выигрышем энергии ~ 5−10 ккал/моль в зависимости от структуры, заряда и мультиплетности кластера $Al@TiAl_{11}$. На следующей стадии координированная связь H−H разрывается, и (μ-H_2)-комплекс трансформируется в дигидрид $Al@TiAl_{11}H_2$, в котором один атом H связан с атомом Ti, а второй связан с соседним атомом Al_r, либо занимает мостиковую позицию между Ti и Al_r над атакованным ребром Ti −Al_r, либо оба атома H оказываются мостиковыми и координированы к соседним ребрам Ti−Al_r (структуры **4I**, **4aI, 4бI** на рис. 3). Барьер $h_{гидр}$, отсчитанный от (μ-H_2)-комплекса, и барьер обратной реакции $h_{дегидр}$ отрыва молекулы H_2 от дигидрида, отсчитанный от продукта, оказываются в несколько раз меньше аналогичных барьеров $h_{гидр}$ и $h_{дегидр}$ у реакций (1) − (4) с участием гомоядерных алюминидов.

Согласно расчетам, аналогичное качественное подобие ППЭ реакций типа (5) и (6) сохраняется и для кластеров $Al@LAl_{11}$, допированных другими переходными металлами L = V, Cr и др. При замещении атомов 3*d*-периода их аналогами по подгруппам из 4*d*- и 5*d*-периодов наблюдается предпочтительная стабилизация низкоспиновых и среднеспиновых термов.

У икосаэдрического изомера $Al@TiAl_{11}$ рассчитанная энергия хемосорбции H_2 составляет ~5 − 7 ккал/моль. Активация координированной связи H−H в μ-комплексе **2I** отчетливо выражено у синглета, у которого расстояние R(TiH) на ~0.17 Å короче, R(HH) на ~ 0.075 Å длиннее, а частота $\nu_{вал}$(HH) на ~ 1100 см$^{-1}$ меньше, чем у триплета. В переходном состоянии **3I** связь H−H у триплета растягивается до ~1.1 Å. Новые связи Ti–H и Al–H (или мостик Ti–H–Al) в дигидриде образуются в основном за счет электронов атомов H, с одной стороны, и электронной плотности, извлекаемой из «электронного котла» алюминидного каркаса Al_{12}, с другой. В структурах типа **2** координированная молекула H_2 выступает в роли слабого акцептора, а алюминиевый каркас Al_{12} – в роли донора электронов. Неспаренные электроны остаются локализованными преимущественно на атоме Ti на протяжении всей IRC-траектории реакции, его спиновая плотность ρ(Ti) и эффективный заряд Z(Ti) меняются слабо, и можно полагать, что атом допанта выполняет функцию «электронного проводника» между реагентами H_2 и Al_{12}.

Рассчитанный барьер h на пути трансформации μ-комплекса **2I** в дигидрид **4I** невелик (~ 4 ккал/моль) у триплета и малоощутим у синглета, так что присоединение молекулы H_2 к икосаэдрическому изомеру $Al@TiAl_{11}$ (**1I**) должно протекать легко в обоих состояниях с выигрышем энергии около 21−25 ккал/моль.

У «шатрового» изомера энергия хемосорбции у триплета (~5 ккал/моль) примерно вдвое меньше, чем у синглета. Активационный барьер h на

пути трансформации μ-комплекса **2M** в дигидрид **4M** у триплета оценивается в ~9 ккал/моль, у синглета он малоощутим (~1 − 2 ккал/моль). Присоединение молекулы H_2 к кластеру $Al@TiAl_{11}$ в синглетном состоянии должно происходить с малоощутимыми барьерами и выигрышем ~25 ккал/моль. В триплетном состоянии разница в энергиях реагента **1M** и продукта **4M** снижается до ~ 15 ккал/моль, разделяющий их барьер *h* не слишком велик (~ 9 ккал/моль) и может быть преодолен при умеренно повышенных температурах.

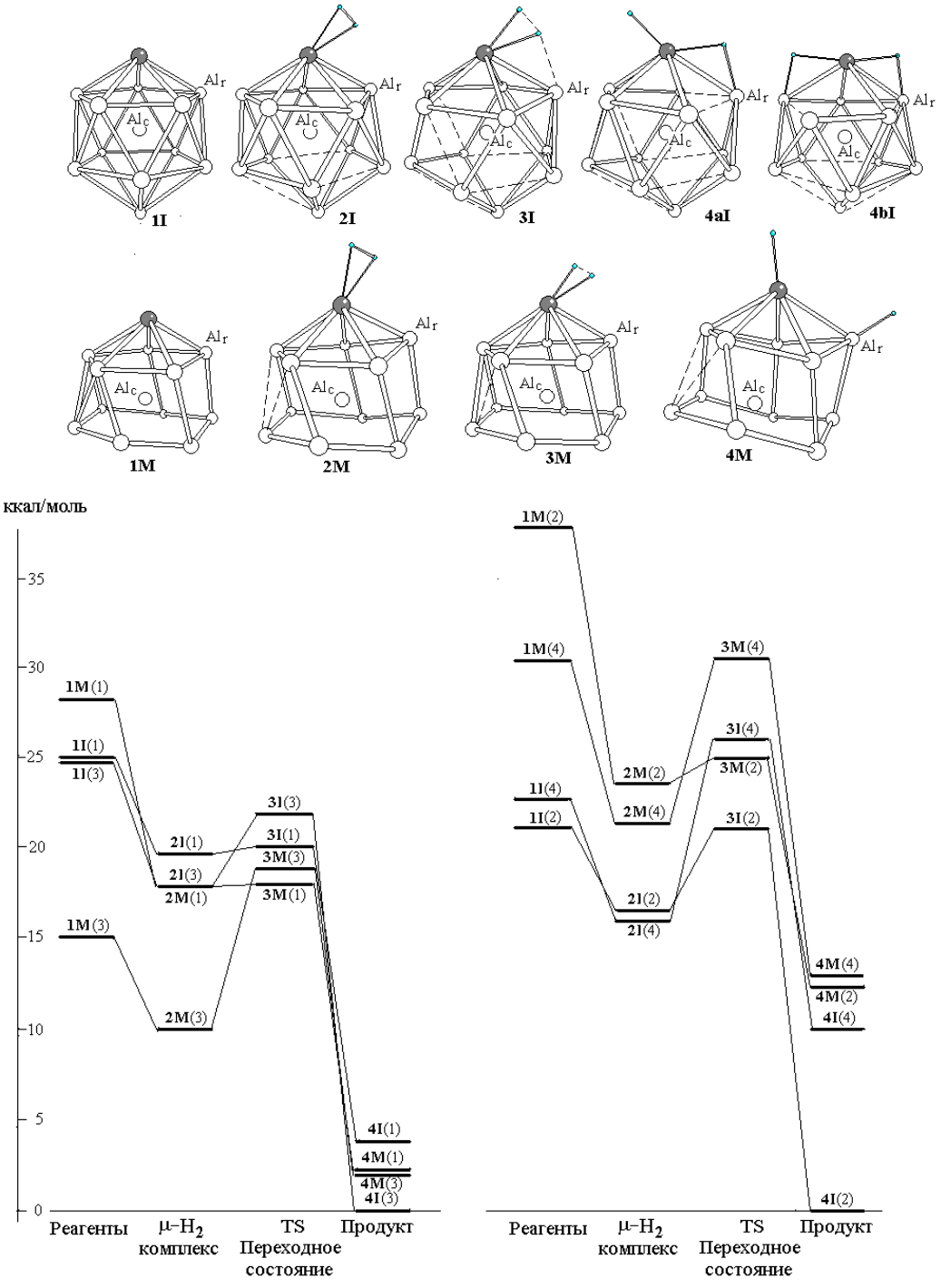


Рис. 3. Оптимизированные ключевые структуры и энергетические диаграммы вдоль реакций (5) и (6) [28].

В ходе реакций (5) и (6) каркас $Al@TiAl_{11}$ претерпевает значительные деформации. На разных стадиях реакций оптимизированные структуры каркаса оказываются промежуточными между «икосаэдром» и «шатром», а в ряде случаев эти два типа структур легко трансформируются друг в друга.

Потенциальный барьер у Ti-допированных алюминидов значительно ниже, чем у гомоядерных алюминиевых кластеров и аналогов, допированных атомами непереходных элементов. Можно полагать, что допирование атомами титана должно существенно смягчать условия гидрирования. Легче других должна протекать реакция с нейтральным кластером $Al@TiAl_{11}$ (**1M**) в основном триплетном состоянии. В вопросах об-

ратимости подобных реакций их селективность по мультиплетности электронного состояния очень важна. Важную роль играет также внешний заряд кластера.

Расчеты свидетельствуют также о том, что в реакциях с кластерами, которые содержат два или несколько атомов титана (или других переходных металлов), образующих общее ребро или общую грань, барьеры гидрирования имеют тенденцию к повышению по сравнению с кластерами типа $TiAl_{12}$ за счет образования связей металл–металл между допантами

Вышесказанное относится к начальной стадия гидрирования. Следующей стадией является миграция атомов H по поверхности металлического каркаса с тем, чтобы «очистить» атом Ti и его ближайшее окружение, восстановить способность допанта хемосорбировать следующие молекулы H_2 и выполнять функцию каталитического центра на каждом новом цикле. Согласно расчетам [27, 28], барьеры $h_{мигр}$ миграции атомов H_{Ti} и H_{Al} над ребрами и гранями кластеров $Al@Al_{12}H_2$ и $Al@TiAl_{11}H_2$ лежат в интервале 4–6 ккал/моль и позволяют полагать, что миграция атомарного водорода может происходить уже при умеренно повышенных температурах. Существенно, что эти барьеры $h_{мигр}$ как правило, остаются ниже барьера $h_{гидр}$, так что первая стадия реакции диссоциативного присоединения H_2 к ребру $Ti–Al_r$ в большинстве случаев оказывается критической. Отметим, что миграция атомов H связана с одновременными значительными деформациями каркаса Al_{13} вплоть до смены его структурного мотива. Присоединение второй и третьей молекул H_2 происходит по тому же механизму с не слишком сильно отличающимися значениями энергий и активационных барьеров.

Разумеется, для более точного и полного понимания совокупности процессов при гидрировании алюминидных кластеров необходимо динамическое рассмотрение задачи на базе более подробных и точных расчетов ППЭ, что выходит за рамки настоящего обзора. Мы ограничиваемся «статическим» подходом и качественными выводами.

III.2. Реакции с молекулами метана и этана [29]

На рис. 4 приведены ключевые структуры и энергетическая диаграмма реауций (7) – (9) диссоциативного присоединения молекул метана и этана к кластеру $TiAl_{12}$ в синглетном и триплетном состояниях.

В слабо связанном адсорбционном комплексе $Al_{12}Ti{\cdot}CH_4$ молекула CH_4 координирована тридентантно в синглетном и бидентантно в триплетном состояниях и может квази-свободно вращаться в координационной сфере атома Ti. Рассчитанная энергия хемосорбции метана (при сохранении мультиплетности электронного состояния) оценивается ~8.4 ккал/моль для синглета и ~5.1 ккал/моль для триплета, что немного выше энергии хемосорбции молекулы H_2 и позволяет предположить энергетическую предпочтительность адсорбции метана из смеси метан – водород.

В переходном состоянии **2b** (**TS**) «активная» связь C–H* располагается над атакованным ребром $Ti–Al_r$ При переходе из адсорбционного комплекса **1b** в **2b** (**TS**) она удлиняется почти на 0.50 Å и практически разрывается, метильная группа связывается с атомом Ti, а атом H – с соседним атомом Al_r. Одновременно в **2b** (**TS**) имеет место деформация металлического кластера с удлинением прилежащих ребер на: ~0.10 – 0.15 Å. Барьер диссоциативного присоединения CH_4 (ниже $h_{дп}$) оценивается ~9.6 ккал/моль в синглетном и вдвое выше (~20.4 ккал/моль) в триплетном состояниях.

В первичном продукте **2c** с ковалентными связями $Ti–CH_3$ и $Al_r–H$ атакованное ребро $Ti–Al_r$ практически разрывается, а наклонные ребра $Al_r–Al_b$ растягиваются до ~ 2.9 Å. Энергия реакции (7) составляет ~19.4 ккал/моль в синглетном и втрое меньше (~6 ккал/моль) в триплетном состояниях. Можно полагать, что первая стадия диссоциативной адсорбции CH_4 на $Al_{12}Ti$ в синглетном состоянии будет протекать в более мягких условиях, нежели в триплетном.

Миграционные барьеры $h_{мигр}(CH_3)$ на пути смещения метильной группы от Ti к ближайшему свободному атому Al, отвечающие переходному состоянию **2d** (**TS**) с мостиковым положением CH_3 над активным ребром $Ti–Al_r$, составляют ~6 ккал/моль в синглетном и ~9.5 ккал/моль в триплетном состояниях и весьма близки (в пределах расчетной погрешности) к соответствующим значениям $h_{мигр}(H)$ у гидридных систем. $Al_{12}Ti(H)_2$. В триплетном состоянии первая стадия присоединения CH_4 остается лимитирующей. В синглетном состоянии оба барьера, $h_{мигр}(CH_3)$ и $h_{дп}$, сопоставимы

После миграции CH_3-группы и «освобождения» атома Ti возможно присоединение второй молекулы CH_4 к $Al_{12}Ti(CH_3)(H)$ (**2e**) по тому же механизму. Соответствующий барьер $h_{дп}$ составляет ~8–10 ккал/мол Согласно расчетам, присоединение второй молекулы метана (по сравнению с первой) должно происходить с меньшим энергетическим эффектом и более низким активационным барьером.

Аналогичная реакция с этаном может идти по двум каналам, (8а) и (8б), через внедрение в связи C–H или C–C, с образованием этильного $Al_{12}Ti(C_2H_5)(H)$ или диметильного $Al_{12}Ti(CH_3)_2$ продуктов. На рис. 4 изображены структуры адсорбционного комплекса $Al_{12}Ti{\cdot}C_2H_6$, в котором молекула этана координирована одной метильной группой (**1c**) и как «μ-лиганд» **1e**. Замещение атома H в метане на метильную группу слегка усиливает взаимодействие Ti – алкан и упрочняет этановый адсорбционный комплекс **1c** на ~2 ккал/моль по сравнению с метановым **1ab** , так что в смеси легких алканов адсорбция этана, вероятно, будет немного более предпочтительной.

Из рис. 4 видно, что у первого канала (8а) при переходе из комплекса **1c** в переходное состояние **3a** (**TS**) связь C–C активируется слабо, зато связь C–H растягивается почти на 0.4 Å и ослабляется

столь же сильно, как и в переходном состоянии **2b** (**TS**) в реакции (7) с метаном, а атом H в **3a** (**TS**) занимает мостиковое положение между атомами C и Ti с расстояниями *R*(HC) ~1.49 и *R*(HTi) ~1.74 Å соответственно. В первичном продукте **3b** завершается образование ковалентных связей Ti–Et и Al–H.

Согласно расчетам, реакция (8б) существенно экзотермична в синглетном и слабо экзотермична в триплетном состояниях: соответствующие энергии оцениваются ~22 и ~4 ккал/моль. Тем не менее протекание реакции (8б) с разрывом связи C–C маловероятно в обоих спиновых состояниях, или, если и возможно, то при достаточно высоких температурах из-за высокого барьера $h_{дп}$~36 – 38 ккал/моль. У соответствующего ему переходного состояния **3c** (**TS**) связь C–C растягивается почти на полангстрема. а вектор, отвечающий единственной мнимой частоте (553i у синглета и 606i у триплета), направлен в сторону полного разрыва этой связи с образованием диметильного продукта **3d**. С кинетической точки зрения канал (8б) значительно менее предпочтителен по сравнению с (8а).

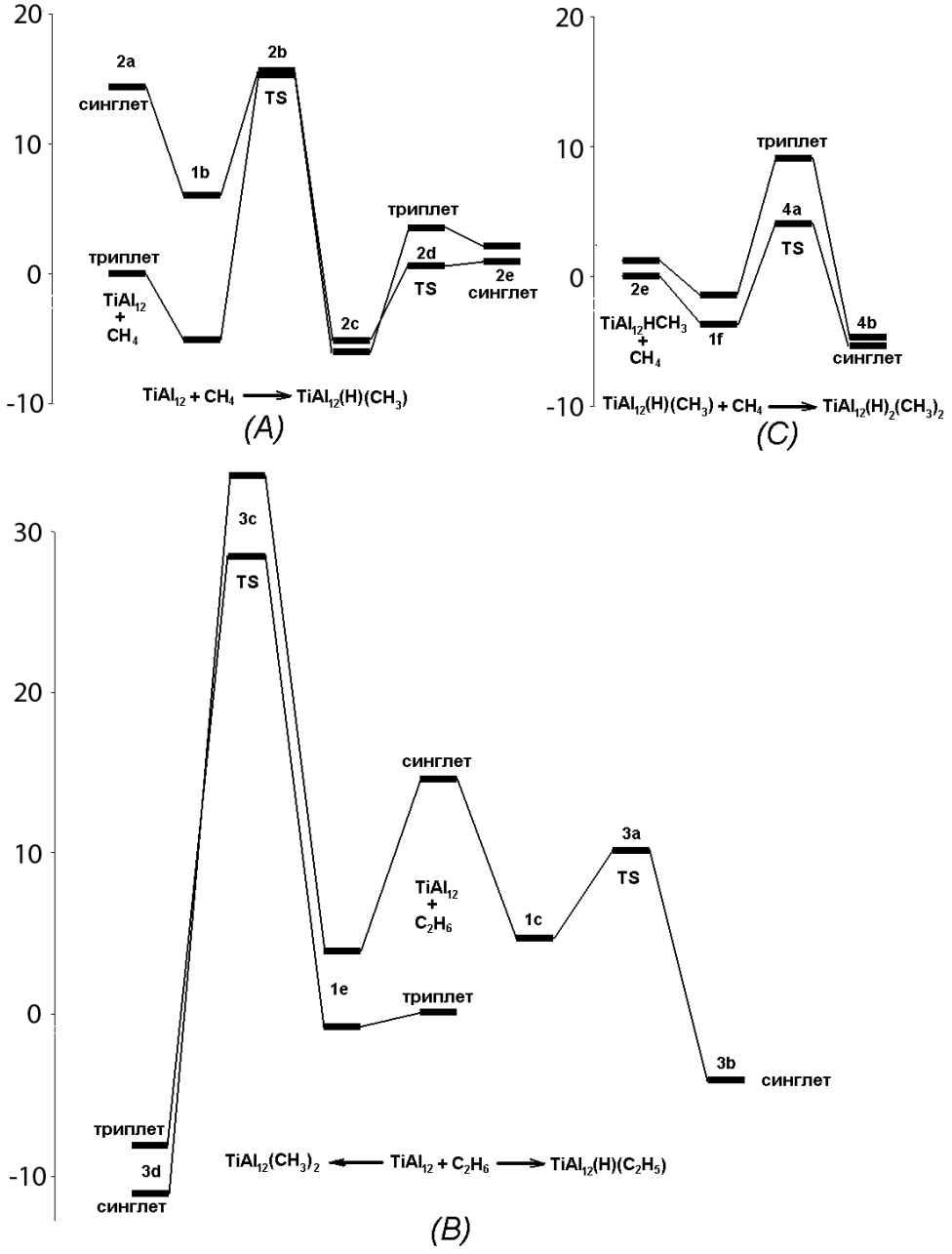


Рис. 4. Оптимизированные ключевые структуры и энергетические диаграммы реакций (7) – (9) диссоциативного присоединения молекул метана и этана к кластеру $TiAl_{12}$ в синглетном и триплетном состояниях.

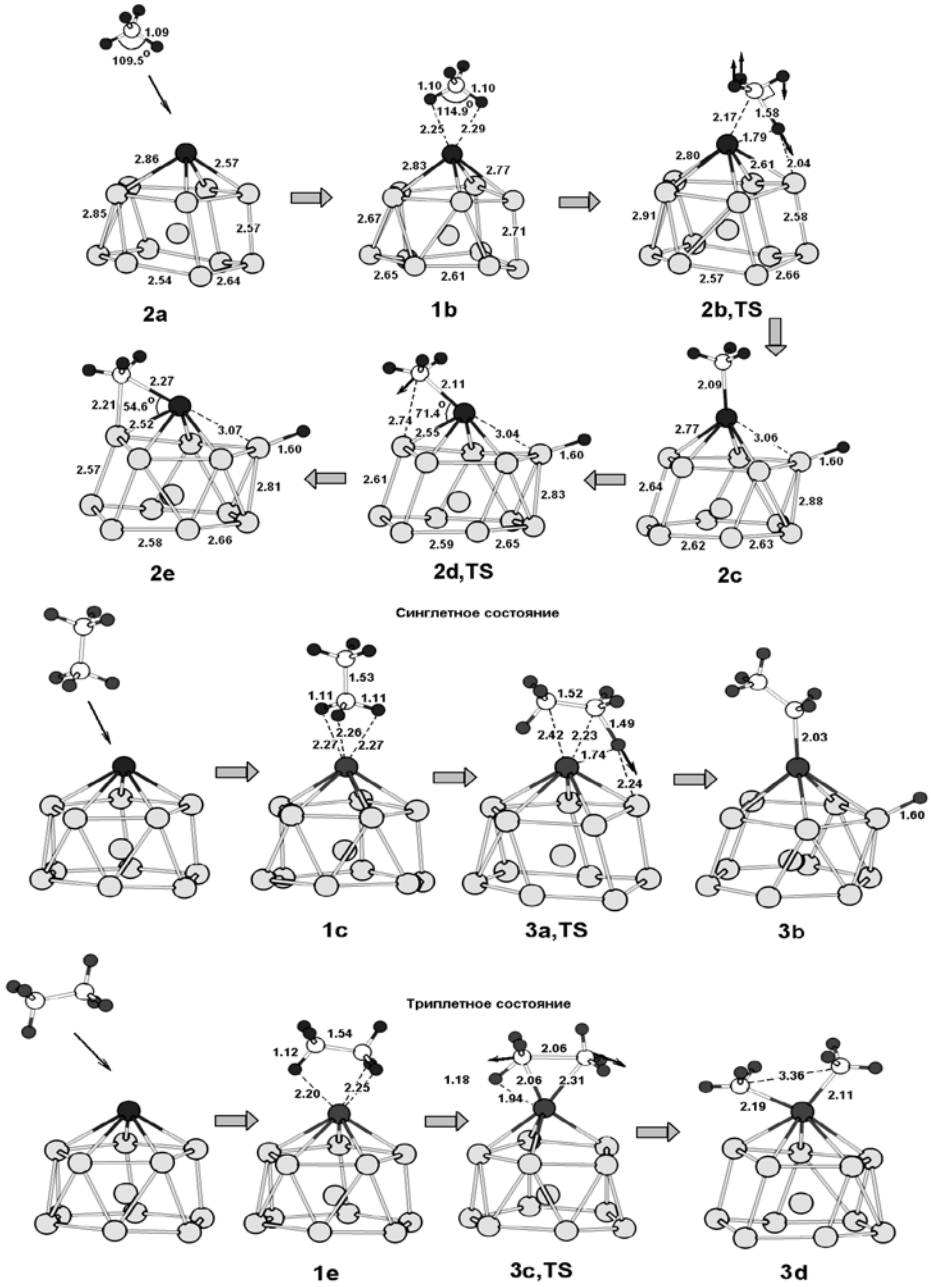


Рис.4. Продолжение.

Заметим, что в реакциях диссоциативного присоединения к кластеру $Al_{12}Ti$ могут участвовать и другие молекулы с иными связями X–H. Некоторые их реакций могут быть более экзотермичными и протекать с более низкими барьерами. В частности, наши расчеты ППЭ реакций типа (7) – (9) с участием гидридов элементов третьего периода показали, что молекулы силана, фосфина и сероводорода без барьера (или с малоощутимыми барьерами) присоединяются к $Al_{12}Ti$ с образованием первичного изомера $Al_{12}Ti(MH_{n-1})(H)$ типа (**2c**) и выигрышем энергии порядка нескольких десятков ккал/моль. Если подобные гидриды присутствуют в виде примесей, они могут блокировать реакционный центр Ti за счет образования связей Ti–X.

Возможны и другие способы блокирования, например, при координации молекул с кратными связями типа ацетилена или этилена или при окислении кластера $TiAl_{12}$. Согласно нашим расчетам, ацетилен и этилен образуют с кластером $TiAl_{12}$ прочные π-комплексы типа с энергиями связей порядка нескольких десятков ккал/моль, которые намного превышают энергии хемосорбции в гидридных и алкановых комплексах. Аналогичные расчеты ППЭ реакций типа (7) – (9) с участием (вместо алканов) окислителей N_2O и NO_2^- свидетельствуют, что в ходе этих реакций атом кислорода отрывается от окислителя и без барьера переходит к атому титана с образованием комплексов $TiAl_{12}O{\cdot}N_2$ и $TiAl_{12}O{\cdot}NO^-$, в которых допант блокирован очень прочной связью Ti=O.

Конверсия метана в метанол с участием оксоферрилпорфиринов [30]

Рассмотрим ППЭ реакции (10a) с аксиальной аминогруппой, энергетическая диаграмма которой и оптимизированные структуры особых точек ППЭ приведены на рис. 5. При обозначении структур (типа ^{2}**R**, ^{4}**RC** и ^{6}**TS-1**) верхний левый

индекс соответствует дублетному, квартетному и секстетному термам соответственно. При обозначении геометрических параметров цифры без скобок соответствуют дублетному, в круглых скобках – квартетному и в квадратных скобках – секстетному состояниям.

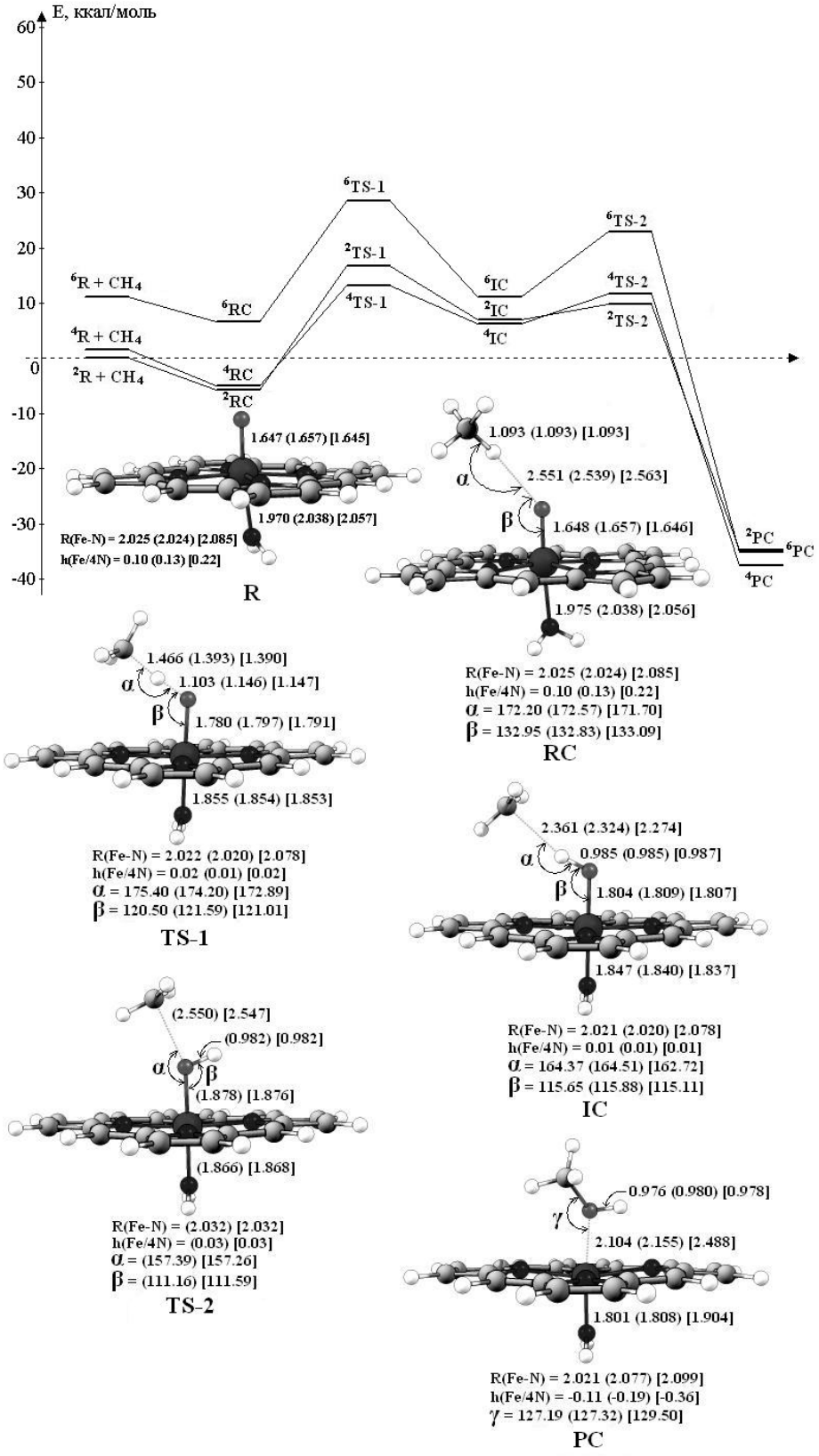


Рис. 5. Оптимизированные структуры особых точек ППЭ и энергетическая диаграмма реакции окисления метана.

Согласно расчетам, на качественном уровне ППЭ у модельных реакций окисления метана в метиловый спирт типа

$$LFe(P)O + CH_4 \rightarrow LFe(P) + CH_3OH,$$

где P = $C_{20}P_{12}N_4$ подобны (имеют похожие локальные минимумы, отвечающие реагентам (**R**)

и продуктам (**P**), похожие переходные состояния (**TS**) и интермедиаты (**IC**)). Их лимитирующей стадией обычно оказывается образование промежуточного продукта **IC** через первое переходное состояние **TS-1**. На молекулярном уровне задача сводится к поиску комбинаций металла L (связи L–O), кольца (порфиринового, фталоцианинового и т. д.) и аксиального противолиганда L, которым отвечают наиболее низкие значения этого барьера *h*(**TS-1**).

Из рис. 5 следует, что дублетное и квартетное состояния у реагента $(NH_2)Fe(P)(O)$ (**R**) близки по энергии в пределах ~1.5 ккал/моль, а секстет существенно (на ~11.1 ккал/моль) менее выгоден. Образование адсорбционного комплекса $(NH_2)Fe(P)(O)\cdot CH_4$ (**RC**) сопровождается выигрышем энергии ~5 ккал/моль у квартета и ~5.7 ккал/моль у дублета. Переходное состояние **TS-1** имеет одну мнимую частоту, вектор которой отвечает колебаниям мостикового атома H_b между атомами O феррила и C метана. Интермедиат $(NH_2)Fe(P)(O)H\cdot CH_3$ (**IC**) лежит на ~6.3 и ~7.0 ккал/моль выше, чем свободные реагенты $(NH_2)Fe(P)(O) + CH_4$, и на ~6.9 и ~9.8 ккал/моль ниже, чем **TS-1**, в квартетном и дублетном состояниях соответственно. Барьер, отвечающий второму переходному состоянию **TS-2**, оценивается ~ 5.3 (квартет), ~2.8 (дублет) и ~11 (секстет) ккал/моль. Состояние **TS-2** у всех трех мультиплетов имеет мнимую частоту *a* ~420i −470i с вектором, отвечающим колебаниям CH_3-группы вдоль линии O – C. Следующий за **TS-2** метанольный комплекс $(NH_2)Fe(P)\cdot CH_3OH$ (**PC**) малостабилен (энергия связи ~2–3 ккал/моль) и должен легко диссоциировать на свободные продукты $(NH_2)Fe(P) + CH_3OH$ (**P**). Энергетически наиболее выгодный механизм реакций (10а) должен включать дублетный и квартетный термы, которые имеют несколько точек «пересечения». Вклад секстетного терма менее важен.

Структуры $(NH_2)Fe(P)O\cdot CH_4$ (**RC**), $(NH_2)Fe(P)OH\cdot CH_3$ (**IC**) и $(NH_2)Fe(P)\cdot CH_3OH$ (**PC**) являются слабосвязанными «адсорбционными» комплексами. Рассчитанные энергии их распада на бесконечно удаленные компоненты варьируют в интервале 3 – 6 ккал/моль. Переходные состояния **TS-1** и **TS-2** лежат вблизи (в некоторых случаях немного выше) диссоциационного предела интермедиата **IC** на бесконечно удаленные $(NH_2)Fe(P)OH + CH_3$. При достижении второго переходного состояния **TS-2** у квартета, помимо перехода в продукт **PC**, следует учитывать возможность диссоциации **TS-2** на гидроксопорфирин и свободный метильный радикал.

Изменения величины барьера в зависимости от электроотрицательности аксиального лиганда можно проследить на примере ППЭ реакций (10б) – (10в). Согласно расчетам, смена отрицательного эффективного заряда *Z*(N) на атоме азота в аминной группе (–0.80 *e*) на положительный в NF_2-группе (+0.30 *e*) проявляется слабо у структур **R** и **RC**, и вполне отчетливо – в окрестности переходного состояния **TS-1**. При замещении NH_2 на NF_2 связь Fe–NX_2 в **TS-1** ослабевает и удлиняется на 0.23 Å, а связь Fe–OH упрочняется и укорачивается на 0.07 Å. Барьер реакции (10б) возрастает до ~24 ккал/моль (на ~11 ккал/моль выше барьера реакции (10а), так что при замене NH_2 на NF_2 потребуются существенно более «жесткие» условия проведения реакции.

Замещение NH_2 на NLi_2 оказывает противоположный эффект. Увеличение отрицательного заряда *Z*(N) сопровождается упрочнением и укорочением связи Fe–NX_2, ослаблением и удлинением связи Fe–OH и уменьшением барьера реакции (10в) на ~4 ккал/моль, что должно смягчать условия протекания реакции при замещении атомов водорода более электроположительными заместителями.

В [30] были оптимизированы структуры на участке **R** – **RC** – **TS-1** – **IC** реакции (11) с участием «двухпалубного» μ-N-комплекса Fe(P)=N–Fe(P)=O. Согласно расчетам, в состояниях μ-N-комплекса с мультиплетностями $M = 8$ и 10 центральный атом азота N_c находится примерно посередине между атомами металла. Атом Fe′ во втором, нижнем P′-кольце (атомы нижнего лиганда обозначены штрихом) сохраняет четыре неспаренных электрона на всем участке **R** – **RC** – **TS-1** – **IC**, его спиновая плотность ρ(Fe′) варьирует в узких пределах 3.9–4.2 *e*. Структура нижнего фрагмента N_c–Fe′(P′) остается консервативной. Влияние нижнего порфринового кольца на верхнюю (активную) часть «двухпалубного» μ-N-комплекса оказывается сопоставимым с влиянием NH_2-группы в «однопалубном» аминовом комплексе. В первом приближении можно считать, что второе Fe′(P′)-кольцо ведет себя как эффективный аксиальный противолиганд, не слишком сильно отличающийся от NH_2 по своему влиянию на активный центр, но обеспечивающий стерическое экранирование центрального атома азота N_c и защищающего последний от взаимодействия с молекулами окислителя типа H_2O_2. Оцененные активационные барьеры в обоих случаях не опускаются ниже 12 ккал/моль. Наши предварительные расчеты свидетельствуют также, что замена порфиринового кольца P на фталоцианиновое Pc не вносит принципиальных изменений.

Как уже отмечалось, расчеты выполнены для изолированных систем в газовой фазе при 0K и имеют приближенный характер. Барьеры порядка 10–12 ккал/моль представляются преодолимыми при повышенных температурах, что качественно согласуется с данными [15]. Для более адекватного сопоставления расчетных и экспериментальных данных, полученных в конденсированных средах, необходимы более сложные исследования ППЭ рассматриваемых реакций и динамический подход с учетом окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Махаев В.Д. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 796−821.
2. Grochala W., Edwards P. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 1283–1315.
3. Orimo S., Nakamori Y., Eliseo J. R., Zuttel A., Jensen C.M. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4111–4132.
4. Bogdanovic B., Felderhoff M., Kaskel S., Pommerin A., Schlichte K., Schuth F. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1012–1015.
5. Bogdanovic B., Felderhoff M., Pommerin A., Schuth F., Spielkamp N. // Adv.Mater. 2006. V. 18. P. 1198–1201.
6. Soloveichik G., Her J-H., Stephens P. W., Gao Y., Rijssenbeek J., Andruss V., Zhao J.-C. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4290–4298.
7. Wang P., Kang X.-D., Cheng H.-M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 20131–20136.
8. Dompablo M. A. A., Ceder G. // J. Alloys Compd. 2004. V. 364. P. 6–12.
9. Kang J. K, Lee J. Y., Muller R., Goddard W. A. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 10623–10633.
10. Chaudhuri S., Muckerman J. T. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 6952−6058.
11. Shu L., Nesheim J. C., Kauffmann K., Lipscomb J.D., Que L. // Science. 1997. V. 275. P. 515–524.
12. Tshuva E. Y., Lippard S.J. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 987–1018.
13. Kovaleva E.G., Neibergall M.B., Chakrabarty S., Lipscomb J.D. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. P. 475–486.
14. Штейнман А.А. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 1013–1037.
15. Sorokin A.B., Kudrika E.V., Bouchub D. // Chem. Commun. 2008. P. 2562–2564.
16. Charkin O.P., Klimenko N.M., Moran D., Mebel A.M., Charkin D.O., Schleyer P.v.R. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 6913–6922.
17. Charkin O.P., Klimenko N.M., Moran D., Mebel A.M., Charkin D.O., Schleyer P.v.R. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 47. P. 11594–11602.
18. Charkin O.P., Charkin D.O., Klimenko N.M., Mebel A.M. // Faraday Discuss. 2003. V. 124. P. 215–237.
19. Charkin O.P., Charkin D.O., Klimenko N.M., Mebel A.M. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 365. P. 494–504.
20. Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. Suppl. P. S17–S40.
21. Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. С. 1856–1867.
22. Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. С. 2039–2051.
23. Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. С. 2041–2051.
24. Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1015–1024.
25. Михайлин А.А., Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 77–81.
26. Михайлин А.А., Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 135–139.
27. Кочнев В.К., Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1175–1187.
28. Чаркин О.П., Кочнев В.К., Клименко Н.М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1345–1354.
29. Кочнев В.К., Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. С. 68–78.
30. Чаркин О.П., Макаров А.В., Клименко Н.М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1493–1502.
31. Gaussian 03, Revision C.01. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
32. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
33. Lee C., Yang W., Parr R. G. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 785–789.
34. Li X., Wang L. S. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 153404.
35. Grubisic A., Li X., Stokes S.T., Cordes J., Gantefoer G.F., Bowen K.H., Kiran B., Jena P., Burgert B., Schnoekel H. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5969–5975.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 547.1 : 661.723.13

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОНЯТИЯ БЕСКОНЕЧНОСТИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Л.А. Серафимов, профессор, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой, Л.А. Хахин, ассистент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: frolkova@mitht.ru

В работе рассмотрен ряд математических моделей химических и химико-технологических объектов, использующих понятие бесконечности. Выделены практически нереализуемые процессы, при моделировании которых бесконечность проявляется как некий фантом, и реальные процессы, которые достигают равновесного состояния за конечное, хотя и достаточно большое время.

The paper considers a number of mathematical models of chemical and chemical-engineering objects that use the concept of infinity. We allocated almost unrealizable processes, in the simulation of which infinity shows itself as a phantom. We considered also real processes that achieve the equilibrium state in a finite, but rather long time.

***Ключевые слова**: бесконечность, математическая модель, моделирование, равновесное состояние, стационарный процесс, полистационарность.*

***Key words:** infinity, mathematical model, modeling, equilibrium state, stationary process, polistationarity.*

В познании физико-химических явлений и процессов источником первичной информации выступают наблюдения, каждое из которых фиксирует определенные факторы. Для более полного понимания объекта необходимо выделить его сущность, основные свойства, поэтому имеющуюся информацию стремятся максимально сконцентрировать («сжать») в некоторое абстрактное понятие – модель. Модель – это изображение в компактной форме различной информации об объекте, находящейся в определенном соответствии с оригиналом. Сегодня метод моделирования является одним из приоритетных в современной науке.

Различают физическое и математическое моделирование. Обычно при построении модели сам объект упрощают. Это упрощение приводит к тому, что попытки расширить область применения, например, математической модели приводит иногда к неожиданным результатам. Что характерно для модели? Прежде всего, это формулировка ее принадлежности к определенному объекту и допущений, т.е. выделение границ применения конкретной модели. Если рассматривается математическая модель, то необходима ее математическая экспликация – запись в виде математических терминов.

Наибольшие трудности возникают, когда моделируемый объект содержит в своей основе понятие бесконечности, а также, например, когда стационарный процесс переходит в пределе в равновесное состояние системы, или когда нестационарный процесс, являющийся переходным от одного стационарного состояния в другое, становится стационарным. Во всех этих случаях исследователь также сталкивается с понятием бесконечности. Важно понимать, является ли бесконечность фантомом модели или она существует объективно. В естествознании фетишизация понятия бесконечности как объективного фактора приводит к резкому снижению возможностей исследователя и является тормозом развития данной области знаний, а иногда и целого направления науки.

Это и побудило авторов подготовить настоящую статью, посвятив ее понятию бесконечности и выявлению условий и моделей, в которых она встречается в ряде областей химии и химической технологии.

Понятие бесконечности в математике

Понятие бесконечности является определяющим в математике. Вейль определял математику как науку о бесконечности [1]. Гильберт считал, что трудности в обосновании современной математики связаны с произвольными абстрактными построениями и способами образования таких понятий как математическая бесконечность [2]. По мнению Рузавина, история математики свидетельствует о том, что важнейшие этапы в процессе ее развития сопровождались радикальным пересмотром существовавших концепций бесконечности [3]. Наиболее ярко эта связь прослеживается в истории обоснования анализа бесконечно малых величин.

Понятие математической бесконечности представляет собой абстракцию, отражающую только количественный, но не качественный характер окружающего мира. Различают три типа абстракций, приводящих к трем видам математической бесконечности. Это фактическая бесконечность, потенциальная бесконечность и актуальная бесконечность. Фактическая бесконечность рассматривается в естествознании и в технике в практическом смысле, т.е. как сравнение объектов достаточно большого и достаточно малого размеров. Диаметр электрона составляет всего 10^{-12} см, т.е. является бесконечно малой величиной по сравнению с любым макротелом, например, с диаметром Земли, который, в свою очередь, бесконечно мал по сравнению с диаметром нашей Вселенной. Использование понятия фактической бесконечности в математике создало бы значительные трудности, поскольку в этом случае математики, по существу, необходимо было бы отказаться от возможности неограниченного продолжения натурального ряда и ряда фун-

даментальных абстракций, что по мнению авторов, [4, 5] парализовало бы математику.

В настоящее время в математике используются только два вида бесконечности – потенциальная и актуальная. Потенциальная бесконечность предполагает отвлечение от реальной возможности построения тех или иных математических объектов. При фактической ее осуществимости обычно различают построение объекта, требующее небольшого количества шагов и большого количества шагов, хотя сама граница большого и малого точно определена быть не может. Однако, используя понятие принципиальной осуществимости, исследователь допускает построение тех или иных математических объектов в виде бесконечного множества.

Актуальная бесконечность тесно связана с теоретико-множественным обоснованием математики. Понятие актуальной бесконечности, т.е. бесконечности завершенной, заданной всеми своими элементами, вводится на основе абстрактной абсолютной осуществимости. Это дает возможность применять к бесконечным множествам простой и хорошо изученный аппарат классической логики. Основная идея здесь состоит в том, что о бесконечном множестве обычно рассуждают по аналогии с конечными множествами. Еще Аристотель возражал против использования в науке понятия актуальной бесконечности, ссылаясь на то, что возможен счет только на конечных множествах [6–8]. У средневековых схоластов отрицание бесконечности приняло форму отречения «Infinitum actu non datur» (не существует действительной актуальной бесконечности).

Разбирая эти возражения, Кантор [9] указывает, что и с бесконечными множествами можно производить некоторые действия счета, если их определенным образом упорядочить. Разница в том, что если для конечных множеств порядок не влияет на результат счета, то для бесконечных множеств он зависит от способа их упорядочения. Актуальную бесконечность нельзя целиком объять, так как она предполагает, что это множество подсчитано. Бельцано [3] писал: «чтобы вообразить целое, нет необходимости представлять отдельно его части». Еще в 17 веке было отмечено: для бесконечных множеств аксиома, что часть меньше целого, теряет свою силу. Сравнение бесконечных множеств возможно путем введения понятия мощности. Два множества равны, если они равномощны.

Считая, что теория множеств дает окончательное обоснование математики, А. Пуанкаре писал [10]: «Теперь математика полностью арифметизирована. Достигнута определенная строгость».

После этого в теории множеств было вскрыто большое количество парадоксов. В свете этих парадоксов поиски обоснования математики продолжаются. И все-таки, как правильно отмечает Марков [11], абстракция потенциальной бесконечности состоит в отвлечении от реальных границ наших конструктивных возможностей, обусловленных ограниченностью нашей жизни в пространстве и времени.

Опираясь на абстракцию, можно признать потенциальную бесконечность как неограниченный процесс построения математического объекта, который не имеет последнего шага. Отрицание объективного характера потенциальной бесконечности не только во времена древнегреческих философов, но и в наши дни происходит из-за спорной интерпретации этого понятия. Например, не ищем же мы в природе точек, прямых и плоскостей в том виде, как они существуют в математике. Между тем Карри, основываясь на том, что в нашем окружении нет ничего, соответствующего идее бесконечности, делает вывод о несостоятельности реалистической точки зрения на математику [12].

Гильберт утверждал, что бесконечного нет в природе и оно недопустимо как основа нашего разумного мышления [2]. Отчасти он прав, если говорить о развитии математического моделирования различных объектов в естествознании. Вместе с тем, идея бесконечности все-таки допустима и в разумном мышлении, если не забывать о ее связи с конечными процессами и объектами. Сегодня понятие потенциальной бесконечности является одним из фундаментальных понятий всей математики.

Объекты с бесконечным числом элементов в химии и технологии

Обладая вполне ограниченным набором элементов, природа создает огромное число форм, отличающихся взаимным их расположением. Это основной закон комбинаторики. Так, число структурных изомеров насыщенных углеводородов достигает огромных чисел уже при числе углеродных атомов в молекуле больше десяти [13]. При увеличении числа компонентов (n) в зеотропной смеси стремительно растет число технологических схем ректификации (z) [14, 15]. Для двухкомпонентной зеотропной смеси конкретного состава существует всего один вариант схемы разделения, а, например, для n=12 число возможных схем достигает более 57 тысяч. Аналогично, множество классов и типов диаграмм фазового равновесия жидкость–пар для трехкомпонентных моноазеотропных систем насчитывает 26 диаграмм (49 с антиподами), а для четырехкомпонентных систем уже тысячи. Количество диаграмм возрастает на порядки и больше, если рассматривать системы, содержащие 5 и более компонентов и/или биазеотропные и триазеотропные составляющие в трехкомпонентных смесях.

В перечисленных случаях нет необходимости привлекать понятие бесконечности, так как для них разработаны строгие методы расчета числа этих форм. Мы остановимся на объекте, в котором привлечение понятия бесконечности оказалось весьма плодотворным. Речь идет о так называемых

непрерывных смесях, модель которых с успехом используется в практике переработки нефти и других сложных смесей типа смол, восков и т.п. Экспериментально исследуя такие объекты, можно косвенно соприкоснуться с понятием бесконечности. Вопрос непрерывных смесей кратко изложен в монографии [16].

В настоящее время все смеси органических веществ подразделяют на два множества: непрерывные смеси и дискретные смеси. Модель непрерывной смеси предусматривает бесконечно большое число веществ в ней, при этом концентрация каждого вещества стремится к нулю, а температура кипения смеси образует определенный континиум в виде кривой истинных температур кипения. Это предельная модель, так как в реальных смесях такого вида число компонентов огромно, но конечно. Даже фракции нефти, например бензиновые, могут содержать до 500 веществ, а масляные фракции еще большее число компонентов. Здесь привлечение понятия бесконечности позволяет выделить из непрерывной смеси фракции, выкипающие в строго определенных температурных интервалах. В этом случае модель, основанная на потенциальной бесконечности, дает в виде практического результата непрерывную кривую истинных температур кипения, определяемую экспериментально.

В отличие от непрерывных, дискретные многокомпонентные смеси состоят из сравнительно небольшого числа веществ. При этом каждое вещество в процессе разгонки представлено своей «ступенькой» конечной протяженности на зависимости температуры от количества отогнанной фракции. Характерными примерами таких смесей являются смеси легких углеводородов и смеси, получаемые в технологиях основного органического и нефтехимического синтеза. В то же время в ряде процессов органического синтеза получаемые смеси приближаются к непрерывным. Например, смеси, получаемые окислением газового или прямогонного бензинов. Разделение таких смесей осуществляется путем отделения легкокипящих и тяжелокипящих фракций, которые не всегда находят сбыт и, как правило, сжигаются.

В практике встречаются также дискретно-непрерывные (полунепрерывные) смеси, которые представляют собой сочетание дискретной, как правило, легкокипящей части смеси с непрерывной тяжелокипящей. К таким смесям относятся бензины, керосины и дизельные топлива. На рис. 1 приведены кривые истинных температур кипения (ИТК) для непрерывных, дискретно-непрерывных и дискретных смесей. При четком разделении смеси методом ректификации получают кривые истинных температур кипения; при нечетком делении, например, простой перегонкой получают кривые условных температур кипения (УТК).

Таким образом, моделирование различных сложных смесей привело к понятию непрерывных смесей, т.е. смесей, в которых концентрация индивидуального компонента в пределе стремится к нулю, но сохраняется его температура кипения, дающая с другими температурами непрерывную монотонную кривую. Последняя может быть определена экспериментально. Этот факт напоминает образ чеширского кота в произведении Льюиса Кэрролла «Алиса в стране чудес», после исчезновения которого оставалась его улыбка. Такая аналогия не случайна, ведь автор произведения – математик. Естественно, в этом случае используется для моделирования ситуации понятие потенциальной бесконечности, которая воспринимается как фактическая бесконечность. В области непрерывных смесей было проведено большое число исследований А.А. Кондратьевым и Ф.Б. Петлюком с учениками [17]. Подробно останавливаться на этих работах не входит в нашу задачу, однако еще раз подчеркнем, что идея непрерывности кривой разгонки оказалась весьма плодотворной в технологии разделения.

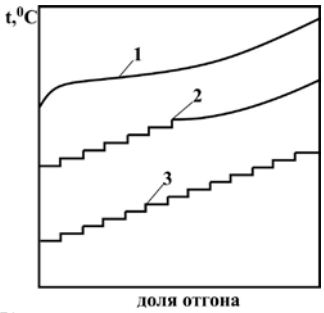


Рис. 1. Кривые истинных температур кипения многокомпонентной жидкой смеси.
1 – непрерывные; 2 – дискретно-непрерывные; 3 – дискретные смеси.

Модели химико-технологических процессов, использующие понятие бесконечности

Моделирование технологических процессов получило значительное распространение в предпроектных исследованиях благодаря возможности широкого использования ЭВМ и специализированных программных продуктов. При моделировании бесконечность проявляется во всех случаях, когда неравновесная система переходит в состояние равновесия. Последнее понятно, так как равновесие есть состояние системы, а не процесс [18]. Такие переходы связаны с качественными изменениями объекта и характерны для следующих случаев:

1. Исследование равновесной (обратимой) ректификации.
2. Достижение особых точек в процессах открытого равновесного испарения.
3. Достижение особых точек в процессе ректификации.
4. Определение минимального флегмового числа.
5. Достижение особой точки в случае реальной дистилляции.
6. Достижение химического равновесия в реакционных и совмещенных реакционно-массообменных процессах.

7. Исследования переходных режимов, реализуемых при переходе от одного стационарного состояния к другому.

Рассмотрим каждый из приведенных случаев более подробно.

1. Процесс равновесной (обратимой) ректификации. Это название является условным, поскольку равновесный процесс сам не идет, его «ведут» теоретически, «мысленно». Процесс обратимой ректификации бинарной смеси, протекающий в колонне с дифференциальным изменением состава, характеризуется совпадением рабочих и равновесных концентраций. При разделении многокомпонентной смеси на каждом уровне колонны рабочая нода совпадает с равновесной нодой жидкость-пар. Для реализации такого режима в исчерпывающей части колонны дифференциально подводится определенное количество тепла, а в укрепляющей части колонны это тепло отводится дифференциально с каждого уровня. Образно говоря, этот процесс проводится при нулевой движущей силе. Возможность его организации обусловлена причислением процесса ректификации к так называемым потенциально обратимым процессам [19]. Каждому составу здесь соответствует бесконечная эффективность ректификационной колонны. В тарельчатых колоннах для разделения каждого состава необходимо бесконечное число ступеней разделения. Рассматриваемый процесс является чисто абстрактным. Вместе с тем, он характеризуется наименьшими энергозатратами на ректификацию и наименьшим производством энтропии и играет большую роль в синтезе энергосберегающих схем ректификации. Особенности такого процесса подробно изложены в монографии [17].

2. Достижение особых точек в процессах открытого равновесного испарения

Процесс открытого равновесного испарения [20, 21] предусматривает, что в каждый момент времени уходящий пар термодинамически равновесен кипящей жидкости. Математическая модель процесса записывается в векторном виде:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \overline{y^* - x^*}, \qquad (1)$$

где t – параметр, аналог времени; x^*, y^* – составы равновесных жидкой и паровой фаз.

Уравнение (1) можно представить в виде системы уравнений:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = (K-1)\bar{x}, \qquad (2)$$

где $(K-1)$ – матрица равновесных коэффициентов распределения компонентов.

При достижении изолированной особой точки правая часть уравнения (2) равна нулю при условии, что концентрации ряда компонентов равны нулю, коэффициенты распределения остальных компонентов равны единице. В этом случае, параметр t стремится к бесконечности, а состав $\bar{x}$ стремится к постоянной величине. Так как сама система представляет собой определенную, нереализуемую на практике абстракцию, появление бесконечной величины параметра t вполне допустимо, но это характерно именно для рассматриваемой модели.

3. Достижение особых точек в ректификации многокомпонентных смесей

Для колонн с дифференциальным изменением состава фаз (насадочные и пленочные колонны), работающих в стационарном режиме, было предложено уравнение [22–23]:

$$\frac{d\bar{x}}{dh} = \frac{A}{L}(B)\left|\overline{(y^* - x^*) - (y - x)}\right|, \qquad (3)$$

где h – высота колонны; $\overline{(y^* - x^*)}$ – вектор разницы равновесных составов жидкости и пара на границе раздела фаз; $\overline{(y - x)}$ – вектор разности рабочих концентраций потоков жидкости и пара; A – гидродинамический коэффициент; L – количество молей потока жидкой фазы; (B) – матрица коэффициентов массопереноса порядка n-1, где n – число компонентов смеси.

Особая точка реализуется всякий раз, когда движущая сила процесса ректификации становится равной нулю. Обнуление правой части уравнения (3) приводит к тому, что величина h стремится к бесконечности, а состав x – к постоянной величине. Уравнение процесса ректификации является линеаризованной формой, которую можно получить, используя закономерности термодинамики необратимых процессов. Оно строго линейно относительно коэффициентов массопереноса, в то время как при движении по высоте линейность не соблюдается, а только сохраняется соотношение Онзагера. В связи с этим, матрица (B) является функциональной.

Все приведенные выше модели используют теорию однородных дифференциальных уравнений, поэтому их свойства определяются общими закономерностями этой области математики. Естественно, это абстрактные модели, полезность которых несомненна, однако в представленном виде они не могут быть реализованы на практике.

Перейдем теперь к процессам второй группы.

4. Режим минимального флегмового числа. При минимальном флегмовом числе число ступеней разделения (как реальных, так и теоретических) на уровне ввода в ректификационную колонну исходной смеси заданного состава устремляется в бесконечность. Это абстрактный режим, так как создать колонну бесконечно большой высоты невозможно. Вместе с тем, он отвечает конечным и наименьшим энергозатратам на ректификацию, и мы получаем реальную точку отсчета потребления энергии в ректификационной колонне. Здесь речь идет о пределе реального процесса, когда при увеличивающемся числе ступеней разделения процесс приближается к режиму минимального флегмового числа. Беря конечное, но очень большое число ступеней разделения, мы сколь угодно близко можем подойти к этому пределу, т.е. когда процесс остается реальным, пока мы не использовали последнего шага, устремив в

бесконечность число ступеней разделения. Это яркий пример потенциальной бесконечности. Необходимо добавить, что минимальное флегмовое число тесно связано с зоной постоянного состава. Иными словами бесконечность, по высоте колонны дает конечный состав смеси на определенном уровне колонны.

При определении минимального флегмового числа важную роль играют как равновесная (обратимая) ректификация, так и особые точки, свойственные этому процессу. В рассматриваемом случае бесконечность реализуется локально в том смысле, что энергозатраты и состав, соответствующие рассматриваемому режиму, конечны, т.е. вполне реальны.

5. Достижение особой точки в случае реальной дистилляции. В работе [24] приведено уравнение для реального процесса дистилляции, которое имеет вид:

$$\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)_1 = (B)\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)_2, \qquad (4)$$

где $\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)_1$ – изменение вектора состава жидкой фазы при реальной дистилляции многокомпонентной смеси; $\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)_2$ – изменение вектора состава жидкой фазы в процессе открытого равновесного испарения, когда пар термодинамически равновесен жидкости в каждое мгновение времени; (B) – диагональная матрица, которая имеет вид:

$$B = \begin{pmatrix} 1-e^{-B_1\Delta tF_0} & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 1-e^{-B_2\Delta tF_0} & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & \ldots & 1-e^{-Bn\Delta tF_0} \end{pmatrix}, \qquad (5)$$

где B_i – коэффициент массопереноса диффузионной линеаризованной модели; Δt – время контакта жидкости и пузырька пара; F_0 – поверхность контакта жидкой и паровой фазы.

Доказано, что траектории реальной дистилляции топологически подобны траекториям открытого равновесного испарения, то есть оба процесса реализуют одни и те же особые точки. Для трехкомпонентных смесей число особых точек и набор их типов дает 26 типов диаграмм траекторий реальной дистилляции. Основным допущением здесь является использование диагональной матрицы *(B)*. Хотя даже в линеаризованной системе эта матрица не является диагональной, а содержит недиагональные члены. Последнее отражает тот факт, что в многокомпонентных смесях даже при линеаризации основных уравнений массоперенос каждого компонента зависит от величин движущей силы всех других компонентов. Правда, недиагональные коэффициенты массопереноса намного меньше диагональных. Для того, чтобы матрица стала единичной, необходимо равенство каждого диагонального члена единице. Это возможно, если $1/e^{-B_2\Delta tF_0} = 0$. Последнее, в свою очередь, реализуется при любом условии, когда $\Delta t = \infty$, или каждое $B_i = \infty$, или $F_0 = \infty$.

Два последних условия заведомо нереальны; первое условие создает иллюзию, что достижение равновесия возможно только в случае, когда время контакта фаз равно бесконечности. На самом деле это фантом модели, так как равновесие достигается за вполне определенное время. Это время даже в случае твердого раствора конечно. Достаточно вспомнить, что время кристаллизации обычных оконных стекол довольно большое, но конечное. Что касается систем жидкость–пар, то весь опыт отгонки растворителей от органических соединений, имеющих более высокую температуру кипения, показывает, что такая отгонка проходит за конечное время, причем в зависимости от разности температур кипения оно может быть не таким уж большим и далеко не бесконечным. Вторым аргументом в пользу конечности реального времени является огромный опыт, накопленный при экспериментальном исследовании фазового равновесия жидкость–пар в различных приборах, в частности, в циркуляционных. Совпадение данных, полученных разными способами (статическим и циркуляционным), косвенно подтверждает, что величины равновесных составов жидкости и пара инвариантны относительно времени их получения.

Во всех уравнениях, описывающих переход от неравновесного состояния к равновесному, появляется бесконечность некоторых переменных. Это связано со скачкообразным изменением качественного состояния системы, независимо от того, является ли переход стационарным или нестационарным.

Особенно это проявляется в многопараметрических системах, в которых в предельном случае модель дает бесконечность относительно одного из параметров, в то время как остальные параметры конечны. Именно в этом случае, чтобы приблизить результаты моделирования к реальному объекту, мы вынуждены допускать бесконечность времени или определенных параметров. Ярким примером таких объектов являются совмещенные реакционно-ректификационные процессы, в которых массоперенос сочетается с протеканием химических реакций.

6. Достижение химического равновесия в реакционных и совмещенных реакционно-массообменных процессах.

При исследовании указанных процессов в работах [25, 26] использовано различие их скоростей. В частности, в работе [25] доказаны основные теоремы термодинамико-топологического анализа для случая мгновенных химических реакций, когда все траектории процесса открытого равновесного испарения располагаются на многообразии химического равновесия. В работах [26, 27] подсчитано число типов диаграмм с учетом того, что для реакции $A+B\leftrightarrow C+D$ эта диаграмма аналогична диаграммам взаимных

систем [27] и имеет вид квадрата. В работе [28] это число уточнено с использованием специально созданной компьютерной программы.

Если использовать приближенные кинетические модели, то, рассматривая многообразие химического равновесия как особое [29], мы придем к тому, что достижение любой кинетической траекторией этого многообразия потребует бесконечного времени. Однако это фантом модели. На самом деле химическое равновесие достигается за конечное время, причем величина этого времени зависит от многих факторов, в частности, от термодинамических свойств рассматриваемой системы. Кстати, в кинетике активно используется понятие необратимых (односторонних) и обратимых (двухсторонних) реакций. При этом игнорируется тот факт, что теоретически все реакции являются двухсторонними. Поэтому вместо выражения «химически равновесные концентрации» корректнее употреблять словосочетание «практически равная нулю концентрация реагента», нежели утверждать, что реакция необратима.

Приведенный выше подход позволяет выделить класс быстрых реакций, благодаря которым траектории дистилляции и ректификации располагаются исключительно на многообразии химического равновесия. Таким образом, появляется возможность исследовать тип особых точек на этих многообразиях, т.е. так называемые хемиазеотропы [25, 29], и в целом структуры многообразий химического равновесия.

7. Исследования переходных режимов, реализуемых при переходе от одного стационарного состояния к другому

Рассмотрим так называемые переходные режимы в ректификации, которые проявляются при переходе от одного стационарного состояния к другому или связаны с пуском ректификационной колонны. Стационарный режим характеризуется постоянными значениями всех входных и выходных параметров, а также единственной траекторией, причем траекторией, которая инвариантна относительно физического времени. Переход от одного стационарного режима к другому фактически является переходом от одной инвариантной траектории к другой. Обычно при этом рассматривают во времени различные характерные параметры, например, температуры на определенном уровне колонны или непрерывно анализируют составы конечных продуктов или составы на определенной ступени (рис. 1) [30]. На рис. 2 приведена характерная кривая переходного режима. Видно, что за конечное время контролируемая температура выходит на практически постоянную величину.

В работе [31] для исследования приближения процессов открытой равновесной дистилляции (конденсации) к стационарному режиму предложено использовать координаты, подобные координатам пространства конфигураций в теоретической физике. Для этого используются два состава, например, состав дистиллята и кубового продукта. Каждой концентрации присваивается двойной индекс, отражающий принадлежность к компоненту и к уровню в ректификационной колонне. Тогда для бинарной смеси имеем две переменных x_1^D и x_1^W. В этих координатах стационарное состояние процесса изображается точкой, а приближение к нему в зависимости от начальных состояний – некоторыми траекториями.

Точка, отвечающая стационарному состоянию, есть особая точка типа «устойчивый узел». В общем виде движение фигуративной точки к стационарному состоянию (рис. 3) можно представить системой дифференциальных уравнений вида:

$$\begin{cases} \dfrac{dx_1^D}{dt} = X_D \\ \dfrac{dx_1^W}{dt} = X_W \end{cases}, \qquad (6)$$

где X_D и X_W – некоторые функции, t – физическое время.

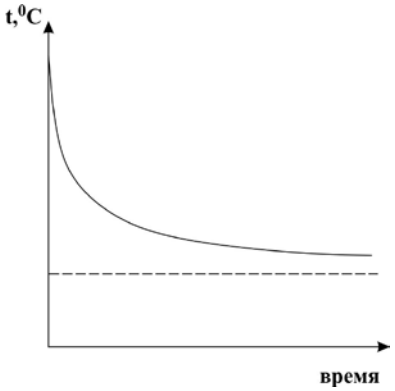


Рис. 2. Приближение (асимптотическое) величины свойства σ к стационарному состоянию.

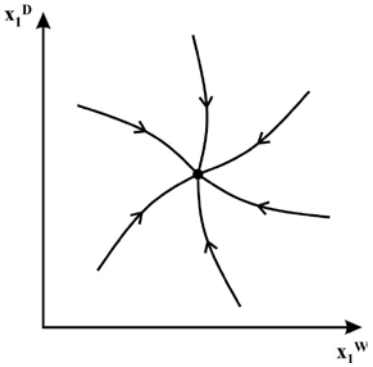


Рис. 3. Стационарная точка типа «устойчивый узел», соответствующая стационарному состоянию процесса ректификации.

Очевидно, в особой точке, соответствующей стационарному режиму, $X_D = 0$ и $X_W = 0$, и, следовательно, x_1^D и x_1^W будут постоянны, а время t будет стремиться к бесконечности. Фактически мы только представили переходный режим в других координатах и получили время перехода, равное бесконечности. С другой стороны, вся практика работы ректификационных промышлен-

ных колонн показывает, что реальное время выхода колонны на стационарный режим конечно.

Здесь не наблюдается новое качество, просто рассматривается переход от одного стационарного состояния в другое, при котором бесконечное время является следствием использования аппарата обыкновенных дифференциальных уравнений. Это особенность применяемых математических моделей, так как в практике разделения никаких бесконечностей не наблюдается. Они появляются или в виде абстрактных построений, или при использовании математических моделей, характеризующихся разной степенью приближения к реальности.

Таким образом, из рассмотренных выше случаев можно сформировать две группы объектов: первая группа включает практически нереализуемые процессы (1–3), при моделировании которых бесконечность проявляется как некий фантом. Вторую группу составляют реальные процессы (4–7), которые достигают равновесного состояния за конечное время, хотя иногда это время является достаточно большим. Вопрос корректного использования понятия бесконечности в химии и химической технологии является принципиальным, поскольку позволяет определить границы применения математических моделей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вейль Г. О философии математики. – М.: КомКнига, 2010. 128 с.
2. Гильберт Д. Основание геометрии: пер с 7-го нем. издания И.С. Традштейна / под ред. Л.К. Рашевского. – М.-Л.: Гостехиздат, 1948. 491 с.
3. Рузавин Г.И. О природе математического знания. – М.: Мысль, 1968. 299 с.
4. Есенин-Вольпин А.С. Об аксиоматическом методе // Вопросы философии. 1959. № 7. С. 99–106.
5. Есенин-Вольпин А.С. Анализ потенциальной осуществимости // В сб. «Логические исследования». – М.: АН СССР, 1959. С. 218–262.
6. Аристотель. Метафизика: пер. А.В. Кубицкого. – М.-Л.: Соцэкгиз, 1934. 348 с.
7. Аристотель. Физика: соч. в 4-х т. Пер. В.П. Карпова. – М.: Мысль, 1981. Т. 3. 616 с.
8. Аристотель. Аналитики, первая и вторая: соч. в 4-х т. Пер. Б.А. Фохта. – М.: Мысль, 1978. Т. 2. 688 с.
9. Кантор Г. Основы общего учения о многообразиях // В сб. «Новые идеи в математике». Вып. 6. – СПб.: Образование, 1914. С. 30.
10. Пуанкаре А. Философия науки: сб. избр. трудов в 3-х т. / Под ред. Н.Н. Боголюбова. – М.: Наука, 1974. Т.3. 772 с.
11. Марков А.А. Теория алгоритмов // Труды математического института имени В.А. Стеклова. 1954. Т. 17. С. 75.
12. Curry H. B. Outlines of formalist philosophy of mathematics. – Amsterdam: North Holland, 1951. 78 p.
13. Сланина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии: пер. с англ. – М.: Мир, 1984. 168 с.
14. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд. АН СССР, 1960. 167 с.
15. Серафимов Л.А., Мозжухин А.С., Науменкова Л.В. Определение числа вариантов технологических схем ректификации *n*-компонентных зеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 3. С. 292–295.
16. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. – М.: Химия, 1981. 352 с.
17. Кричевский И.Р. Понятие и основы термодинамики: 2-ое изд. – М.: Химия, 1970. 140 с.
18. Беннедикт М., Рубин Л. Многоступенчатые процессы разделения / Сб. «Физическая химия разделения смесей»: пер. с англ. под ред. Н.М. Жаворонкова. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. С. 12–72.
19. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 304 с.
20. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1978. 240 с.
21. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 1351–1365.
22. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных, полиазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
23. Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Общие закономерности траекторий ректификации в колоннах с дифференциальным изменением состава // Теор. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 2. С. 148–156.
24. Серафимов Л.А. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 3. С. 252–256.
25. Жаров В.Т. Термодинамико-топологическое исследование открытых фазовых процессов и нелокальных закономерностей диаграмм фазового равновесия в гетерогенных системах различного типа: автореф. дис. … докт. хим. наук. – Л., ЛГУ, 1969. 22 с.
26. Серафимов Л.А., Балашов М.И. Реакционно-ректификационные процессы / В кн.: Дж. Астарита «Массопередача с химической реакцией», глава 17 / пер. с англ. под ред. Л.А. Серафимова. – Л.: Химия, 1971. С. 186–209.
27. Серафимов Л.А., Федоров П.П., Бучинская И.И. Фазовые портреты тройных взаимных систем с непрерывными твердыми фазами // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1371–1377.
28. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Шалунова С.Ю., Шувалов А.С. Обоснование правила азеотропии для двумерных концентрационных комплексов // Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. С. 172–178.
29. Шалунова С.Ю., Писаренко Ю.А., Шувалов А.С., Серафимов Л.А. Закономерности диаграмм равновесного открытого испарения с мгновенными химическими реакциями // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 33–43.
30. Демиденко В.Д., Ушатинская Н.П. Моделирование, распределенный контроль и управление химическими процессами. – Новосибирск: Наука, 1978. 285 с.
31. Фролкова А.К., Хахин Л.А., Раева В.М. Полистационарность в дифференциальных процессах открытой равновесной дистилляции и равновесной конденсации // Теор. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 5. С. 605–614.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 660:51.001.57+66

ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ СМЕСИ АЦЕТОН – МЕТАНОЛ С ВОДОЙ В КОМПЛЕКСЕ С ЧАСТИЧНО СВЯЗАННЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И МАТЕРИАЛЬНЫМИ ПОТОКАМИ

Е.А. Анохина, доцент, Ю.И. Сидорова, аспирант,
А.В. Тимошенко, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: anokhina.ea@mail.ru

Рассмотрена экстрактивная ректификация смеси ацетон – метанол различного исходного состава с использованием воды в качестве разделяющего агента в традиционной двухколонной схеме и в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками. По критерию минимума энергетических затрат в кипятильниках колонн определены оптимальные параметры обеих схем. Показано, что для всех рассмотренных составов питания проведение экстрактивной ректификации в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками позволяет снизить энергозатраты на разделение по сравнению с традиционной схемой на 11.2–19.6% в зависимости от состава питания.

Two different flow sheets of extractive distillation for separation of acetone – methanol various composition mixture with water as the extractive agent in the traditional two-column complex and in the partially thermally coupled columns is compared. It is shown, that the complex column provides economy of heat on 11.2–19.6%.

Ключевые слова: *экстрактивная ректификация; ацетон; метанол; комплекс с частично связанными тепловыми и материальными потоками; энергосбережение.*

Key words: *extractive distillation; acetone; methanol; partially thermally coupled flow sheets; energy saving.*

Ацетон и метанол широко используются в промышленности в качестве растворителей. Они являются основными компонентами водной фазы, получаемой в процессе Фишера – Тропша. Смесь ацетона и метанола содержит азеотроп с минимумом температуры кипения при концентрации ацетона 86.3 % масс. [1], поэтому её разделение возможно только с применением специальных методов ректификации, основанных на фундаментальном принципе перераспределения полей концентраций между областями разделения [2]. Одними из конкретных приёмов реализации на практике данного принципа являются экстрактивная ректификация (ЭР) в присутствии тяжелокипящего разделяющего агента и разделение в комплексе колонн, работающих под разным давлением.

Указанные методы разделения смеси ацетон – метанол достаточно подробно изучены как российскими [3, 4], так и зарубежными [5–10] исследователями.

В частности, автором [3] предложено два потенциально возможных разделяющих агента для экстрактивной ректификации данной смеси – вода и диметилформамид (ДМФА), проведено экспериментальное исследование ЭР с водой. В [4] на основе вычислительного эксперимента показано, что более эффективным разделяющим агентом является ДМФА.

Авторами [5] выполнено экспериментальное и расчётное исследование ЭР смеси ацетон – метанол с водой, которое показало, что увеличение протяжённости экстрактивной секции колонны снижает расход экстрактивного агента (ЭА) на 35–40 %, также снижению расхода воды на 25–30 % способствует подача её в колонну двумя потоками. В работе [6] расчётные исследования были продолжены и проведена оптимизация двухколонного комплекса экстрактивной ректификации по критерию получения максимальной прибыли. Как отмечают авторы, максимальную прибыль можно извлечь, выделяя ацетон и метанол, качество которых удовлетворяет требованиям к химически чистым реактивам для хроматографического анализа. Оптимальное число теоретических тарелок в колоннах ЭР и регенерации воды, найденное по указанному выше критерию, составляет 73 и 34 т.т., соответственно.

В работе [7] приведены подробные результаты вычислительного эксперимента, в ходе которого исследовалось влияние на показатели ЭР с водой смеси ацетон – метанол азеотропного состава различных факторов: числа тарелок в колоннах экстрактивной ректификации и регенерации, флегмового числа, положения тарелок подачи исходной смеси и экстрактивного агента, температуры и расхода ЭА. Авторы определили оптимальные значения указанных выше параметров по критерию минимума энергетических затрат в кипятильниках колонн, при этом ограничением на оптимизацию было получение ацетона с концентрацией не менее 99.5% масс. Найденное авторами оптимальное число теоретических тарелок в колоннах ЭР и регенерации воды составляет 52 и 26 т.т., соответственно, что отличается от результатов [6]. Данное отличие, очевидно, связано с разным качеством получаемых продуктов.

Авторами из Колумбии [8] проведено комплексное исследование влияния давления и удельного расхода воды на ЭР смеси ацетон – метанол. Показано, что понижение давления приводит к снижению расхода ЭА, необходимого для получения ацетона высокого качества. Вместе с тем авторы отмечают, что экстрактивную ректификацию при пониженном давлении целесообразно осуществлять только в случае, если установка расположена выше уровня моря (что характерно для ряда предприятий Колумбии),

специально создавать вакуум в колоннах экономически не выгодно.

В работах [9, 10] для снижения энергозатрат на экстрактивную ректификацию смеси ацетон – метанол с водой авторы предлагают поднять давление в колонне регенерации до 0.2 [9] или 0.5 МПа [10] и использовать конденсатор этой колонны в качестве кипятильника экстрактивной колонны, работающей при атмосферном давлении. Однако это потребует установки дополнительного кипятильника для колонны ЭР, поскольку теплоты, выделяемой за счёт конденсации паров дистиллята колонны регенерации, недостаточно для обогрева куба экстрактивной колонны. Тем не менее, расчёты авторов [9, 10] показали, что схема с рекуперацией тепла обладает существенно меньшими (на 27–40%) энергетическими затратами. Что касается капитальных и приведённых затрат, то здесь результаты [9] и [10] расходятся: авторы [9] отмечают незначительное увеличение (на 1%) приведённых затрат, а автор [10] приводит расчётные данные, которые свидетельствуют о том, что схема ЭР с рекуперацией тепла обладает меньшими капитальными и приведёнными затратами. Возможно, это расхождение связано с разным мольным соотношением потоков ЭА и питания: в [9] оно составляло 0.55:1 и 1:1, а в [10] – 2:1, а также с разными значениями флегмовых чисел в колоннах.

В работе [10] также проведено сопоставление двухколонной схемы экстрактивной ректификации и комплекса колонн, работающих под разным давлением, и показано, что меньшими энергетическими, капитальными и приведёнными затратами (последняя величина на 17 % ниже) обладает схема ЭР.

Как показали исследования, выполненные нами ранее [11–13], значительно снизить энергозатраты на экстрактивную ректификацию можно за счёт использования комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП). В частности, для ЭР смеси ацетон – метанол с диметилформамидом [12] снижение энергопотребления составило от 9.8 до 16% в зависимости от состава исходной смеси.

Цель данной работы заключается в сопоставлении по критерию энергетических затрат экстрактивной ректификации смеси ацетон – метанол с водой в традиционной двухколонной схеме (рис. 1а) и в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками, который в данном случае представляет собой одну сложную колонну с боковой укрепляющей секцией (рис. 1б).

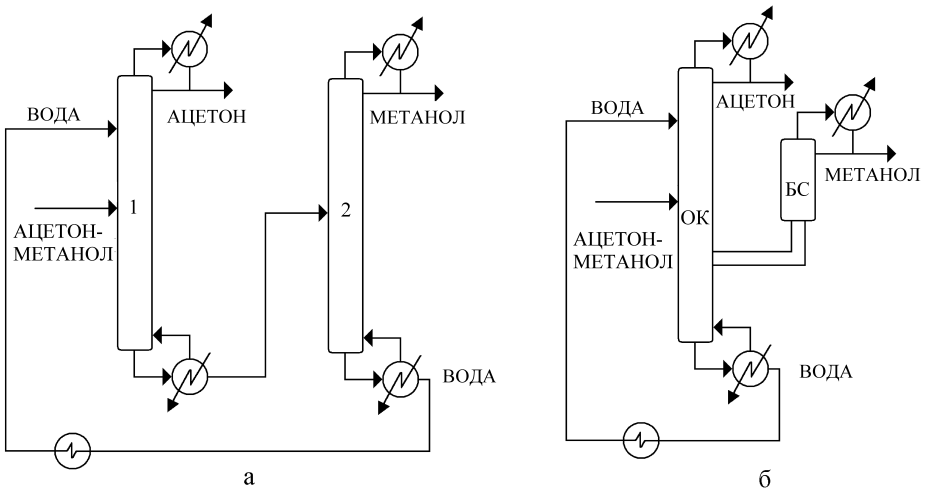


Рис. 1. Схемы экстрактивной ректификации смеси ацетон – метанол с водой: а – традиционная двухколонная схема; б – комплекс с частично связанными тепловыми и материальными потоками; 1 – экстрактивная колонна, 2 – колонна регенерации; ОК – основная колонна; БС – боковая секция.

Двухколонный комплекс и комплекс со связанными тепловыми и материальными потоками сравнивали по энергопотреблению при оптимальных для каждого из них значениях рабочих параметров (критерий оптимальности – минимум энергетических затрат в кипятильниках колонн).

Первоначально мы провели оптимизацию двухколонной схемы. Поскольку литературные данные об оптимальном числе тарелок в колоннах экстрактивной ректификации и регенерации противоречивы, то мы определили оптимальное число тарелок в этих колоннах по критерию энергетических затрат. При этом для каждого заданного общего числа тарелок были найдены оптимальные тарелки подачи питания и экстрактивного агента.

Все расчёты проводились в проектно-поверочном варианте на 100кг/ч исходной смеси азеотропного состава, поступающей в колонну при температуре кипения. Качество ацетона и метанола задавали равным 99.5% масс. Полагали, что поток экстрактивного агента содержит 99.9% масс. воды и подаётся в колонну при температуре 60 °С. Массовое соотношение потоков питания и ЭА составляло 1:3.4. Для описания зависимости давления насыщенных паров чистых компонентов от температуры использовали уравнение Антуана, а для моделирования парожидкостного равновесия – модель NRTL. Погрешность определения величины критерия оптимизации составляла 0.1%.

На рисунках 2 и 3 приведены зависимости

флегмового числа и энергозатрат в кипятильниках колонн традиционной схемы ЭР от числа тарелок в них. Видно, что в экстрактивной колонне существенное увеличение энергозатрат и флегмового числа наблюдается при числе тарелок, меньшем 35 т.т., а в колонне регенерации – при числе тарелок, меньшем 14 т.т. Поэтому при проведении дальнейших расчётов мы приняли число тарелок в колонне ЭР равным 35 т.т., а в колонне регенерации – 14 т.т.

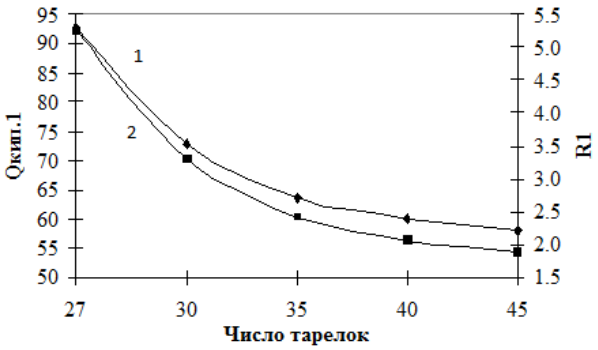


Рис. 2. Зависимость флегмового числа и энергозатрат в кипятильнике экстрактивной колонны от числа тарелок в ней; 1 – флегмовое число, 2 – энергозатраты в кипятильнике экстрактивной колонны.

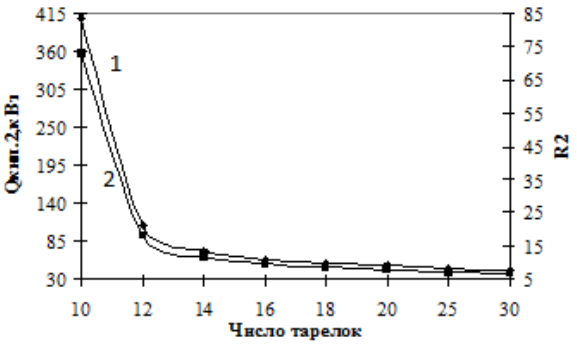


Рис. 3. Зависимость флегмового числа и энергозатрат в кипятильнике колонны регенерации от числа тарелок в ней; 1 – флегмовое число, 2 – энергозатраты в кипятильнике колонны регенерации.

Дальнейшую оптимизацию двухколонной схемы проводили в соответствии с алгоритмом, рассмотренным нами в [11]. Оптимизируемыми параметрами являлись температура подачи в экстрактивную колонну разделяющего агента, его удельный расход, положение тарелок питания в колоннах ЭР и регенерации. При этом мы исследовали разделение смеси пяти исходных составов, содержащей 20.0; 40.0; 50.0; 60.0 и 86.3 % масс. ацетона и поступающей в колонну при температуре кипения. Температуру воды варьировали в пределах от 20 до 95 °С. Результаты расчётов представлены в таблице 1.

В табл. 1 данные для всех составов приведены при температуре подачи воды в колонну экстрактивной ректификации равной 70°С. Эта температура была выбрана нами в качестве рабочей по следующим причинам. При проведении расчётов для смеси азеотропного состава было установлено, что в исследованном интервале температур с повышением температуры экстрактивного агента ($T_{ЭА}$) энергозатраты в кубе экстрактивной колонны ($Q_{кип.1}$) снижаются (рис. 4). Отметим, что аналогичные результаты получены авторами [7]. Однако одновременно увеличивается флегмовое число, а, следовательно, и расход охлаждающей воды в конденсаторе. Наиболее значительный рост флегмового числа наблюдается при $T_{ЭА}$ выше 70°С, при этом снижение $Q_{кип.1}$ становится менее заметным. Кроме того, поскольку экстрактивный агент (вода) имеет относительно невысокую температуру кипения, то повышение температуры будет способствовать его уносу с потоком дистиллята. Принимая во внимание всё выше сказанное, при проведении дальнейших расчётов для всех остальных составов нами была принята температура подачи воды в колонну ЭР, равная 70°С.

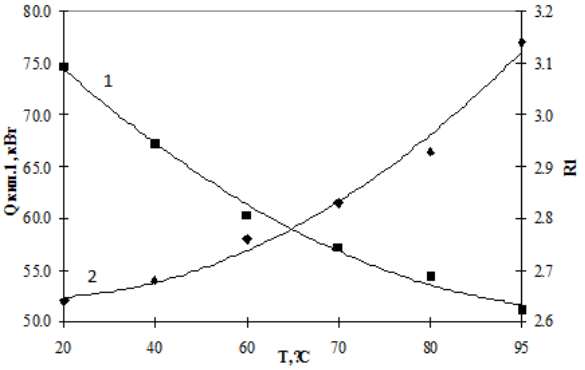


Рис. 4. Зависимость энергозатрат в кипятильнике экстрактивной колонны традиционной схемы и флегмового числа от $T_{ЭА}$. F:ЭА = 1:3.4. 1 – энергозатраты, 2 – флегмовое число.

Из таблицы 1 видно, что чем выше концентрация ацетона в потоке питания, тем ниже располагается оптимальный уровень подачи ЭА и исходной смеси в колонну ЭР, при этом протяжённость экстрактивной секции практически не изменяется и составляет порядка 10 т.т. Оптимальное положение тарелки питания в колонне регенерации не зависит от состава исходной смеси ацетон – метанол. С ростом концентрации ацетона в питании расход экстрактивного агента увеличивается незначительно, энергозатраты в кубе экстрактивной колонны возрастают, а флегмовое число (R1) уменьшается. Для колонны регенерации наблюдается иная картина: энергозатраты в кубе ($Q_{кип.2}$) уменьшаются, а флегмовое число (R2) возрастает. При этом суммарное энергопотребление в кипятильниках колонн с увеличением содержания ацетона в питании уменьшается (рис. 5).

Таблица 1. Оптимальные рабочие параметры традиционной схемы экстрактивной ректификации при разделении исходной смеси различного состава. $T_{ЭА}$ = 70 °С и V_F = 100 кг/ч.

Концентрация ацетона в питании, % масс.	Экстрактивная колонна				Колонна регенерации			$Q^{\Sigma}_{кип.}$, кВт
	$V_{ЭА}$, кг/ч	$N_{ЭА}/N_{F1}$	R1	$Q_{кип.1}$, кВт	N_{F2}	R2	$Q_{кип.2}$, кВт	
20.0	100	12/23	11.2	36.7	9	2.0	76.4	113.1
40.0	110	14/24	5.4	38.5	9	2.4	63.5	102.0
50.0	110	15/25	4.5	41.4	9	2.6	56.2	97.6
60.0	110	16/26	4.1	45.8	9	2.8	48.7	94.5
86.3	120	17/27	3.3	55.9	9	6.1	30.7	86.6

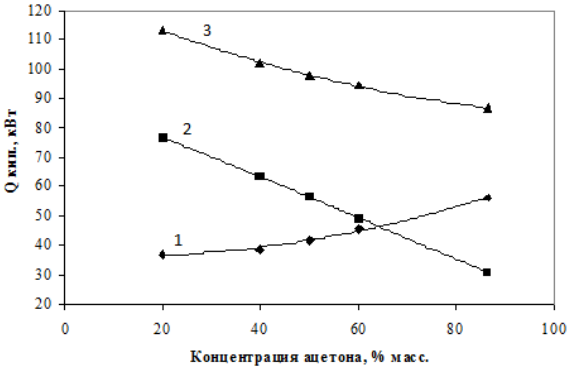


Рис. 5. Зависимость энергозатрат в кипятильниках колонн традиционной схемы и их суммарного значения от концентрации ацетона в питании. 1 – экстрактивная колонна, 2 – колонна регенерации ЭА, 3 – суммарные энергозатраты.

Для того, чтобы объяснить характер зависимости $Q_{кип.1}$ и $Q_{кип.2}$ от состава исходной смеси, рассмотрим численные значения слагаемых, входящих в выражения для расчёта критерия оптимизации, для различных составов питания (табл. 2 и 3).

Для колонны экстрактивной ректификации уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Q_{кип.1} = Q_{D1} + Q_{W1} + Q_{конд.1} - Q_F - Q_{ЭА} \qquad (1)$$

С ростом концентрации ацетона в питании увеличивается поток дистиллята, а, следовательно, и количество тепла Q_{D1}, которое он уносит из колонны, а также количество тепла, отводимое в конденсаторе $Q_{конд1}$. Количество тепла Q_F, поступающее с потоком исходной смеси, с ростом концентрации ацетона постепенно снижается. Эти факторы способствуют увеличению энергозатрат в кипятильнике, обозначим их суммарное изменение как $\Delta Q_+ = |\Delta Q_{D1}| + |\Delta Q_{конд.1}| + |\Delta Q_F|$ (Δ – разница между значением для выбранного состава и состава с содержанием ацетона 20 % масс.).

Таблица 2. Значения слагаемых, входящих в уравнение теплового баланса экстрактивной колонны, для различных составов исходной смеси. $T_{ЭА}$ = 70 °С.

Концентрация ацетона в питании, % масс.	Q_{D1}, кВт	Q_{W1}, кВт	$Q_{конд.1}$, кВт	Q_F, кВт	$Q_{ЭА}$, кВт	ΔQ_+, кВт	ΔQ_-, кВт	$Q_{кип.1}$, кВт
20.0	0.7	13.6	34.7	4.2	8.1	0	0	36.7
40.0	1.4	13.8	36.1	3.9	8.9	2.4	0.8	38.5
50.0	1.7	13.4	39.0	3.8	8.9	5.7	0.8	41.4
60.0	2.1	13.1	43.2	3.7	8.9	10.4	0.8	45.8
86.3	3.0	13.6	52.5	3.4	9.8	20.9	1.7	55.9

Как видно из табл. 2, количество тепла, которое кубовый поток уносит из колонны Q_{W1}, практически не меняется с изменением состава питания, поэтому эту величину можно исключить из дальнейшего рассмотрения. Вместе с тем, расход ЭА несколько увеличивается с ростом концентрации ацетона в питании (табл. 1), что увеличивает и количество тепла $Q_{ЭА}$, которое он приносит в колонну ЭР и способствует снижению энергозатрат в кипятильнике, обозначим этот фактор как $\Delta Q_- = |\Delta Q_{ЭА}|$.

Из таблицы 2 видно, что для всех рассмотренных составов питания ΔQ_+ больше, чем ΔQ_-, поэтому энергозатраты в кипятильнике экстрактивной колонны возрастают с ростом концентрации ацетона в исходной смеси.

Проведем аналогичный анализ для колонны регенерации. В этом случае уравнение теплового баланса будем иметь следующий вид:

$$Q_{кип.2} = Q_{D2} + Q_{W2} + Q_{конд.2} - Q_{F2} \qquad (2)$$

Величина Q_{F2} есть не что иное, как Q_{W1}, поэтому её можно исключить из дальнейшего рассмотрения. При увеличении концентрации ацетона уменьшается количество метанола, поступающего в колонну регенерации, а, следовательно, уменьшается поток дистиллята и количество

тепла, которое он уносит из колонны Q_{D2}, а также энергозатраты в конденсаторе $Q_{конд.2}$, см. таблицу 3. Эти факторы способствуют снижению $Q_{кип.2}$, обозначим их суммарное изменение как $\Delta Q_- = |\Delta Q_{D2}| + |\Delta Q_{конд.2}|$. С увеличением расхода ЭА увеличивается величина кубового потока, и количество забираемого им тепла Q_{W2}, что вызывает рост энергозатрат в кубе, обозначим этот фактор как $\Delta Q_+ = |\Delta Q_{W2}|$.

Таблица 3. Значения слагаемых, входящих в уравнение теплового баланса колонны регенерации ЭА, для различных составов исходной смеси. $T_{ЭА}$ = 70 °С.

Концентрация ацетона в питании, % масс.	Q_{D2} кВт	Q_{W2} кВт	$Q_{конд.2}$ кВт	Q_{F2} кВт	ΔQ_+ кВт	ΔQ_- кВт	$Q_{кип.2}$ кВт
20.0	3.7	11.6	74.7	13.6	0	0	76.4
40.0	2.8	12.7	61.8	13.8	1.1	13.8	63.5
50.0	2.3	12.7	54.9	13.4	1.1	21.2	56.5
60.0	1.9	12.7	47.2	13.1	1.1	29.3	48.7
86.3	0.6	13.9	29.8	13.6	2.3	48.0	30.7

Из табл. 3 видно, что для всех составов питания ΔQ_+ меньше, чем ΔQ_-, поэтому энергозатраты в кипятильнике колонны регенерации снижаются с ростом концентрации ацетона в питании.

Таким образом, определены оптимальные параметры традиционной схемы ЭР смеси ацетон – метанол и выявлены причины изменения энергозатрат в кипятильниках колонн в зависимости от состава питания.

На следующем этапе для каждого из указанных выше составов исходной смеси в соответствии с алгоритмом, рассмотренным в [11], была проведена оптимизация сложной колонны с боковой укрепляющей секцией. Оптимизируемыми параметрами являлись: температура и удельный расход ЭА, положение тарелок питания и отбора в боковую секцию, а также величина бокового отбора. Расчёты проводили в проектно-поверочном варианте, качество продуктов разделения задавали таким же, как и для традиционной схемы. Число тарелок в основной колонне составляло 40 т.т., а в боковой секции – 9 т.т.

Результаты оптимизации сложной колонны (СК) с боковой секцией (БС) представлены в табл. 4. Для смеси азеотропного состава было установлено, что зависимость флегмового числа в основной колонне (ОК) и энергозатрат в кубе комплекса с ЧСТМП от температуры ЭА имеет такой же вид, как и для колонны ЭР традиционной схемы, а именно, с ростом $T_{ЭА}$ тепловая нагрузка в кипятильнике уменьшается, а флегмовое число возрастает (рис. 6). Из тех же соображений, что и для традиционной схемы, расчёты для всех остальных составов проводились при температуре подачи воды в сложную колонну 70°С.

Таблица 4. Оптимальные рабочие параметры сложной колонны с боковой секцией при разделении исходной смеси различного состава. $T_{ЭА}$ = 70°С и V_F = 100 кг/ч

Концентрация ацетона, % масс.	$V_{ЭА}$, кг/ч	$V_{БО}$, кг/ч	$N_{ЭА}/N_F/N_{БО}$	$R_{БС}$	$R_{ОК}$	$Q_{кип.СК}$, кВт
20.0	120	175	12/22/34	1.6	10.6	100.4
40.0	140	135	14/23/34	1.8	5.1	90.4
50.0	140	110	15/24/34	1.7	4.5	85.9
60.0	140	90	16/25/35	2.0	3.7	81.8
86.3	150	33	18/26/35	2.4	3.1	69.6

Из табл. 4 видно, что чем больше концентрация ацетона в потоке питания, тем ниже располагается уровень подачи ЭА и исходной смеси, при этом протяжённость экстрактивной секции практически не меняется. Аналогичные результаты были получены нами и для колонны ЭР традиционной схемы. Оптимальный уровень отбора парового потока в боковую секцию изменяется незначительно.

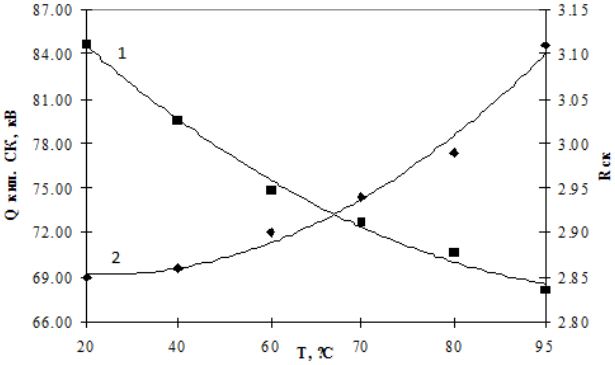


Рис. 6. Зависимость энергозатрат в кипятильнике сложной колонны и флегмового числа от $T_{ЭА}$. F: ЭА = 1:2.4 и $V_{БО}$ = 35 кг/ч. 1 – энергозатраты, 2 – флегмовое число.

С ростом концентрации ацетона в питании расход экстрактивного агента постепенно увеличивается, а флегмовое число в основной колонне ($R_{ОК}$) и энергозатраты в кубе сложной колонны ($Q_{кип.СК}$) уменьшаются (рис. 7). Величина бокового отбора уменьшается, поскольку снижается количество метанола в исходной смеси, а флегмовое число в боковой секции возрастает.

Для объяснения характера зависимости $Q_{кип.СК}$ от состава питания так же, как и для традиционной схемы, рассмотрим численные значения слагаемых, входящих в выражение для расчёта критерия оптимизации (уравнение 3), для различных составов питания (табл. 5).

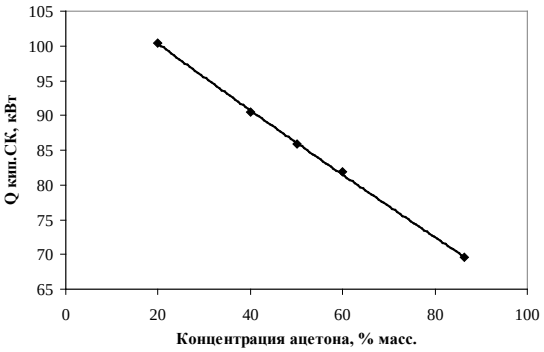


Рис. 7. Зависимость энергозатрат в кипятильнике сложной колонны с боковой секцией от концентрации ацетона в питании.

Для сложной колонны с боковой укрепляющей секцией уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Q_{кип.СК} = Q_D^{ОК} + Q_D^{БС} + Q_W + Q_{конд.}^{ОК} + Q_{конд.}^{БС} - Q_F - Q_{ЭА} \qquad (3)$$

С ростом концентрации ацетона в питании увеличивается поток дистиллята в основной колонне, а, следовательно, и количество тепла $Q_D^{ОК}$, которое он уносит из колонны, а также количество тепла, отводимое в конденсаторе $Q_{конд.}^{ОК}$. При этом количество тепла Q_F, поступающее с потоком исходной смеси, снижается. Как видно из табл. 4, с увеличением содержания ацетона в питании увеличивается расход ЭА, а, следовательно, возрастает величина кубового потока и количество тепла Q_W, которое он уносит из колонны. Эти факторы способствуют росту нагрузки на кипятильник сложной колонны, обозначим их, как

$$\Delta Q_+ = \left|\Delta Q_D^{ОК}\right| + \left|\Delta Q_W\right| + \left|\Delta Q_{конд.}^{ОК}\right| + \left|\Delta Q_F\right|$$

(напомним, что Δ – разница между значением для выбранного состава и состава с содержанием ацетона 20% масс.).

При возрастании концентрации ацетона содержание метанола в питании падает, поэтому в боковой секции уменьшается поток дистиллята, что приводит к снижению количества тепла $Q_D^{БС}$, которое он уносит из колонны, а также количества тепла $Q_{конд.}^{БС}$, отводимого в конденсаторе боковой секции. Как уже отмечалось выше, при увеличении концентрации ацетона в питании увеличивается расход ЭА, а, следовательно, и количество тепла $Q_{ЭА}$, которое он приносит в колонну. Эти факторы способствуют снижению нагрузки на кипятильник сложной колонны, обозначим их как

$$\Delta Q_- = \left|\Delta Q_D^{БС}\right| + \left|\Delta Q_{конд.}^{БС}\right| + \left|\Delta Q_{ЭА}\right|.$$

Из табл. 5 видно, что с ростом концентрации ацетона в питании увеличение $Q_{кип.СК}$ за счёт ΔQ_+ меньше, чем их снижение за счёт ΔQ_-. В итоге энергозатраты в кипятильнике сложной колонны с боковой секцией уменьшаются.

Сравнение результатов параметрической оптимизации двух схем ЭР смеси ацетон – метанол (таблицы 1 и 4) показывает, что оптимальное положение тарелок питания в экстрактивной колонне традиционной схемы и в основной колонне комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками практически совпадает. Флегмовые числа в экстрактивной колонне и в сложной колонне с БС также имеют близкие значения. Суммарные энергозатраты в кипятильниках колонн традиционной схемы и энергозатраты в кубе комплекса с ЧСТМП с увеличением содержания ацетона в исходной смеси снижаются. Таким образом, подтверждается сделанный нами ранее [11] вывод о том, что результаты параметрической оптимизации традиционной схемы могут служить хорошим начальным приближением для поиска оптимальных параметров работы СК с БС.

Таблица 5. Значения слагаемых, входящих в уравнение теплового баланса сложной колонны с боковой секцией, для различных составов исходной смеси. $T_{ЭА}$ = 70 °С.

Концентрация ацетона в питании, % масс.	$Q_D^{ОК}$, кВт	$Q_D^{БС}$, кВт	Q_W, кВт	$Q_{конд.}^{ОК}$, кВт	$Q_{конд.}^{БС}$, кВт	Q_F, кВт	$Q_{ЭА}$, кВт	ΔQ_+, кВт	ΔQ_-, кВт	$Q_{кип.СК}$, кВт
20.0	0.7	3.7	13.9	32.7	63.5	4.2	9.8	0	0	100.5
40.0	1.4	2.8	16.2	34.7	50.6	3.9	11.4	5.3	15.4	90.4
50.0	1.7	2.3	16.2	39.3	41.6	3.8	11.4	10.3	24.9	85.9
60.0	2.1	1.9	16.2	40.5	36.3	3.7	11.4	12.0	30.6	81.9
86.3	3.0	0.6	17.4	50.2	14.1	3.4	12.2	24.1	54.9	69.7

При этом следует отметить, что флегмовое число в боковой секции меньше, чем в колонне регенерации экстрактивного агента традиционной схемы. Это связано с тем, что в боковую секцию поступает паровой поток с более высоким содержанием метанола (64.0 – 83.2 % масс.), чем в колонну регенерации ЭА (10.3 – 44.5 % масс.).

Расход экстрактивного агента в традиционной схеме ЭР несколько меньше, чем в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками.

Таблица 6. Сравнение энергопотребления рассматриваемых схем ЭР для различных составов питания при $T_{ЭА}$ = 70 °C.

Концентрация ацетона, % масс.	$Q^{\Sigma}_{кип.}$, кВт	$Q_{кип.СК}$, кВт	$\Delta Q_{кип.}$, %
20.0	113.1	100.4	11.2
40.0	102.0	90.4	11.3
50.0	97.6	85.9	12.0
60.0	94.5	81.8	13.4
86.3	86.6	69.6	19.6

здесь $\Delta Q_{кип.} = \dfrac{Q^{\Sigma}_{кип.} - Q_{кип.СК}}{Q^{\Sigma}_{кип.}} \cdot 100\%$.

В табл. 6 приведены энергозатраты в кипятильниках колонн традиционной схемы ЭР и сложной колонны с боковой секцией.

Видно, что для всех рассмотренных составов питания проведение экстрактивной ректификации в одной сложной колонне с боковой секцией является менее энергоёмким по сравнению с традиционным вариантом разделения. Снижение энергозатрат составляет 11.2 – 19.6 % в зависимости от состава исходной смеси. Аналогичные результаты были получены нами и при ЭР данной смеси с ДМФА, когда снижение энергозатрат составило от 9.8 до 16 % в зависимости от состава питания [12].

Таким образом, рассмотрена экстрактивная ректификация смеси ацетон – метанол различного исходного состава с водой в двухколонной схеме и в сложной колонне с боковой укрепляющей секцией. Показано, что для всех исследованных составов питания проведение экстрактивной ректификации в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками требует меньших затрат энергии по сравнению с традиционной схемой разделения.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

БО – боковой отбор; БС – боковая укрепляющая секция; ОК – основная колонна; СК – сложная колонна; ЭА – экстрактивный агент; ЭР – экстрактивная ректификация; F – поток питания, кг/ч; N – число тарелок в колонне; $N_{БО}$ – уровень бокового отбора; $N_{ЭА}$ – уровень подачи ЭА; N_F – уровень подачи F; R – флегмовое число; T – температура, °C; Q – тепловая нагрузка, кВт; $V_{БО}$ – величина бокового отбора, кг/ч; $V_{ЭА}$ – расход экстрактивного агента, кг/ч; V_F – количество (расход) разделяемой смеси, кг/ч; т.т. – теоретическая тарелка; масс. – массовое значение; кип. – кипятильник; конд. – конденсатор

ЛИТЕРАТУРА:

1. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: справочник. – Л. : Химия, 1971. 848 с.
2. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 193–201.
3. Пирог Л.А. Оценка эффективности агентов при разделении неидеальных смесей экстрактивной ректификацией: дисс. … канд. техн. наук. – М., 1987. 204 с.
4. Бенюнес Хассиба. Закономерности разделения азеотропных смесей в присутствии селективных разделяющих агентов: дисс. … канд. техн. наук. – М., 2002. 185 с.
5. Hilal N., Yousef G., Langston P. The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation // Chem. Eng. & Proc.. 2001. V. 41. P. 673–679.
6. Langston P., Hilal N., Shingfield S., Webb S. Simulation and optimization of extractive distillation with water as solvent // Chem. Eng. & Proc.. 2005. V. 44. P. 345–351.
7. Gil I.D., Botia D.C., Ortiz P., Sanchez O. F. Extractive distillation of acetone/methanol mixture using water as entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 4858–4865.
8. Botia D.C., Riverous D.C., Ortiz P., Gil I.D., Sanchez O.F. Vapor-liquid equilibrium in extractive distillation of acetone/methanol system using water as entrainer and pressure reduction // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 6176–6183.
9. Knapp J.P., Doherty M.F. Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences // AIChE J. 1990. V. 36. № 7. P. 969–984.
10. Luyben W.L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Aceton-Methanol Separation // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 2696–2707.
11. Анохина Е.А., Долматов Б.Б., Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ацетон – хлороформ в сложной колонне с боковой секцией // Хим. технология. 2008. № 8. С. 402–407.
12. Анохина Е.А., Панкова И.А., Тимошенко А.В. Исследование эффективности применения сложных колонн с боковой укрепляющей секцией в экстрактивной ректификации смеси ацетон – метанол различного исходного состава // Хим. пром. сегодня. 2009. № 3. С. 44–49.
13. Анохина Е.А., Рудаков Д.Г. , Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат в зависимости от состава питания // Хим. технология. 2010. № 9. С. 549–556.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК: 546.271+ 544.182.32

ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ДИКАРБА-*НИДО*-УНДЕКАБОРАТОВ

С.П. Князев, доцент, А.Ю. Костюкович, аспирант

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: dftblyp@gmail.com

Методами квантовой химии исследованы термические и химически инициируемые термические перегруппировки изомеров дикарба-нидо-ундекаборатов. Показано, что кинетическая стабильность дианионов этих соединений уменьшается в ряду: 2,9 > 7,8 > 1,7 > 2,4 > 2,8 > 1,2 >2,7 > 2,3.

The thermal and chemically initiated thermal rearrangements of dicarba-nido-undecaborates was explored by computational chemistry. It was shown that the kinetic stability of dianions of these compounds is reduced in the series 2,9 > 7,8 > 1,7 > 2,4 > 2,8 > 1,2 >2,7 > 2,3.

Ключевые слова: *дикарба-нидо-ундекаборат, квантово-химические расчеты, кинетическая стабильность, перегруппировка, структура.*

Key words: *dicarba-nido-undecaborate, computational chemistry, kinetic stability, rearrangement, structure*

Характерным свойством 11-ти вершинных *нидо*-карборанов, как и других полиэдрических соединений бора, является их способность к перегруппировкам. Первая реакция изомеризации в ряду дикарба-*нидо*-ундекаборатов была открыта Хоторном и сотрудникам. При 300°С фенильное производное 7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората(1-) перегруппируется в 7,9-изомер [1, 2]. Позже было обнаружено, что дикарболлид-ионы в реакциях с алкилгалогенидами изомеризуются при комнатной температуре. Механизм данных реакций, доказанный на основании данных рентгеноструктурного анализа промежуточных соединений и спектров ЯМР ^{11}B и ^{1}H селективно дейтерированных [3, 4] начальных, промежуточных и конечных соединений реакций 7,8- и 7,9-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ с алкилгалогенидами, заключается в миграции одного из атомов открытой грани на место недостающей вершины икосаэдра [5, 6]. Эти реакции были названы, в соответствии с причинной обусловленностью их протекания, химически инициируемыми термическими перегруппировками.

Перегруппировки являются единственным известным способом получения 2,7- и 2,8- $C_2B_9H_{13}$ и определяют возможность получения остальных изомеров, что обусловливает технологическую важность этих процессов. Тем не менее, в литературе относительно мало публикаций, посвященных исследованию данного свойства дикарба-*нидо*-ундекаборатов [1, 2, 5-7], а в расчетных работах оно, как правило, ограничивается рассмотрением только термодинамической стабильности этих соединений.

Направление реакций изомеризации определяется термодинамической стабильностью 11-ти вершинных *нидо*-карборанов, а условия их протекания – кинетической. В данной статье методами квантовой химии проводятся исследования кинетической стабильности (термодинамическая стабильность обсуждалась в предыдущей работе) изомеров дикарба-*нидо*-ундекабората. В этой связи, нами рассмотрены и количественно охарактеризованы все возможные перегруппировки незамещенных дианионов и все экспериментально известные, как термические, так и химически инициируемые термические перегруппировки этих соединений.

Методы и приближения расчетов

В данной работе с применением программного комплекса Gaussian 09 [8] в приближении B3LYP/6-31G** проведены расчеты и анализ структур, энергий и термодинамических параметров (при температуре 298.15 К и давлении 0.1 МПа) начальных, промежуточных, конечных структур и переходных состояний термических перегруппировок дикарба-*нидо*-ундекаборатов.

Химически инициируемые термические перегруппировки, имеющие более низкие потенциальные барьеры, изучались в приближениях B3LYP/6-31G** и в M062X/6-311+G**. В последнем использовался функционал, более подходящий для расчета энергий и термодинамических параметров переходных состояний [9].

Перегруппировка замещенного дианиона 2,7-изомера изучалась отдельно с использованием континуальной модели PCM (оптимизация и точечный расчет, среда – ТГФ) в приближениях B3LYP/6-31+G** и M062X/6-311+G**.

Оптимизацию и расчет термодинамических функций для начальных, промежуточных и конечных структур реакций изомеризации проводили в основном синглетном состоянии (S = 1). Анализ частот по окончанию расчетов показал отсутствие мнимых колебаний. Это свидетельствует о нахождении стационарных точек, отвечающих минимуму потенциальной энергии.

Найденные переходные состояния соответствуют седловой точке первого порядка на поверхности потенциальной энергии, что подтверждается наличием одной мнимой частоты у рассчитанных структур.

Обсуждение результатов

В приближении B3LYP/6-31G** найден механизм экспериментально известной реакции изомеризации фенильного производного 7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората, 7-Ph-7,8-$C_2B_9H_{11}^-$ (**1**).

Возможны два варианта протекания рассматриваемой реакции, соответствующие миграциям девятого и одиннадцатого атомов бора. При миграции атома B11 (соседнего с замещенным атомом углерода) образуется промежуточный 2,7-изомер, в котором фенильная группа связана с седьмым атомом углерода, находящимся в откры-

той грани (**4**). Перегруппировка проходит через переходное состояние (ПС) **2**, потенциальный барьер для параметра Δ(E+ZPE) составляет 199.4 кДж/моль. На второй стадии происходит миграция замещенного атома углерода и образование стабильного 7,9-изомера **8** через переходное состояние **6**. Потенциальный барьер второй стадии ниже первого и равен 163.4 кДж/моль. (табл. 1, рис. 1 и 2).

В случае протекания перегруппировки по второму механизму, мигрирует атом B9 (соседний с незамещенным атомом углерода) и через ПС **3** образуется 2,7-изомер, в котором фенильная группа связана со вторым атомом углерода, находящимся в закрытой части полиэдра (**5**). Энергия **5** на 15.5 кДж/моль выше энергии **4**, однако, потенциальный барьер реакции по второму механизму меньше и составляет 193.5 кДж/моль. На второй стадии происходит миграция незамещенного атома углерода, реакция проходит через ПС **7** и приводит к образованию **8**. Потенциальный барьер второй стадии составляет 179.3 кДж/моль. Различие потенциальных барьеров перегруппировки по двум различным механизмам небольшое – менее 6 кДж/моль, поэтому возможны оба этих механизма.

Таблица 1. Термодинамические параметры начальных, промежуточных, конечных структур и переходных состояний перегруппировки 7-Ph-7,8-$C_2B_9H_{11}^-$ → 7-Ph-7,9-$C_2B_9H_{11}^-$. B3LYP/6-31G**.

	1	**2**	**4**	**6**	**3**	**5**	**7**	**8**
ΔE	67.72	277.68	163.98	336.82	271.28	179.24	370.77	0.00
Δ(E+ZPE)	65.79	265.30	159.63	322.95	259.33	175.02	354.46	0.00
ΔH	66.00	267.19	160.30	324.58	261.50	175.85	356.64	0.00
ΔG	65.71	263.72	159.51	321.11	255.94	173.93	353.63	0.00
ΔS	1.00	11.70	2.55	11.58	18.56	6.40	10.07	0.00
v	-	-282.4	-	-333.2	-267.0	-	-605.1	-

*Параметры ΔE, Δ(E+ZPE), ΔH и ΔG приведены в кДж/моль; энтропия, ΔS, – в Дж/(моль·К); за ноль приняты значения соответствующих параметров **8**; значения мнимых частот приведены в $см^{-1}$.

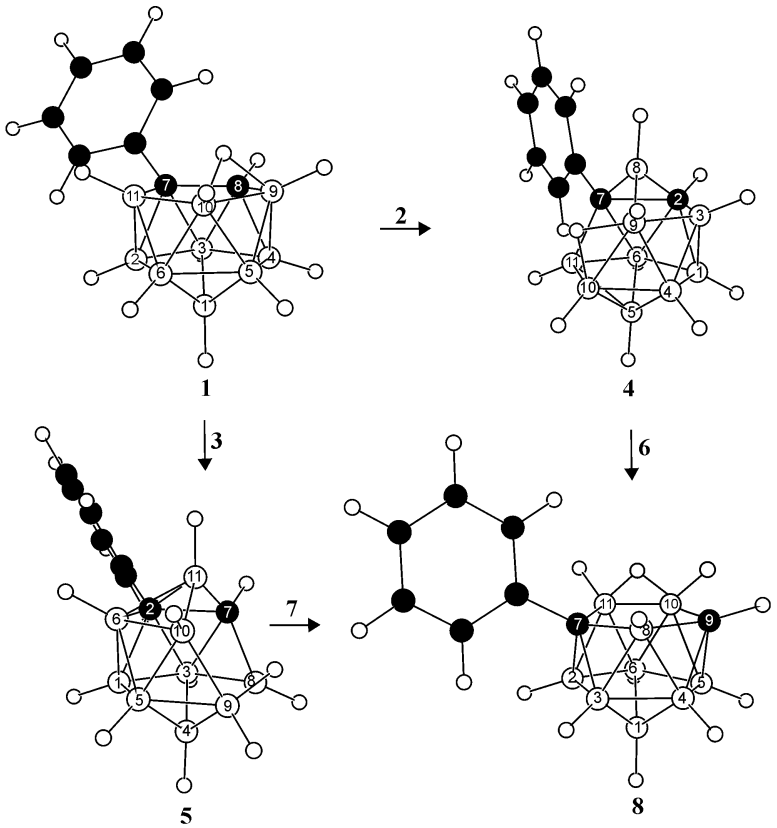


Рис. 1. Начальные, промежуточные и конечные структуры реакции изомеризации 7-Ph-7,8-$C_2B_9H_{11}^-$ → 7-Ph-7,9-$C_2B_9H_{11}^-$.

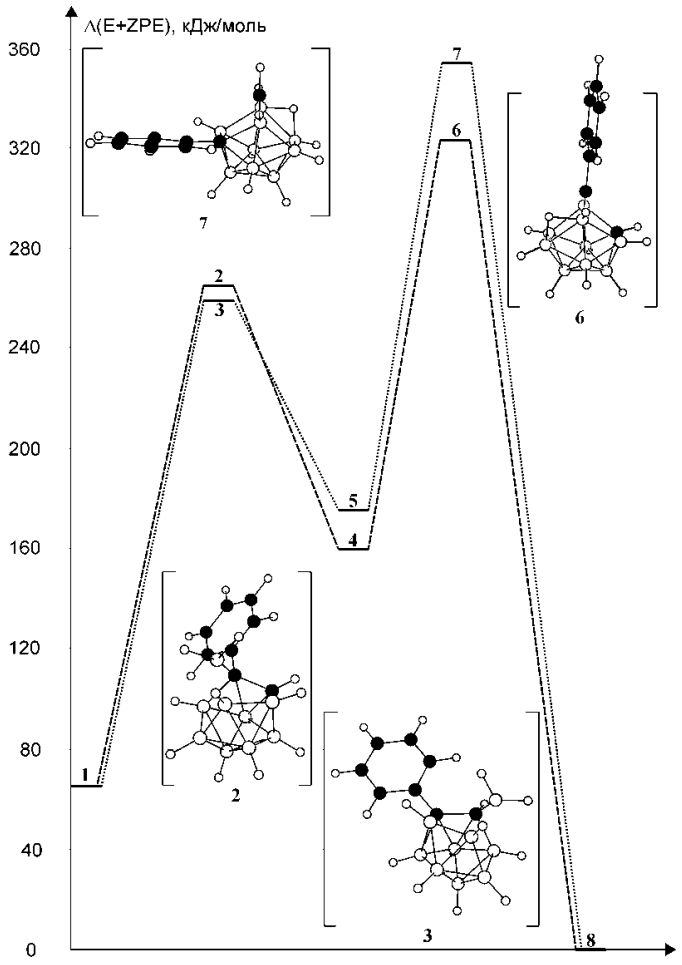


Рис. 2. Энергетический профиль и структуры переходных состояний реакции изомеризации 7-Ph-7,8-$C_2B_9H_{11}^-$ → 7-Ph-7,9-$C_2B_9H_{11}^-$. B3LYP/6-31G**.

В рамках исследования кинетической стабильности в реакциях термической изомеризации нами рассмотрены все возможные перегруппировки изомеров дианиона дикарба-*нидо*-ундекабората, соответствующие миграции одного из атомов открытой грани на место недостающей вершины икосаэдра, и найдены их потенциальные барьеры (рис. 3, табл. 2). Единственная термодинамически разрешенная перегруппировка 7,8-изомера в 7,9-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ протекает через промежуточный 2,7-изомер. Потенциальный барьер реакции соответствует стадии 7,8→2,7 и равен 169.5 кДж/моль. 2,9-дикарба-*нидо*-ундекаборат перегруппируется в 7,9-структуру по следующей схеме: 2,9→1,7→2,8→7,9. Потенциальный барьер реакции определяется стадией 2,9→1,7 и равен 198.8 кДж/моль, что почти на 30 кДж/моль больше соответствующего параметра для 7,8-структуры. 2,8-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ изомеризуется по двум возможным механизмам: 2,8→7,9 и 2,8→1,7→2,9; но реализуется только первый из них, так как он выгоднее термодинамически и кинетически (потенциальный барьер - 54.8 кДж/моль). 1,7-Изомер перегруппируется по схеме 1,7→2,8→7,9 (реакция 1,7→2,9 не реализуется вследствие ее кинетической затрудненности) с потенциальным барьером 108.9 кДж/моль, что почти вдвое выше аналогичного параметра для 2,8-изомера. Потенциальные барьеры перегруппировок 2,7→7,8 и 2,7→7,9 различаются не сильно: 54.3 кДж/моль в первом случае и 43.9 во втором, но термодинамически более выгодна вторая реакции. Полученные результаты по перегруппировке дианиона 2,7-изомера расходятся с экспериментальными данными: замещенный 11-Me-2,7-$C_2B_9H_{10}^{2-}$ при низкой температуре в растворе ТГФ полностью изомеризуется в 7,8-структуру. Поэтому мы провели исследования данных реакций в приближениях, учитывающих влияние среды (см. ниже). Потенциальные барьеры реакций 2,4→1,7 и 2,4→2,8→7,9 имеют близкие значения: 60.4 и 64.1 кДж/моль, соответственно, но второй вариант более выгоден термодинамически. Минимум на поверхности потенциальной энергии, соответствующий 2,3-$C_2B_9H_{11}^{2-}$, не был найден: в результате оптимизации 2,3-структура переходит в 7,8-изомер, что свидетельствует об отсутствии потенциального барьера данной реакции. Отметим при этом, что нами был обнаружен локальный минимум на поверхности потенциальной энергии для системы с противоионами 2,3-$C_2B_9H_{11}^{2-}$_$2Li^+$ и для моноаниона 2,3-$C_2B_9H_{12}^-$. 1,2-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ изомеризуется по механизму 1,2→2,7→7,9 с низким потенциальным барьером 46.9 кДж/моль.

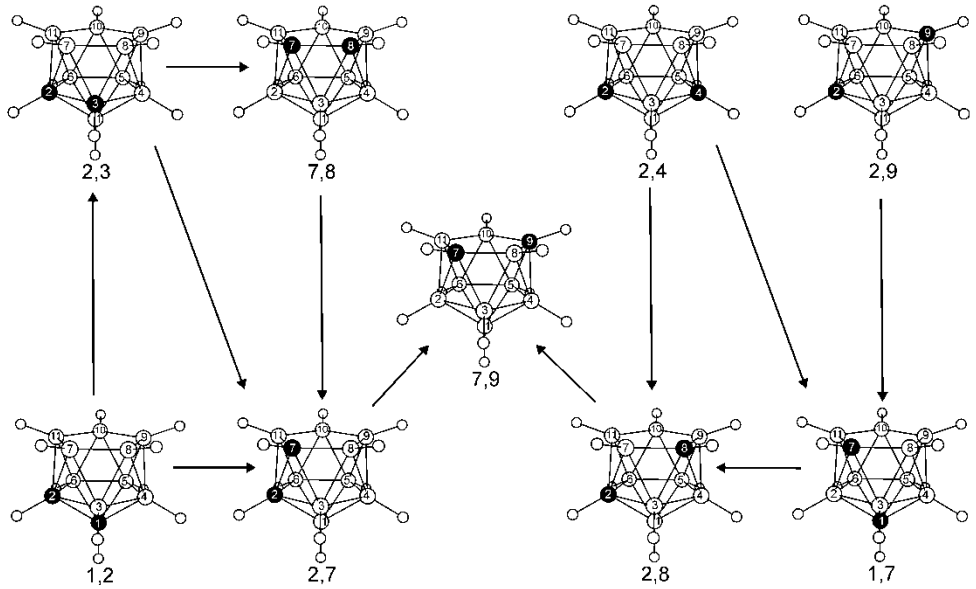


Рис. 3. Схема перегруппировок дианионов дикарба-*нидо*-ундекабората.

Таблица 2. Относительные энергии и потенциальные барьеры (кДж/моль) перегруппировок в ряду дикарба-*нидо*-ундекаборатов. B3LYP/6-31G**.

Изомер	Относительная энергия	Перегруппировка	Мигрирующий атом	Потенциальный барьер
7,9	0.00	7,8→2,7	B9; B11	169.46
7,8	71.10	2,9→1,7	C9	198.76
2,9	116.71	2,8→7,9	B7	54.80
2,8	125.57	2,8→1,7	B9	127.11
1,7	143.83	2,8→2,4	B10	186.39
2,7	186.22	1,7→2,9	C7	171.59
2,4	247.87	1,7→2,8	B8; B11	108.85
2,3	-	1,7→2,4	B9; B10	164.44
1,2	326.37	2,7→7,9	C7	43.85
		2,7→7,8	B11	54.34
		2,7→2,3	B10	192.07
		2,7→1,2	B9	187.06
		2,4→2,8	B7; B8	64.12
		2,4→1,7	B9; B11	60.40
		1,2→2,7	B7; B11	46.90
		1,2→2,3	B8; B10	123.77

Таким образом, получается следующий ряд понижения кинетической устойчивости изомеров дианиона дикарба-*нидо*-ундекабората в реакциях термической изомеризации: 2,9 > 7,8 > 1,7 > 2,4 > 2,8 > 1,2 >2,7 > 2,3 (7,9-изомер не изомеризуется).

Полученный ряд кинетической устойчивости в реакциях термической изомеризации согласуется с экспериментальными данными. Так наиболее стабильный 7,9-изомер не перегруппируется. Перегруппировка 2,9-изомера не известна. Фенильное производное моноаниона 7,8-структуры изомеризуется при 300°C. 2,7- и 2,8- $C_2B_9H_{12}^-$ перегруппируются уже при комнатной температуре. Остальные изомеры экспериментально не известны, в том числе и 1,7-изомер, который термодинамически и кинетически стабильнее полученного 2,7-изомера.

Известно, что протонирование ундекаборатов повышает их кинетическую устойчивость в реакциях термической изомеризации. Например, 2,7-изомер в форме дианиона не выделен даже при температуре ниже 0ºC – он мгновенно перегруппируются. Моноанион 2,7-дикарба-*нидо*-ундекаборат устойчив при температуре около 0ºC, но быстро перегруппируется при 20-30ºC. В нейтральной форме 2,7-изомер относительно устойчив при комнатной температуре. Чтобы получить количественную характеристику возрастания кинети-

ческой стабильности при протонировании дикарба-*нидо*-ундекаборатов, мы провели расчеты (B3LYP/6-31G**) изомеризации моноаниона 7,8-изомера в 7,9-$C_2B_9H_{12}^-$ и сравнили полученные данные с параметрами аналогичной реакции дианиона. Результаты расчетов согласуются с экспериментом: данный процесс идет, как и в случае дианиона, через промежуточную 2,7-структуру и имеет два потенциальных барьера, составляющих 205.0 и 95.7 кДж/моль (по сравнению с 169.5 и 44.3 кДж/моль перегруппировки дианиона).

Химически инициируемые термические перегруппировки, протекающие в результате реакций дикарболлид-ионов с электрофильными агентами, идут при значительно более низких температурах, чем термические перегруппировки. Такое снижение потенциального барьера обусловлено дестабилизацией исходной системы из-за невыгодной аксиальной ориентации заместителя относительно открытой грани. Нами количественно охарактеризованы (B3LYP/6-31G** и M062X/6-311+G**) известные химически инициируемые термические перегруппировки 7,9- и 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатов. На первой стадии реакции изомеризации 7,9-изомера (**9**) мигрирует 10 или 11 атом бора с заместителем и образуется нестабильный 2,8-изомер (**11**), энергия которого на 9.4 кДж/моль (по параметру Δ(E+ZPE), M062X/6-311+G**) выше энергии начальной структуры (табл. 3, рис. 4). Это подтверждают экспериментальные данные, свидетельствующие об установлении равновесия между этими структурами, которое почти полностью смещено влево. Потенциальный барьер первой стадии составляет 102.0 (B3LYP/6-31G**) и 108.7 (M062X/6-311+G**) кДж/моль. Вторая стадия изомеризации, соответствующая обратной миграции атома бора с заместителем и вывод его в экваториальное положение, в случае моноаниона затруднена. Мостиковый атом водорода мигрирует вместе с атомом бора и занимает концевое положение, препятствуя заместителю принять выгодную ориентацию. Однако после депротонирования соответствующего моноаниона, согласно экспериментальным данным, перегруппировка протекает необратимо при комнатной температуре. Расчетные значения потенциального барьера данного процесса составляют 37.2 (B3LYP/6-31G**) и 53.5 (M062X/6-311+G**) кДж/моль, а разница в термодинамической стабильности соответствующих депротонированных структур – 122.9 кДж/моль. Результаты расчетов с применением различных функционалов хорошо согласуются между собой. При расчетах в приближении M062X/6-311+G** с использованием более современного функционала и расширенного базиса получаются более высокие потенциальные барьеры перегруппировок.

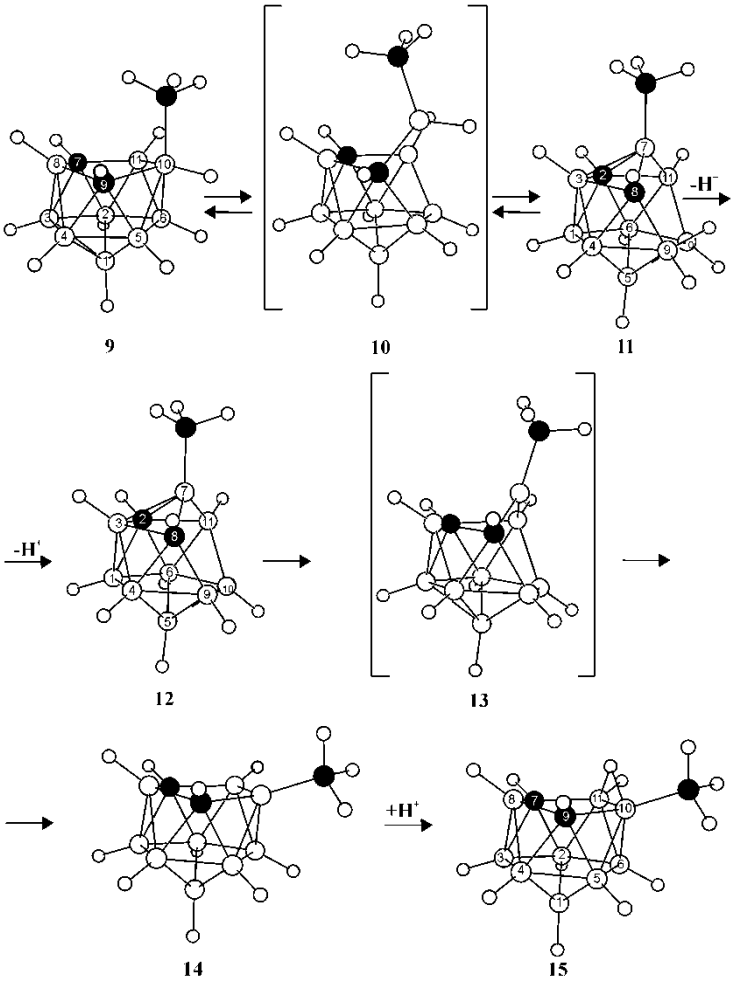


Рис. 4. Химически инициируемые термические перегруппировки 7,9-дикарба-*нидо*-ундекабората.

Таблица 3. Термодинамические параметры начальных, промежуточных, конечных и переходных состояний химически инициируемой термической перегруппировки 7,9-дикарба-*нидо*-ундекабората.

	9	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**
B3LYP/6/31G**							
ΔE	88.24	202.77	105.38	125.90	166.82	0.00	0.00
Δ(E+ZPE)	86.32	188.18	101.87	122.89	160.14	0.00	0.00
ΔH	86.48	191.24	102.49	123.60	160.39	0.00	0.00
ΔG	87.15	183.59	101.53	122.31	159.68	0.00	0.00
ΔS	-2.13	25.67	3.14	4.47	2.47	0.00	0.00
v	-	-170.64	-	-	-175.91	-	-
M062X/6-311+G**							
ΔE	93.67	211.47	104.58	124.65	183.13	0.00	0.00
Δ(E+ZPE)	91.96	200.81	101.32	122.14	175.77	0.00	0.00
ΔH	91.88	201.98	101.87	122.60	176.15	0.00	0.00
ΔG	93.17	199.51	100.91	121.89	175.14	0.00	0.00
ΔS	-4.35	8.15	3.18	2.34	3.39	0.00	0.00
v	-	-182.91	-	-	-202.99	-	-

*Значения термодинамических параметров для структур **9**, **10**, **11** и **15** приведены относительно наименьших параметров **15**, принятых за ноль. Значения термодинамических параметров для структур **12**, **13** и **14** приведены относительно наименьших параметров **14**, принятых за ноль.

В случае 7,8-изомера, в начале, метильная группа присоединяется к 10-му атому бора и занимает аксиальное положение (**16**) (табл. 4, рис. 5 и 6). Далее происходит переход аксиально ориентированной метильной группы к атому B9 (B11) через ПС **17**. Потенциальный барьер перехода составляет 63.1 (B3LYP/6-31G**) и 57.9 кДж/моль (M062X/6-311+G**). Затем атом бора с заместителем мигрирует на место недостающей вершины икосаэдра. Потенциальные барьеры миграции равны 69.2 (B3LYP/6-31G**) и 88.0 кДж/моль (M062X/6-311+G**). В результате миграции образуется 2,7-изомер с экваториально ориентированным заместителем (**20**). Затем, **20** изомеризуется в 8-метил-7,9-дикарба-нидо-ундекаборат(1-) (**24**) за счет последовательных миграций атомов открытой грани углерода и бора. Потенциальные барьеры этих стадий составляют 77.7 и 20.7 (B3LYP/6-31G**) или 94.8 и 10.1 кДж/моль (M062X/6-311+G**), соответственно. Так как энергия активации изомеризации **20** в **22** выше, чем соответствующий параметр превращения **18** в **20,** промежуточный нестабильный изомер **20** удалось выделить и провести рентгеноструктурный анализ [10]. В результате химического инициирования потенциальный барьер перегруппировки моноаниона 7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората в 2,7-изомер снижается с 204.8 до 79.4 кДж/моль (B3LYP, параметр ΔE).

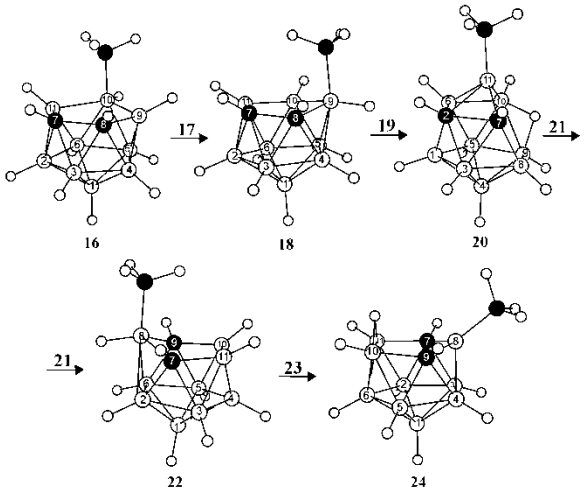


Рис. 5. Начальные, промежуточные и конечные структуры химически инициируемой термической перегруппировки 7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората.

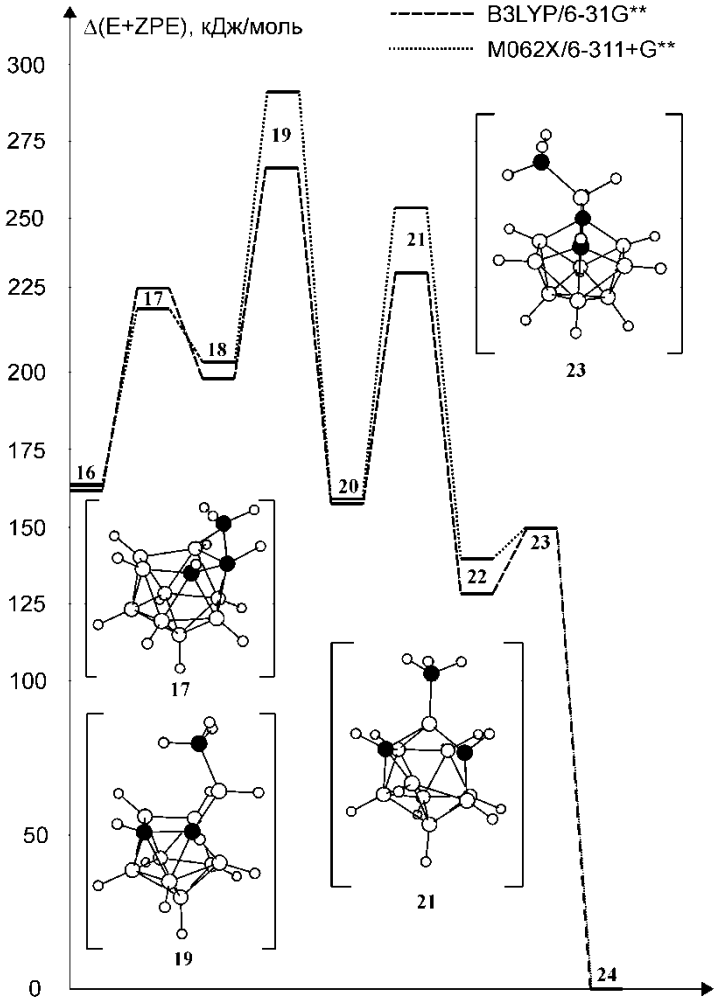


Рис. 6. Энергетический профиль и структуры переходных состояний химически инициируемой термической перегруппировки 7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората.

Таблица 4. Термодинамические параметры начальных, промежуточных, конечных и переходных состояний химически инициируемой термической перегруппировки 7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората.

	16	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
B3LYP/6-31G**									
ΔE	161.35	227.81	200.05	279.56	163.56	252.10	132.17	160.64	0
Δ(E+ZPE)	160.34	223.42	197.05	266.22	158.13	235.79	128.41	149.10	0
ΔH	160.60	223.80	197.76	270.28	159.26	239.93	129.12	147.14	0
ΔG	161.85	226.93	197.80	266.52	157.59	235.25	128.49	149.64	0
ΔS	- 4.22	- 10.45	- 0.17	12.71	5.52	15.76	2.09	-8.36	0
v	-	-324.5	-	-96.2	-	-222.0	-	-175.1	-
M062X/6-311+G**									
ΔE	163.56	223.63	206.07	300.54	163.27	269.11	142.62	159.68	0
Δ(E+ZPE)	163.19	221.08	203.44	291.47	158.80	253.64	139.32	149.39	0
ΔH	162.77	219.66	203.61	292.39	159.55	256.53	139.78	149.48	0
ΔG	164.57	223.09	204.28	290.68	158.00	251.22	139.82	149.60	0
ΔS	-5.94	-11.54	-2.13	5.81	5.18	17.68	-0.17	- 0.33	0
v	-	- 277.3	-	- 208.7	-	- 237.8	-	- 175.5	-

Другое направление перегруппировки наблюдается при отрыве мостикового атома водорода от промежуточного моноаниона **20**. При этом происходит образование дианиона **27**, который сразу претерпевает обратную изомеризацию в 9-метил-7,8-изомер **25**. Так как 8-Me-7,9-$C_2B_9H_{10}^{2-}$ (**15**) на 73.6 кДж/моль (B3LYP/6-31G**) стабильнее **25**, такое направление реакции обусловлено кинетическими затруднениями перегруппировки **27** в **15** относительно обратной перегруппировки **27** в **25**, наблюдаемой экспериментально. Однако данные расчетов B3LYP/6-31G** свидетельствуют об очень близких значениях данных потенциальных барьеров. Так, изомеризация **27** в **25** имеет потенциальный барьер 39.3 кДж/моль, а превращение **27** в **15**, которое, судя по экспериментальным данным, кинетически затруднено, обладает даже меньшим значением энергии активации 36.4 кДж/моль (табл. 5). В связи с обнаружившимся расхождением с экспериментом, мы провели расчеты данных перегруппировок в расширенных приближениях, в том числе учитывающих влияние растворителя (рис. 7, табл. 5). Новые данные лучше согласуются с экспериментом: изомеризация **27** в **15** имеет меньшую энергию активации на 8.8 (PCM(THF)_B3LYP/6-311+G**), 6.3 (M062X/6-311+G**) и 18.0 кДж/моль (PCM(THF)_M062X/6-311+G**).

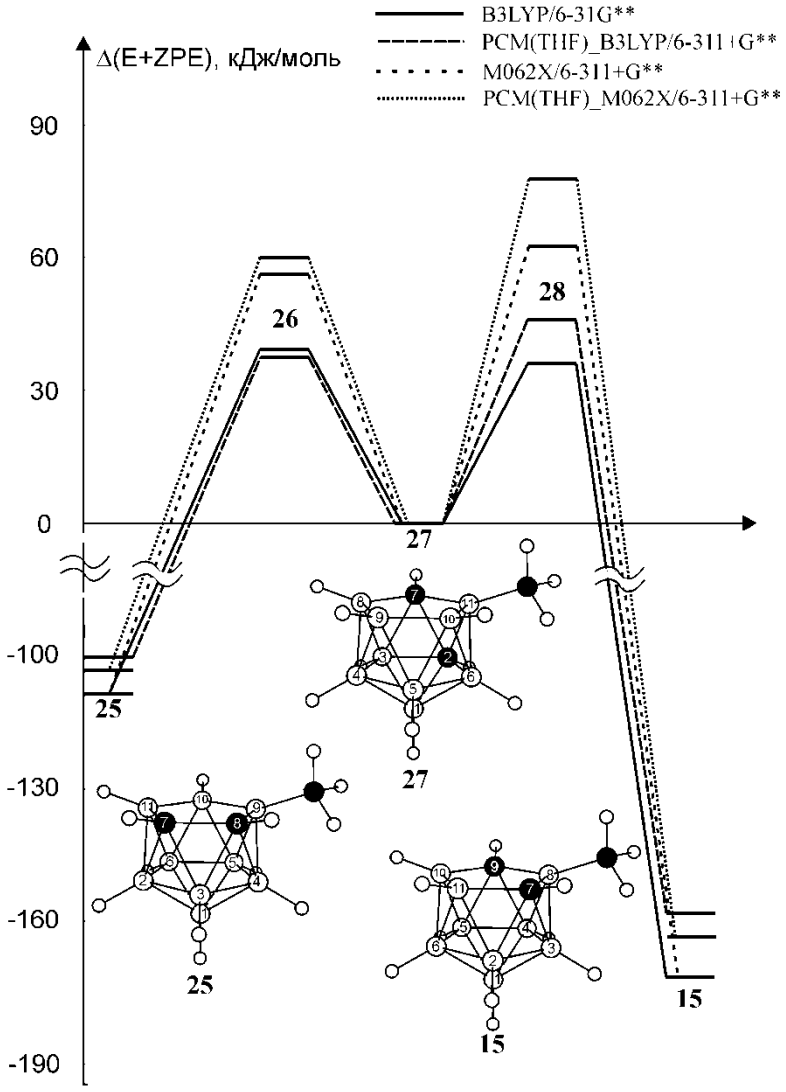


Рис. 7. Потенциальные барьеры возможных перегруппировок дианиона 11-Me-2,7-$C_2B_9H_{10}^{2-}$ (**27**).

Выводы

1. Проведено компьютерное моделирование термических и химически инициируемых термических перегруппировок дикарба-*нидо*-ундекаборатов в приближениях B3LYP/6-31G**, M062X/6-311+G**, PCM/B3LYP/6-311+G**, PCM/M062X/6-311+G**, и получены энергии и термодинамические параметры соответствующих структур.

2. Установлен ряд понижения кинетической устойчивости изомеров дианиона дикарба-*нидо*-ундекабората в реакциях термической изомериизации: 2,9 > 7,8 > 1,7 > 2,4 > 2,8 > 1,2 >2,7 > 2,3 (7,9-изомер не изомеризуется).

3. Показано, что перегруппировки моноанионов дикарба-*нидо*-ундекаборатов имеют более высокие потенциальные барьеры, чем аналогичные реакции дианионов.

Таблица 5. Потенциальные барьеры перегруппировок возможных перегруппировок дианиона 11-Me-2,7-$C_2B_9H_{10}^{2-}$ (**27**).

	25	**26**	**27**	**28**	**15**
B3LYP/6-31G**					
ΔE	-112.57	42.97	0.00	42.22	-187.31
Δ(E+ZPE)	-108.89	39.46	0.00	36.20	-182.58
ΔH	-109.68	38.96	0.00	36.32	-183.71
ΔG	-108.55	39.63	0.00	36.24	-181.70
ΔS	-3.80	-2.34	0.00	0.29	-6.60
v		-195.7		-455.5	
PCM(THF)_B3LYP/6-311+G**					
ΔE	-103.37	41.09	0.00	52.63	-171.92
Δ(E+ZPE)	-100.15	37.45	0.00	46.27	-168.16
ΔH	-100.91	36.78	0.00	46.48	-169.29
ΔG	-99.78	37.95	0.00	46.27	-167.07
ΔS	-3.80	-3.97	0.00	0.59	-7.44
v	-	-180.6	-	-452.6	-
M062X/6-311+G**					
ΔE	-112.11	61.40	0.00	70.56	-186.34
Δ(E+ZPE)	-109.01	56.64	0.00	62.83	-182.54
ΔH	-109.56	56.51	0.00	63.41	-183.38
ΔG	-108.85	56.51	0.00	62.57	-181.91
ΔS	-2.38	0.00	0.00	2.88	-4.85
v	-	-232.9	-	-489.3	-
PCM(THF)_M062X/6-311+G**					
ΔE	-105.67	65.54	0.00	86.82	-175.52
Δ(E+ZPE)	-103.16	60.02	0.00	78.04	-173.64
ΔH	-103.62	59.90	0.00	78.88	-174.22
ΔG	-103.00	60.11	0.00	77.50	-173.05
ΔS	-2.13	-0.71	0.00	4.68	-3.97
v		-228.1		-503.1	

ЛИТЕРАТУРА:

1. Garret P.M., Tebbe F.N., Hawthorne M.F. The thermal isomerization of C-phenyldicarba-undecaborate(12) // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 22. P. 5016–5017.

2. Hawthorne M.F., Young D.C., Garrett P.M., Owen D.A., Schwerin S.G., Tebbe F.N., Wegner P.A. The preparation and characterization of the (3)-1,2- and (3)-1,7-dicarbadodecahydroundecaborate ions // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 4. P. 862–868.

3. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Селективность дейтерообмена в додекагидро-7,8-дикарбанидоундекаборате(1-), 7,8-$C_2B_9H_{12}^-$ // Журн. общей химии. 1976. Т. 46. № 12. С. 2751–2752.

4. Lee H., Onak T., Jaballas J., Tran U., Truong T.U., To H.T. Conversion of site-specific deuterated closo-1,2- and 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ to deuterated *nido*-7,8- and 7,9-$[C_2B_9H_{12}]^-$ ions, respectively; mechanistic inferences. Comparisons of GIAO-NMR generated $[C_2B_9H_{12}]^-$ chemical shifts with experimental values, and consideration of two principal isomers of the 7,8-$[C_2B_9H_{12}]^-$ ion by comparison of geometry optimization data,

NMR chemical shift data, and NMR coupling data to respective experimental data // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 289. № 1-2. P. 11–19.

5. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Структурные перегруппировки в ряду дикарба-*нидо*-ундекаборатов при алкилировании. Получение и свойства нового типа дикарба-*нидо*-ундекабората(1-) – 11-R-2,7-$C_2B_9H_{11}^-$ // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 837–840.

6. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Получение и свойства μ-акил-7,9-дикарба-*нидо*-ундекаборатов(1-) // Журн. общей химии. 1977. Т. 47. № 11. С. 2627–2628.

7. Fox M.A., Howard A.K., Hughes A.K., Malget J.M., Yufit D.S. Synthesis of isomeric B-methylated tantalum carboranes, $(Me_2N)_3TaC_2B_9H_{10}Me$ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. V. 15. P. 2263–2269.

8. Gaussian 09, Revision A.02. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

9. Jacquemin D., Perpete E.A., Ciofini I., Adamo C. Assessment of functionals for TD-DFT calculations of singlet triplet transitions // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 1532–1537.

10. Struchkov Yu.T., Antipin M.Yu., Stanko V.I., Brattsev V.A., Kirillova N.I., Knyazev S.P. The structure of a new isomer of dicarba-*nido*-undecaborane(13) // J. Organomet. Chem. 1977. V. 141. P. 133–139.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ СТУПЕНЧАТОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРААЛАНАТА ТИТАНА

А.А. Михайлин, аспирант, Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник, *О.П. Чаркин, главный научный сотрудник

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка*

e-mail: nmklimenko@mitht.ru

*В рамках метода функционала плотности (B3LYP) и метода связанных кластеров (CCSD(T)) с базисом 6-311++G** выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии вдоль минимальных энергетических путей для элементарных реакций последовательного отрыва молекулярного водорода от тетрааланата титана.*

*Theoretical calculations of the potential energy surfaces along the minimum energy pathway have been performed for elementary step-wise dehydration reactions of Ti tetrahydroaluminate by using the density functional (B3LYP) and coupled cluster (CCSD(T)) methods with the 6-311++G** basis set.*

Ключевые слова *B3LYP, CCSD(T), поверхность потенциальной энергии, алюмогидриды, дегидрирование, водородное топливо, водородная энергетика.*

Key words: *B3LYP, CCSD(T), potential energy surfaces, hydroaluminates, dehydration, hydrogen fuel, hydrogen energetics.*

В нашей предыдущей работе [1] рассчитаны поверхности потенциальной энергии (**ППЭ**) и изучен механизм элементарных реакций последовательного отрыва молекулярного водорода от комплексных молекул и ионов аланатов легких металлов типа $M(AlH_4)_n$ с одной и двумя AlH_4-группами, где M = Li, Na, K, Mg, Ca, и Zn. Было показано, что в случае отрыва пары концевых атомов H от одной и той же аланатной группы активационные барьеры дегидрирования везде остаются высокими и могут достигать ~200 кДж/моль. Увеличение числа аланатных групп в координационной сфере, а также изменение центрального катиона металла M как вдоль подгруппы Периодической системы, так и при переходе от щелочных металлов к щелочноземельным оказывает сравнительно скромное влияние на величину барьера и не меняет качественной картины. Наиболее сильное понижение барьера отмечается при переходе от нейтральных аланатов к их изоэлектронным положительным ионам (например, при замене щелочных катионов на двухзарядные щелочноземельные), но и в этом случае барьеры остаются значительными (118–160 кДж/моль), и можно полагать, что такая же картина сохранится и для многих родственных аланатов с валентно-насыщенными непереходными металлами. Барьеры на пути обратных реакций (присоединения молекул H_2) как правило существенно меньше барьеров дегидрирования. Систематические расчеты комплексных аланатов легких металлов приведены в [2].

В работах [3–4] выполнены аналогичные расчеты ППЭ элементарных реакций диссоциативного присоединения молекулы H_2 к нейтральным и отрицательно заряженным допированным алюминиевым кластерам

$$H_2 + XAl_{12} \rightarrow XAl_{12}H_2 \qquad (1)$$

с допантами X = B, Al, C, Si, Ge [3] и Ti [4] и обнаружено, что в случае допантов непереходных элементов активационные барьеры везде остаются высокими и являются существенным препятствием на пути протекания реакции (1). Этот вывод для алюминидных кластеров находится в качественном соответствии с выводом для аланов, сделанным в нашей статье [1]. В то же время в [4] найдено, что по сравнению с непереходными допантами, допирование титаном снижает барьер гидрирования в несколько раз (до 25–42 кДж/моль) и делает возможным протекание (1) в значительно более мягких условиях. Этот результат в свою очередь качественно созвучен результатам экспериментальных исследований Богдановича с сотр. [5–8], согласно которым небольшие добавки соединений титана существенно смягчают условия и улучшают кинетику обратимого дегидрирования аланата натрия $NaAlH_4$, что делает последнюю реакцию перспективной для решения проблем водородной энергетики.

Настоящая работа посвящена расчетам поверхностей потенциальной энергии вдоль минимальных энергетических путей и оценкам активационных барьеров у серии элементарных реакций последовательного отрыва молекул H_2 от молекулы тетрааланата титана:

$$\begin{aligned} &Ti(AlH_4)_4 \rightarrow Ti(AlH_4)_3(AlH_2) + H_2 \rightarrow \\ &\rightarrow Ti(AlH_4)_2(AlH_2)_2 + 2H_2 \rightarrow \\ &\rightarrow Ti(AlH_4)(AlH_2)_3 + 3H_2 \rightarrow Ti(AlH_2)_4 + 4H_2 \end{aligned} \qquad (2)$$

чтобы на их примере выяснить, насколько существенно меняется картина, полученная в [1], в случае аланатов переходных металлов.

Расчетная процедура

Как и ранее [1], равновесные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний алюмогидридов титана рассчитывались в рамках метода функционала плотности (B3LYP) [9, 10] с базисом 6-31G*, а энергетические характеристики уточнялись в приближении связанных кластеров [11] CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G*, с учетом энергий нулевых колебаний на уровне B3LYP/6-31G*. Переходные состояния определялись с помощью процедуры *opt = ts,calcfc,noeigentest.* При выборе стартовой геометрии и ориентации реа-

гентов мы использовали «оптимальные» ориентации и пути сближения, для которых, в рамках молекулярной модели валентных состояний [12], можно ожидать наиболее низких барьеров. После локализации всех переходных состояний были выполнены расчеты профилей ППЭ вдоль внутренней координаты реакции (процедура **IRC**) на уровне B3LYP/6-31G*. Все расчеты были выполнены с помощью программы GAUSSIAN-03 [13]. Как и ранее [1], основное внимание в работе концентрировалось не на абсолютных значениях рассчитанных величин, а на их относительных изменениях в сходных рядах.

Результаты и обсуждение

Особенностью основной структуры молекулы $Ti(AlH_4)_4$ (структура **1** на рис. 1), в которой три аланатные группы координированы бидентатно (ребром) и одна тридентатно (гранью), является «теснота» координационной сферы атома титана. В ней находятся семь близко расположенных мостиковых атомов водорода H_b, имеющих небольшой отрицательный заряд порядка -0.05–0.10 *e*. Расстояния H_b–H_b между парами атомов водорода, принадлежащих к одной и той же AlH_4-группе и к соседним группам, сопоставимы и близки к ~2.10 Å. В принципе, отрыв молекул H_2 от $Ti(AlH_4)_4$ (**1**) может осуществляться многими различными способами, и их систематический анализ выходит далеко за рамки настоящего сообщения. Здесь мы ограничились рассмотрением трех путей, которые представляются нам наиболее характерными: 1) отрыв терминальных атомов водорода H_t, принадлежащих одной и той же аланатной группе (ниже **H_t-H_t' путь(*1*)**); 2) образование молекулы H_2 за счет объединения мостикового атома H_b одной AlH_4-группы и терминального атома H_t соседней AlH_4-группы (**H_b-H_t' путь(*2*)**); 3) образование H_2 за счет отщепления двух мостиковых атомов водорода соседних AlH_4 групп (**H_b-H_b' путь(*3*)**). Штрихом «'» обозначены атомы H и Al, принадлежащие соседней группе AlH_4.

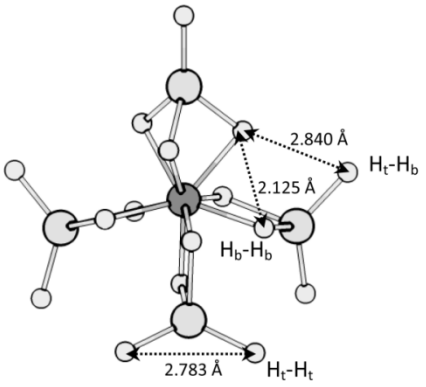


Рис. 1. Наиболее выгодная структура $Ti(AlH_4)_4$ (стрелочками указаны пути сближения атомов H с образованием молекулы H_2).

На рис. 2 изображены оптимизированные структуры, отвечающие особым точкам ППЭ (переходным состояниям и локальным минимумам − интермедиатам) для каждого из перечисленных путей реакции (2). На структурах переходных состояний стрелочками обозначены «активные» атомы водорода, соединяющиеся в молекулу H_2. На рис. 3 приведена соответствующая энергетическая диаграмма реакции (2) на пути последовательного отрыва первой, второй и т. д. молекул H_2 от $Ti(AlH_4)_4$ (**1**). Потенциальные барьеры промежуточных стадий реакций (2), рассчитанные по разности полных энергий переходных состояний и соседних локальных минимумов (с учетом энергий нулевых колебаний), приведены в таблице.

Отрыв концевых атомов H от одной и той же AlH_4- группы (H_t - H_t-путь(1))

Первый путь может служить в известном смысле аналогом отрыва H_2 от аланатов щелочных и щелочноземельных металлов, описанного в [1], однако в силу стерических факторов он обладает особенностями: отрыв первой молекулы H_2 от $Ti(AlH_4)_4$ (**1**) происходит в две стадии (а не в одну, как в [1]), причем этот отрыв не локализован на одном анионе AlH_4^- (как в [1]), а представляет собой довольно сложную внутримолекулярную перегруппировку, затрагивающую две аланатные группы. На первой стадии, при повороте «активной» AlH_4-группы вокруг оси Al – Ti один из ее концевых атомов водорода H приближается к атому алюминия Al' соседнего $Al'H_4^-$-аниона и образует с ним почти симметричную мостиковую связь Al–H–Al'. Одновременно один из атомов водорода соседней $Al'H_4$–группы, входивший в мостик Ti–H–Al', переходит в координационную сферу активной AlH_4-группы и формирует новый мостик Ti–H–Al. В результате образуется интермедиат (локальный минимум) со структурой ***1*-3**, в котором активная AlH_4-группа становится тридентатной (с пятикоординационным атомом Al), а соседняя $Al'H_4$-группа – монодентатной. Барьер активации у первой стадии (TS со структурой ***1*-2**) оценивается ~29 кДж/моль. На второй стадии (TS со структурой ***1*-4**) второй терминальный атом водорода активной AlH_4-группы приближается к мостиковому атому H (из мостика Al–H–Al') на расстояние 1.052 Å, после чего эта пара атомов водорода отщепляется в виде молекулы H_2. Параллельно с отрывом H_2 мостик Ti–H–Al вновь трансформируется в мостик Ti–H–Al'. В результате, в первичном продукте $Ti(AlH_4)_3(AlH_2)$ со структурой ***1*-5** сохраняются одна тридентатная и две бидентатных аланатные группы, а на месте бывшей активной AlH_4-группы остается двухмостиковый фрагмент $Ti(H)_2Al$ с одновалентным атомом алюминия. Барьер активации у второй стадии остается высоким (~190 кДж/моль).

Отрыв второй молекулы H_2 от структуры **1-5** проходит в одну стадию по механизму, который аналогичен описанному ранее в [1], с тем отличием, что в переходном состоянии со структурой **1-6** имеет место встречный переход концевого атома H от Al' к Al и мостикового атома H от Al к Al'. Продукту $Ti(AlH_4)_2(AlH_2)_2$ отвечает структура **1-7**. Барьеры активации отщепления первой и второй молекул H_2 близки и составляют

~185−189 кДж/моль. Можно полагать, что отрыв третьей молекулы H_2 по той же схеме будет также затруднен столь же высоким барьером. Отметим, что наличие тесно расположенных четырех анионов AlH_4^- в координационной сфере атома титана усложняет механизм отрыва молекул H_2, по сравнению с механизмом, характерным для аланатов легких металлов [1], но не приводит к ощутимому понижению активационных барьеров.

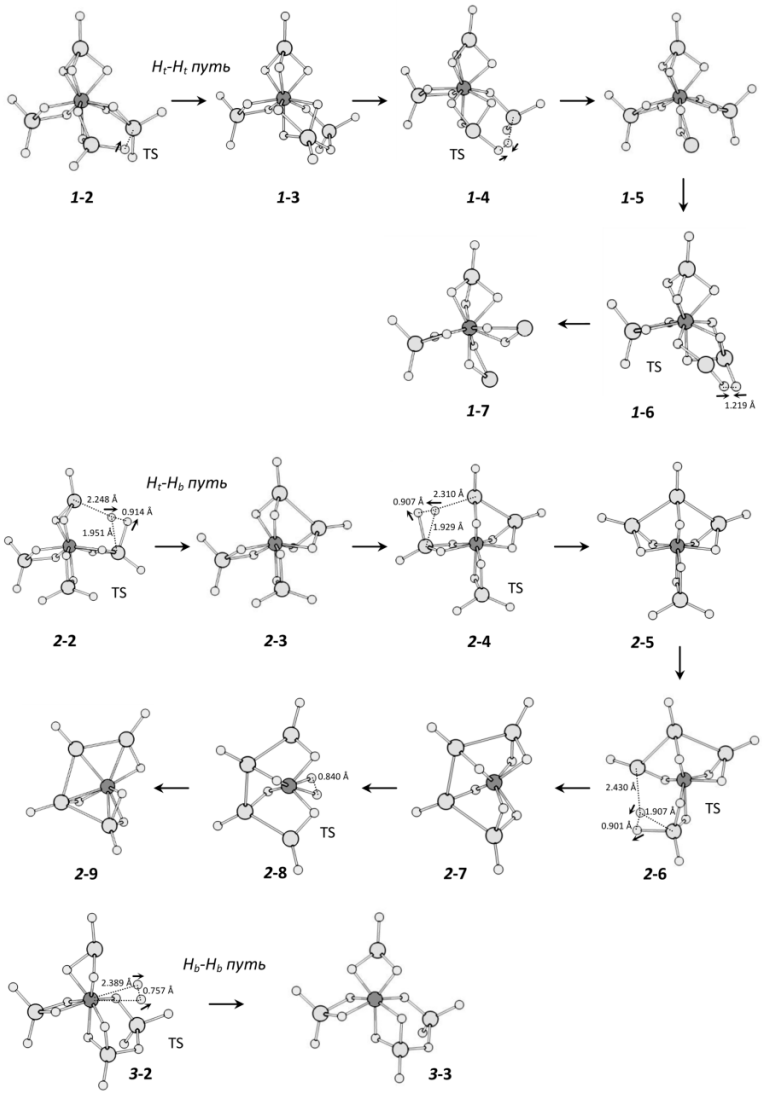


Рис. 2. Оптимизированные структуры переходных состояний и интермедиатов, отвечающих особым точкам ППЭ реакции дегидрирования $Ti(AlH_4)_4$ (**1**) вдоль путей H_t–H_t, H_b–H_t' и H_b–H_b'.

Отрыв мостикового и концевого атомов водорода от соседних AlH_4^- групп (H_b – H_t- путь(2))

В этом случае отрыв первой молекулы H_2 от $Ti(AlH_4)_4$ (**1**) происходит при сближении мостикового атома водорода H_b из тридентатно-координированного аниона AlH_4^-, и терминального атома водорода H_t' соседнего аниона $Al'H_4^-$, координированного бидентатно. В переходном состоянии (структура ***2*-2** рис. 2) расстояние $R(AlH_b)$ тридентатной группы удлиняется до 2.25Å, а сам этот анион становится бидентатным. Уходящий мостиковый атом H_b приближается к терминальному H_t' на расстояние $R(H_bH_t')$ ~ 0.90 Å. Величина активационного барьера, отсчитанного от исходного реагента, составляет 166.3 кДж/моль. После удаления молекулы H_2 в координационной сфере атома титана интермедиата ***2*-3** остаются две группы AlH_3, каждая из которых имеет по одному концевому атому водорода и связана с Ti парой водородных мостиков. Кроме того, эти группы связаны друг с другом связью Al–Al с длиной 2.74 Å. Оба аниона AlH_4^-, не участвовавшие в дегидрировании на данном этапе, остаются неизменными.

Вторая молекула H_2, отщепляющаяся от интермедиата ***2*-3**, образуется по аналогичной схеме, с той разницей, что ее образование происходит за счет объединения концевого атома водорода группы AlH_4, неактивной на предыдущей стадии, и мостикового атома водорода ближайшей группы AlH_3. Рассчитанный барьер активации, соответствующий переходному состоянию ***2*-4**, составляет ~181 кДж/моль. Образующийся интермедиат ***2*-5** имеет необычную структуру. После отрыва второй молекулы H_2 в нем остаются две AlH_3- и одна AlH_2-группы, которые связаны связями Al–Al между собой и

образуют цепочку AlH_3–AlH_2–AlH_3. При этом каждая AlH_3-группа остается, как и в интермедиате ***2*-3,** связанной с атомом Ti парой водородных мостиков, а AlH_2-группа связана с Ti одним мостиком, так что все атомы алюминия в ***2*-5** остаются четырехкоординационными.

Образование и отрыв третьей молекулы H_2 происходит аналогичным образом (см. структуры ***2*-6** и ***2*-7** на рис. 2). Отвечающий ей активационный барьер составляет 197 кДж/моль. В интермедиате ***2*-7** остаются две AlH_3- и две AlH_2-группы, которые образуют связанную цепочку AlH_3–AlH_2–AlH_2–AlH_3 и координированы к атому Ti тем же способом, который отмечался выше у интермедиата ***2*-5**.

В структуре ***2*-7** мостиковые и концевые атомы водорода располагаются далеко друг от друга, и казалось логичным предположить, что четвертая молекула H_2 легче всего может образоваться при соединении мостиковых атомов водорода от двух AlH_3-групп, тем более что барьер активации этой стадии, отвечающий переходному состоянию ***2*-8**, оказывается заметно ниже, чем у предыдущих стадий, и оценивается ~126 кДж/моль. Однако, согласно IRC-расчетам, после отрыва четвертой молекулы H_2 происходит внутримолекулярная перегруппировка, в результате которой в окончательном продукте ***2*-9** остается связанная цепочка AlH_2–AlH–AlH_2–AlH_3, причем группы AlH_3 и AlH_2 связаны с атомом Ti в основном посредством водородных мостиков, группа AlH связана с ним «прямой» связью Al–Ti с *R*(AlTi) ~2.50 Å, и все атомы алюминия сохраняют по одному концевому атому H. Интермедиат ***2*-9** обладает той особенностью, что на энергетической шкале он располагается близко к переходному состоянию ***2*-8** и должен быть мало стабильным (или вообще нестабильным) к присоединению H_2 и практически безбарьерной трансформации обратно в ***2*-7**.

Отрыв двух мостиковых атомов H от соседних AlH_4- групп (H_b - H_b-путь(3))

Третий путь дегидрирования $Ti(AlH_4)_4$ (**1**) связан с образованием молекулы H_2 из мостиковых атомов H_b двух анионов AlH_4^-, координированных тридентатно и бидентатно. В продукте реакции со структурой ***3*-3** образуется биядерный анион $Al_2H_7^-$, соединенный с атомом тита-на тремя мостиковыми атомами водорода (ана-логичная структура ранее была найдена наиболее выгодной у молекулы Al_3H_7 в работе [14]). Активационный барьер (~130 кДж/моль) здесь заметно уменьшается, по сравнению с барьерами, рассмотренными выше, но все же остается значительным.

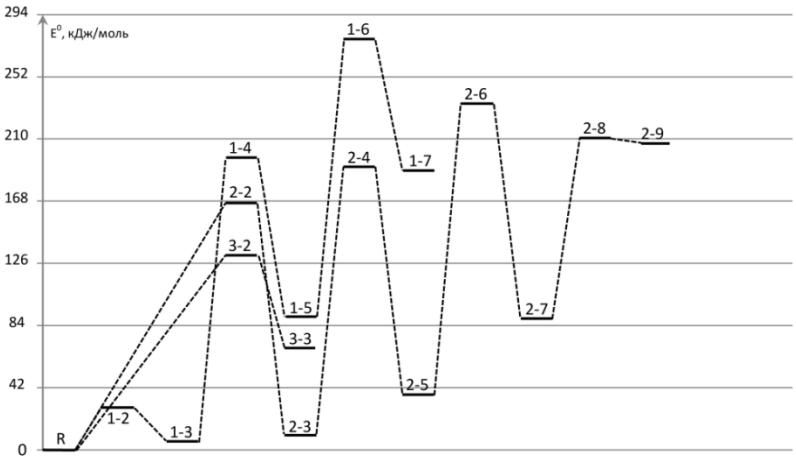


Рис. 3. Энергетическая диаграмма различных каналов реакции дегидрирования $Ti(AlH_4)_4$ (**1**).

Если сравнивать между собой начальные участки ППЭ, отвечающие путям H_t–H_t, H_b–H_t и H_b–H_b, то на основании диаграммы на рис. 3 можно заключить, что первый путь характеризуется самыми низкими значениями энергии, которую необходимо затратить для отрыва первой и второй молекул H_2, но одновременно и самыми высокими барьерами. Последний путь, наоборот, имеет более низкий барьер, но требует более значительных энергетических затрат. Второй путь (H_b–H_t) занимает промежуточное положение, однако во всех трех рассмотренных здесь случаях барьеры остаются значительными и по-видимому будут служить серьезным кинетическим препятствием для протекания элементарных реакций дегидрирования молекул типа $Ti(AlH_4)_4$ (и, вероятно, родственных валентно-насыщенных комплексных аланатов металлов), по крайней мере, в условиях обычных или умеренно-повышенных температур. Разумеется, рассмотренные три пути далеко не исчерпывают всего многообразия возможных каналов отрыва молекул H_2, и мы не можем исключать возможности существования более предпочтительных путей. Однако систематический поиск последних связан с очень большим объемом вычислительных работ, что выходит за пределы возможностей наших компьютеров.

Одной из причин высоких барьеров в рассмотренных соединениях может служить то обстоятельство, что в аланатах атомы водорода имеют вполне ощутимый отрицательный заряд, и сближение их связано с преодолением электростатического отталкивания. Кажется логичным предположить, что при введении в коодинационную сферу аланатов лиганда типа NH_3, в котором атомы H заряжены положительно, отталкивание

H–H сменится притяжением и, возможно, приведет к значительному понижению барьера дегидрирования. Подобный эффект недавно был экспериментально продемонстрирован в работе [15] на примере комплекса $Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2$ и будет подробно рассмотрен в нашей следующей работе.

Величины энергетических барьеров различных путей реакции дегидрирования $Ti(AlH_4)_4$ (**1**)[a].

Барьеры реакций				
		H_t-H_t путь		
Дегидрирования	190.7	186.5	–	–
Гидрирования	106.7	88.2	–	–
		H_t-H_b путь		
Дегидрирования	166.7	181.0	197.0	121.8
Гидрирования	156.2	153.7	145.3	0.21
		H_b-H_b путь		
Дегидрирования	131.9	–	–	–
Гидрирования	62.2	–	–	–

[a]Расчет в приближении CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* + ЭНК B3LYP/6-31G*), в кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Михайлин А. А., Чаркин О.П., Клименко Н.М. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций ступенчатого дегидрирования молекул комплексных алюмогидридов легких металлов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 77–81.

2. Чаркин О. П. Теоретическое исследование тетрагидроаланатов легких металлов // Журн. неорган. химии 2007. Т. 52. С. 2039–2051.

3. Кочнев В. К., Чаркин О.П., Клименко Н.М. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций гидрирования алюминидных кластеров $X@Al_{12}$ и $X@Al_{12}^-$ с допантами X = Al. Si. Ge // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С.1175–1187.

4. Чаркин О. П.. Кочнев В. К., Клименко Н.М. Теоретическое исследование энергий и активационных барьеров элементарных реакций гидрирования Ti-допированных алюминидного кластера $Al@TiAl_{11}$ и его аниона $Al@TiAl_{11}^-$ // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1345–1354.

5. Bogdanovic B., Schwickardi M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials // M. J. Alloys Compd. 1997. V. 253. P. 1–9.

6. Bogdanovic B., Brand R. A., Marjanovic A., Schwickardi M. Metal doped sodium aluminum hydrides as potential new hydrogen storage materials // J. Alloys Compd. 2000. V. 302. P. 36–58.

7. Bogdanovic B., Schwickardi M. Ti-doped $NaAlH_4$ as a hydrogen-storage material – preparation by Ti-catalyzed hydrogenation of aluminum powder in conjunction with sodium hydride // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 221–223.

8. Bogdanovic B., Felderhoff M., Kaskel S., Pommerin A., Schlichte K., Schuth F. Improved hydrogen storage properties of Ti-doped sodium alanate using nanoparticular titanium doping agents // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1012–1015.

9. Becke A. D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.

10. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 785–789.

11. Shavitt I., Bartlett R.J. Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 552 p.

12. Чаркин О.П., Боженко К.В., Болдырев А.И. Перераспределение электронной плотности и безбарьерные пути простейших реакций присоединения // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 3. С. 588–593.

13. Gaussian 03, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

14. Чаркин О. П., МакКи М. Л., Шлойер П. ф. Р. Неэмпирическое исследование стабильности и структурной нежесткости аниона $Al_2H_7^-$ и молекул $LiAl_2H_7$ и Al_3H_7 // Журн. неорган. химии.1996. Т. 41. С. 2080–2095.

15. Soloveichik G., Jae-Hyuk H., Peter W., Yan Gao Stephens, Andrus M., Rijssenbeek J., Zhao J.-C. Ammine magnesium borohydride complex as a new material for hydrogen storage: Structure and properties of $Mg(BH_4)_2{\cdot}2NH_3$ // J. Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4290–4298.

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 547.298.1 ÷ 547.554

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РАСКРЫТИЯ ЭПОКСИДНОГО ЦИКЛА ОКИСИ СТИРОЛА ЭТИЛЕНДИАМИНАМИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

А.Х. Мохаммед, аспирант, Е.Я. Борисова, профессор, *В.В. Егорова, аспирант, *А.В. Крылов, доцент, Н.Ю. Борисова, ассистент

кафедра Органической химии им. И.М. Назарова,
**кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина*
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: Samko1972@Yahoo.com

Обобщены результаты раскрытия эпоксидного цикла окиси стирола диаминами. Для N,N-диэтилэтилендиамина исследовано влияние растворителя на региоселективность реакции. Установлено, что соотношение продуктов реакции хорошо коррелирует с параметрами полярности E_T и AN для чистых растворителей. Наибольшие отклонения наблюдаются для воды.

The results of styrene oxide epoxide cycle cleavage by diamines were summarized. The effect of solvent on regioselectivity in the reaction of N,N-diethylene diamine was studied. It was established that the ratio of products correlates well with polarity parameters E_T and AN of pure solvents.

Ключевые слова: *синтез, диаминоспирты, окись стирола, растворители, региоселективность*
Key words: *synthesis, diamine alcohols, styrene oxide, solvents, regioselectivity*

Введение

Известно, что аминоспирты и их производные обладают разнообразным биологическим действием. Лекарственные средства (гидроксазин, циклодол, спазмолитин, мексилетин, соталол и др.) относятся к классам аминоспиртов или аминоэфиров.

Наибольший интерес представляет антиаритмическая активность этих соединений, так как аритмия все чаще является причиной внезапной смерти, представляет опасные осложнения при патологии сердца и сосудов. Разработка новых эффективных и малотоксичных лекарственных препаратов для лечения нарушений сердечного ритма является актуальной задачей.

Предыдущими исследованиями [1] показано, что антиаритмическое действие бифункциональных аминов определяется расстоянием между функциональными группами. Наибольшая активность обнаружена у соединений, расстояние между концевыми группами которых соответствовало расстоянию между полярными областями рецептора (4–5 Å). Было показано, что такими соединениями должны быть арилалифатические аминоспирты и их производные с длиной цепи между функциональными группами более четырех атомов углерода. Что касается аминоэфиров и аминоспиртов арилгетероалифатического типа, то они до настоящего времени не были известны. Развитие химии и исследование биологического действия этих соединений сдерживалось отсутствием препаративных методов их синтеза.

Настоящая работа является продолжением и развитием исследований по синтезу биологически активных арилалифатических аминоспиртов и посвящена изучению реакции раскрытия эпоксидного цикла окиси стирола диаминами.

Реакции раскрытия эпоксидного цикла органических окисей под действием O- и N-нуклеофилов достаточно хорошо изучены. Показано, что они протекают в нейтральной, кислой, а также в основной среде [2]. Установлено, что в зависимости от условий реакции и растворителя, один и тот же эпоксид может реагировать с одним и тем же нуклеофилом как по механизму S_N1, так и S_N2.

В общем случае, при рассмотрении реакции раскрытия монозамещенных оксиранов нуклеофилами возможно образование двух изомеров (схема 1):

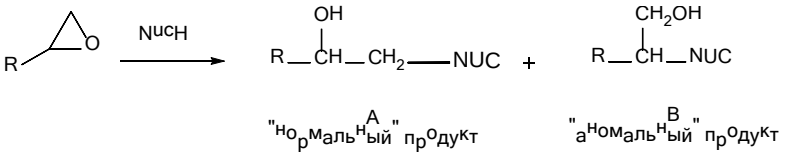


Схема 1.

Является общепризнанным фактом, что образование аномального продукта B (схема 1) протекает по механизму S_N1 через стадию образования карбкатиона. Очевидно, что для реакций S_N1 чем выше полярность растворителя, тем выше скорость реакции замещения для нейтральных субстратов.

Реакции, протекающие по механизму S_N2, в меньшей степени зависят от растворителя и наиболее характерны для субстратов с первичным атомом углерода.

В нейтральных или малоосновных средах скорость реакции будет определяться нуклеофильностью реагентов, содержащих активный атом водорода (H_2O, ROH, HNR_2), при этом скорость таких реакций прямо пропорциональна концентрации нуклеофила.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе изучено влияние поляризующей способности растворителей на региоселективность раскрытия эпоксидного цикла окиси стирола N,N-диэтилэтилендиамином в нейтраль-

ных средах. В этом случае продуктами реакции являются первичные и вторичные аминоспирты, соотношение которых определяется правилом Красуского (схема 2).

В качестве растворителей нами были использованы H_2O, алифатические спирты, диоксан (DO), N,N-диметилформамид (DMFA) и CCl_4.

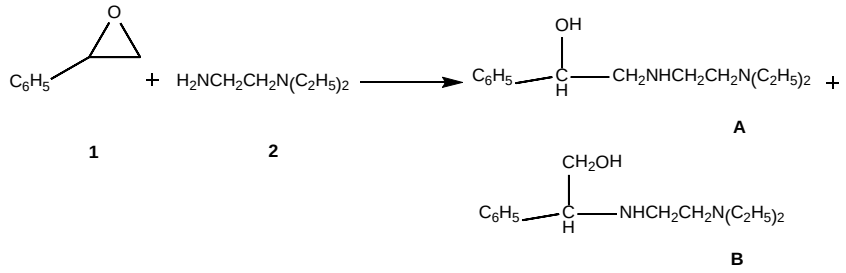


Схема 2.

Исходные реагенты в соотношении 1 : 1.5 в среде растворителей выдерживали при перемешивании при температуре от 20 до 50ºС в течение 8 ч. После этого из реакционной смеси на роторном испарителе удаляли растворитель и непрореагировавшие исходные вещества. Общий выход продуктов 2-(2-*N*,*N*-диэтиламиноэтил) амино)-1-фенил-1-этанола (А) и 2-(2-*N*,*N*-диэтиламиноэтил)амино)-2-фенил-1-этанола (В) составлял от 35 до 97.6% в зависимости от природы растворителя. Соотношение А/В определяли по данным ^{1}H-ЯМР- спектров для сигналов С<u>Н</u>ОН продукта А и сигналов С<u>Н</u>$_2$ОН продукта В в области 3.5–4.66 м.д. спектра реакционной смеси.

Полученные результаты приведены в таблице.

Как видно из приведенных данных, соотношение продуктов А/В зависит от величины диэлектрической постоянной (ε), и наибольшее отклонение прямой наблюдается для апротонного растворителя DO, что подтверждает разнонаправленность влияния растворителя на механизмы реакций *S*$_N$*1* и *S*$_N$*2*.

Для чистых растворителей можно воспользоваться корреляцией соотношения продуктов А/В с параметром полярности $E_т$ (рис. 1). В зависимость не включена точка для чистой воды, для которой значение параметра полярности максимально в ряду, но отношение продуктов А/В минимально.

Соотношение продуктов А/В реакции окиси стирола с диамином в различных растворителях.

Растворитель	Суммарный выход продуктов	А/В	ε*	$E_т$**, кДж/моль	AN**
CCl_4	62.7	1.72	2.24	136.2	8,6
DO	62.7	2.21	2.20	150.8	10.8
iPrOH	90.5	4.00	18.3	203.6	33.5
EtOH	97.6	3.70	24.5	217.5	37.1
DMFA	35.0	2.80	36.7	184.0	16.0
H_2O	81.0	1.71	78.3	264.4	54.8

* Экспериментальные значения [3, 4]; ** данные из работы [5].

По-видимому, полученный результат связан со слабой способностью H_2O к стабилизации карбкатиона по сравнению с изученными растворителями.

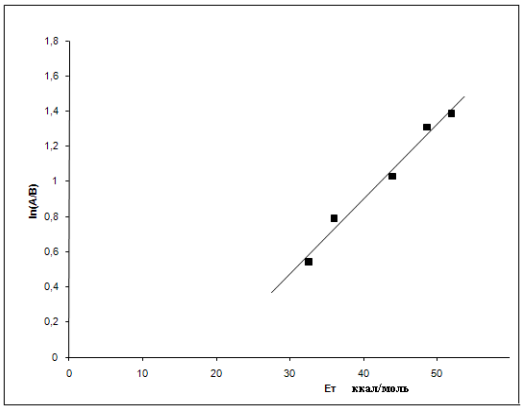


Рис. 1. Зависимость ln (А/В) от $E_т$.

Как видно из рис. 1, наблюдается линейная зависимость ln (А/В) от $E_т$:

$$\ln (A/B) = 0.0392E_т – 0.6398$$

Линейная корреляция между ln(А/В) и $E_т$ выполняется для всех исследованных растворителей, включая апротонный растворитель DO. Поскольку понятие полярности растворителя неоднозначно, то различный результат для двух параметров – диэлектрической постоянной ε и сольватохромного параметра полярности $E_т$ – можно объяснить тем, что эмпирический параметр полярности растворителей $E_т$ в большей степени отражает значение совокупных межмолекулярных сил, действующих в растворе и, следовательно, является более универсальной характеристикой сольватирующей способности растворителей, чем индивидуальные физические константы [5]. Для определения основного вклада растворителя в энергетику реакции раскрытия эпоксидного цикла окиси стирола воспользуемся линейной связью величины $E_т$ с акцепторностью растворителя AN, установленной Райхардтом [6].

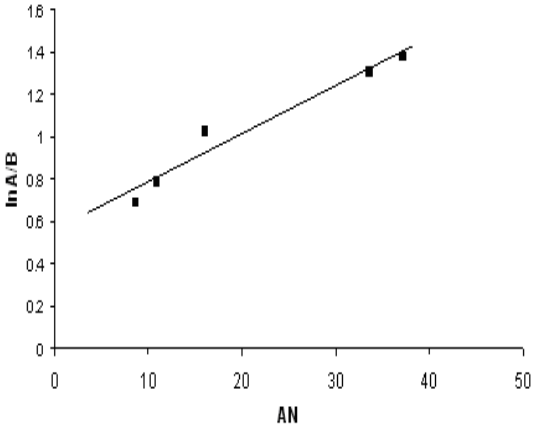


Рис. 2. Зависимость ln (A/B) от AN чистых растворителей.

В экспериментальную зависимость также не включена точка для чистой воды, т.к. этот растворитель обладает как высокими донорными, так и акцепторными способностями и значительно выпадает из полученной зависимости.

Хорошо видно (рис. 2), что соотношение продуктов реакции A/B в этом случае определяется акцепторной способностью AN среды, что согласуется с предположением об участии растворителя в переходном состоянии в качестве акцептора по механизму S_N2, как было показано квантово-химическими расчетами [7].

Экспериментальная часть

ИК-спектры регистрировали на приборе «Specord M82», твердые вещества в виде тонкого порошка (0.5–1.0 мг) тщательно перемешивали с порошком KBr (~200 мг) и спрессовывали в специальном приборе под давлением ~4.5×10^8 Па в тонкую пластину. Спектры ^{1}H-ЯМР записаны на спектрометре «Bruker AM-300» (рабочая частота 300 МГц), растворитель $CDCl_3$. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре «Kratos MS-30» с прямым вводом образца в источник ионов, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 180^{0}C; в качестве стандарта был использован перфторкеросин. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» в системе этанола, проявление парами иода.

2-(2-N,N-Диэтиламиноэтил)амино)-1(2)-фенил-1-этанолы (A и B) (общая методика). К раствору 1.4 мл (0.0125 моль) окиси стирола в 10 мл изопропилового спирта добавляли 2.6 мл (0.0185 моль) N,N-диэтилэтилендиамина. Реакционную смесь перемешивали 8 ч при комнатной температуре. После этого из реакционной смеси на роторном испарителе удаляли растворитель и непрореагировавшие исходные вещества. Получили 2.67 г (90.5%) смеси продуктов A и B с соотношением A/B, равным 4:1 (80:20), по данным ^{1}H-ЯМР-спектра.

Смесь продуктов A и B перегоняли под вакуумом. Получили 1.55 г (52.5%) 2-(2-N,N-диэтиламиноэтил)амино)-1-фенил-1-этанола (A) в виде желтого масла. R_f 0.37; n_D^{20} 1.5159; т. кип. 199–205^{0}C. Вычислено, %: C 71.14; H 10.23; N 11.85. $C_{14}H_{24}N_2O$. Найдено, %: C 71.20; H 10.36; N 11.06. ИК-спектр, см$^{-1}$: $\nu_{(O-H)}$ 3400, $\nu_{(C-O)}$1140, $\delta_{(O-H)}$ 1280. ^{1}H-ЯМР-спектр (δ, м. д.): 0.87 (т, 6H, $N(CH_2\underline{C}H_3)_2$, J = 6.9 Гц); 2.35–2.67 (м, 10H, $5(N\text{-}CH_2)$); 3.56 (с, 2H, NH, OH); 4.66 (м, 1H, CHOH); 7.08–7.38 (м, 5H C_6H_5). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 218 $[M - H_2O]^+$ (50.0); 219 $[M - H_2O + 1]^+$ (7.0); 132 (42.5); 117 (20.5); 107 (7.0); 105 (49.0); 100 (32.5); 86 (39.0); 85 (100); 77 (22.0); 76 (47,0); 72 (36.0); 59 (23.0); 56 (41.0); 43 (32.0).

Заключение

Таким образом, полученные результаты по раскрытию эпоксидного кольца окиси стирола N,N-диэтилэтилендиамином в различных растворителях показывают, что реакция протекает по смешанному S_N1–S_N2-типу, и растворитель заметно влияет на оба параллельных процесса.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Борисова Е.Я., Черкашин М.И., Комаров В.М., Копытин В.С., Лукашова Л.А., Ван Сицунь. Взаимосвязь между биологической активностью и конформационными характеристиками жирно-ароматических аминоамидов // Доклады АН СССР. 1990. Т. 314. № 2. С. 576–579.
2. Терней А. Современная органическая химия. – М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 439–445.
3. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. – М.: Наука, 1977. 400 с.
4. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых растворителей. – М.: Наука, 1972. 354 с.
5. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. 162 с.
6. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. – М.: Наука, 1991. 580 с.
7. Егорова В.В., Крылов А.В., Борисова Е.Я., Зверев Д.М. Квантово-химическое исследование раскрытия окиси циклогексена О-нуклеофилами // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2011. № 6. С. 31–35.

Вестник МИТХТ, 2010, т. 6, № 5

К 300-ЛЕТИЮ М.В. ЛОМОНОСОВА

УДК 678.4

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ РАСТВОРНОГО БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

Д.В. Ситникова, аспирант, А.М. Буканов, профессор

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: darsit@rambler.ru

Целью настоящей работы было изучение влияния различных технологических добавок на свойства резиновых смесей на основе растворного бутадиен-стирольного каучука в системах с разными типами наполнителей, выбор наиболее эффективных добавок, обеспечивающих сочетание хороших технологических и физико-механических свойств эластомерных материалов.

Short review devoted to prediction of phase morphologies of heterogeneous polymer blends with the aim of the development of novel composite polymeric materials. The works discussed are performed mainly at the department of chemistry and physics of polymers and polymeric materials.

***Ключевые слова**: технологически активные добавки, ТАД, бутадиен-стирольный каучук, перерабатываемость.*

***Key words:** processing additives, styrene-butadiene rubber, processability.*

Введение

Проблемы смешения и перерабатываемости резиновых смесей за всю историю резиновой промышленности были и остаются предметом постоянного интереса. В современной технологии изготовления резины для решения указанных проблем широко используются технологически активные добавки (ТАД). С середины XX века технологические добавки выделились в самостоятельную группу ингредиентов резиновых смесей, и им отведено существенное место в рецептуростроении наряду с полимерами, наполнителями, вулканизующей и стабилизирующей группами [1].

В резиновых смесях технологические активные добавки могут выполнять функции молекулярных и структурных пластификаторов, диспергаторов и гомогенизаторов ингредиентов, вторичных активаторов. В наибольшей степени этим требованиям отвечают жирные и смоляные кислоты, эфиры и соли растительных и жирных кислот и неионогенные поверхностно-активные вещества

На сегодняшний день на рынке ТАД представлены в основном иностранными компаниями, что в свою очередь означает достаточно высокие цены. В качестве таких продуктов используются: «Struktol» (смесь цинковых солей ненасыщенных жирных кислот), «Ultra-lube» (смесь амидов, эфиров и солей металлов), «Ultra-flow» (цинковые соли жирных кислот). Из отечественных марок наиболее широко распространены: «Цинол» (смесь цинковых, кальциевых солей жирных и смоляных кислот), «Технол» (смесь цинковой соли жирной кислоты и простого олигоэфира), «Диспактол» (композиция стеарата цинка с синтетической жирной кислотой), «Оксанол» (смесь полиэфиров синтетических спиртов) [2].

В настоящее время бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации позиционируются как основные каучуки для протекторных резин легковых шин, которые в сочетании с другими новыми рецептурно-технологическими решениями обеспечивают наиболее благоприятное сочетание потребительских характеристик легковых шин: потерь на качение, сцепления с дорожным покрытием и износостойкости [1]. Растворные каучуки экологически более чистые по сравнению с эмульсионными: в составе растворного каучука содержится не более 1% некаучуковых компонентов, в то время как эмульсионные каучуки имеют до 7% примесей эмульгаторов [3] в виде жирных или смоляных кислот, которые остаются при выделении каучука.

Для формирования комплексного подхода к производству и применению технологических добавок полифункционального действия, в том числе в растворных бутадиен-стирольных каучуках, важно знать влияние каждого компонента такой добавки. Целью настоящей работы было изучение влияния различных технологических добавок на свойства резиновых смесей на основе растворного бутадиен-стирольного каучука в системах с разными типами наполнителей.

Объекты и методы исследования

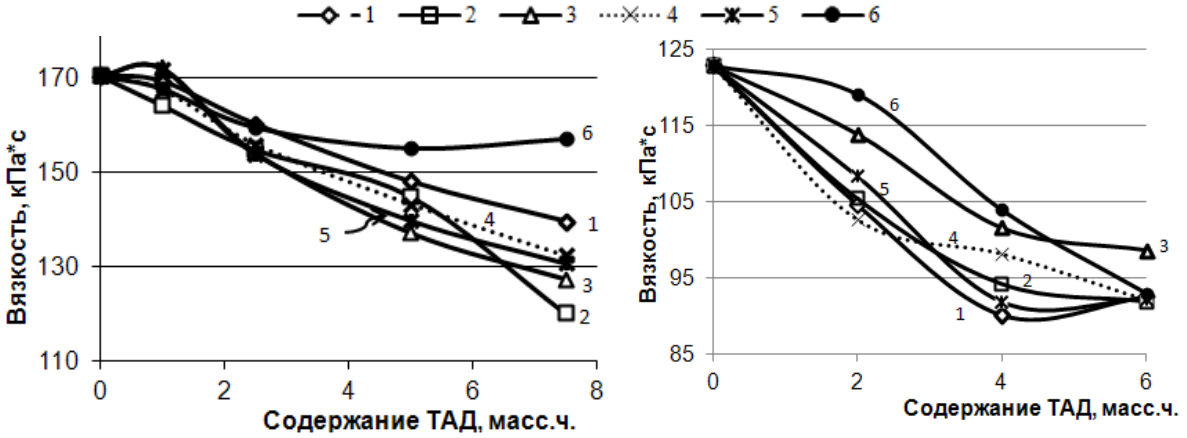
Исследованы добавки: стеариновая кислота (St), олеиновая кислота (Ol), этаноламид стеариновой кислоты (StA), этаноламид олеиновой кислоты (OlA), стеарат цинка ($ZnSt_2$), олеат цинка ($ZnOl_2$). Влияние технологических добавок изучали в резиновых смесях на основе ДССК 2545, в одном случае, наполненных 60 масс.ч технического углерода марки N-339, во втором случае, наполненных 55 масс.ч. кремнекислотного наполнителя – Zeosil 1165. Технологические добавки вводились в количестве от 1 до 7.5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. Резиновые смеси изготавливались в лабораторном резиносмесителе со свободным объемом 100 $см^3$; вулканизация резиновых смесей проводилась в прессе с электрическим индукционным обогревом при температуре 155°С. Оценка технологических свойств осуществлялась на анализаторе технологического процесса RPA2000 (динамический реометр), физико-механические свойства определялись согласно стандартным методам.

Результаты и их обсуждение

Вязкость резиновой смеси измерялась на приборе RPA 2000 при 100°С, скорости сдвига

1.5с$^{-1}$. Как и ожидалось, введение технологических добавок приводит к уменьшению вязкости резиновых смесей, причем, в смесях, наполненных техническим углеродом, все добавки, кроме олеата цинка, оказались эффективнее стеариновой кислоты. В тоже время в смесях с кремнекислотным наполнителем введение добавок также обеспечивает снижение вязкости резиновых смесей, однако наиболее эффективными являются стеариновая кислота и этаноламиды жирных кислот.

При изучении кинетики вулканизации установлено, что в смесях, наполненных техническим углеродом, значительно понизился индукционный период вулканизации при введении амидов жирных кислот. При введении стеариновой кислоты и солей жирных кислот индукционный период увеличивается. В смесях, наполненных коллоидной кремнекислотой, наоборот, четко прослеживается тенденция увеличения индукционного периода вулканизации с увеличением содержания добавки для всех типов ТАД, что соответствует литературными данным [1]. Полученные результаты позволяют предположить, что в условиях производства использование данных добавок даст возможность снизить риски подвулканизации резиновых смесей.



а) ТУ N 339 б) Zeosil 1165

Рис. 1. Зависимость вязкости резиновых смесей на основе ДССК 2545 от содержания ТАД: 1 – St, 2 – StA, 3 – Ol, 4 – OlA, 5 – $ZnSt_2$, 6 – $ZnOl_2$.

Таблица 1. Физико-механические свойства резин, наполненных технических углеродом, с различными технологическими добавками.

Показатель	Без ТАД	Добавка St	StA	Ol	OlA	$ZnSt_2$	$ZnOl_2$
Условное напряжение, МПа при удлинении 100 %							
1 масс.ч.	5.0	5.1	4.6	5.2	5.7	5.3	5.6
2.5 масс.ч.		5.5	4.7	4.7	5.5	5.5	5.7
5 масс.ч.		5.7	4.6	5.1	4.5	5.7	5.4
7.5 масс.ч.		5.6	4.2	4.6	2.8	5.7	3.9
Условная прочность при растяжении, МПа							
1 масс.ч.	26.0	23.3	21.8	23.2	22.7	23.1	23.9
2.5 масс.ч.		23.8	22.3	20.9	23.4	23.4	23.5
5 масс.ч.		22.0	23.0	22.1	20.4	23.1	22.0
7.5 масс.ч.		20.6	20.0	21.4	20.5	19.7	20.2
Относительное удлинение при разрыве, %							
1 масс.ч.	363	319	378	339	303	318	328
2.5 масс.ч.		308	358	328	313	311	313
5 масс.ч.		275	347	312	336	300	322
7.5 масс.ч.		265	297	309	398	257	284
Остаточное удлинение, %							
1 масс.ч.	10	9	11	13	11	9	11
2.5 масс.ч.		10	13	12	10	10	10
5 масс.ч.		10	13	9	13	11	9
7.5 масс.ч.		10	12	9	13	10	9
Тангенс угла механических потерь tgδ							
1 масс.ч.	0.193	0.205	0.197	0.194	0.202	0.179	0.192
2.5 масс.ч.		0.181	0.199	0.204	0.188	0.174	0.186
5 масс.ч.		0.194	0.216	0.180	0.206	0.176	0.181
7.5 масс.ч.		0.192	0.217	0.184	0.206	0.185	0.182

Можно видеть, что в саженаполненных смесях ТАД оказывают большее влияние на снижение вязкости, чем смесях с кремнекислотным наполнителем.

Анализ влияния добавок в смесях, наполненных техническим углеродом, на физико-механические показатели резин (табл. 1) показал, что напряжение при удлинении 100% меняется в пределах ошибки при введении добавки до 5 масс.ч., условная прочность при растяжении уменьшается тем больше, чем больше содержание добавки в резиновой смеси.

В смесях, наполненных коллоидной кремнекислотой (табл. 2), условное напряжение при удлинении 100% уменьшается при введении ТАД, наименьшим образом этот показатель изменяется при введении этаноламида стеариновой кислоты и солей жирных кислот. Относительное удлинение при разрыве при введении добавки возрастает до 35% по сравнению со смесями, не содержащими добавки. Условная прочность при растяжении возрастает при введении производных олеиновой кислоты, а также стеарата цинка.

Таблица 2. Физико-механические свойства резин, наполненных коллоидной кремнекислотой, с различными технологическими добавками.

Показатель	Без ТАД	Добавка St	StA	Ol	OlA	$ZnSt_2$	$ZnOl_2$
Условное напряжение, МПа при удлинении 100%							
2 масс.ч.	4.8	4.3	4.7	4.0	4.3	4.6	4.8
4 масс.ч.		3.7	4.2	3.3	3.5	3.9	3.5
6 масс.ч.		4.0	4.3	4.2	4.1	3.9	3.5
Условная прочность при растяжении, МПа							
2 масс.ч.	23.3	21.6	20.4	24.4	25.7	23.0	25.1
4 масс.ч.		22	21.4	23.7	24.9	23.6	24.4
6 масс.ч.		20.8	21.1	23.3	20.3	22.9	21.2
Относительное удлинение при разрыве, %							
2 масс.ч.	295	319	275	402	435	325	360
4 масс.ч.		333	316	410	433	358	364
6 масс.ч.		330	311	378	333	346	370
Остаточное удлинение , %							
2 масс.ч.	10	11	8	14	17	11	14
4 масс.ч.		14	12	14	16	11	12
6 масс.ч.		14	10	13	10	10	12
Тангенс угла механических потерь tg δ							
2 масс.ч.	0.172	0.179	0.164	0.184	0.166	0.165	0.173
4 масс.ч.		0.164	0.148	0.190	0.168	0.164	0.178
6 масс.ч.		0.144	0.145	0.205	0.170	0.152	0.180

Сравнивая влияние добавок на физико-механические показатели резин в смесях с наполнителями разной природы можно отметить незначительное влияние добавок в случае саженаполненных смесей и некоторое улучшение показателей прочности и напряжения при введении отдельных добавок в смеси с кремнекислотным наполнителем.

Оценка гистерезисных свойств проводилась с помощью прибора RPA 2000 при температуре 60°С, частоте 10 Гц и деформации 10%. Для смесей с техническим углеродом снижение значения тангенса угла механических потерь наблюдается при введении цинковых солей стеариновой и олеиновой кислот. В смесях же с кремнекислотой показатель tgδ также уменьшается при введении цинковых мыл, а кроме этого, производных стеариновой кислоты (этаноламид стеариновой кислоты, стеариновая кислота).

Заключение

Согласно исследованию комплекса технологических и упруго-прочностных свойств эластомерных материалов установлено различное поведение добавок в резиновых смесях на основе ДССК, наполненных разными типами наполнителей, что, вероятно, связано в первую очередь с различием природы и поверхности полярного кремнекислотного наполнителя и неполярного технического углерода. Установлено, что в резиновых смесях с техническим углеродом наиболее эффективны добавки стеарата и олеата цинка, в то время как в смесях с кремнекислотным наполнителем – добавки этаноламида стеариновой кислоты и стеарата цинка. Дальнейший интерес представляет изучение влияния комбинаций указанных соединений с целью установления возможного синергического эффекта на свойства резин и вулканизатов, а также проверка действия данных добавок на динамические и другие свойства резин.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (инф.-аналит. база данных): в 2 ч. – Казань: КГТУ, 2010. Ч. 1. 506 с.

2. Карманова О.В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла // Каучук и резина. 2009. № 5. С. 18–21.

3. Осошник И.А. Производство резиновых технических изделий. – Воронеж: ВГТА, 2007. 972 с.

К 300-ЛЕТИЮ М.В.ЛОМОНОСОВА

УДК 546.06:535.37

СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР, СОДЕРЖАЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦИНКА

Ю.М. Ширякина, аспирант, Н.С. Серхачева, студент, Н.И. Прокопов, профессор, И.А. Грицкова, профессор, *С.П. Губин, профессор, **С.М. Левачёв, доцент, ***П.Л. Журавлева, ведущий инженер

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*
***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
****ФГУП ВИАМ*
e-mail: julmih@gmail.com

Разработана методология иммобилизации наночастиц оксида цинка в полистирольные микросферы, включающая синтез стабилизированных наночастиц оксида цинка и проведение полимеризации стирола в условиях, позволяющих осуществлять формирование адгезионных контактов наночастиц в полистирольной матрице.

A methodology for immobilization of zinc oxide nanoparticles in polystyrene microspheres was developed. It includes the synthesis of stabilized zinc oxide nanoparticles and polymerization of styrene under conditions that enable carrying out the formation of adhesive contacts of nanoparticles in the polystyrene matrix.

Ключевые слова: *наночастицы оксида цинка, полистирольные микросферы, гетерофазная полимеризация.*

Key words: *zinc oxide nanoparticles, polystyrene microspheres, heterophase polymerization.*

Введение

Одним из приоритетных направлений в химии и технологии полимерных материалов является создание композитов на основе полимеров и неорганических частиц. При этом преследуются различные цели: получение антисептических препаратов, токопроводящих и светоотражающих пленок, фотоматериалов и др.

Традиционные способы модификации полимерных материалов неорганическими наночастицами имеют ряд существенных недостатков, обусловленных сложностью обеспечения агрегативной устойчивости частиц, нежелательным увеличением вязкости смесей при высоких концентрациях и отсутствием равномерного распределения наполнителя. Одновременно возникают проблемы совмещения полимеров с различными наполнителями, обеспечивающего получение материалов с равномерно распределенными в объеме полимерной матрицы наночастицами. Одним из перспективных технологических способов получения таких композиционных материалов является полимеризация в высокодисперсных эмульсиях, дисперсная фаза которых содержит наночастицы металлов и оксидов.

Цель настоящей работы – получение полистирольных микросфер, содержащих наночастицы оксида цинка на поверхности, методом гетерофазной полимеризации. Такие композиты могут найти применение в катализе, в практике создания газовых сенсоров, оптически прозрачных светофильтров, УФ–фильтров, жидкокристаллических экранов [1], получения материалов с антибактериальными свойствами для последующего их использования в биомедицинской технологии [2].

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали: дигидрат ацетата цинка, > 98.0%, Acros; гидроксид калия, марка «хч», ГОСТ 24363–80 (1 изм.), компания «МСД»; пропанол–2, ТУ 6–09–07–1718–91, ООО «Химмед»; олеиновая кислота, ГОСТ ТУ 9145–002–51043152–2005, ООО «ТЦ Вымпел»; гексан, ТУ 6–09–3375–78, ООО «Реахим»; стирол, Aldrich, 99%, (очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором NaOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме, использовали фракцию, кипящую при 41°C (2.1 кПа), d =0.906 г/см^3, n^{20} =1.5450); вода, бидистиллят; цетиловый спирт, Aldrich, 99%; додецилсульфат натрия (ДСН), >98.0%, Sigma; персульфат калия (ПК), 99.9% Sigma Aldrich.

Наночастицы оксида цинка получали гидролизным методом – реакцией дигидрата ацетата цинка и гидроксида калия по реакции:

$$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O + 2KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow ZnO\downarrow + 2CH_3COOK + 3H_2O,$$

согласно методике, описанной в [3].

Рецептура получения наночастиц оксида цинка представляет собой следующее сочетание исходных компонентов и их соотношений: дигидрат ацетата цинка – 2 мас. части, гидроксид калия – 1 мас. часть, *изо*пропанол – 175 мас. частей.

Раствор гидроксида калия в изопропаноле готовили в плоскодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником, при интенсивном перемешивании. Через 30 мин перемешивания раствора при температуре 60ºС к нему добавляли небольшими порциями также при постоянном перемешивании раствор дигидрата ацетата цинка в том же растворителе. Образующуюся суспензию перемешивали 2 ч при 60ºС, после чего центрифугировали в течение 10 мин (3000 об/мин). Супернатант сливали, а осадок промывали смесью гексана с изопропанолом в соотношении растворитель/оксид цинка, равном 2:1, операцию проводили 5 раз.

К отмытым наночастицам оксида цинка добавляли 10 мл раствора олеиновой кислоты в стироле, подвергали смесь ультразвуковому воздействию (использовали ультразвуковую установку Ultrasonic Processor фирмы Cole-Parmer Instruments, США).

Характеристики ультразвукового воздействия: амплитуда ультразвуковой обработки 25% от максимально возможной (70 кГц), общее время обработки 30 с, длительность импульса 10 с, время между импульсами 2 с.

Гетерофазную полимеризацию стирола осуществляли в стеклянном реакторе HWS-Labortechnik объемом 100 мл, снабженном теплообменной рубашкой, якорной мешалкой из ПЭТФ с двигателем ПЭ–8310 (Экрос, Россия). Первоначально готовили водную фазу: воду нагревали до 70°С и растворяли в ней р ДСН и цетиловый спирт, добавляли инициатор ПК, затем приливали стирольную дисперсию, содержащую наночастицы оксида цинка и применяли ультразвуковую обработку при следующих параметрах: амплитуда – 20%, общее время обработки 12.5 мин, длительность импульса 10с, время между импульсами 2с. Для поддержания необходимой температуры полимеризации через теплообменную рубашку реактора с помощью ультратермостата DC 30 (HAAKE, Германия) прокачивали воду, температуру которой поддерживали на уровне 70±0.5°С. В реактор загружали приготовленную описанным выше способом высокодисперсную эмульсию, включали перемешивание (280 об/мин) и отмечали время начала полимеризации. Процесс вели в течение 5 ч.

Электронно-микроскопические наблюдения проводили с использованием электронного просвечивающего микроскопа LEO 912 фирмы Karl Zeiss (Германия) по стандартной методике. Образцы дисперсий для исследований разбавляли до слабой опалесценции.

Оценку распределения частиц полимерной суспензии по размерам проводили на фотонном анализаторе частиц Zetasizer NanoZS фирмы «Malvern» (Великобритания), с диапазоном измерений частиц от 0.6 до 6000 нм. Рабочий интервал температур – от 2 до 120°С, угол детектирования рассеянного света 173°, источник света – гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, мощность источника света 5 мВт. Измерение проводили в автоматическом режиме по стандартной методике, рекомендованной производителем. Идентификацию структуры, состава и размеров негидрофобизированных и гидрофобизированных наночастиц ZnO в индивидуальном состоянии и на поверхности полимерных микросфер осуществляли методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2500V/PC с вращающимся анодом ultraX 18 фирмы Rigaku Corporation (Япония). Образцы готовили и анализировали, согласно требованиям [4], дифрактограммы идентифицировали по методике [5].

Сухой остаток суспензии находили гравиметрическим методом, для чего взвешивали чистую фарфоровую чашечку на аналитических весах. В чашечку брали навеску около 1 г суспензии и еще раз взвешивали на аналитических весах. Определяли точную массу навески суспензии. Далее чашечку помещали в инфракрасный испаритель, где выпаривалась жидкость. Затем чашечку с твёрдым остатком охлаждали и снова взвешивали. Вычисляли массовую долю твёрдого вещества (сухой остаток), d_w, в % массовых в расчёте на взятое количество суспензии по следующей формуле:

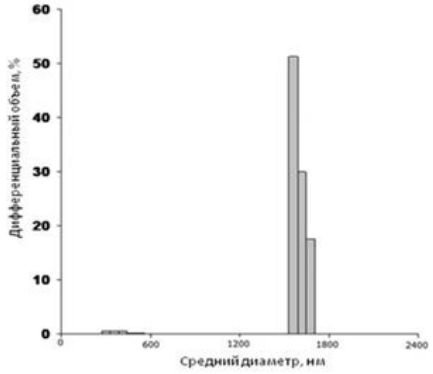
$$dw = \frac{mч_в - mч_ч}{mч_с - mч_ч} \times 100\%,$$

где $mч_с$, $mч_в$, $mч_ч$ – масса чашечки с суспензией, после выпаривания и чистой, соответственно.

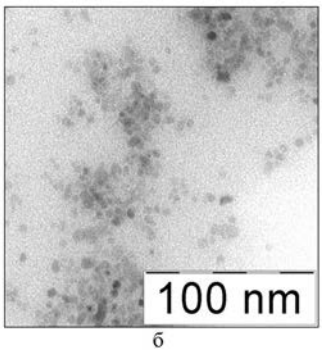
Изучение фотолюминесцентных свойств наночастиц оксида цинка проводили с помощью прибора VerteX компании Nanometrics (США). Устройство представляет собой компактную систему, предназначенную для измерения карт фотолюминесценции. Оно позволяет проводить высокоскоростные измерения в диапазоне длин волн от 200 до 2040 нм. Образец дисперсии наночастиц оксида цинка в стироле объёмом 20 мкл капали на гладкую GaAs подложку и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Далее проводили измерения на приборе по методике, рекомендованной производителем. Для возбуждения люминесценции наночастиц использовался лазер на основе алюмо-иттриевого граната, работающего в импульсном режиме (длина волны 266 нм, средняя мощность 2 мВт).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а приведена гистограмма распределения по размерам частиц оксида цинка в изопропаноле. Видно, что размеры частиц находятся в интервале 1500–1800 нм, т. е. они агрегированы.



а



б

Рис. 1. Гистограммы распределения наночастиц оксида цинка в *изо*пропаноле, полученные методом фотонно-корреляционной спектроскопии (а) и просвечивающей электронной микроскопии (обсчёт микрофотографии) (б).

Однако данные трансмиссионной микроскопии, представленные на рис.1б, свидетельствуют о том, что размеры частиц оксида цинка находятся в пределах от 6 до 11 нм.

Дисперсия наночастиц оксида цинка, таким образом, проявляет агрегативную и седиментационную неустойчивость. Под устойчивостью таких систем принято понимать способность слабо изменять концентрацию дисперсной фазы и размеры частиц (дисперсность) в течение определенного промежутка времени.

Так как частицы оксида цинка имеют гидрофильную поверхность, то для перевода суспензии частиц оксида цинка из изопропанола в гидрофобную среду – стирол, поверхность частиц должна быть гидрофобизирована. Из литературы известно [5, 6], что в большинстве случаев для получения стабильных дисперсий неорганических наночастиц в углеводородных средах используют жирные кислоты и их соли, и наиболее эффективным стабилизатором является олеиновая кислота, которая способна химически адсорбироваться на поверхности наночастиц. Поэтому далее к наночастицам оксида цинка мы добавляли 10 мл раствора олеиновой кислоты в стироле и воздействовали на систему ультразвуком.

Рентгенофазовый анализ показал, что дифрактограммы негидрофобизированных (рис. 2а) и гидрофобизированных (рис. 2б) наночастиц соответствуют фазе оксида цинка с гексагональной структурой вюрцита.

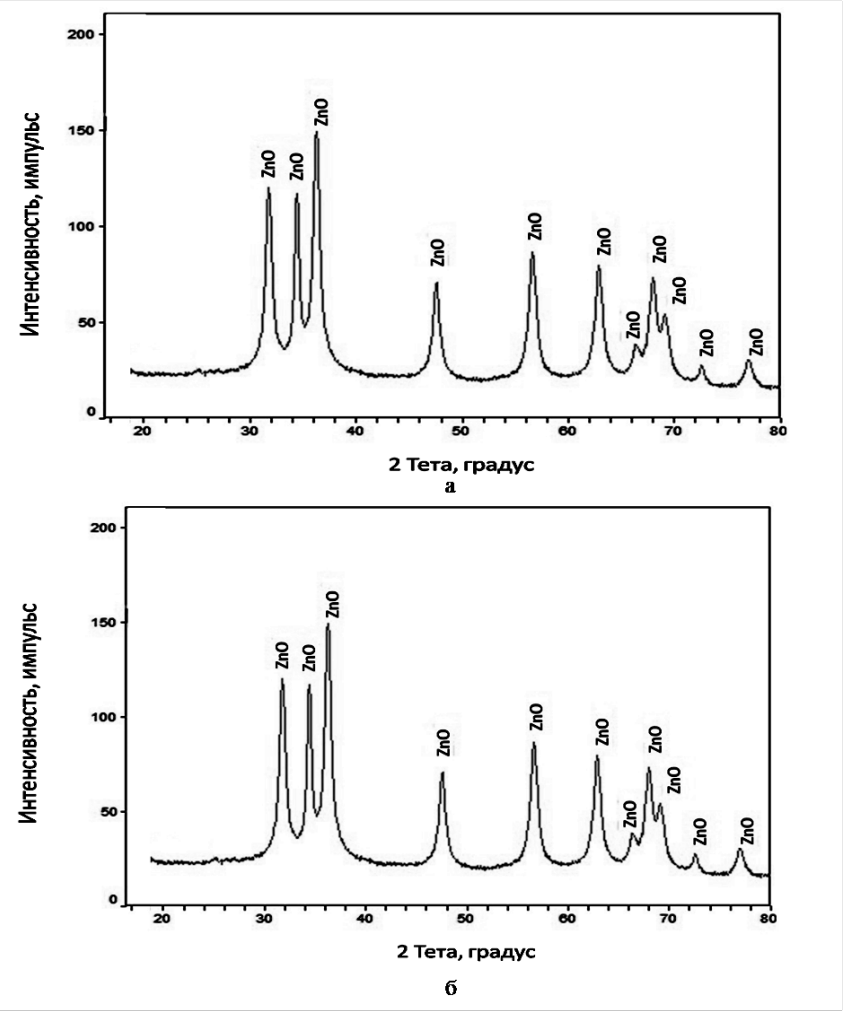


Рис. 2 Дифрактограммы дисперсий: а – негидрофобизированных наночастиц оксида цинка, б – гидрофобизированных наночастиц оксида цинка.

В расчётах размеров наночастиц по дифрактограммам использовали метод построения Вильямсона-Холла, основанный на соотношении:

$$\beta \cdot \cos\theta = \frac{\lambda \cdot K}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin\theta ,$$

где β – физическое уширение дифракционного максимума; λ – длина волны используемого излучения ($CuK\alpha_1$), равная 1.5405 Å; D – размер области когерентного рассеяния (ОКР); К – фактор формы (обычно равен 0.9); θ – Брегговский угол; ε – величина микроискажений кристаллической решётки или напряжения 2-го рода, вызванные дефектами структуры, дислокациями и т.д.

Имея экспериментальный набор пар значений физического уширения и угловых координат дифракционных максимумов (β_i, $2\theta_i$), можно методом наименьших квадратов найти λK/D и 4ε, как коэффициенты линейной аппроксимации, из которых определяются размер ОКР и величина микроискажений кристаллической решётки. Погреш-

ности искомых значений вычисляют из разброса экспериментальных данных относительно аппроксимирующей прямой.

Указанным методом находили размер частиц оксида цинка в исходном состоянии и после гидрофобизации, для чего на дифрактограммах (рис. 2) измеряли угловые координаты ($2\theta_i$) и полуширины (B) дифракционных максимумов. С целью определения физического уширения из экспериментальных значений полуширины вычитали инструментальную функцию, используя формулу $\beta = B - b$ (b<<B). Инструментальное уширение в зависимости от угла дифракции определяли в специальном дифракционном эксперименте при помощи эталона – порошка LaB_6. На рис. 3 приведены угловые зависимости полуширины для образца в исходном состоянии и после гидрофобизации. На рис.3 представлены результаты измерений для эталона (рис. 3а) и график аппроксимирующей функции (рис. 3б). На рис. 3в и 3г даны построения Вильямсона-Холла для образца наночастиц оксида цинка в исходном состоянии и после гидрофобизации. Наклон аппроксимирующих прямых различен. Это связано с различной величиной микроискажений кристаллической решётки. По этим графикам получены значения величин микроискажений, равные 0.16% и 0.11%, размеры кристаллитов, равные 7 нм и 15 нм по призменным и пирамидальным плоскостям для образцов наночастиц оксида цинка в исходном состоянии и после гидрофобизации, соответственно.

Седиментационную устойчивость дисперсии наночастиц оксида цинка в стироле изучали методом центрифугирования при 3000 об/мин в течение 2 мин. Для определения минимальной концентрации олеиновой кислоты (% мас. на единицу массы наночастиц), при которой дисперсия наночастиц ZnO является устойчивой, получали дисперсии при различной концентрации олеиновой кислоты. Их центрифугировали с целью отделения агрегатов из наночастиц и определяли концентрацию наночастиц оксида цинка в супернатанте. Нами получены три дисперсии наночастиц оксида цинка в стироле с концентрацией 6.6, 12.2 и 13.3% мас. в расчёте на мономер. Дальнейшее увеличение содержания оксида цинка в дисперсии не привело к росту его концентрации в супернатанте. Результаты исследований представлены на рис. 4.

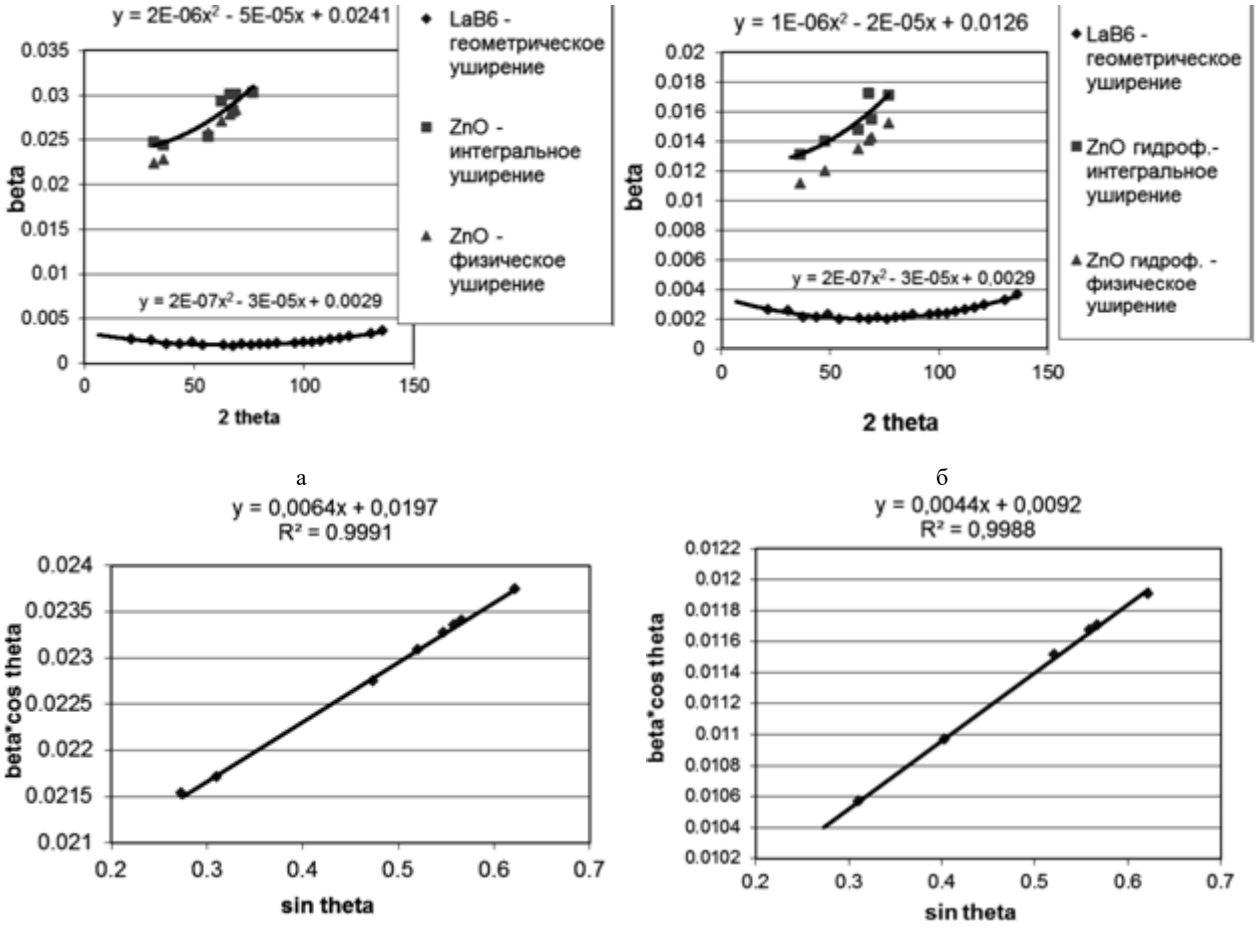


Рис. 3. Угловая зависимость полуширины дифракционных максимумов для порошка LaB_6, и исходного оксида цинка (а) и гидрофобизированного оксида цинка (б); графики построения Вильямсона-Холла для исходного оксида цинка (в) и гидрофобизированного оксида цинка (г).

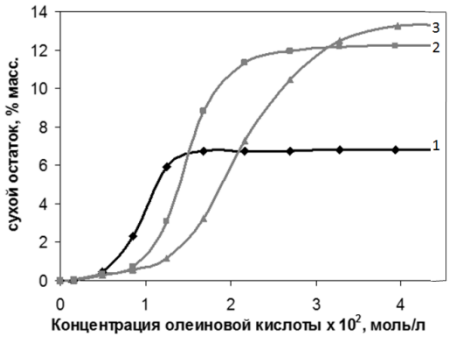


Рис. 4. Зависимость концентрации наночастиц оксида цинка в супернатанте от концентрации олеиновой кислоты: концентрация оксида цинка 6.6% мас. (1), 12.2% мас. (2), 13.3% мас. (3) в расчёте на мономер.

На основании представленных графиков можно заключить, что минимальная концентрация олеиновой кислоты, при которой достигается максимальная седиментационная стабильность дисперсии с концентрацией 6.6, 12.2, 13.3% мас., составляет 0.7, 1.3, 1.5% мас. в расчете на мономер, соответственно.

Изменение гидрофильно-гидрофобного соотношения поверхности наночастиц оксида цинка в результате их модификации олеиновой кислотой ярко продемонстрировало изменение распределения наночастиц между контактирующими водной и углеводородной фазами. Негидрофобизированные частицы оксида цинка поместили в воду, сверху наслоили масляную фазу (гексан), перемешивали систему на магнитной мешалке, после остановки перемешивания оказалось, что наночастицы оксида цинка остались в водной фазе. Такую же процедуру проделали с гидрофобизированными частицами оксида цинка. В этом случае все частицы перешли в масляную фазу – гексан. Степень экстракции наночастиц оксида цинка из водной фазы в гексан определяли по сухим остаткам в верхней (гексан) и нижней (вода) фракциях. В случае негидрофобизированных наночастиц сухой остаток составил 0.4% мас. в верхней фракции (гексане) и 2.4% мас. в нижней фракции (воде). В случае же гидрофобизированных наночастиц сухой остаток составил 3.6% мас. в верхней фракции (гексане) и 0% мас. в нижней фракции (воде). Следовательно, процесс гидрофобизации поверхности наночастиц оксида цинка олеиновой кислотой выполнен максимально эффективно.

Методом динамического светорассеяния установлено, что средний диаметр наночастиц ZnO в стироле составляет 6÷11 нм, что свидетельствует об агрегативной устойчивости наночастиц в гидрофобной среде мономера и сохранении их индивидуального размера с течением времени (рис. 5).

Гетерофазную полимеризацию стирола в присутствии дисперсии оксида цинка в стироле инициировали персульфатом калия. Для придания гидрофобизированным наночастицам оксида цинка поверхностно-активных свойств, необходимых для их участия в формировании межфазных адсорбционных слоёв на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), образованных из микрокапель мономера, добавляли цетиловый спирт (ЦС) и додецилсульфат натрия (ДСН). Выбранный набор ПАВ обеспечивает образование прочного межфазного слоя, способного обеспечить устойчивость полимеризующимся частицам и иммобилизовать наночастицы оксида цинка в поверхностном слое.

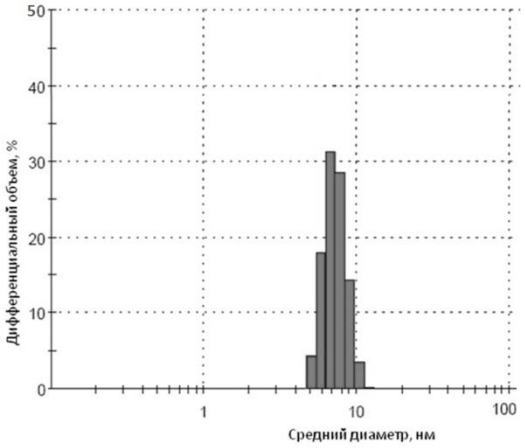


Рис. 5. Гистограмма распределения наночастиц оксида цинка по размерам в стироле.

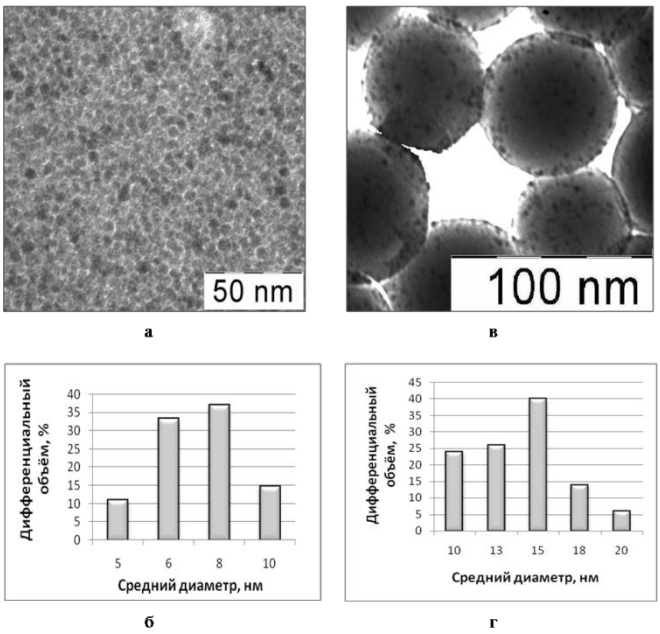


Рис. 6. Микрофотографии наночастиц оксида цинка в стироле (а), полимерных микросфер с иммобилизованными наночастицами оксида цинка (в) и гистограммы распределения наночастиц оксида цинка по размерам – в стироле (б), распределения иммобилизованных в полимерные микросферы наночастиц оксида цинка (г).

Анализ полученных данных по трансмиссионной микроскопии показал, что наночастицы иммобилизированы в полимерные микросферы (рис. 6). Сравнение гистограмм распределения по размерам исходных наночастиц в стироле (рис. 6б) и наночастиц, иммобилизированных в полимерные микросферы (рис. 6г) указывает на то, что размер наночастиц оксида цинка при фиксации в полимерных микросферах несколько увеличивается, но сравнительно узкое распределение по размерам сохраняется.

Расположение наночастиц преимущественно на поверхности полимерных микросфер (малинообразная структура) подтверждено методом сканирующей микроскопии (рис. 7).

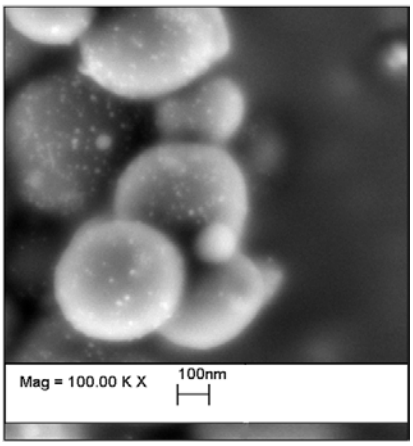


Рис. 7. Микрофотографии SEM полученных композиционных микросфер на основе полистирола и наночастиц оксида цинка.

На рис. 8 представлены спектры фотолюминесценции, зарегистрированные с помощью прибора VerteX фирмы Nanometrics, гидрофобизированных наночастиц оксида цинка и иммобилизованных на поверхности полимерных микросфер: интенсивность фотолюминесценции составила 0.524 В при длине волны 408.6 нм и 0.660 В при длине волны 381.4 нм, соответственно. Выявленный факт также подтверждает иммобилизацию наночастиц оксида цинка в поверхностном слое полимерных микросфер с сохранением их фотолюминесцентных характеристик.

Таким образом, в результате исследований синтезированы суспензии полистирольных частиц, которые содержат в поверхностном слое наночастицы оксида цинка. Это удалось осуществить, придав наночастицам оксида цинка поверхностно-активные свойства.

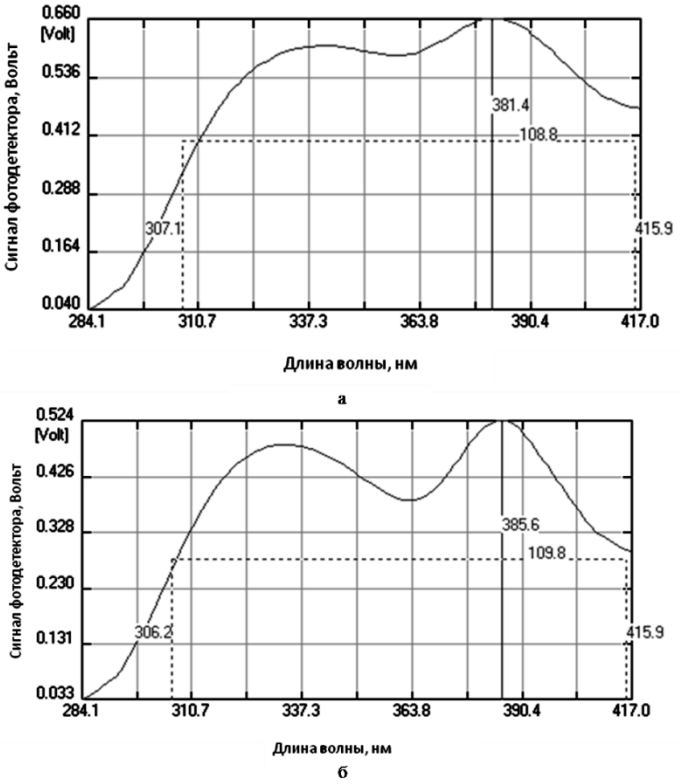


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции гидрофобизированных наночастиц оксида цинка в стироле 6%масс. (а) и полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности (б).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide fundamentals. Materials and device technology. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 488 p.

2. Wang H., Wingett D., Engelhard M., Feris K., Reddy K.M., Turner P., Layne J., Hanley C., Bell J., Tenne D. Fluorescent dye encapsulated ZnO particles with cell-specific toxicity for potential use in biomedical applications // J. Mater Sci.: Mater Med. 2009. V. 20. P. 11–22.

3. Dazhi S., Minhao W., Luyi S., Yuntao L., Nobuo M., Hung-Jue S. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol // J. Sol-Gel Technol. 2007. V. 43. P. 237–243.

4. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. 350 с.

5. Van Herk A.M. Historical overview of (mini)emulsion polymerizations and preparation of hybrid latex particles // Adv. Polymer Sci. 2010. № 233. P. 1–18.

6. Bourgeat-Lami E., Lansalot M. Organic/inorganic composite latexes: The marriage of emulsion polymerization and inorganic chemistry // Adv. Polymer Sci. 2010. № 233. P. 53–123.

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 им. 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:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

● С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru

● 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.