

Министерство  
образования и науки  
Российской Федерации

**Вестник  
МИТХТ**

6/2010  
декабрь

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 Швеи В.И.  
доц. Юловская В.Д.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Л.А. Серафимов, А.К. Фролкова, В.С. Тимофеев.* Роль математики в химии и химической технологии 3  
*М. К. Захаров, А.А. Довбиш.* Энергозатраты и энергосбережение при ректификации бинарных и трехкомпонентных смесей 9  
*В.И. Назаров, Д.А. Макаренко, И.А. Булатов.* Исследование процесса гранулирования дисперсных отходов на роторных прессах с плоской матрицей 13  
*Л.А. Серафимов, К.Ю. Тархов.* Основные закономерности ректификации многокомпонентных смесей в режиме первого класса фракционирования 17  
*А.В. Фролкова, А.К. Фролкова, Т.В. Челюскина.* Разделение четырехкомпонентной системы ацетон – хлороформ – этанол – вода автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификацией 27

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Д. М. Зверев, Е. Я. Борисова, Т. П. Колобова, Г. А. Фомичева, Е. Ю. Афанасьева, Е. В. Арзамасцев.* Синтез и биологическое действие (±)-транс-2-[2-(диалкиламино)этокси]циклогексанолов и их сложных эфиров 32  
*П.Н. Чадаев, И.А. Грицкова, А.С. Михайлов, М.А. Сакварелидзе.* Полимерные микросферы в качестве антистатических компонентов защитного слоя светочувствительных материалов 36  
*А.С. Чувашлев, Х.С. Шихалиев, Д.В. Крыльский, М.И. Закиров, Л.А. Бельдинский, А.И. Несмелов.* Синтез и превращения пиразолопиримидинкарбогидразидов 41

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

- О.В. Демина, А.В. Лаптев, А.Ю. Лукин, Н.Е. Беликов, К.В. Звездин, М.А. Фомин, А.А. Ходонов, С.Д. Варфоломеев, В.И. Швеи.* Синтез новых 3,5-замещенных изоксазолов с потенциальной антиагрегационной активностью 47  
*Н.В. Коновалова, В.С. Лебедева, Р.Д. Рузиев.* Синтез молекулярных фотопреобразующих систем на основе тетра-фенилпорфирина и пурпурина 18 52  
*В.Н. Соколик, М.А. Маслов, Н.Г. Морозова, Г.А. Серебренникова.* Синтез поликатионных амфифилов на основе холевой кислоты 58  
*Д.И. Прохоров, М.А. Льянов, О.В. Есипова, С.В. Еремин, Ю.Г. Кириллова.* Разработка теста для определения оптической чистоты хиральных мономеров полиамидных миметиков нуклеиновых кислот 63

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- А.Б. Венедиктов, С.В. Корнев, Ю.В. Шубин, С.А. Громлюв, П.Е. Плюснин, С.В. Ткачев, Д.Б. Васильченко.* О фосфатных производных соли Чугаева 66  
*В.И. Заражевский, В.В. Гребнев, Е.В. Фесик, Г.Д. Мальчиков.* Твердофазное взаимодействие тетраамминов платины(II) и палладия(II) с перренатом аммония в воздушной и инертной атмосфере 70  
*В.И. Мишкевич, А.М. Федосеев, М.Н. Соколова, Н.А. Буданцева, Е.Е. Якимова.* Синтез, кристаллическая структура и некоторые физико-химические свойства  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  76

### СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- Е.А. Свидченко, Н.М. Сурин, А.А. Кузнецов, Г.К. Семенова, А.Л. Сиган.* Полимер как источник радикалов при фотоиницированной полимеризации винилацетата в присутствии комплекса ортокобальта (III) 82  
*И. Д. Симонов-Емельянов, В.Ю. Рабинович, Э.Ш. Ганиев, А.В. Марков, В.А. Марков, Н.И. Прокопов, профессор, А.Ю. Гервальд.* Влияние совместимости и содержания пластификаторов на динамическую термостабильность и разогрев ПВХ композиций при смешении и переработке 88  
*Т.Х. Тенчурун, А.К. Будака, В.А. Рыкунов, А. Д. Шепелев, В.Р. Дуфлот.* Влияние молекулярной массы на процесс электроформования волокнистых материалов, полученных из растворов полиакрилонитрила 91

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

- А.А. Валишин, Д.В. Мищенко.* Особенности квазихрупкого разрушения полимеров и композитов на их основе 99  
*Мд. Насим Акхтар, К.Ю. Колыбанов.* Разработка и заполнение хранилища данных параметров качества воды в речной системе мегаполиса Дакка на основе многомерной модели 105  
*У. Умбетов, Ху Вен-Цен.* Оценка эффективности оптимального управления на основе метода ситуационной декомпозиции 108

### ЮБИЛЕИ

112

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  
22.12..2010 г. Формат  
60x90/8. Бумага офсетная.  
Гарнитура Times.  
Печать офсетная.  
Уч. изд. листов 4,8.  
Заказ №501.  
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в  
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

## CONTENTS

**THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

- L.A. Serafimov, A.K. Frolkova, V.S. Timofeev.* Role of mathematics in chemistry and chemical technology 3  
*M.K. Zakharov, A.A. Dovbish.* Energy cost and energy saving in distillation (rectification) of binary and ternary mixtures 9  
*V.I. Nazarov, D.A. Makarenkov, I.A. Bulatov.* Researches of granulating of finely dispersed waste with development of methodology of calculation of technological parameters of rotary presses with a flat matrix 13  
*L.A. Serafimov, K. Yu. Tarkhov.* The basic regularities of multicomponent rectification in the mode of the first class fractionalization 17  
*A.V. Frolkova, A.K. Frolkova, T.V. Chelyuskina.* Separation of four-component system acetone – chloroform – ethanol – water by autoextractive heteroazeotropic rectification 27

**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**

- D. M. Zverev, E. Ya. Borisova, T. P. Kolobova, G. A. Fomicheva, E. Yu. Afanasieva, E. V. Arzamashev.* Synthesis and properties of ( $\pm$ )-*trans*-2-[2-(dialkylamino)ethoxy]cyclohexanols and of their esters 32  
*P.N. Chadaev, I.A. Gritskova, A.S. Mikhailov, M.A. Sakvarelidze.* Polymeric microspheres as antistatic components of protection layer for light-sensitive materials 36  
*A.S. Chuvashlev, Kh.S. Shikhaliev, D.V. Krylskiy, M.I. Zakirov, L.A. Beldinskiy, A.I. Nesmelov.* Synthesis and transformations of pyrazolopyrimidinecarbohydrazides. Report 1 41

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

- O.V. Demina, A.V. Laptev, A.U. Lukin, N.E. Belikov, K.V. Zvezdin, M.A. Fomin, A.A. Khodonov, S.D. Varfolomeev, V.I. Shvets.* Synthesis of new 3,5-substituted isoxazole derivatives possessing potential anti-aggregative activity 47  
*N.V. Konovalova, V.S. Lebedeva, R.D. Ruziev.* Synthesis of molecular photoconverting systems based on tetraphenylporphyrin and purpurin 18 52  
*V.N. Sokolik, M.A. Maslov, N.G. Morozova, G.A. Serebrennikova.* Synthesis of polycationic amphiphiles on the basis of cholic acid 58  
*D.I. Prokhorov, M.A. Lyanov, O.V. Esipova, S.V. Eremin, Yu.G. Kirillov.* Elaboration of test for enantiomeric purity determination of chiral monomers of polyamide mimetics of nucleic acids 63

**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**

- A.B. Venediktov, S.V. Korenev, Yu.V. Shubin, S.A. Gromilov, P.E. Plyusnin, S.V. Tkachev, D.V. Vasilchenko.* On the phosphate derivative of the Tchgugaev salt. *V.I. Zarazhevskiy, V.V. Grebnev, E.V. Fesik, G.D. Mal'chikov.* The solid phase interaction between platinum(II) and palladium(II) tetraammines with ammonium perrhenate in the air and inert atmosphere 70  
*V.I. Mishkevich, A.M. Fedoseev, M.N. Sokolova, N.A. Budantseva, E.E. Yakimova.* Synthesis, crystal structure and some physical-chemical characteristics of  $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  76

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES**

- E.A. Svidchenko, N.M. Surin, A.A. Kuznetsov, G.K. Semenova, A.L. Sigan.* Polymer as radical source in photoinitiated polymerization of vinyl acetate in the presence of organocobalt (III) complex 82  
*I.D. Simonov-Emelianov, V.Yu. Rabinovich, E.S. Ganiev, A.V. Markov, V.A. Markov, N.I. Prokopov, A.Yu. Gervald.* Effect of compatibility and content of plasticizers on dynamic thermostability and heating of pvc compositions upon mixing and recycling 88  
*T.H. Tenchurin, A.K. Budyka, V.A. Rykunov, A.D. Shepelev, V.R. Dufлот.* Influence of molecular weight on electrospinning of fiber materials obtained from solutions of polyacrylonitrile 91

**INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS**

- A.A. Valishin, D. V. Mishchenko.* Features of quasi-brittle fracture of polymers and composites based on them 99  
*Md. Nasim Akhtar, C.Y. Kolybanov.* Developing and populating data warehouse for water quality parameters of Dhaka river system based on multidimensional data model 105  
*Khu Ven-Tsen, U. Umbetov.* Evaluation of optimal control based on the method of situational decomposition 108

**ANNIVERSARY**

112

## РОЛЬ МАТЕМАТИКИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Л.А. Серафимов, профессор, А.К. Фролкова, профессор,*

*В.С. Тимофеев, заведующий кафедрой*

*кафедра Химии и технологии основного органического синтеза*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: frolova@mitht.ru*

**Р**ассмотрен ряд аспектов, определяющих роль классической и прикладной математики в химии и химической технологии. Приведены примеры выявления новых закономерностей с использованием математических понятий и математического аппарата.

*A number of aspects determining the role of classical and applied mathematics in natural and applied sciences, particularly, in chemistry and chemical technology is considered. Examples of finding new regularities with the use of mathematical concepts and mathematical tools are given.*

**Ключевые слова:** математические понятия, математический аппарат, химия, химическая технология, теоретические основы, математическое моделирование.

**Key words:** mathematical concepts, mathematical apparatus, chemistry, chemical technology, theoretical basis, mathematical simulation.

Вопрос о месте математики и ее методов в разработке теорий фундаментальных и прикладных наук, в решении различных проблем химии и химической технологии является весьма актуальным [1]. Сама по себе математика не создает химических продуктов и не управляет химическим производством. Однако ее использование позволяет резко поднять уровень технологической науки, находить наилучшие технические решения, разрабатывать сложные технологические схемы и системы управления процессами, решать насущные экономические задачи. Иными словами, математика в наше время превратилась в реальную силу, оказывающую огромное воздействие на всю химическую науку в целом и на химическую технологию, в частности. Игнорирование ее роли может привести к ухудшению качества предпроектной стадии разработки технологий, потерям инженерного времени, снижению производительности труда, непроизводительным затратам химического сырья [2]. Еще в 18 веке М.В.Ломоносов придавал большое значение изучению математики, которую считал необходимой для познания химических закономерностей. Он писал: «Химия руками, математика очами физическими по справедливости называться может» [3].

На определенном этапе развития химической промышленности инженеры-химики, оперируя предельными законами типа законов Рауля-Дальтона, уравнениями состояния идеальных газов и совершенных растворов, элементарными термодинамическими закономерностями, довольно дальними аналогиями, переносили результаты лабораторных исследований в производство, дорабатывали и совершенствовали процесс при его реализации. Прогресс в данной области, таким образом, стал возможным, благодаря не только простейшим математическим моделям, но и проницательности и профессиональной смелости химиков-технологов.

Выделим разделы математики, которые зна-

чительно продвинули химико-технологическую науку [1]. Это линейная алгебра, теория динамических систем, теория множеств, топология, планирование эксперимента, математическое моделирование, методы оптимизации, синтез и анализ технологических объектов и другое. Очевидно, что в полной мере потенциал инженерной химической науки раскрывается тогда, когда в ней сочетаются синтетический и аналитический методы, в которых математика используется и как лаконичный, строгий язык, и как мощный инструмент исследования. Причем, манипуляции на определенном этапе становятся, как правило, столь сложными, что требуют привлечения не только абстрактных математических понятий, но и быстродействующей компьютерной техники и современных программных средств.

В полной мере возможности математики проявляются при анализе химических процессов, когда выявленные математические закономерности позволяют прогнозировать конкретное поведение системы в целом и конкретный результат ее функционирования при заданных условиях. Поэтому союз математика и инженера-химика всегда плодотворен, но при одном существенном условии: они должны понимать друг друга. В чем выигрывают оба специалиста от такого сотрудничества? Первый будет удовлетворен тем, что появилась возможность исследования новых математических объектов в естественном мире, а второй – в получении возможности проникновения в структуру того или иного процесса и уточнения концепций и гипотез. Но чтобы выработать язык общения, инженеру-химику необходимо знать основы математики, ибо он ставит и формулирует задачу, оценивает конечный результат в его практическом аспекте.

Имеется и другой, более перспективный путь, по которому идут сегодня ведущие химико-технологические вузы, – соединить в одном человеке-специалисте математические и

инженерно-химические знания. Здесь можно привести позитивный опыт подготовки инженерных кадров в области химической кибернетики, математического моделирования, систем автоматизированного проектирования (САПР), автоматизированных систем научных исследований (АСНИ). Однако и этот путь не исключает, а только усиливает необходимость прочного союза математиков и химиков, что иллюстрируют приведенные ниже примеры решения инженерных задач с применением различных математических подходов.

Переходный режим обычного реактора с мешалкой может быть смоделирован системой нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка. Здесь математическая теория хорошо разработана, и задача химика-технолога заключается в осмысленном ее использовании в конкретной области. Аналогично, при нелинейности аррениусовской температурной зависимости констант скоростей реакции инженеру-химику приходится сталкиваться с трудностями в нахождении функций Ляпунова. А математиками эти задачи решены. Эти два примера характеризуют ситуацию, когда математик может выступать в качестве консультанта. Но для некоторых технологических задач, таких как расчет пластинчатого реактора или рассмотрение частиц катализатора, математический аппарат разработан менее полно, поэтому исследование уравнений, описывающих такие объекты, может подсказать направление развития данной области математической науки. В частности, существует тесная аналогия между распределением и стабильностью неустойчивых состояний реактора с мешалкой и каталитической частицей. Анализ, проведенный методом операторов сокращения, принципа максимумов и функций Ляпунова, показал, что различные классы условий, достаточных для однозначности, имеют для этих объектов совершенно одинаковую форму. Здесь математики могут выступать как авторы новых идей и разработок, результаты которых, безусловно, выйдут за пределы химической технологии, хотя и окажутся полезными химику-технологу [4, 5]. Приведенный пример подтверждает тот факт, что математика довольно часто развивалась и развивается в тесной связи с физическими моделями, идеализируя описание какого-то определенного класса явлений, существующих в реальном мире.

Но может быть математика, опираясь на прикладные технологические науки, не касается химии как фундаментальной науки о превращении вещества? Опыт мировой науки показывает, что это тоже не так. В органической химии, например, широко применяется теория групп – один из сложнейших разделов математики. Известно, что численные квантово-механические

модели электронного строения атомов и молекул могут служить при использовании ЭВМ надежным источником разносторонних химических знаний наряду с традиционными экспериментальными методами химии. Этот путь исследования позволяет химикам проследить в мельчайших подробностях и в любом масштабе времени за различными стадиями химических процессов, такими как столкновение, возбуждение, образование, ионизация и диссоциация молекул и т.д.

Здесь уместно упомянуть о возможностях компьютерной химии получать на основе уравнения Шредингера ценную информацию и передавать ее исследователям в виде, удобном для приложения. В частности, в МИТХТ им. М.В. Ломоносова еще в 1974 году было издано учебное пособие «Теория групп симметрии для квантово-химических расчетов» [6], в котором рассмотрены элементы и операции симметрии, абстрактная теория групп, теория представления групп и квантовая механика. Несомненно, данное пособие относится к области химических знаний, но материал в нем изложен с использованием строгих математических понятий.

Любое уравнение химической реакции представляет собой линейную комбинацию химических символов, поэтому здесь можно обратиться к матричному исчислению [7]. Например, реакцию  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  можно записать в матричном виде:

$$|2 \quad 1 \quad -2| \cdot \begin{vmatrix} \text{H}_2 \\ \text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{vmatrix} = 0$$

Используя баланс по каждой атомарной частице, получим с учетом стехиометрических коэффициентов уравнение:

$$|2 \quad 1 \quad -2| \cdot \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{vmatrix} = 0.$$

Такая форма записи химической реакции является источником весьма интересной информации, которая позволяет автоматизировать поиск подходящего механизма реакции, представленной суммарным выражением, строго определить число независимых реакций и т.д. Все эти вопросы были выделены в самостоятельную область знаний – стехиометрический анализ [7]. Значительный вклад в развитие этого направления внесен зарубежными исследователями, использующими методы комбинаторного анализа.

Анализ химических уравнений возможен не только матричными методами, но и на основе модулей и морфизмов. Здесь баланс реакции определяется соотношением между морфизмами, что является кардинальной проблемой многих областей математики, а химику дает ясный логический язык и хороший аппарат для

глубокого понимания химических закономерностей и законов. Установление механизма реакции формально отражается диаграммами алгебры, а сама техника алгебры и ее логика могут служить целям химии при установлении всех возможных механизмов реакций. Использование химиками гипотезы о псевдостационарном состоянии полностью соответствует теории сингулярных возмущений, дающей аналитическую структуру этого использования.

Вот что писал Сильвестр, автор знаменитой теоремы линейной алгебры в 1878 году: «Чем больше я изучаю ..., тем более глубоко поражает меня гармония или гомология (скорее аналогия), которая существует между химическими и алгебраическими теориями... Какое несказанное богатство еще нераскрытого алгебраического содержания заключается в результатах, достигнутых терпеливым и продолжительным трудом наших даже и не осознавших это коллег-химиков» [8].

Гениальный физико-химик академик Н.С.Курнаков, развивая физико-химический анализ, всегда придавал большое значение математизации этой области на основе топологии [9]. В МИТХТ основные идеи Н.С.Курнакова получили дальнейшее развитие в работах целого ряда кафедр (Химии и технологии основного органического синтеза, Химии и технологии редких и рассеянных элементов, неорганической химии и др.). Необходимо вспомнить заведующую кафедрой математики нашего вуза, известного исследователя, профессора О.Н.Цубербиллер, которая принимала активное участие в математизации физико-химического анализа. Нельзя не упомянуть также заведующего кафедрой физики профессора А.Б. Млодзеевского, который создал новую область – геометрическую термодинамику [10]. Наконец, нужно обратиться и к трудам гениального Гиббса – основателя учения о химическом потенциале, ученого, который, занимаясь термодинамикой, широко использовал в своих трудах понятие вектора, достижения дифференциальной геометрии [11].

Итак, во многих разделах химии как науки (при составлении уравнений химических реакций, в катализе и кинетике [12], строении вещества, изучении нелинейной динамики необратимых процессов и др.) широко используется довольно сложный математический аппарат, позволяющий описывать качественную и количественную стороны химических явлений. Этот аппарат неотделим от химической науки и является ее неотъемлемой частью, позволяющей проникнуть вглубь явлений, порождаемых превращением вещества. Только качественными методами математики новосибирским ученым, работающим в области катализа, удалось показать взаимосвязь закономерностей молекулярного уровня с работой химического реактора

[4]. Для этого пришлось привлечь качественную теорию дифференциальных уравнений, основу которой заложил французский математик Анри Пуанкаре. Изучение фазовых портретов процессов, протекающих в химическом реакторе, позволяет математически обосновать такие свойства реакторов как устойчивость, управляемость, сложность и многие другие [13]. Это направление интенсивно разрабатывается химиками и математиками с широким использованием машинного эксперимента.

При исследовании различных свойств сложных молекул используют методы формирования гипотез «структура-свойство» еще не синтезированных химических соединений, основанные на приемах математической логики. К этим методам относятся методы интервального анализа, выделенные в самостоятельную область прикладной математики и позволяющие учитывать конформационную гибкость молекул и получать как качественные, так и количественные прогнозы интересующих исследователя свойств. Интервальный анализ позволяет оперировать недоопределенными значениями, являющимися оценкой реального значения на основе доступной в данный момент информации. Эта оценка представляется как интервал допустимых или возможных значений. Метод комплексных интервальных моделей основан на использовании интервальных оценок квантово-химических параметров органических соединений. Использование интервальных методов позволяет выявлять и анализировать неоднозначные зависимости «структура–активность». Вместо рассмотрения набора отдельных значений квантово-химического параметра осуществляется переход к рассмотрению непрерывного интервала, расположенного между минимальным и максимальным значениями параметра, полученными для данного соединения [14, 15].

Метод был использован при компьютерном решении задач прогнозирования противотуберкулезной активности производных дитиокарбаминной кислоты; биологической активности производных тетрагидроимидазобензодиазепина и фенилэтилтиазолилтиомочевины; максимума поглощения производных хлорофилла, позволившего из группы соединений отобрать наиболее перспективные базовые структуры препаратов для фотодинамической терапии рака [14, 15].

Любая технология состоит не только из стадии химического превращения, проводимого в химическом реакторе, но и процессов выделения целевого химического продукта из многокомпонентной реакционной смеси. С 1960-ых годов сформировалось и активно развивается сегодня направление, которое охватывает все стадии химической технологии и называется «Теоретические основы химической

технологии». Важной составляющей этой области знаний являются физико-химические основы процессов разделения, интенсивно разрабатываемые в МИТХТ на кафедре Химии и технологии основного органического синтеза. Изучение физико-химической природы смеси позволяет не только вполне обоснованно выбрать метод ее разделения, но и выявить термодинамические ограничения в процессе разделения [16, 17]. Первичной информацией здесь выступает структура диаграмм «состав–свойство» в системах жидкость–пар, жидкость–твердое тело, жидкость–жидкость. По меткому выражению Курнакова [9], «со времени глубокой древности изучение отношений между веществом и пространством является основным вопросом нашего знания...». Уже простой взгляд на диаграмму («состав–свойство») указывает на ее сходство с географической картой. Прежде всего мы замечаем здесь вершины гор и плоскогория, впадины и долины. Уже в работах Ван-дер-Ваальса, Курнакова и других исследователей были заложены основы физико-химического анализа как учения о структурах диаграмм фазового равновесия. Сочетание этих фундаментальных работ с трудами А. Пуанкаре [18], посвященными изучению топологических пространств, позволило в 70-ых годах 20 века осуществить переход к выявлению общих законов формирования структуры диаграмм фазового равновесия сложных гомо- и гетероазеотропных систем, а также систем, содержащих эвтектики, перитектики и точки Ван-Рейна. На базе этих законов были сформулированы основы термодинамико-топологического анализа (ТТА) как одного из направлений физико-химического анализа [16, 17, 19].

Развитие ТТА рассматривалось преимущественно в приложении к многокомпонентным системам жидкость–пар как с гомогенной, так и расслаивающейся жидкой фазой, встречающимся в процессах дистилляции и ректификации. Сам переход к исследованию многокомпонентных систем потребовал использования векторных величин (вектор состава, ноды, градиента) и учета существенной нелинейности зависимостей свойств от состава. Была получена новая форма уравнения взаимосвязи векторного поля нод и скалярного поля температур кипения (давления) [20].

Плодотворным стало использование операций отображения концентрационного симплекса как пространства с краем на замкнутое многообразие (сферу), характеристики Эйлера замкнутого многообразия, понятия топологического индекса особых точек векторных полей нод жидкость–пар и градиентов температур (давления), с использованием которых выведены правила азеотропии – уравнения нелокальных закономерностей структур фазовых диаграмм

[16, 17, 19]. Данные уравнения связывают особые точки, которыми являются точки азеотропов и чистых компонентов, и имеют прямое отношение к геоморфологии – науке о рельефах поверхности земли, к метеорологии, где изучается распределение давления и температуры в атмосфере и соотношение циклонов и антициклонов, к физико-химическому анализу, исследующему «рельеф» свойств в диаграммах состояния и др. Так как число компонентов и азеотропов целочисленно, то уравнения нелокальных закономерностей являются диофантовыми, позволяющими путем численного решения а ргіогу выявить и термодинамически обосновать все возможные типы диаграмм фазового равновесия жидкость–пар для любого числа компонентов.

Здесь как раз и проявляется обобщающий характер математики, позволяющий представителям других наук выявить оригинальные закономерности изучаемых ими явлений. Как в химии закон сохранения вещества, так и в топологии имеет место закон сохранения индекса особой точки, используя который можно исследовать особенности формирования многообразий состав–свойство.

В основе трансформации структур диаграмм лежит теория бифуркаций и явление тангенциальной азеотропии. С ней связывают особенности эволюции азеотропных систем, в том числе биазеотропных и триазеотропных.

В работах [21, 22] использование классических математических определений понятия экстремума и минимакса, а также типов последних (аналитические, топологические, смешанные) позволило доказать выполнимость закона Гиббса-Коновалова для любых особых точек – простых и сложных, расположенных как внутри концентрационного симплекса, так и на его границе, в том числе и для точек чистых компонентов, что позволило расширить область действия закона и на зеотропные системы. Впервые было показано, что в случае топологического и смешанного экстремума (минимакса) те частные производные, которые не равны нулю в окрестности особой точки, являются односторонними производными. Предложена новая классификация особых точек с позиции дифференциальной геометрии (эллиптические, гиперболические и параболические).

При исследовании многокомпонентных многофазных систем предложен [23] инвариант области расслаивания в виде прямой суммы (прямого произведения) двух множеств: линейного симплекса расслаивания размерности на единицу меньше числа жидких фаз и нелинейного, размерность которого равна вариантности области расслаивания.

Подробная библиография работ, в которых отражены в историческом и современном аспек-

те результаты, полученные Л.А.Серафимовым с учениками в области физико-химических основ процессов разделения, представлена в обзорах [17, 24–26] и монографиях [27, 28].

Промышленные смеси, как правило, содержат значительное количество азеотропов разного типа и имеют сложные структуры фазовых диаграмм. Поэтому логично привлекать для ТГА таких диаграмм электронно-вычислительную технику. Впервые в 1970-ых годах Ф.Б. Петлюк совместно с Л.А.Серафимовым [27] создали программу для ЭЦВМ, позволяющую провести ТГА структуры фазовой диаграммы 99-компонентной системы, содержащей до 300 бинарных и тройных азеотропов. Сам термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм как составляющая САПР стал базой для синтеза принципиальных технологических схем разделения смесей органических продуктов. Полученные в МИТХТ им. М.В. Ломоносова в последующие годы результаты в этой области использованы зарубежными учеными (США, Канада и др.) при создании программного комплекса «Husys».

Бурное развитие компьютерной техники и программных продуктов придает особую значимость математическому моделированию фазового поведения гетерогенных систем. Важной проблемой исследования физико-химических свойств технологических систем здесь является выбор адекватных математических моделей. Для описания фазового равновесия жидкость-пар широко используются уравнения локальных составов, уравнения состояния, групповые модели [29]. Сегодня методы математического моделирования не только позволяют получать массивы данных по парожидкостному равновесию многокомпонентных смесей при заданных условиях для дальнейшего расчета массообмен-

ного процесса, но и используются самостоятельно как инструмент научного поиска общих закономерностей термодинамического поведения систем. И здесь очень важно, с одной стороны, получить статистически достоверные результаты, а с другой, – быть уверенными в термодинамической адекватности модели. Этим проблемам посвящены работы [30, 31], в том числе по исследованию параметрических пространств моделей.

Областью успешного применения матриц и операций с ними в химической технологии является графометрия структур фазовых диаграмм и схем разделения [32–34], которая позволяет осуществить репрографию информации, формализовать структуру объекта и использовать для их изучения компьютерную технику.

Приведенные примеры конечно же подтверждают важную роль классической и прикладной математики в химии и химической технологии. Их ряд далеко не исчерпан. Можно задать вопросом: оправдано ли привлечение столь мощного математического аппарата для решения технологических задач? Мы бы ответили следующим образом: «Не только оправдано, но и необходимо, ибо мы не представляем дальнейшего развития теоретических основ химической технологии – области, в которой мы работаем, вне достижений математической науки, – вне использования современной компьютерной техники и программных средств. И в этом, нам кажется, просматривается общая закономерность процесса научного познания, где на стыке самых разных наук возникают новые направления и получаются оригинальные технологические решения. Мы считаем, что содружество математиков и химиков даст еще много новых открытий в химии и химической технологии».

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов, Л. А. Качественное исследование технологических процессов и производств как этап их интенсификации на основе математического моделирования с помощью ЭВМ / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова, В. С. Тимофеев // Интенсификация технологий: материалы, технологии, оборудование. – 2009. – № 6. – С. 9–32.
2. Телков Ю.К. Разработка методов и средств оптимального проектирования производств основного органического и нефтехимического синтеза : автореф. дисс....док. тех. наук : 05.17.08 / Телков Юрий Константинович. – М., 1984. – 44 с.
3. Биографии великих химиков: пер. с нем. / Под ред. Г. В. Быкова и С. А. Погодина. – М. Мир, 1981. – 386 с.
4. Слинько, М. Г. Основные принципы математического моделирования каталитических процессов / М. Г. Слинько. – Новосибирск : Ин-т катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 2004. – 468 с.
5. Нелинейная динамика необратимых процессов в химии и химической технологии / Э. М. Кольцова, Ю. Д. Третьяков, Л. С. Гордеев, А. А. Вертегел. – М. : Химия, 2001. – 408 с.
6. Клименко, Н. М. Теория групп симметрии для квантово-химических расчетов / Н. М. Клименко, Г. Н. Карцев. – М. : МИТХТ, 1974. – 282 с.
7. Солохин, А. В. Стехиометрия сложных реакций / А. В. Солохин, О. Н. Темкин. – М. : МИТХТ, 1984. – 55 с.
8. Соколов, В. И. Химическая топология / В. И.Соколов. – М. : Знание, 1981. – 63 с.
9. Курнаков, Н. С. Введение в физико-химический анализ / Н. С. Курнаков. – М. : ОНТИ Химтеорет., 1936. – 92 с.

10. Млодзеевский, А. Б. Геометрическая термодинамика / А. Б. Млодзеевский. – М. : МГУ, 1956. – 91 с.
11. Гиббс, Д. В. Термодинамика, статистическая механика / Д. В. Гиббс : пер. с англ. / Под ред. Д. Н. Зубарева. – М. : Наука, 1962. – 584 с.
12. Горбань, А. Н. Обход равновесия / А. Н. Горбань. – Новосибирск : Наука, 1984. – 226 с.
13. Вальтер, Б. В. Устойчивость режимов работы химических реакторов / Б. В. Вальтер, И. Е. Сальников. – М. : Химия, 1981. – 199 с.
14. Бурляева, Е. В. Система управления принятием решений при выборе перспективных сложных органических соединений / Е. В. Бурляева, А. В. Гаврилов // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2002. – № 11. – С. 9–13.
15. Бурляева, Е. В. Применение методов констрейнт-программирования для принятия решений при выборе перспективных сложных органических соединений / Е. В. Бурляева, А. В. Гаврилов // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2003. – № 3. – С. 14–17.
16. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л. : Химия, 1975. – 240 с.
17. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351–1368.
18. Пуанкаре, А. О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями / А. Пуанкаре : пер. с франц. / Под ред. А. А. Андропова. – М.-Л. : ОГИЗ Теорет., 1947. – 392 с.
19. Гуриков Ю.В. Некоторые вопросы структуры диаграмм двухфазного равновесия жидкость-пар тройных гомогенных растворов // Журн. физ. химии. - 1958. – Т.32, № 9, с. 1980-1996.
20. Серафимов, Л. А. Исследование модифицированной формы уравнения Ван-дер-Ваальса-Сторонкина / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова // Теор. основы хим.технологии. – 1999. – Т. 33, № 4. – С. 341–349.
21. Закон Гиббса – Коновалова в простых особых точках диаграмм двухфазных многокомпонентных систем / Л. А. Серафимов, О. Б. Разова, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 6. – С. 1078–1082.
22. Соблюдение закона Гиббса – Коновалова в сложных точках диаграмм двухфазных многокомпонентных систем / Л. А. Серафимов, О. Б. Разова, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2008. – Т. 42, № 4. – С. 429–433.
23. Серафимов, Л. А. Локальные закономерности диаграмм состояния многофазных систем / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова // Теор. основы хим. технологии. – 1998. – Т. 32, № 4. – С. 388–397.
24. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, № 1. – С. 74–85.
25. Serafimov, L. A. Thermodynamic and Topological Analysis of Liquid-Vapor Phase Equilibrium Diagrams and Problems of Rectification of Multicomponent Mixtures / L. A. Serafimov // Mathematical Methods in Contemporary Chemistry. –Amsterdam, 1996. – P. 557–605.
26. Фролкова, А. К. Фундаментальные проблемы технологии разделения сложных многокомпонентных смесей / А. К. Фролкова, Л. А. Серафимов // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 1. – С. 3–14.
27. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
28. Фролкова, А. К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. Монография. / А. К. Фролкова. – М. : Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2010. – 192 с.
29. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии (в 2-х частях) / С.Уэйлес. – М. : Мир, 1989. – 664 с.
30. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ модели NRTL с использованием концентрационных зависимостей избыточных функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 388–394.
31. Серафимов, Л. А. Термодинамический анализ модели Вильсона с использованием парциальных избыточных функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 2. – С. 174–183.
32. Серафимов, Л. А. Структурные оргграфы и матрицы фазовых портретов трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова. – М. : МИТХТ, 1998. – 59 с.
33. Тимошенко, А. В. Графометрия как метод системного анализа поливариантности организации технологических схем ректификационного разделения / А. В. Тимошенко, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 527–538.
34. Тимошенко, А. В. Синтез технологических схем со связанными тепловыми и материальными потоками на основе теории графов / А. В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 269–278.

## ЭНЕРГОЗАТРАТЫ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

М. К. Захаров, профессор, А. А. Довбиш, студент  
кафедра Процессы и аппараты химической технологии им. Н.И. Гельперина  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: mkzakharov@mtu-net.ru

**И**зучено влияние трудности разделения бинарных смесей на необходимые затраты теплоты при их разделении методами перегонки. Показано, что энергосбережение в процессах ректификации увеличивается при увеличении флегмового числа  
Influence of difficulty of separation for energy cost in distillation and rectification was studied. It was shown that energy saving depends on reflux ratio

**Ключевые слова:** критерий разделения, трудность разделения, затраты теплоты, энергосбережение, ректификация, флегмовое число.

**Key words:** criterion of separation, difficulty of separation, energy cost, energy saving, rectification, reflux ratio.

Среди существующих методов разделения жидких смесей (кристаллизация, дистилляция, ректификация, мембранное разделение и др.) процессы перегонки являются одними из самых энергоемких [1–3]. На этот метод разделения идут в тех случаях, когда другие методы оказываются неприемлемыми. Энергоемкость процессов перегонки связана, прежде всего, с большой теплотой парообразования (по сравнению, например, с теплотой плавления) компонентов разделяемой смеси. При этом энергозатраты на разделение смеси зависят от чистоты получаемых продуктов. Поэтому при разработке энергосберегающих процессов разделения необходимо уметь количественно характеризовать качество разделения смеси на индивидуальные компоненты.

Оценить качество разделения смеси на индивидуальные компоненты можно различными способами: по выходам каждого компонента и чистоте каждого продукта разделения, на базе энтропийного критерия разделения и т.п. Для бинарных смесей наиболее удобен, по нашему мнению, технологический критерий разделения  $E$ , характеризующий одновременно чистоту и выход. Он представляет собой разность выходов в данный продукт целевого компонента и примеси [3].

При разделении  $L_1$  бинарной смеси низкокипящего компонента (НКК) и высококипящего (ВКК) (с мольной концентрацией НКК в ней  $x_1$ ) на верхний продукт в количестве  $P$  с преимущественным содержанием в нем НКК –  $x_2$ , и нижний продукт в количестве  $L_0$  с незначительным содержанием НКК –  $x_0$  технологический критерий разделения  $E$  по верхнему продукту может быть рассчитан по формуле [4]:

$$E = \frac{(x_1 - x_0)(x_2 - x_1)}{x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} \quad (1)$$

Критерий разделения  $E$ , согласно выражению (1) зависит лишь от концентрации НКК в исходной смеси и в получаемых продуктах (поскольку их количества также определяются концентрациями).

В частном случае симметричного разделения, когда  $x_2 - x_1 = x_1 - x_0 = \frac{x_2 - x_0}{2}$  получено

$$E = \frac{(x_2 - x_0)(x_2 - x_0)}{2 \cdot 2 \cdot x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} = \frac{x_2 - x_0}{4 \cdot x_1(1 - x_1)} \quad (2)$$

и при значении  $x_1 = 0.5$  величина  $E = x_2 - x_0$ , т.е.

в этом случае критерий разделения  $E$  численно совпадает с разностью конечных концентраций.

В работе [4] получена формула для расчета минимальных (при работе с минимальным флегмовым числом) затрат теплоты на разделение 1 кмоль исходной бинарной смеси, подчиняющейся закону Рауля:

$$q = Er \left( x_1 + \frac{1 - P}{2P} \right) \quad (3)$$

где  $r$  – удельная теплота парообразования, кДж/кмоль;  $P = (\alpha - 1)/(\alpha + 1)$  – разделяемость смеси; в отличие от относительной летучести компонентов  $\alpha$  ( $1 \leq \alpha < \infty$ ) разделяемость смеси характеризуется величинами от 0 до 1.

Сначала найдем затраты теплоты на процесс выпаривания растворов солей, когда разделяемость этой бинарной смеси  $P = 1$  (что соответствует коэффициенту относительной летучести растворителя к соли  $\alpha = \infty$ ). В случае выпаривания нелетучих солей ( $x_2 = 1$ ) и полном удалении растворителя ( $x_0 = 0$ ) критерий разделения  $E = x_2 - x_0 = 1$  (при симметричном разделении, т.е. при  $x_1 = 0.5$ ). В соответствии с формулой (3) получим удельные затраты теплоты при выпаривании:

$$q_B = \frac{r}{2} \quad (4)$$

Дальнейший анализ энергозатрат на разделение бинарных смесей методами перегонки проведен при начальной концентрации НКК в исходной смеси  $x_1 = 0.5$ . В этом случае формула (3) упрощается:

$$q = \frac{Er}{2P} \quad (5)$$

Видно, что удельные минимальные затраты теплоты на процесс ректификации прямо пропорциональны критерию разделения  $E$  и обратно пропорциональны разделяемости смеси  $P$ . В расчете на единицу разделения удельные

минимальные затраты теплоты на ректификацию

$$q_p = \frac{q}{E} = \frac{r}{2P} \quad (6)$$

Из (6) следует, что чем меньше разделяемость смеси  $P$ , тем больше удельные затраты теплоты на единицу разделения при ректификации. На рис. 1 представлена зависимость относительных (по сравнению с выпариванием) затрат теплоты на ректификацию от разделяемости смеси  $P$  (кривая 1).

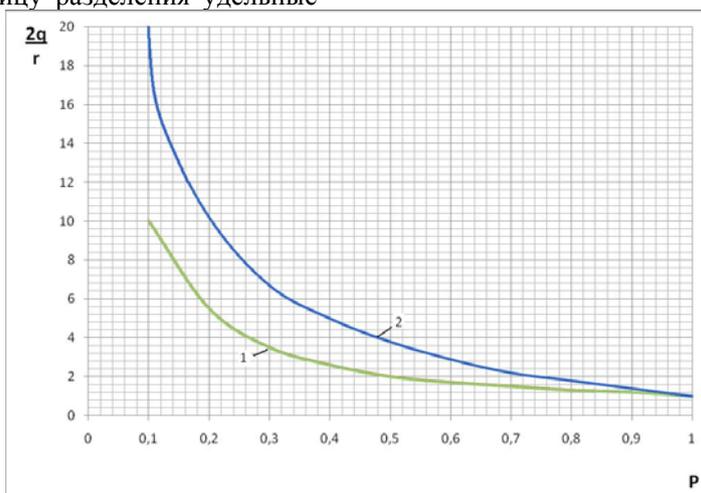


Рис. 1. Затраты теплоты на разделение методами ректификации (кривая 1) и непрерывной дистилляции (кривая 2).

Увеличение затрат теплоты на ректификацию при уменьшении разделяемости смеси связано, естественно, с увеличением минимального (и рабочего) флегмового числа и соответствующим ростом потока флегмы, которую необходимо испарять в кубе колонны.

Зависимость минимального флегмового числа от разделяемости смеси  $P$  можно установить для идеальных бинарных смесей с помощью уравнения равновесия [1]:

$$y^p = \frac{\alpha x}{\alpha x + 1 - x} \quad \text{или} \quad y^p = \frac{(1+P)x}{1-P+2Px} \quad (7)$$

и выражения для минимального флегмового числа [1]:

$$R_{\min} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1} \quad (8)$$

При  $x_1 = 0.5$  уравнение (7) упрощается:

$$y_1^p = \frac{(1+P) \cdot 0,5}{1-P+P} = \frac{1+P}{2} \quad (8)$$

Тогда

$$R_{\min} = \frac{x_2 - (1+P)/2}{(1+P)/2 - 0,5} = \frac{2x_2 - 1 - P}{P} \quad (9)$$

Величина  $R_{\min}$  зависит и от концентрации  $x_2$ . Кроме того, область работы формулы (8) ограничена, естественно, положительными значениями минимального флегмового числа. При этом должно соблюдаться неравенство  $x_2 > (P+1)/2$ . Зависимость  $R_{\min}$  от разделяемости смеси при  $x_2 = 0.99$  представлена на рис. 2.

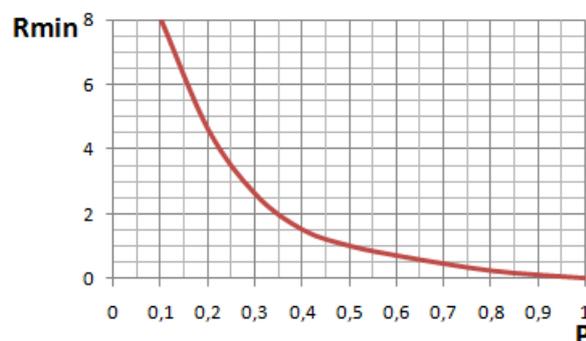


Рис. 2. Зависимость минимального флегмового числа от разделяемости смеси.

Из рис. 2 видно, что при уменьшении разделяемости смеси  $R_{\min}$  увеличивается, что сопровождается ростом затрат теплоты в кубе, т. к.  $Q_k \approx \Pi(\sigma R_{\min} + 1)$ .

В работах [3–7] также показано, что с увеличением флегмового числа повышается энергосбережение процесса ректификации. В табл. 1 приведены некоторые результаты расчетов разделения смеси бензол-толуол с получением в дистилляте 98% бензола и в кубовом продукте – 98% толуола. При одинаковых критериях разделения  $E$ , но различных составах исходной смеси  $x_1$  большим значениям флегмового числа соответствуют меньшие затраты теплоты в кубе. Так, например, при  $E=0.9141$  и флегмовом числе  $R=4.333$  затраты теплоты составляют 351 кВт, а при  $R=0.772$  затраты теплоты равны 554 кВт.

Таблица 1.

Величина	$x_j=0.2$	$x_j=0.8$	$x_j=0.3$	$x_j=0.7$	$x_j=0.4$	$x_j=0.6$
Критерий разделения $E$	0.9141		0.9444		0.9566	
Флегмовое число $R$	4.333	0.772	2.890	1.012	2.143	1.279
Поток продукта $\Pi$ , кг/с	0.165	0.787	0.260	0.675	0.359	0.566
Поток пара из колонны $D = \Pi(R + 1)$ , кг/с	0.878	1.395	1.011	1.357	1.127	1.289
Поток флегмы $L = \Pi R$ , кг/с	0.713	0.608	0.751	0.683	0.769	0.724
Затраты теплоты, кВт	351	554	406	545	453	516

Заметим также, что меньшим отношениям  $L/D$  соответствуют большие затраты теплоты в кубе. Это полностью отвечает выводам из теоретического анализа энергосбережения при ректификации [5].

Для выявления влияния флегмового числа на энергосбережение при ректификации тройных смесей были обчислены две схемы разделе-

ния. В качестве исходной была выбрана смесь бензол-толуол-ксилол (33, 33, 34% мольные, соответственно) с расходом  $L_j=1$  кмоль/с. Чистота получаемых продуктов: 98% мольн. для всех компонентов смеси (бензол, толуол, ксилол). При расчете использовали программные обеспечения HYSYS ver. 3.2 и PRO-II ver. 7.1.

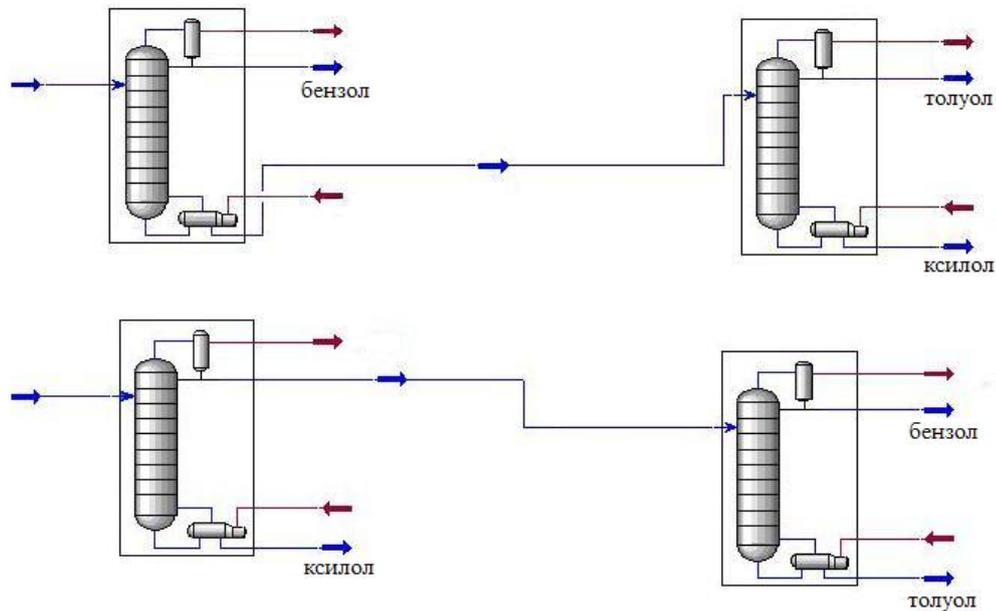


Рис. 3. Первое и второе заданные разделения.

Результаты расчетов представлены в табл. 2 и 3. Отметим, прежде всего, далеко не идеальное совпадение результатов расчета по использованным программам.

Важно сравнить суммарные затраты теплоты на разделение по обоим вариантам. Более показательными являются результаты, полученные с использованием программы PRO-II ver. 7.1.

При практически одинаковых флегмовых числах во второй колонне (2.47 ÷ 2.78 в первом заданном разделении и 2.63 ÷ 2.87 – во втором)

существенно большие флегмовые числа в первой колонне (от 2.08 до 3.05 в первом заданном разделении) в сравнении со значениями от 0.798 до 1.24 – при втором, обеспечивают большее энергосбережение и, следовательно, меньшие суммарные затраты. Например, при давлении в первой колонне 0.1 МПа, одинаковом числе тарелок в каждой из двух колонн суммарные затраты теплоты по первому заданному разделению равны 71700 кВт при  $R_1=2.08$ , а по второму – 77840 кВт при  $R_1=0.798$ .

Таблица 2. Расчет с помощью PRO – II ver. 7.1.

Первое заданное разделение

№ п/п	Первая колонна			Вторая колонна		Суммарный расход тепла на процесс $Q_{\Sigma} \cdot 10^{-4}$ , кВт
	Давление, МПа	Число тарелок – 20	Число тарелок – 20	Число тарелок – 20	Число тарелок – 20	
		Теплота куба 1-й колонны $Q_1 \cdot 10^{-4}$ , кВт	Флегмовое число	Теплота куба 2-й колонны $Q_2 \cdot 10^{-4}$ , кВт	Флегмовое число	
1.	0.1	3.261	2.08	3.909	2.47	7.170
2.	0.15	3.714	2.33	3.794	2.56	7.508
3.	0.2	4.109	2.57	3.715	2.64	7.824
4.	0.25	4.467	2.81	3.649	2.71	8.116
5.	0.3	4.806	3.05	3.598	2.78	8.404

## Второе заданное разделение

№ п/п	Первая колонна Число тарелок – 20			Вторая колонна Число тарелок – 20 Давление = 0.1 МПа		Суммарный расход тепла на процесс $Q_{\Sigma} \cdot 10^{-4}$ , кВт
	Давление, МПа	Теплота куба 1-й колонны $Q_1 \cdot 10^{-4}$ , кВт	Флегмовое число	Теплота куба 2-й колонны $Q_2 \cdot 10^{-4}$ , кВт	Флегмовое число	
1.	0.1	4.080	0.798	3.704	2.63	7.784
2.	0.15	4.517	0.913	3.626	2.71	8.143
3.	0.2	4.886	1.02	3.570	2.77	8.456
4.	0.25	5.224	1.13	3.524	2.83	8.748
5.	0.3	5.542	1.24	3.484	2.87	9.026

Таблица 3. Расчёт с помощью HYSYS ver. 3.2.

## Первое заданное разделение.

№ п/п	Первая колонна Число тарелок – 20			Вторая колонна Число тарелок – 20 Давление = 0.1 МПа		Суммарный расход тепла на процесс $Q_{\Sigma} \cdot 10^{-4}$ , кВт
	Давление, МПа	Теплота куба 1-й колонны $Q_1 \cdot 10^{-4}$ , кВт	Флегмовое число	Теплота куба 2-й колонны $Q_2 \cdot 10^{-4}$ , кВт	Флегмовое число	
1.	0.1	3.619	2.42	4.443	3.00	8.062
2.	0.15	3.962	2.85	4.341	3.11	8.303
3.	0.2	4.274	3.25	4.264	3.19	8.538
4.	0.25	4.572	3.65	4.202	3.26	8.774
5.	0.3	4.867	4.04	4.150	3.33	9.017

## Второе заданное разделение

№ п/п	Первая колонна Число тарелок – 20			Вторая колонна Число тарелок – 20 Давление = 0.1 МПа		Суммарный расход тепла на процесс $Q_{\Sigma} \cdot 10^{-4}$ , кВт
	Давление, МПа	Теплота куба 1-й колонны $Q_1 \cdot 10^{-4}$ , кВт	Флегмовое число	Теплота куба 2-й колонны $Q_2 \cdot 10^{-4}$ , кВт	Флегмовое число	
1.	0.1	5.043	1.25	3.130	2.04	8.173
2.	0.15	5.501	1.52	3.033	2.10	8.534
3.	0.2	5.954	1.80	2.959	2.15	8.913
4.	0.25	6.421	2.08	2.899	2.20	9.320
5.	0.3	6.917	2.38	2.849	2.24	9.766

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Комиссаров, Ю. А., Гордеев Л. С., Вент Д. П. Научные основы процессов ректификации : учеб. пособие для вузов : в 2 т. / Ю. А. Комиссаров, Л. С. Гордеев, Д. П. Вент ; под ред. Л. А. Серафимова. – М. : Химия, 2004. – Т. 2. – 416 с.
2. Фролкова, А. К. Энтропийная оценка ректификации бинарных смесей при различных вариантах расчета процесса / А. К. Фролкова, Л. А. Хахин // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т 3, № 2. – С. 53–61.
3. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : в 2 кн. / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов, В. В. Захаренко, Т. В. Зиновкина, А. Л. Таран, А. Е. Костанян ; под ред. В. Г. Айнштейна. – М. : Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. – Кн. 1. – 912 с. Кн. 2. – 872 с.
4. Захаров, М. К. О затратах теплоты при разделении бинарных смесей методами перегонки / М. К. Захаров, Н. В. Ряднинская // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 62–66.
5. Захаров, М. К. Энергосбережение при ректификации идеальных бинарных смесей / М. К. Захаров, А. С. Козлова // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 6. – С. 56–62.
6. Захаров, М. К. Энергозатраты и энергосбережение при разделении жидких смесей методами перегонки / М. К. Захаров // Вестник МИТХТ – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 60–63.
7. Захаров М. К. Возможности энергосбережения в массообменных процессах с испарением жидкости / М. К. Захаров // Энциклопедия инженера-химика. – 2009. – № 5. – С. 23–27.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ НА РОТОРНЫХ ПРЕССАХ С ПЛОСКОЙ МАТРИЦЕЙ

*В.И.Назаров, доцент, Д.А. Макаренков, доцент, И.А.Булатов, аспирант  
кафедра ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств»  
Московский государственный университет инженерной экологии  
e-mail: nazarov\_vi41@mail.ru*

**Р**азработана методика расчета энергосиловых параметров роторных прессов с плоской матрицей, учитывающая изменения реологических свойств перерабатываемых материалов, которые происходят вследствие термонагрева и использования в матрице каналов переменного сечения.

*The method for calculating the energy-force parameters of rotary presses with a flat matrix, taking into account the changes of rheological properties of processed materials, which occur due to thermal heating and the use of a matrix with channels of variable section.*

**Ключевые слова:** опилки, комбикорм, древесные отходы, роторный пресс, древесные топливные гранулы.

**Key words:** sawdust, mixed fodder, wood waste, rotary press, wood fuel granules. g.

При гранулировании отходов растительного происхождения (лузги подсолнечника, шелухи, отходов элеваторов, костры льна, соломы) в производстве комбикормов и топливных гранул широко применяются роторные пресса с кольцевыми или плоскими матрицами.

В кольцевых прессах узел прессования представляет собой непосредственно кольцевую матрицу, закрепленную в бандажных кольцах, с размещенными внутри прессующими роликами. При этом реализуются два варианта: кольцевая матрица вращается, а блок роликов остается неподвижным или наоборот – неподвижная матрица и вращающийся блок роликов.

Недостатками прессов с кольцевыми матрицами является усложнение конструкции за счет наличия механизма принудительной подачи материала во внутреннюю полость матрицы, сложность и дороговизна изготовления матрицы, повышенный износ матрицы и роликов вследствие неравномерного, скачкообразного питания сырьем.

Наряду с кольцевой матрицей все большее применение находят грануляторы с плоской матрицей [1]. В МГУ инженерной экологии разработана конструкция гранулятора с плоской матрицей, подпружиненными роликами, имеющими возможность перемещения вдоль оси вертикального вала, и верхним расположением привода. [2].

Схема прессования гранул прокатываемыми роликами представлена на рис. 1. В процессе прокатки сырье запрессовывается в каналы вращающимися роликами. После прохождения ролика над каналом в нем происходит уплотнение и продвижение очередной порции материала в свободный объем. Затем в канал поступает следующая порция сыпучего материала.

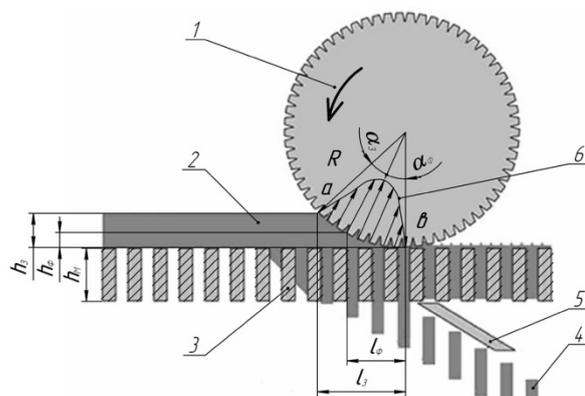


Рис. 1 Схема продавливания материала через каналы матрицы: 1 – валок; 2 – материал; 3 – матрица; 4 – гранулы; 5 – нож; 6 – эпюра напряжений.

Прессы с плоской матрицей обладают простотой конструкции, удобством эксплуатации и обслуживания, длительным сроком непрерывной эксплуатации и относительной простотой в производстве матриц. При изготовлении матриц каналы в них выполняют как с постоянным так и с переменным сечением. Наши исследования показали, что использование каналов переменного сечения а также непосредственный нагрев самой матрицы позволяют изменить реологические свойства перерабатываемых веществ – сделать их более пластичными и тем самым снизить энергозатраты процесса гранулирования в целом.

Так, например, применение нагрева в процессе прессования древесных опилок приводит к резкому снижению удельных давлений при высокой плотности и прочности получаемых цилиндрических гранул. Из графика зависимости плотности от температуры (рис. 2 кривая 2) видно, что с ростом температуры плотность гранул изменяется незначительно и в среднем равна  $1300 \text{ кг/м}^3$ . При этом удельное давление

прессования сильно снижается в диапазоне температур от 100 до 200°C (рис. 2 кривая 1). При давлении 40-60 МПа плотность прессовок составляет ~1300 кг/м<sup>3</sup>, в отличие от прессования в цилиндрическом канале, где средняя величина удельного давления  $P_{уд} = 110-140$  МПа.

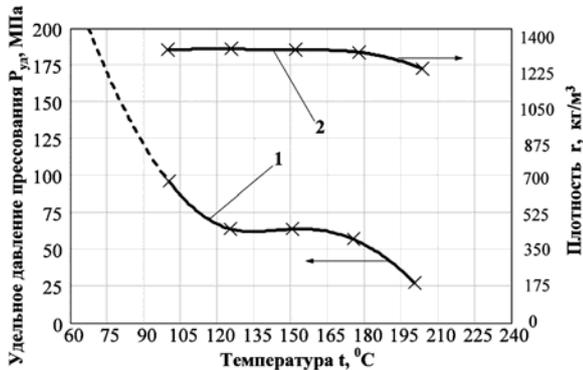


Рис. 2 Зависимость изменения плотности прессовок и удельного давления прессования от температуры нагрева для березовых опилок: 1 –  $P_{уд} = f(t)$ ; 2 –  $\rho = f(t)$ .

Древесные опилки являются сложной реологической системой, содержащей целлюлозу, лигнин, растворимые в воде сахара и смолы. При нагреве происходит деструкция этих компонентов с образованием жидкой пластифицированной фазы. В диапазоне температур от 75 до 200°C опилки последовательно переходят из сыпучей среды в сыпучепластичную и в условнопластичную.

В качестве обобщенной характеристики реологических свойств опилок различной природы была выбрана зависимость пластической прочности от температуры нагрева, полученная

экспериментально (рис. 3). Как видно из рис. 3 пластическая прочность в диапазоне температур 90-160°C, в зависимости от состава веществ, входящих в структуру, может расти (кривая 1), падать (кривая 4) и оставаться практически неизменной (кривые 2 и 3).

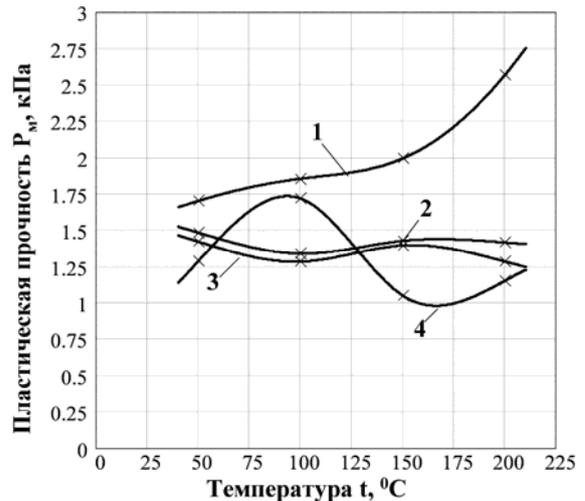


Рис. 3 Зависимость пластической прочности от температуры: 1 – березовые опилки; 2 – сосновые опилки свежие; 3 – сосновые опилки из бруса; 4 – опилки ДСП.

С учетом реологических характеристик перерабатываемого материала был выбран геометрический профиль формирующего канала (см. рис. 4). Канал разделен на три участка длиной  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$ . Было принято, что  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$  – давления, соответственно, на входе и выходах с участков  $l_1$ ,  $l_2$ , и  $l_3$ ;  $T$  – сила трения;  $P_δ$  – давление на боковую поверхность материала;  $d_1$  и  $d_2$  – диаметры канала на первом и третьем участках.

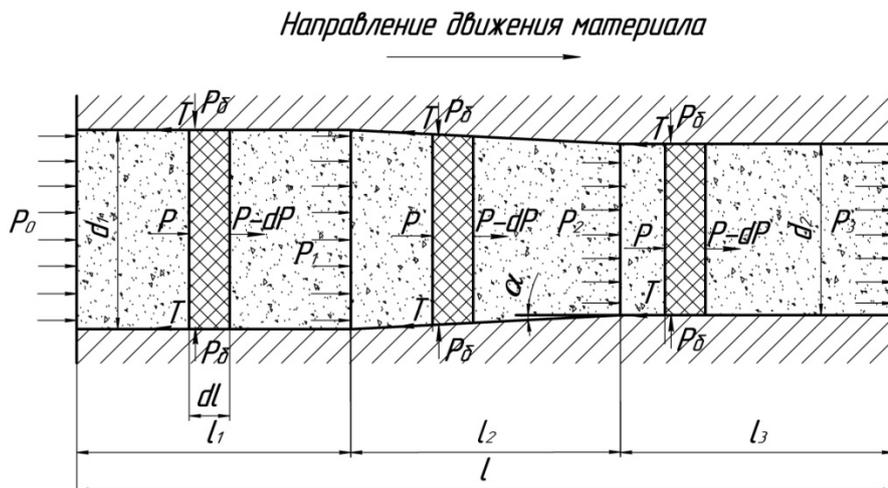


Рис. 4 Схема сил, действующих на материал в канале матрицы.

Рабочий участок ( $l_2$ ) обеспечивает основное противодействие со стороны сужающегося конического канала. Угол раскрытия конуса  $2\alpha$  равен 2-4 градуса. Цилиндрический участок ( $l_3$ ) формирует гранулы. Записав условия равно-

весия всех действующих сил на первом, втором и третьем участках и проведя соответствующие преобразования, было получено уравнение для определения давления по длине канала [2].

$$P_3 = P_0 \cdot \exp \left( 2f \cdot \xi \cdot \operatorname{ctg} \varphi \cdot \ln \left( 1 - 2 \sin \varphi \frac{\ell_2}{d_1} \right) - 4f \cdot \xi \left( \frac{\ell_1}{d_1} + \frac{\ell_3}{d_2} \right) \right) \quad (1)$$

Из уравнения (1) видно, что для уменьшения потери давления на продавливание материала через канал матрицы необходимо стремиться к уменьшению длины канала, коэффициента внешнего трения  $f$  и коэффициента бокового давления  $\xi$ . Уменьшение диаметра канала, напротив, приведет к росту потерь давления.

Уравнение (1) позволяет определить условия формирования дисперсных сред и устанавливает связь между геометрическими размерами канала матрицы и свойствами гранулируемой системы. При этом величина  $\xi$  зависит от величины пластической прочности  $P_m$ . Коэффициент бокового давления равен  $\xi \approx 0.3 - 0.9$ , а коэффициент внешнего трения принимается равным  $0.25 - 0.53$  [3]. Величина удельного давления прессования определяется из номограмм, рис. 5. Так например для угла  $\alpha = 3^\circ$  и температуры нагрева  $120^\circ\text{C}$  величина  $P_0 = 87.039$  МПа.

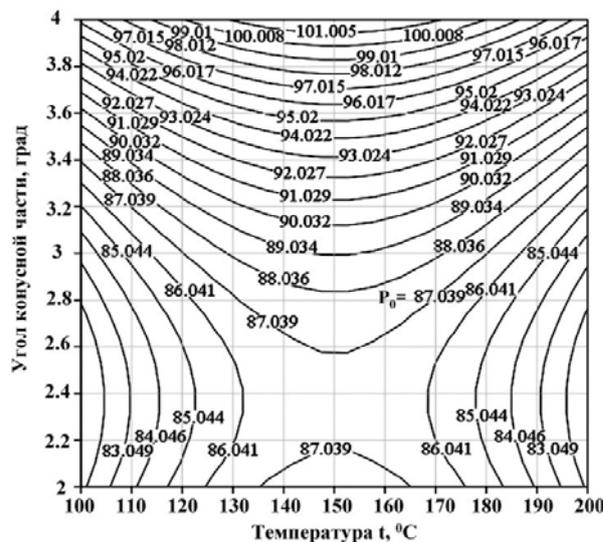


Рис. 5. Номограмма для определения удельного давления прессования  $P_0$  в зависимости от температуры и угла конусной части канала проходного прессования для свежих сосновых опилок.

По результатам исследований была разработана методика расчета основных параметров процесса гранулирования на роторном грануляторе с плоской матрицей. Расчет проводится в следующей последовательности:

1. Сначала задаются исходные данные гранулируемого продукта:

Насыпная плотность  $\rho_{нас}$ ,  $\text{кг/м}^3$ ; производительность  $Q$ ,  $\text{кг/ч}$ ; исходная влажность массы  $W$ , масс. %; требуемая плотность гранул  $\gamma$ ,  $\text{кг/м}^3$ ; диаметр формующего канала матрицы  $d$ , м; длина формующего канала матрицы  $\ell$ , м; количество формующих роликов  $z$  (обычно  $z = 3$ ); угол конической части  $\alpha$ , град.; коэффициент

внешнего трения  $f$ ; температура нагрева прессформы  $t$ ,  $^\circ\text{C}$ ; коэффициент бокового давления  $\xi$ ; частота вращения вала привода  $n$ ,  $\text{об/мин}$ ; живое сечение матрицы  $\varphi$  (как правило  $\varphi = 23-30\%$ ); удельное давление прессования  $P_0$ , МПа (определяется по номограмме рис. 5); пластическая прочность  $P_m$ , кПа (определяется из рис. 3).

Затем определяются угол естественного откоса (внутреннего трения)  $\varphi_1$ , угол внешнего трения  $\varphi_2$ , коэффициент внутреннего трения  $f_1$ , угол формования  $\alpha_\phi$  (как правило  $\alpha_\phi \approx 2^\circ$ ), угол захвата материала  $\alpha_3 = \varphi_1 + \varphi_2$  и коэффициент, учитывающий реологические характеристики материала  $C_M = P_M^{\max} / P_M^{\min}$ .

## 2. Расчетные данные.

а) Определение основных геометрических характеристик.

Сначала определяется объемная производительность гранулятора,  $\text{м}^3/\text{мин}$

$$Q_{об} = \frac{Q}{60 \cdot \rho_{нас}} \quad (2)$$

Площадь сечения одного отверстия,  $\text{м}^2$

$$S_o = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (3)$$

Число отверстий в формующей матрице

$$m = \frac{Q_{об}}{z \cdot S_o \cdot n \cdot l} \quad (4)$$

Расчетный диаметр матрицы (м) определяют по формуле:

$$D_{рас} = \sqrt{\frac{d^2 \cdot m}{\varphi}} \cdot 100 \quad (5)$$

Радиус формующего ролика (м) определяют по зависимости:

$$R = \frac{Q}{120 \cdot \pi \cdot z \cdot n \cdot \rho_{нас} \cdot (r_n^2 - r_{вн}^2) \sin^2(\alpha_\phi/2) \cdot C_M} \quad (6)$$

где  $r_n$  и  $r_{вн}$  — радиусы поверхности матрицы, описываемые наружным и внутренним торцами ролика соответственно, м.

Длину ролика (м) рассчитывают как:

$$L_{рол} = \frac{D_{рас}}{2} \quad (7)$$

Число отверстий с учетом шага между ними  $t$  на каждом диаметре их расположения

$$m_t = \frac{\pi \cdot D_n}{t} \quad (8)$$

Площадь рабочей поверхности матрицы,  $\text{м}^2$

$$S = S_n - S_{вн} = \pi(r_n^2 - r_{вн}^2) \quad (9)$$

Расчетное живое сечение матрицы

$$\varphi = \frac{S_o \cdot m_t}{S} \quad (10)$$

б) Определение параметров предельного состояния.

Определяется предельная скорость вращения вала, об/мин

$$n_{\max} \leq 30 \sqrt{\frac{f}{4 \cdot R}} \quad (11)$$

При этом максимальная часовая производительность гранулятора (т/ч) равна

$$Q_{\max} = 120 \cdot \pi \cdot z \cdot n_{\max} \cdot \rho_{\text{нас}} \times R \cdot (r_n^2 - r_{\text{вн}}^2) \sin^2(\alpha_\phi / 2) \cdot C_M$$

в) На этом этапе определяют силовые параметры процесса формования.

Среднее нормальное напряжение (МПа) рассчитывают по зависимости:

$$\sigma_b^{\max} = P_{\text{уд}} (1 + 2\xi)(1 + \sin \varphi_1) + P_m \cdot \sin \varphi_1 \quad (13)$$

Результирующий момент формования (Н·м) определяется по формуле:

$$M_\phi = \frac{L \cdot R^2 \cdot f}{2} \cdot \sigma_b^{\max} (\alpha_3 - 2\alpha_\phi) \quad (14)$$

Момент сопротивления при сдвиге избытков материала (Н·м) рассчитывают по формуле:

$$M_c = \frac{42P_m \cdot \pi \cdot R^3}{ctg(\varphi_1)} \quad (15)$$

Результирующую силу давления на валки (МН) можно определить из выражения:

$$P = \frac{L_{\text{рол}} \cdot R \cdot \alpha_3}{2} \cdot \sigma_b^{\max} \quad (16)$$

Угловая скорость вращения роликов (с<sup>-1</sup>) равна:

$$\omega = \frac{\pi \cdot n}{30} \quad (17)$$

Мощность привода гранулятора (кВт) равна:

$$N = \frac{z \cdot (M_\phi + M_c) \cdot \omega}{\eta}, \text{ где } \eta = 0.95 - \text{КПД} \quad (12)$$

Мощность затрачиваемая на нагрев шихты  $N_n$  (кВт) определяется по стандартной методике [5].

Установочная мощность привода (кВт) равна:

$$N = \frac{(N + N_n) \cdot 1.2}{\eta} \quad (18)$$

Приведенная нами методика позволяет производить расчет основных энергосиловых параметров прессов с плоской матрицей, используемых для переработки различных типов растительных отходов (лузги подсолнечника, шелухи, отходов элеваторов, костры льна, соломы), для производства комбикормов и топливных гранул из древесных опилок. При этом данная методика учитывает изменение реологических свойств перерабатываемых материалов вследствие их термонагрева и использования каналов переменного сечения.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Булатов, И. А. Разработка процесса гранулирования древесных топливных гранул методом прокатки на роторных прессах / И. А. Булатов, В. И. Назаров // Инженерные и технологические исследования для устойчивого развития : Междунар. ИНТЕРНЕТ-Форум молодых ученых, аспирантов и студентов, М., 2005-2006 г.г. – <http://www.msuie.ru/unesco.forum/dokl/13.doc>.
2. Назаров, В. И. Особенности разработки процесса прессового гранулирования биотоплива на основе древесных и растительных отходов / В. И. Назаров, И. А. Булатов, Д. А. Макаренко // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2009. – № 2. – С. 35–39.
3. Глебов, И. Т. Резание древесины / И. Т. Глебов. – Екатеринбург : УГЛУ, 2001. – 151 с.
4. Казанков, Ю. В. Расчет и конструирование формующего инструмента / Ю. В. Казанков, В. А. Миронов, М. С. Макаров. – М. : МИХМ, 1986. – 84 с.

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕКТИФИКАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В РЕЖИМЕ ПЕРВОГО КЛАССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Л.А. Серафимов, профессор, К.Ю. Тархов, аспирант  
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: kirill-tarkhov@yandex.ru

**Р**ассмотрены основные закономерности и некоторые особенности режима первого класса фракционирования при ректификации многокомпонентных смесей. Для случаев трехкомпонентных зетропных смесей приведены полные фазовые портреты траекторий ректификации первого класса фракционирования, когда состав исходной смеси принадлежит единичному  $\alpha$ -многообразию.

*The basic regularities and some peculiarities of multicomponent mixtures rectification in the mode of the first class fractionalization are considered. Rectification trajectories are presented for ternary zeotropic mixtures for the case when the composition of initial mixture belongs to the  $\alpha=1$  manifold.*

**Ключевые слова:** минимальное флегмовое число, траектория, единичное  $\alpha$ -многообразие, четкое и нечеткое разделение.

**Key words:** minimum reflux ratio, trajectory,  $\alpha=1$  manifold, direct and indirect separation.

Как известно, при ректификации многокомпонентных смесей состав на тарелке питания, за исключением специальных случаев, никогда не равен составу исходной смеси [1]. Это связано с тем, что в общем случае траектория ректификации всегда расположена относительно прямой материального баланса по одну сторону от последней. Отмеченные в литературе специальные случаи определяются S-образной формой траектории. В этих случаях прямая материального баланса имеет три точки пересечения с траекторией ректификации. Специальный случай был изучен с помощью натурального эксперимента на примере трехкомпонентной смеси ацетон-метанол-этанол [1].

Вместе с тем существует режим, в котором состав на уровне питания всегда равен составу исходной смеси. Этим режимом ректификационного разделения является режим первого класса фракционирования [2]. При условии ректификации в адиабатической колонне непрерывного действия, работающей в стационарном режиме, режим первого класса фракционирования требует наименьших затрат энергии по сравнению с обычным режимом ректификации. В связи с этим исследование особенностей такого режима представляет определенный интерес. В настоящей работе исследованы различные аспекты и свойства режима первого класса фракционирования в процессе ректификации многокомпонентных смесей.

В первом классе фракционирования состав на уровне питания равен составу исходной смеси, и составы дистиллята и кубового продукта любой многокомпонентной смеси расположены на прямой баланса, направляющим вектором которой служит равновесная нода жидкость-пар, соответствующая исходной смеси. Таким образом, выполняется условие [3]:

$$\frac{x_1^K - x_1^F}{y_1^F - x_1^F} = \frac{x_2^K - x_2^F}{y_2^F - x_2^F} = \frac{x_3^K - x_3^F}{y_3^F - x_3^F} = \dots = \frac{x_{n-1}^K - x_{n-1}^F}{y_{n-1}^F - x_{n-1}^F}, \quad (1)$$

где  $x_i^K$  – концентрация компонента  $i$  в конечном продукте (дистилляте или кубовом продукте);  $x_i^F$  – концентрация в исходной смеси компонента  $i$  в жидкой фазе;  $y_i^F$  – концентрация, равновесная  $x_i^F$ , компонента  $i$  в исходной смеси в паровой фазе.

### ВАРИАНТНОСТЬ РЕЖИМА ПЕРВОГО КЛАССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Для ректификации  $n$ -компонентной смеси в двухсекционной колонне, работающей в стационарном режиме, число независимых переменных определяется уравнением [4]:

$$\phi = n + 2N_1 + 2N_2 + 10, \quad (2)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – число ступеней разделения в секциях колонны.

Закрепление состава, состояния и количества исходной смеси дает  $n+2$  переменных. Состав  $x^F$  дает  $n-1$  переменную. Количество смеси, поступающей в единицу времени в колонну, дает одну переменную и состояние смеси, определяемое давлением  $P$  и энтальпией  $H^F$ , дает две переменных. Вместо энтальпии, величина которой не всегда доступна, часто принимают температуру. Давление на каждой ступени в кипятильнике и конденсаторе дают  $N_1+N_2+2$  переменных. Потери тепла на каждой ступени в кипятильнике и конденсаторе дают  $N_1+N_2+2$  переменных. Таким образом, всего закрепляется  $n+2N_1+2N_2+6$  переменных. Из оставшихся четырех переменных мы можем задать флегмовое число  $R$ . Для задания осталь-

ных трех переменных различают проектную и проверочную постановку задачи [2].

В проектной постановке задачи обычно задаются одной концентрацией  $i$ -го компонента в дистилляте  $x_i^D$ , одной – в кубовом продукте  $x_i^W$  и одной – на уровне питания  $x_i^{УП}$ . Проектная постановка задачи предусматривает определение минимального флегмового числа  $R_{min}$  и задание оптимального коэффициента избытка флегмы  $\sigma$ . Учитывая, что  $R = \sigma R_{min}$ , таким образом задается флегмовое число, величина которого будет не меньше минимального. После задания дополнительных четырех переменных число независимых параметров оказывается исчерпанным. Вместе с тем проектная постановка задачи решается без затруднений только для бинарных смесей. Для многокомпонентных смесей, начиная с трехкомпонентных, составы дистиллята и составы на уровне питания в ректификационной колонне неизвестны, поэтому в уравнении для определения минимального флегмового числа

$$R'_{min} = \frac{x_i^D - y_i^C}{y_i^C - x_i^C}, \quad (3)$$

записанному по любому из компонентов, неизвестны две величины:  $x_i^C$  и  $y_i^C$ , для определения которых необходимо знать полный состав на уровне питания, если заданы концентрации  $x_i^D$  и  $x_i^{УП}$  в соответствии с числом независимых переменных. Это необходимо для определения равновесного состава  $y_i^C$ . Более того, если даже, используя величину  $x_i^C$ , мы с помощью какого-либо итерационного метода определим путем расчета на ЭВМ полный состав на уровне питания, этот состав не даст полной гарантии того, что полученное при этом флегмовое число будет соответствовать оптимальному расположению уровня питания. В случае бинарной смеси величина  $R_{min}$  достигает минимального значения, когда  $x_i^C = x_i^F$ .

В связи с этим в случае многокомпонентных смесей проектный вариант расчета на практике не используется, а применяется проверочный вариант. В этом случае после задания рабочего флегмового числа из трех оставшихся переменных обычно задают общее число ступеней разделения  $N$  – одна переменная, уровень поступления в колонну исходной смеси – одна переменная и соотношение количеств дистиллята и кубового продукта (или количества дистиллята или кубового продукта). Здесь также общее число переменных оказывается исчерпанным, и требуется итерационная процедура для расчета.

Иногда используют проектно-проверочный

вариант, в котором флегмовое число задается наряду с заданием концентраций. Однако в этом случае расчет часто не сходится. Причина несходимости – задание флегмового числа меньше минимального, необходимого для достижения сечения концентрационного симплекса, соответствующего заданной концентрации одного из компонентов.

Отметим, что проверочный вариант расчета сходится всегда.

В случае, когда рассматривается первый класс фракционирования, число независимых переменных остается таким же, что и для нормального адиабатического режима ректификации. Действительно состав исходной смеси определяется  $n-1$  концентрацией, которому соответствует вполне определенный вектор–нода. Последний легко определяется, так как состояние исходной смеси позволяет рассчитать состав паровой фазы.

В общем случае вектор–нода уровня питания не равен вектору–ноде исходной смеси, поступающей на разделение. Этот вектор–ноду можно рассматривать как одну переменную. Если этот вектор–нода приравнивается к вектору–ноде исходной смеси, то, очевидно, что на единицу увеличивается число переменных и число уравнений, характеризующих коллинеарность рассматриваемых векторов. Следовательно, число независимых переменных остается неизменным.

Вместе с тем в случае первого класса фракционирования для любой многокомпонентной смеси решается задача в проектной постановке.

#### СРАВНЕНИЕ РЕЖИМА ОБРАТИМОЙ РЕКТИФИКАЦИИ С РЕЖИМОМ ПЕРВОГО КЛАССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Как известно, процесс ректификации является потенциально обратимым процессом [5]. Это означает, что можно создать условия, в которых этот процесс будет обратимым. На самом деле этот процесс будет равновесным. Однако, учитывая, что любой равновесный процесс обратим, термин «обратимый» отличает этот процесс от процесса, в котором используются равновесные теоретические ступени, хотя даже в этом случае процесс остается необратимым. Как правильно указано в [6], равновесие – это состояние, а не процесс, поэтому равновесный процесс не идет, его ведут. В дальнейшем мы будем придерживаться термина «обратимый процесс».

В таком процессе на каждом уровне ректификационной колонны рабочая нода равна равновесной ноде и тепло, необходимое для организации такого процесса, подается дифференциально на каждый уровень исчерпывающей секции колонны и отбирается дифференциально на каждом уровне укрепляющей секции. Естественно, в этом случае количество тепла,

необходимого для организации такого процесса, достигает минимума, а переход от каскада обратимого процесса к каскаду адиабатической ректификации с кипятильником и конденсатором приводит к возрастанию необходимого количества тепловой энергии даже при минимальном флегмовом числе.

Вместе с тем, при разделении в ректификационной колонне непрерывного действия, работающей в стационарных условиях, режим первого класса фракционирования занимает промежуточное положение между режимом обратимой ректификации и обычной ректификацией, как правило, используемой на производстве. Прежде всего, отметим, что для обоих режимов состав дистиллята и кубового продукта нельзя задать произвольно, используя понятие первого, второго и промежуточного разделения. В обычной ректификации число таких разделений, которое можно задать произвольно, равно  $n-1$ . В случае обратимой ректификации и ректификации в режиме первого класса фракционирования составы конечных продуктов ректификации в соответствии с уравнением (1) всегда лежат на так называемой линии Андервуда, направляющим вектором которой является нода жидкость-пар. Следовательно, состав этих продуктов не может, за исключением частных случаев, которые будут рассмотрены ниже, задаваться произвольно, а определяется направлением ноды жидкость-пар, соответствующей составу жидкой фазы исходной смеси. Последнее понятно, так как направляющим вектором линии Андервуда, на которой лежит отрезок материального баланса, является нода жидкость-пар, соответствующая исходной смеси.

Рассмотренное условие, приводящее к равенству состава исходной смеси составу на уровне питания, является необходимым условием обратимой ректификации. Подача на каждый уровень нижней (исчерпывающей) секции дифференциального количества тепла и отбор с каждого уровня в верхней (укрепляющей) секции также дифференциального количества тепла совместно с рассмотренным ранее условием создает необходимые и достаточные условия обратимой ректификации.

В случае первого класса фракционирования исключается достаточное условие дифференциального обмена энергией с окружающей средой, но сохраняется необходимое условие, а именно: равенство вектора-ноды на уровне питания вектору-ноде, отвечающему исходной смеси. В силу этого набор переменных получает возможность соответствовать проектной задаче.

В самом деле, положение о том, что состав на уровне питания равен составу исходной смеси, создает тем самым условия, согласно которым составы дистиллята и кубового

продукта будут лежать на линии Андервуда, направляющим вектором которой является вектор-нода жидкость-пар, соответствующая этому составу. Следовательно, достаточно задать концентрацию одного компонента в дистилляте и одного компонента в кубовом продукте, чтобы состав этих потоков был однозначно определен. Действительно, задание одной концентрации, например, легколетучего компонента в дистилляте соответствует заданию плоскости в концентрационном симплексе, вдоль которой  $x_i = const$ . Отрезок этой плоскости в симплексе составов в теории гетерогенных равновесий называется сечением. Сечение проходит параллельно грани концентрационного симплекса  $(n-1)$ -компонентной смеси, не содержащей компонента  $i$ . Точка пересечения этой плоскости и линии Андервуда и соответствует составу дистиллята. Аналогично, задав концентрацию того же компонента  $i$  в кубовом продукте при заданном составе жидкости и пара многокомпонентной смеси, поступающей на разделение, получаем состав кубового продукта как точку пересечения соответствующего сечения концентрационного симплекса и соответствующей линии Андервуда.

Математически эта задача сводится к определению точки пересечения плоскости размерности  $(n-2)$  и некоторой прямой в  $(n-1)$ -мерном пространстве [7]. Для этого используем уравнение (1). Задав величину  $x_i^D$  компонента  $i$  (например, самого тяжелолетучего), получим:

$$\frac{x_i^D - x_i^F}{y_i^F - x_i^F} = t_D. \quad (4)$$

В этом случае концентрация в дистилляте любого из компонентов определится из уравнения:

$$x_j^D = x_j^F + t_D (y_j^F - x_j^F) \quad (5)$$

Аналогично, задав величину  $x_i^W$  одного из компонентов (например, самого легколетучего), получим:

$$\frac{x_i^W - x_i^F}{y_i^F - x_i^F} = t_W. \quad (6)$$

Поэтому для любого из компонентов  $j$  имеем:

$$x_j^W = x_j^F + t_W (y_j^F - x_j^F). \quad (7)$$

На рис. 1 показано взаимное расположение линии Андервуда и сечения в трехкомпонентной смеси, соответствующих постоянству концентраций тяжелолетучего компонента в дистилляте и легколетучего компонента в кубовом продукте. В трехкомпонентной смеси сечениями являются некоторые отрезки, вдоль которых концентрация одного из трех компонентов постоянна. В общем случае в любой многокомпонентной зеотропной смеси линия Андервуда всегда пересекает грани концент-

рационального симплекса, соответствующие  $(n-1)$ -компонентным смесям, причем в одной смеси отсутствует самый тяжелолетучий компонент, а в другой – самый легколетучий. Очевидно, что в дистилляте удобно задавать концентрацию самого тяжелолетучего компонента, а в кубовом продукте – концентрацию самого легколетучего

компонента. В свою очередь, это соответствует двум предельным режимам первого класса фракционирования. В остальных случаях оба продукта содержат все компоненты разделяемой  $n$ -компонентной смеси, но имеют различный состав.

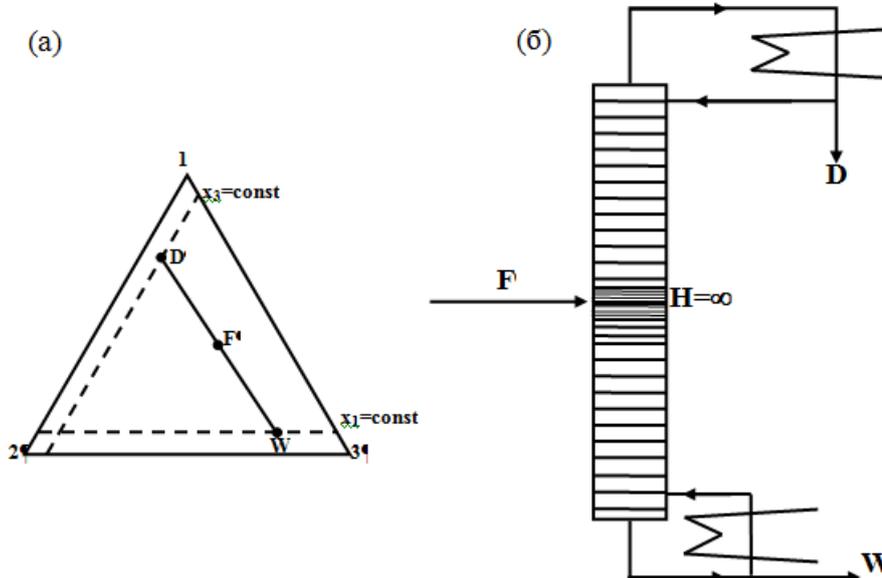


Рис. 1. Диаграмма первого класса фракционирования трехкомпонентной смеси в случае нечеткого разделения: (а) состав исходной смеси не лежит на единичном  $\alpha$ -многообразии; (б) расположение зон постоянного состава ( $H=\infty$ ) в двухсекционной ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе.

Таким образом, в случае первого класса фракционирования понятие ключевого компонента приобретает конкретный физический смысл. Этими компонентами в данном случае являются самый легколетучий и самый тяжелолетучий компоненты. Действительно, задание концентраций этих компонентов позволяет определить полный состав конечных продуктов разделения и, следовательно, провести полный расчет процесса ректификации в рассматриваемом режиме.

Как уже отмечалось выше, режим первого класса фракционирования является как бы промежуточным режимом при переходе от обратимой ректификации к адиабатической ректификации многокомпонентных смесей. Рассмотрим в сравнительном аспекте режим обратимой ректификации и режим первого класса фракционирования с точки зрения затрат энергии на их осуществление. С этой целью сравним минимальные флегмовые числа и минимальные паровые числа рассматриваемых режимов.

Так как составы исходной смеси, дистиллята и кубового продукта оказываются известными, возможно определить для этих двух режимов минимальное флегмовое число.

Для режима обратимой ректификации минимальное флегмовое число является величиной переменной и определяется по одному из компонентов интегрированием выражения [5]:

$$R_{min}^0 = \int_{x^D}^{x^F} \frac{x_i^D - y_i^F}{y_i^F - x_i^F} dx. \quad (8)$$

При этом когда  $y_i^F = x_i^D$ , то  $R_{min}^0 = 0$ , а когда состав пара на уровне укрепляющей секции колонны достигает величины  $y_i^C = y_i^F$ , величина  $R_{min}^0$  достигает наивысшего значения.

Возможность расчета минимального флегмового числа определяется тем, что в силу уравнения (1)

$$\begin{aligned} R_{min} &= \int \frac{x_1^K - y_1^F}{y_1^F - x_1^F} dx = \\ &= \int \frac{x_2^K - y_2^F}{y_2^F - x_2^F} dx = \int \frac{x_3^K - y_3^F}{y_3^F - x_3^F} dx = \dots = \\ &= \int \frac{x_{n-1}^K - y_{n-1}^F}{y_{n-1}^F - x_{n-1}^F} dx. \end{aligned} \quad (9)$$

В случае обратимой ректификации возможно также определение минимального парового числа с помощью уравнения [2]:

$$\theta_{min}^0 = \frac{y_i^F - x_i^W}{y_i^F - x_i^F}. \quad (10)$$

Паровое число также переменна в этом случае по высоте исчерпывающей секции, поэтому эта величина определяется также интегрированием выражения:

$$\theta_{min}^0 = \int_{y=Kx_W}^{y=Kx_F} \frac{y_i^F - x_i^W}{y_i^F - x_i^F} dx. \quad (11)$$

В случае ректификации в режиме первого класса фракционирования минимальное флегмовое число определяется с помощью уравнений (8) и (9). Можно утверждать, что для любой многокомпонентной смеси

$$R_{min}^0 < R'_{min}. \quad (12)$$

Паровое число в первом классе фракционирования может быть определено с помощью уравнения:

$$\theta'_{min} = \frac{y_i^F - x_i^W}{y_i^F - x_i^F}. \quad (13)$$

Очевидно,

$$\theta_{min}^0 < \theta'_{min}. \quad (14)$$

Таким образом, минимальные флегмовые и паровые числа режима первого класса фракционирования всегда больше этих же самых чисел для режима обратной ректификации.

#### НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ МИНИМАЛЬНОГО ФЛЕГМОВОГО ЧИСЛА И МИНИМАЛЬНОГО ПАРОВОГО ЧИСЛА В ПЕРВОМ КЛАССЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Составив материальный баланс для укрепляющей и исчерпывающей секций ректификационной колонны, получим уравнения:

для укрепляющей секции

$$\frac{x_i^D - x_i^F}{y_i^F - x_i^F} = R_{min} + 1, \quad (15)$$

для исчерпывающей секции

$$\frac{x_i^W - x_i^F}{y_i^F - x_i^F} = -(\theta_{min} + 1), \quad (16)$$

где  $R_{min}$  и  $\theta_{min}$  – минимальные флегмовые и паровые числа соответственно. Таким образом, если  $y^F$  равновесно  $x^F$ , то режим первого класса фракционирования соответствует режиму минимальных чисел, как флегмового, так и парового.

Если разделить равенство (15) на равенство (16), получим:

$$\frac{x_i^D - x_i^F}{x_i^W - x_i^F} = -\frac{R_{min} + 1}{\theta_{min} + 1}. \quad (17)$$

Изменение знаков в уравнении (17) приведет к получению следующего выражения:

$$\frac{x_i^D - x_i^F}{x_i^F - x_i^W} = \frac{R_{min} + 1}{\theta_{min} + 1}. \quad (18)$$

Нетрудно установить, левая часть уравнения (18) является отношением  $\frac{W}{D}$ . Следовательно:

$$\frac{W}{D} = \frac{R_{min} + 1}{\theta_{min} + 1}. \quad (19)$$

Таким образом, в первом классе фракционирования при подаче исходной смеси при

температуре кипения отношение  $\frac{W}{D}$  связывается единым соотношением с минимальными флегмовым и паровым числами, что является частным случаем уравнения, приведенного в работе [8].

Теперь допустим, что  $y^F$  неравновесно  $x^F$ , а определяется уравнением:

$$y_i^F - x_i^F = (1-m)(x_i^K - x_i^F). \quad (20)$$

В этом случае, если потребовать чтобы векторы  $y_i^F - x_i^F$  и  $x_i^K - x_i^F$  были коллинеарны, при этом  $(1-m)$  является скалярным множителем, в котором  $m$  – отношение потока жидкости  $L$  к потоку пара  $V$ , то также реализуется первый класс фракционирования при  $R > R_{min}$  и  $\theta > \theta_{min}$ .

Так как сохраняется одно из условий процесса обратимой ректификации при минимальных и конечных  $R$  и  $\theta$ , то очевидно, что затраты на ректификацию будут выше, чем при обратимой ректификации, но ниже, чем для общего случая ректификации, когда соблюдается коллинеарность векторов  $y_i^C - x_i^C$  и  $x_i^K - x_i^C$ , где  $x_i^C$  – состав на уровне питания колонны, который в общем случае не равен составу исходной смеси.

Для режима первого класса фракционирования отпадает необходимость итерационной процедуры при решении проектной задачи. В самом деле, общее число степеней свободы процесса ректификации, протекающего в стационарном режиме, равно числу независимых параметров. Если решается проектная задача, то независимыми параметрами являются параметры исходной смеси, определяющие ее количество  $F$ , состав  $(n-1)$  и состояние (давление и температура).

#### ПОЛНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПОРТРЕТ ТРАЕКТОРИЙ РЕКТИФИКАЦИИ В РЕЖИМЕ ПЕРВОГО КЛАССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

В многокомпонентных смесях различаются два типа рассматриваемых режимов. Первый тип определяется тем, что через состав исходной смеси в концентрационном симплексе не проходит ни одно многообразие единичных относительных летучестей  $\alpha$  любой кратности. В этом случае закономерности первого класса фракционирования определяются закономерностями векторного поля нод, которые были рассмотрены в обзорной работе [9]. В свою очередь второй тип характеризуется наличием единичных  $\alpha$ -многообразий, основные закономерности которых для многокомпонентных смесей были проанализированы в работах [10, 11].

Допустим, что рассматривается многокомпонентная зеотропная смесь, содержащая  $p$  компонентов. Если при этом состав исходной смеси не лежит на многообразии, вдоль которого

$\alpha_{ij}$  двух или нескольких пар компонентов равны единице, то все ноды жидкость–пар, векторное поле которых покрывает весь концентрационный симплекс, располагаются оригинальным образом. Продолжение этих нод в обе стороны пересекает с одной стороны грань симплекса, которая соответствует  $(n-1)$ -компонентной смеси, причем концентрация тяжелолетучего компонента на всей грани равна нулю. С другой стороны продолжение ноды пересекает грань концентрационного симплекса, вдоль которой концентрация легколетучего компонента равна нулю. Но продолжения в разные стороны вектора–ноды жидкость–пар есть не что иное, как линия Андервуда, которая, как показано выше, играет существенную роль, как в обратной ректификации, так и в режиме первого класса фракционирования.

Для трехкомпонентных смесей рассмотренный выше случай соответствует предельному составу дистиллята, лежащего на ребре 12 и предельному составу кубового продукта, лежащему на ребре 23. Для четырехкомпонентных смесей предельный состав дистиллята состоит из компонентов 123, а предельный состав кубового продукта – из компонентов 234. В пятикомпонентной смеси дистиллят содержит в пределе компоненты 1234, а кубовый продукт – компоненты 2345.

Траектории ректификации при задании исходного состава дистиллята и флегмового числа образуют для укрепляющей и исчерпывающей секций ректификационной колонны два множества траекторий.

Одно из этих множеств определяется составом дистиллята и величиной  $m_1$ , а другое – составом кубового продукта и величиной  $m_2$ . Для колонны в целом в общем случае осуществляется стыковка этих двух динамических систем, которая определяется балансом на уровне питания. Первый класс фракционирования предусматривает равенство состава на уровне питания составу исходной смеси. Следовательно, если смесь подается в жидком состоянии и при температуре кипения, тогда точка состава питания является общей для двух семейств траекторий.

Для первого класса фракционирования, если состав исходной смеси не лежит на единичном  $\alpha$ -многообразии, обычно используют следующие термины, которые были введены для общего случая адиабатической ректификации.

Четким разделением смеси будем считать разделение, в котором в дистилляте отсутствует самый тяжелолетучий компонент, а в кубовом продукте – самый легколетучий. По обоим конечным продуктам это предельно возможные слу-

чай режима первого класса фракционирования.

Если в дистилляте присутствуют все компоненты, а кубовый продукт содержит  $(n-1)$  компонент, то такой режим будет получетким относительно дистиллята. Если же дистиллят содержит  $(n-1)$  компонентов, а в кубовом продукте присутствуют все компоненты, то такой режим, в свою очередь, будет получетким относительно кубового продукта.

Таким образом, если состав исходной смеси не находится на единичном  $\alpha$ -многообразии, в первом классе фракционирования возможны одно четкое и два получетких разделения.

На рис. 2а приведен полный фазовый портрет траекторий ректификации в режиме первого класса фракционирования в случае четкого разделения трехкомпонентной смеси. Необходимо отметить, что траектории ректификации (в отличие от траекторий процесса равновесного открытого испарения) не обладают свойством замкнутости в пределах концентрационного симплекса. Это отличает фазовые портреты четкого разделения ректификации от фазовых портретов процесса дистилляции. Только при бесконечном флегмовом числе, как показано в работе [12], траектории ректификации приобретают замкнутость относительно границ концентрационного симплекса и их фазовый портрет становится топологически подобен фазовому портрету траекторий дистилляции. Топологическое подобие проявляется в этом случае в целом, т.е. реализуется одно и то же число особых точек одних и тех же типов. В этом случае в ректификационной колонне наблюдается три зоны постоянного состава.

На рис. 2б приведен полный фазовый портрет сопряженных секций ректификационной колонны в случае получеткого разделения трехкомпонентной смеси относительно кубового продукта, при этом в укрепляющей секции наблюдается четкое разделение, а в исчерпывающей секции в кубовом продукте присутствуют все компоненты. В этом случае одна зона постоянного состава находится в области питания и одна зона постоянных концентраций – в укрепляющей секции колонны. Следует отметить, что все зоны постоянного состава являются двухсторонними.

В случае получеткого разделения относительно дистиллята (в исчерпывающей секции наблюдается четкое разделение, а дистиллят в укрепляющей секции содержит все компоненты) также имеется одна зона постоянного состава в области питания, а вторая зона расположена уже в исчерпывающей секции колонны (рис. 2в), при этом все зоны постоянного состава также являются двухсторонними.

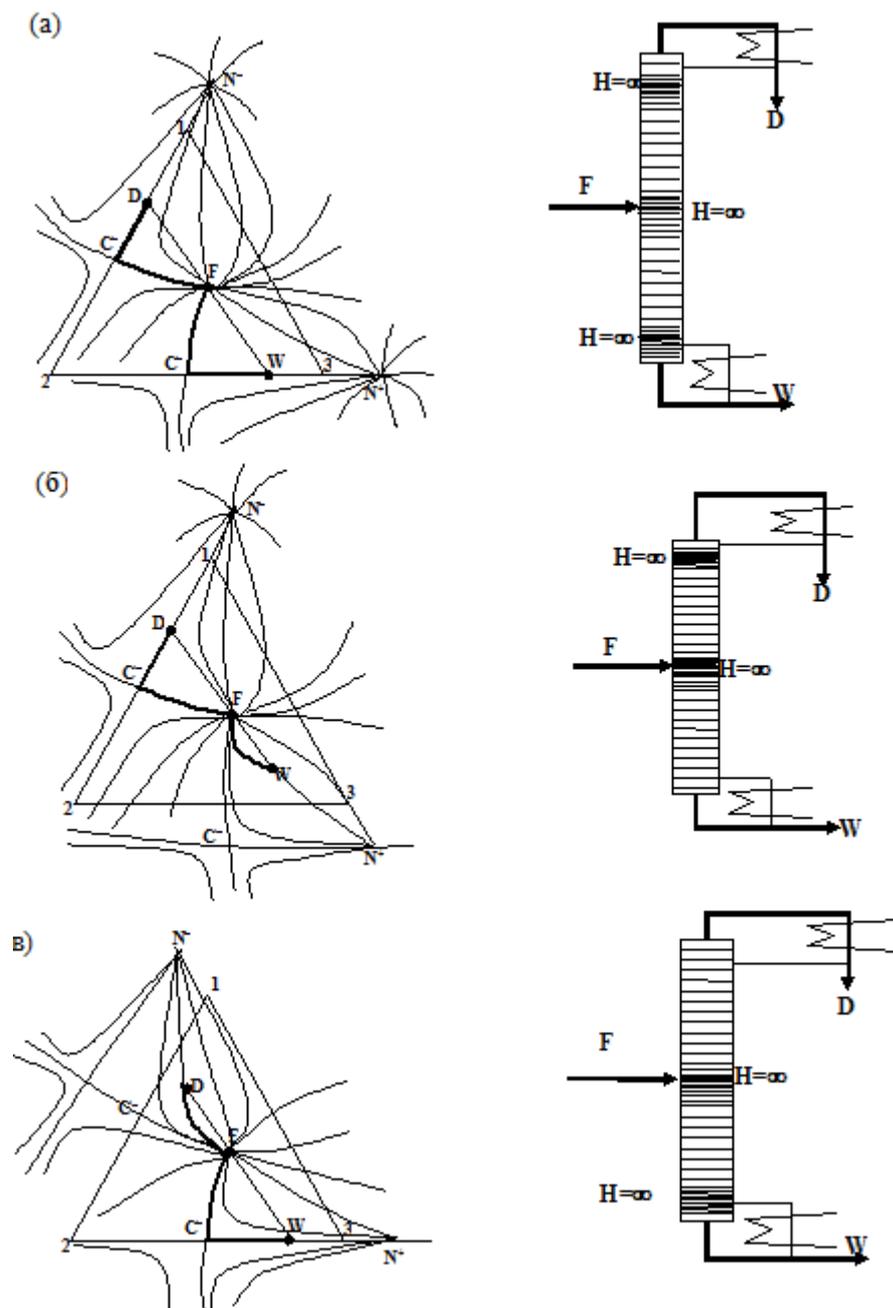


Рис. 2. Диаграмма полного фазового портрета трехкомпонентной смеси в режиме первого класса фракционирования и расположение зон постоянного состава ( $H=\infty$ ) в ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе, когда состав исходной смеси не лежит на единичном  $\alpha$ -многообразии:  
 (а) четкое разделение; (б) и (в) получеткое разделение.

В случае же четкого разделения (рис. 2а) имеется три двухсторонних зоны постоянного состава. Здесь, как и обычно, точки  $N$ ,  $N^+$  и  $C$  являются особыми точками, при этом индекс Пуанкаре устойчивого и неустойчивого узлов – положительный, а седло имеет отрицательный индекс Пуанкаре. Особая точка, соответствующая исходной смеси, является сложной особой точкой, индекс Пуанкаре которой в данном случае равен двум.

Такая величина индекса отличается от его величины, соответствующей изолированной точке, где индекс равен единице с соответствующим знаком. Объясняется это тем, что рассматриваемая точка является сложной особой точкой,

которая получается от соединения двух особых точек разных секций ректификационной колонны, одна из которых является неустойчивым узлом, а другая – устойчивым.

Иная картина наблюдается в случае, когда состав исходной смеси лежит на единичном  $\alpha$ -многообразии. В трехкомпонентных смесях встречаются только единичные  $\alpha$ -многообразия первой кратности. Однако даже для зеотропных смесей, согласно работе [13], выявлены 33 диаграммы единичных  $\alpha$ -линий, отличающиеся не только ходом этих многообразий, но и их числом. Согласно данным работы [14], на сегодня подтверждены натурным и машинным экспериментом 16 типов таких диаграмм, которые приведены на

рис. 3.

Обычно относительная сложность той или иной диаграммы связывается с пониженной вероятностью ее появления в практике исследования фазового равновесия.

Учитывая, что исходная смесь, подаваемая на разделение в ректификационную колонну, имеет вполне определенный состав, этот состав может соответствовать только одному единичному  $\alpha$ -многообразию.

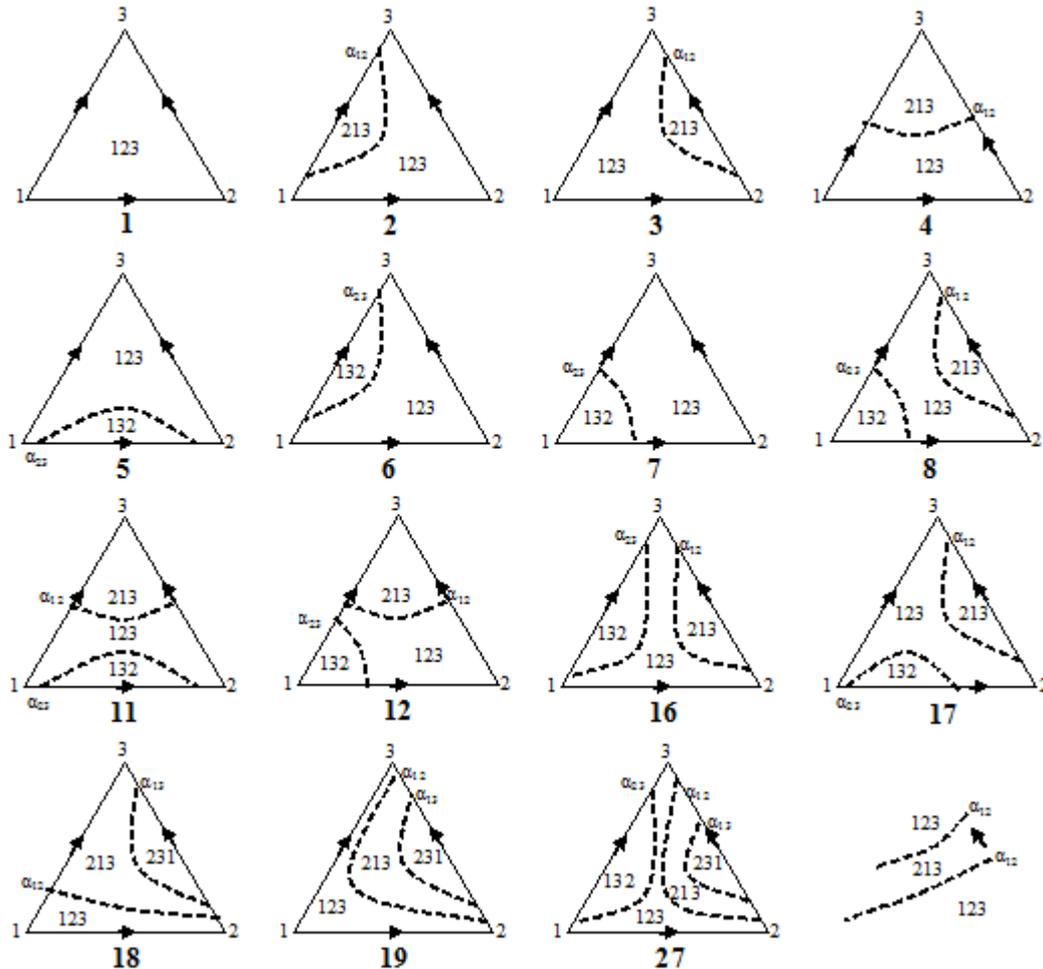


Рис. 3. Диаграммы единичных  $\alpha$ -многообразий в трехкомпонентных зетропных смесях (показаны пунктиром). Для каждой области показаны последовательности летучеостей компонентов [14].

В качестве примеров режима первого класса фракционирования для случая, когда исходный состав лежит на единичном  $\alpha$ -многообразии, рассматривается ректификация в этом режиме трехкомпонентных зетропных смесей, имеющих диаграммы 4 и 7.

На рис. 4а представлен полный фазовый портрет траекторий ректификации трехкомпонентной зетропной смеси, имеющей диаграмму 4, в режиме первого класса фракционирования. Как видно из рисунка, в этом случае реализуется первое заданное разделение [12]. Причем при минимальном флегмовом числе в ректификационной колонне имеется четыре зоны постоянного состава: одна находится на уровне питания, две расположены в укрепляющей секции и одна – в исчерпывающей секции (рис. 4б).

На рис. 5а представлен полный фазовый портрет траекторий ректификации трехкомпонентной

зетропной смеси, имеющей диаграмму 7, в режиме первого класса фракционирования. В этом случае также наблюдается в ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе четыре зоны постоянного состава (рис. 5б), одна из которых находится на уровне питания, одна – в укрепляющей секции и две зоны постоянного состава расположены в исчерпывающей секции. В отличие от случая, рассмотренного выше, здесь реализуется второе заданное разделение.

Отметим, что зоны постоянного состава, примыкающие к уровню практически чистых первого и третьего компонентов, являются односторонними.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с Государственным контрактом №02.740.11.0478.*

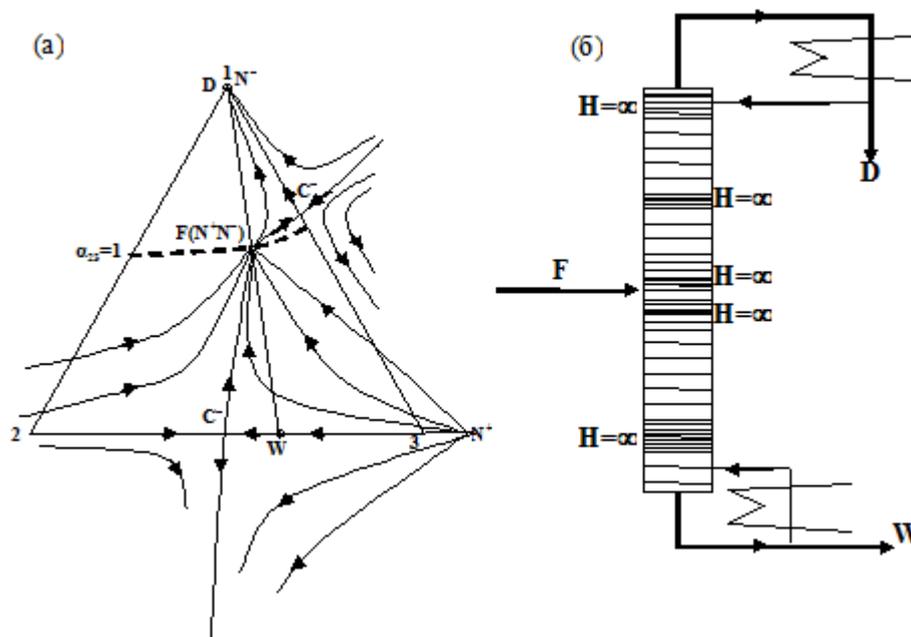


Рис. 4. Диаграмма полного фазового портрета траекторий первого класса фракционирования трехкомпонентной смеси в случае нечеткого разделения: (а) состав исходной смеси лежит на многообразии  $\alpha_{23}=1$ ; (б) расположение зон постоянного состава ( $H=\infty$ ) в двухсекционной ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе.

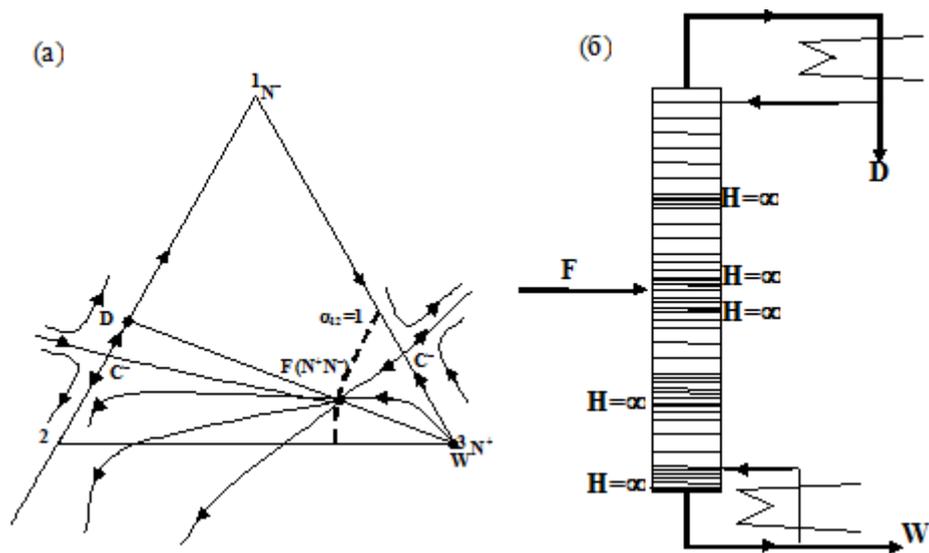


Рис. 5. Диаграмма полного фазового портрета траекторий первого класса фракционирования трехкомпонентной смеси в случае нечеткого разделения: (а) состав исходной смеси лежит на многообразии  $\alpha_{12}=1$ ; (б) расположение зон постоянного состава ( $H=\infty$ ) в двухсекционной ректификационной колонне при минимальном флегмовом числе.

#### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$D$  – дистиллят;  $F$  – исходная смесь (питание);  $H$  – протяженность секции, зоны;  $K$  – коэффициент равновесного распределения компонента;  $N^+$  – особая точка типа устойчивый узел;  $N^-$  – особая точка типа неустойчивый узел;  $N^+N^-$  – сложная особая точка типа положительно-отрицательный узел;  $R$  – рабочее флегмовое число;  $R_{min}$  – минимальное флегмовое число;  $C$  – особая точка типа седло;  $W$  – кубовый продукт;  $m$  – отношение потоков жидкости и пара;  $n$  – число компонентов;  $x_i$  – текущая концентрация компонента  $i$  в жидкости, мольные доли;  $x_i^k$  – концентрация компонента  $i$  в конечном продукте (дистилляте или кубовом продукте), мольные доли;  $y_i$  – текущая концентрация компонента  $i$  в паре, мольные доли;  $\alpha$  – коэффициент относительной летучести;  $\sigma$  – коэффициент избытка флегмы;  $\theta$  – рабочее паровое число;  $\theta_{min}$  – минимальное паровое число;  $\varphi$  – число степеней свободы.

#### СПИСОК ИНДЕКСОВ

$D$  – дистиллят;  $F$  – исходная смесь;  $W$  – кубовый продукт;  $i, j$  – компонент.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Серафимов, Л. А. К вопросу о составе на тарелке питания при ректификации многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, С. В. Львов // Хим. и технология топлив и масел. – 1961. – № 11. – С. 32–35.
2. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация: теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
3. Розенфельд, Б. А. Многомерные пространства / Б. А. Розенфельд. – М. : Наука, 1966. – 547 с.
4. Хахин, Л. А. Разработка энтропийной оценки работы ректификационных колонн и функциональных комплексов : автореф. дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.04 / Хахин Леонид Алексеевич. – М., 2009. – 28 с.
5. Бенедикт, М. Многоступенчатые процессы разделения / М. Бенедикт // Физическая химия разделения смесей. – М., 1949. – С. 11–73.
6. Кричевский, И. Р. Понятия и основы термодинамики / И. Р. Кричевский. – М. : Химия, 1970. – 440 с.
7. Выгодский, М. Я. Справочник по высшей математике / М. Я. Выгодский. – М. : Наука, 1976. – 870 с.
8. Кива, В. Н. Возможные составы продуктов ректификации тройной смеси с бинарным седлом / В. Н. Кива, И. М. Марченко, Ю. Н. Гарбер // Теорет. основы хим. технологии. – 1993. – Т. 27, № 4. – С. 368–372.
9. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 4. – С. 1351–1365.
10. Серафимов, Л. А. Единичные  $\alpha$ -многообразия двухфазных многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, Ю. А. Писаренко // Теорет. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 261–267.
11. Писаренко, Ю. А. Некоторые свойства векторных полей над жидкость–пар диаграмм многокомпонентных смесей / Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов // Ученые записки МИТХТ. – 2003. – № 8. – С. 13–18.
12. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дисс. ... докт. техн. наук : 02.00.08 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1967. – 44 с.
13. Жванецкий, И. Б. Классификация областей К-упорядоченности на диаграмме дистилляционных линий тройной зеотропной системы / И. Б. Жванецкий, С. А. Решетов, В. Ю. Слученков // Журн. физ. химии. – 1988. – Т. 62, № 7. – С. 1944–1947.
14. Решетов, С. А. Статистика диаграмм фазового равновесия жидкость–пар трехкомпонентных зеотропных смесей различных видов / С. А. Решетов, С. В. Кравченко // Теорет. основы хим. технологии. – 2007. – Т. 41, № 4. – С. 476–478.
15. Львов, С. В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей / С. В. Львов. – М. : АН СССР, 1960. – 168 с.

УДК 66.048:548

## РАЗДЕЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ АЦЕТОН – ХЛОРОФОРМ – ЭТАНОЛ – ВОДА АВТОЭКСТРАКТИВНО-ГЕТЕРОАЗЕОТРОПНОЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

*А.В. Фролкова, научный сотрудник, А.К. Фролкова, профессор,*

*Т.В. Челюскина, доцент*

*кафедра Химии и технологии основного органического синтеза*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: frolova\_nastya@mail.ru*

**П**олучена модель парожидкостного равновесия, проведен термодинамико-топологический анализ фазовой диаграммы сложной четырехкомпонентной промышленной системы ацетон – хлороформ – этанол – вода, предложена технологическая схема разделения, получены режимные параметры работы колонн.

*A vapor-liquid equilibrium model was obtained. Topological analysis of the phase diagram of complex four-component system acetone – chloroform – ethanol – water thermodynamic- was carried out, a separation flowchart was proposed, column's operation factors were obtained.*

**Ключевые слова:** азеотропия, расслаивание, термодинамико-топологический анализ, гетероазеотропная, автоэкстрактивная ректификация, моделирование.

**Key words:** azeotropy, aliquidation, thermodynamic-topological analysis, avtoextractive heteroazeotropic rectification, modelling.

На стадии синтеза технологических схем разделения, а также при расчете отдельных разделительных аппаратов определяющей является информация о физико-химической природе разделяемой смеси, поскольку именно она выступает главным источником ограничений, накладываемых на процесс разделения, и обуславливает выбор способа разделения смеси на чистые компоненты или фракции заданного состава. Основным инструментом исследования структур диаграмм фазового равновесия сложных смесей, выявления термодинамических ограничений и выбора метода разделения является термодинамико-топологический анализ [1–3].

Большинство смесей продуктов основного органического и нефтехимического синтеза являются азеотропными и требуют специальных методов разделения, таких как экстрактивная, гетероазеотропная ректификация, ректификация под разными давлениями и др. [4], в основе которых лежит принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения [5]. Проведение термодинамико-топологического анализа диаграммы фазового равновесия – выявление типов особых точек диаграммы, исследования эволюции азеотропов при изменении внешних условий, изучение хода различных изомнообразий в концентрационном симплексе системы – позволяет осуществить правильный выбор метода или ряда методов разделения смеси.

В настоящей работе рассмотрен способ разделения промышленной водной смеси растворителей, образующейся в производстве аскорбиновой кислоты на стадии енолизации. Одним из возможных вариантов является проведение данной стадии в среде хлороформа в смеси с другими органическими растворителями, таки-

ми как ацетон и этиловый спирт [6].

Система ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4) обладает достаточно сложной азеотропией [7] и содержит три бинарных гомогенных (ацетон-хлороформ, хлороформ-этанол, этанол-вода), один бинарный гетерогенный (хлороформ-вода), два тройных гетерогенных (ацетон-хлороформ-вода, хлороформ-этанол-вода) и один тройной гомогенный (ацетон-хлороформ-этанол) азеотроп. Развертка граничного концентрационного пространства тетраэдра исследуемой системы, а также области двухфазного расслаивания закрытого типа представлены на рис. 1.

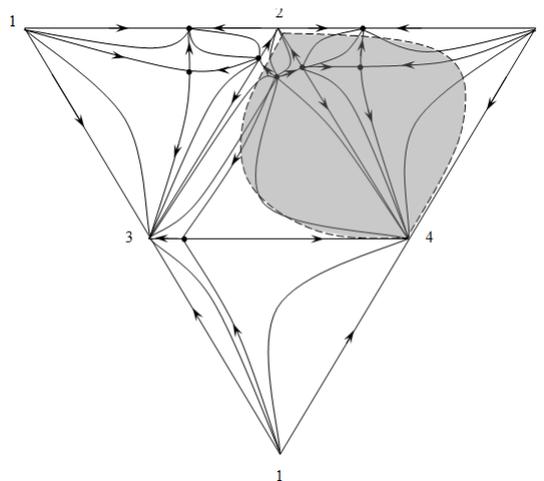


Рис. 1. Развертка граничного концентрационного пространства тетраэдра системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4) (тонируемая область, ограниченная пунктирными линиями (бинодалями), – область расслаивания жидкости на две фазы).

Исследуемая система представляет интерес с точки зрения реализации автоэкстрактивно-

гетероазеотропной ректификации [4, 8, 9], поскольку вода в данном случае может выступать как автоэкстрактивный [4,8] и гетероазеотропообразующий [9] агент. Ранее данная система исследовалась экспериментально в работах [8, 10].

Самостоятельной задачей является получение полной математической модели парожидкостного равновесия сложной четырехкомпонентной системы, что позволит в дальнейшем провести систематическое исследование различных вариантов схем разделения и подобрать рациональные режимы функционирования каждой из колонн.

Поскольку система характеризуется ограни-

ченной взаимной растворимостью хлороформа и воды, то для моделирования фазового равновесия жидкость-жидкость-пар и проведения дальнейших расчетов ректификации исходной смеси выбрано уравнение локальных составов NRTL. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL, оцененные по экспериментальным [11] и псевдоэкспериментальным данным, представлены в табл. 1. С их использованием рассчитано парожидкостное равновесие системы во всем концентрационном симплексе (на секущих и сечениях), определены составы и температуры кипения бинарных и тройных азеотропов (табл. 2).

Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4).

Бинарная смесь	Параметры NRTL		
	$B_{ij}$	$B_{ji}$	$\alpha$
(1) – (2)	-154.200	-59.160	0.347
(1) – (3)*	104.604	56.640	0.278
(1) – (4)	284.160	569.930	0.403
(2) – (3)	-567.160	373.437	-0.900
(2) – (4)	880.860	1500.0	0.146
(3) – (4)	-60.733	673.200	0.300

\* - для оценки параметров использованы псевдоэкспериментальные данные (UNIFAC).

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и расчетных составов и температур кипения бинарных и тройных азеотропов системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4).

Азеотроп	Состав азеотропа, м.д.								Температура, К	
	$x_1$		$x_2$		$x_3$		$x_4$		Эксп.	Расч.
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.		
12	0.340	0.365	0.660	0.635	—	—	—	—	336.4	337.2
23	—	—	0.841	0.827	0.159	0.173	—	—	332.4	332.4
24	—	—	0.839	0.837	—	—	0.161	0.163	329.2	329.1
34	—	—	—	—	0.910	0.930	0.090	0.070	351.5	351.3
123	0.350	0.399	0.460	0.411	0.190	0.190	—	—	336.3	334.1
124	0.465	0.447	0.329	0.374	—	—	0.206	0.179	333.5	332.1
234	—	—	0.749	0.740	0.122	0.116	0.129	0.145	328.4	328.2

В ходе численного эксперимента было локализовано положение седловидного четырехкомпонентного азеотропа:  $x_1 = 0.538$  м.д.;  $x_2 = 0.263$  м.д.;  $x_3 = 0.03$  м.д.;  $x_4 = 0.169$  м.д.;  $T = 331.8$  К, который расположен в области расслаивания. Составы равновесных жидких слоев: органического –  $x_1 = 0.576$  м.д.;  $x_2 = 0.286$  м.д.;  $x_3 = 0.030$  м.д.;  $x_4 = 0.108$  м.д., водного –  $x_1 = 0.117$  м.д.;  $x_2 = 0.004$  м.д.;  $x_3 = 0.026$  м.д.;  $x_4 = 0.853$  м.д. Установлено, что четырехкомпонентный азеотроп является седлом с положительным индексом, через который проходят три разделяющие поверхности (рис. 2) [12]. Типы всех особых точек исследуемой четырехкомпонентной системы относительно развертки (границы) и самого концентрационного симплекса представлены в табл. 3. Алгебраическая сумма индексов особых точек относительно границы и тетраэдра равна 2 и 0, соответственно, что находится в полном соответствии с правилом азеотропии [13].

Концентрационный симплекс исследуемой системы разбит тремя сепаратрическими поверхностями на 6 областей, таким образом, разделение смеси любого состава на чистые компоненты методом обычной ректификации не представляется возможным. Для этой цели предлагается применить метод автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификации. В качестве разделяющего агента использован компонент исходной смеси – вода. С одной стороны, добавление воды увеличивает летучесть хлороформа по сравнению с другими компонентами и позволяет выделить в дистилляте состав, не содержащий ацетон и этанол. С другой стороны, наличие воды как достаточно летучего разделяющего агента будет способствовать образованию в верхней части колонны гетероазеотропа хлороформ – вода ( $x_2 = 0.837$  м.д.). В данном случае будет реализован прием автоэкстрактивной ректификации.

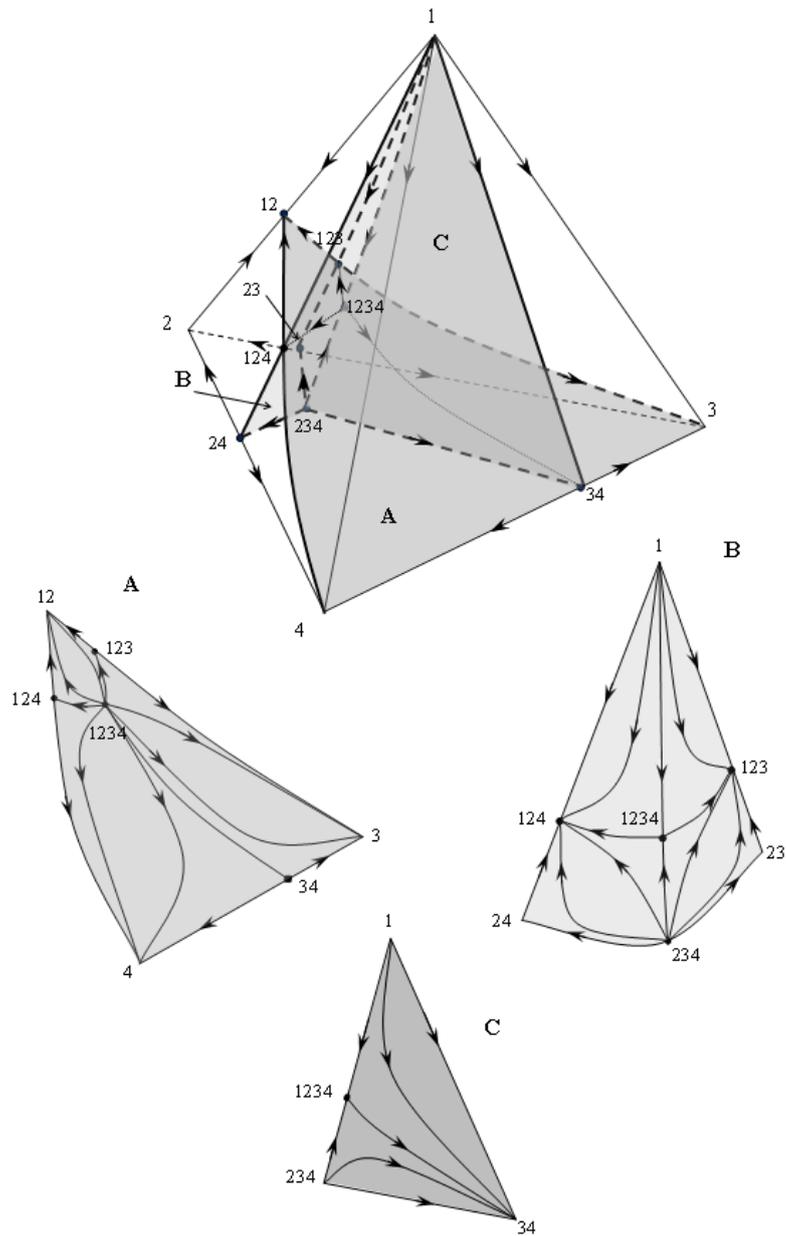


Рис. 2. Сепаратрические поверхности четырехкомпонентной системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4).

1, 2, 3, 4- точки чистых компонентов, 12, 23, 24, 34- бинарные азеотропы, 123, 124, 234 – тройные азеотропы, 1234 – четырехкомпонентный азеотроп.

Таблица 3. Индексы особых точек концентрационного симплекса системы ацетон (1) – хлороформ (2) – этанол (3) – вода (4) относительно развертки (границы) и в тетраэдре.

Особая точка	Граница симплекса		Тетраэдр	
	Тип	Индекс	Тип	Индекс
1	$CN_1$	0	$CN_1$	0
2	$N_1^{неуст}$	+1	$N_1^{неуст}$	-1
3	$N_1^{уст}$	+1	$N_1^{уст}$	+1
4	$N_1^{уст}$	+1	$N_1^{уст}$	+1
12	$N_2^{уст}$	+1	$N_2^{уст}$	+1
23	$CN_2$	0	$CN_2$	0
23	$CN_2$	0	$CN_2$	0
34	$C_2$	-1	$C_2$	-1
123	$C_3$	-1	$C_3$	-1
124	$C_3$	-1	$C_3$	-1
234	$N_3^{неуст}$	+1	$N_3^{неуст}$	-1
1234	--	--	$C_4$	+1
$\Sigma i$		2		0

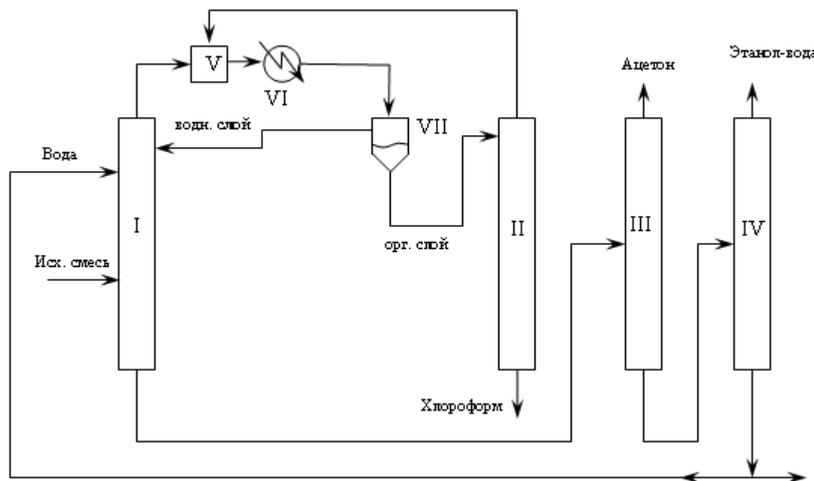


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема автоэкстрактивно-гетероазетропной ректификации системы ацетон – хлороформ – этанол – вода.

I-IV – ректификационные колонны, V – смеситель, VI – конденсатор, VII – флорентийский сосуд.

Последнее дает возможность без особых сложностей после расслаивания конденсата паров дистиллята выделить из органической фазы чистый хлороформ, используя отгонную ректификационную колонну.

Технологическая схема разделения представлена на рис. 3.

В колонну автоэкстрактивной ректификации I подается исходная смесь состава:  $x_1=0.23$  м.д.,  $x_2=0.35$  м.д.,  $x_3=0.07$  м.д.,  $x_4=0.35$  м.д. и разделяющий агент в соотношении 1:8 (кмоль/час). Пар, соответствующий составу азеотропа хлороформ-вода, из первой колонны поступает в конденсатор IV и далее во флорентийский сосуд VII, в котором происходит расслаивание на водную и органическую фазу. Последняя, с преимущественным содержанием хлороформа, подается во вторую (отгонную) колонну, в кубе которой выделяется чистый хлороформ ( $x_2=100\%$  мол.). Водная фаза возвращается в колонну I или

направляется на очистку. Таким образом, на двухколонном комплексе с флорентийским сосудом (I-V-VI-VII-II) достигается полное отделение хлороформа от ацетона и этанола.

В кубе первой колонны выделяется водная фракция ацетона и этанола, которая поступает в третью колонну, работающую при пониженном давлении. Цель снижения давления – переход от тангенциального азеотропа в составляющей ацетон-вода к азеотропной системе. Дистиллятный продукт – ацетон концентрации 99.7% мол. Кубовый остаток, содержащий этанол и воду, в свою очередь, направляется в четвертую колонну – колонну регенерации разделяющего агента. В дистилляте этой колонны выделяется азеотроп, содержащий 79% мол. этанола. Кубовым продуктом является практически чистая вода, большая часть которой возвращается рециклом в первую колонну.

Параметры работы ректификационных колонн представлены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры работы колонн технологической схемы разделения системы ацетон – хлороформ – этанол – вода.

Колонна	$P$ , мм рт.ст.	ЧТТ	$\Pi_{\text{исх}}/\Pi_{\text{ЭА}}$	$R$	$D/W$	$D$	$W$
I	760	25	20/1	0	0.049	$x_1=0.0$	$x_1=0.027$
						$x_2=0.837$	$x_2=0.0$
						$x_3=0.0$	$x_3=0.008$
						$x_4=0.163$	$x_4=0.965$
II	760	20	3/0	0	0.500	$x_1=0.0$	$x_1=0.0$
						$x_2=0.978$	$x_2=1.0$
						$x_3=0.0$	$x_3=0.0$
						$x_4=0.022$	$x_4=0.0$
III	300	30	20/0	10	0.470	$x_1=0.997$	$x_1=0.0$
						$x_2=0.0$	$x_2=0.0$
						$x_3=0.0$	$x_3=0.008$
						$x_4=0.003$	$x_4=0.992$
IV	760	30	25/0	18	0.011	$x_1=0.006$	$x_1=0.0$
						$x_2=0.0$	$x_2=0.0$
						$x_3=0.780$	$x_3=0.0$
						$x_4=0.214$	$x_4=1.0$

Примечание: в первой колонне соотношение количеств исходной смеси и разделяющего агента находится в соотношении 1/8.

Таким образом, предлагаемая технологическая схема состоит из комплекса автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификации, последовательно соединенных колонн III и IV, в которых осуществляется первое (прямое) заданное разделение смеси ацетон – хлороформ – вода и в целом представляет собой комплекс аппаратов, охваченных внешним рецикловым потоком по разделяющему агенту. Следует отметить, что выбранный метод разделения наглядно представляет три различных примера реализации принципа перераспределения полей концентраций между областями ректификации: про-

цессы с разделяющими агентами, использование особенностей фазового портрета разделяемой системы (в нашем случае расслаивание) и варьирование внешних параметров.

Сравнение полученных результатов с данными натурального эксперимента по ректификации в отдельных колоннах [8] показало их полное соответствие.

*Работа выполнена при поддержке Гранта 2.1.2/6880 Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы».*

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C$  – особая точка, соответствующая седлу,  $CN$  – особая точка, соответствующая седлоузлу,  $D$  – количество потока дистиллята, кмоль/час,  $N$  – особая точка, соответствующая узлу,  $P$  – давление, мм.рт.ст.,  $R$  – флегмовое число,  $x_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в жидкой фазе, ТП<sub>исх.</sub> – тарелка питания исходной смеси, ТП<sub>ЭА</sub> – тарелка питания экстрактивного агента, ЧТТ – число теоретических тарелок, 1, 2, 3, 4 – индексы компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, № 1. – С.74–85.
2. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С.1351.
3. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко. – М.: Высшая школа, 2010. – 408 с.
4. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.
5. Серафимов, Л. А. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 2. – С.184.
6. А. с. 1100819 СССР, МКИ 5. Способ разделения смеси ацетон-хлороформ-этанол-вода / А. К. Фролкова, Т. Г. Павленко, С. В. Бабич, В. В. Береговых, С. В. Львов (СССР); заявлено 08.12.81; опубл. 01.03.84, Бюл. № 4.
7. Огородников, С. К. Азеотропные смеси. Справочник / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган. – Л.: Химия, 1971. – 848 с.
8. Фролкова, А. К. Разработка технологических схем разделения полиазеотропных смесей с использованием автоэкстрактивной ректификации: дисс...канд. техн. наук: 05.17.04 / Фролкова Алла Константиновна. – М., 1982. – 130 с.
9. Колючкина, Г. Я. Исследование в области разделения гетероазеотропных смесей: автореф. дисс...канд. техн. наук: 05.17.04 / Колючкина Галина Яковлевна. – М., 1972. – 25 с.
10. Лапшина, В. Б. Разработка технологии разделения полиазеотропных смесей растворителей, образующихся в производстве синтетической аскорбиновой кислоты: дисс...канд. техн. наук: 05.17.04 / Лапшина Вероника Борисовна. – М., 1988. – 166 с.
11. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие в двух книгах / В. Б. Коган, В. Н. Фридман, В. В. Кафаров. – М.-Л.: Наука, 1966. – Кн. 1. – 636 с., Кн. 2. – 792 с.
12. Фролкова, А. К. Разделение азеотропных смесей / А. К. Фролкова. – М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. – 192 с.
13. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. IX. Тангенциальная азеотропия и общие соотношения между особыми точками разных типов / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. 45, № 6. – С. 1473–1478.

УДК 547.298.1 ÷ 547.554

## СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ (±)-ТРАНС-2-[2-(ДИАЛКИЛАМИНО)ЭТОКСИ]ЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Д. М. Зверев, аспирант, Е. Я. Борисова, профессор, Т. П. Колобова, доцент,  
\*Г. А. Фомичева, аспирант,

\*Е. Ю. Афанасьева, старший научный сотрудник, \*Е. В. Арзамасцев, профессор  
кафедра Органической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Российский кардиологический научно-производственный комплекс Росмедтехнологий  
e-mail: zverevden@rambler.ru

**С**интезирована серия аминоциклогексанолов и их сложных эфиров с целью выяснения их биологической активности. Показано, что полученные соединения обладают антиаритмической активностью и низкой токсичностью.

*This article is devoted to a method of synthesis and study of the properties of (±) - trans-2-[2-dialkylamino)ethoxy]cyclohexanols and aminoesters. It was found that the studied compounds are not toxic and have expressed antiarrhythmic properties*

**Ключевые слова:** аминокислоты, аминоэфиры, аминоциклогексанолы, аритмия.

**Key words:** amino esters, aminocyclohexanols, antiarrhythmic properties.

Аминоспирты и их производные имеют большое практическое значение и представляют значительный интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений, что определяется уже имеющимися на сегодняшний день данными об их ценных фармакологических свойствах [1]. Особого внимания заслуживают вещества, проявляющие антиаритмическое действие, так как нарушения сердечного ритма чаще всего являются причиной внезапной смерти и опасных осложнений при патологии сердца и сосудов [2]. Несмотря на большое число исследований, посвященных поиску перспективных лекарственных средств, и на значительное количество препаратов, применяемых в терапевтической практике, поиск новых активных соединений по-прежнему актуален. Работа посвящена разработке доступных препаративных методов синтеза аминоциклогексанолов [3] и их сложных эфиров, а также исследованию их биологической активности.

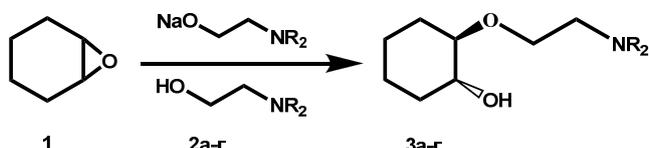
### Синтез (±)-транс-2-[2-(диалкиламино)-этокси]циклогексанолов

Нами была изучена реакция стереонаправленного раскрытия окиси циклогексена аминспиртами **2а-г** (схема 1). С целью повышения нуклеофильности аминспиртов получали их алкоголяты натрия. Изучено влияние природы растворителя, соотношения реагентов, а также температуры на ход реакции.

Среди реакций эпоксидных соединений с нуклеофильными реагентами хорошо известно и постоянно изучается их взаимодействие со спиртами [4]. Однако реакции раскрытия окиси циклогексена аминспиртами достаточно мало изучены. Нами установлено, что при действии

на окись циклогексена **1** раствора 3-х-кратного избытка аминэтанолов **2а-г**, содержащих их алкоголяты, при 70°C в течение 35-40 ч стереоселективно образуются продукты раскрытия **3а-г** с выходом до 70%.

Схема 1.



NR<sub>2</sub> = а: NEt<sub>2</sub>; б: NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>; в: NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O; г: NMe<sub>2</sub>.

Гидрохлориды аминспиртов **3а-г** получали путем пропускания сухого хлористого водорода через эфирный раствор этих соединений. Чистота полученных аминспиртов подтверждалась тонкослойной хроматографией на силифоле. Структура полученных соединений **3а-г** подтверждена методами ИК-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии (табл. 1, 2), а состав – данными элементного анализа.

Наличие гидроксильной группы во всех полученных соединениях подтверждается их ИК-спектрами, в которых присутствуют широкие интенсивные полосы поглощения валентных колебаний при 3365-3370 см<sup>-1</sup>. Транс-конфигурация аминспиртов **3а-г** подтверждена <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопией. В спектре соединения **3г** при 3.1 м.д. имеется сигнал аксиального протона H<sub>a</sub><sup>2</sup> в виде секстета, возникающего в результате взаимодействия с викальными протонами H<sub>a</sub><sup>1</sup>, H<sub>a</sub><sup>3</sup> и H<sub>e</sub><sup>3</sup> с КССВ J<sub>2a1a</sub> = 11.71, J<sub>2a3a</sub> = 10.32 и J<sub>2a3e</sub> = 4.38 Гц. Величины КССВ свидетельствуют об аксиальной ориентации протонов H<sup>1</sup> и H<sup>2</sup> и об экваториальной

ориентации гидроксильной и аминоалкильной групп. Анализ данных <sup>1</sup>H-ЯМР-спектров в различных растворителях (хлороформ-*d*, ацетон-*d*<sub>6</sub>, ДМСО-*d*<sub>6</sub>) позволяет сделать вывод, что конформационное равновесие не менее чем на

95% сдвинуто в сторону диэкваториального конформера. Следует отметить, что дополнительная стабилизация диэкваториального конформера может быть связана с образованием внутримолекулярной водородной связи.

Таблица 1. Выходы и свойства (±)-*транс*-2-[2-(диалкиламино)этокси]циклогексанолов **3а-г**.

№ соед	Выход, %	Основания			Гидрохлориды			
		Т. кип., °С (мм рт. ст.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	R <sub>f</sub> <sup>*</sup>	ν <sub>O-H</sub> (связ.)	ν <sub>N-H</sub> <sup>+</sup> (связ.)	ν <sub>N-C</sub>	ν <sub>NH<sup>+</sup></sub>
<b>3а</b>	70	124-127 (2)	1.4785	0.40	3400 (шир.)	2360	1092	1108
<b>3б</b>	65	136-140 (2)	1.4908	0.28	3400 (шир.)	2360	1076	1088
<b>3в</b>	55	170-172 (2)	1.4805	0.26	3404 (шир.)	2360	1084	1100
<b>3г</b>	60	135-137 (5)	1.4688	0.38	3335(шир.)	2360	1076	1090

\* ТСХ: метанол-хлороформ, 1:3 (силуфол)

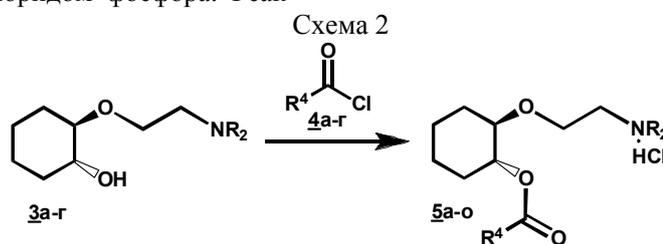
Таблица 2. Данные <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектров (±)-*транс*-2-[2-(диалкиламино)этокси]-циклогексанолов **3а-г**.

№ соед.	<sup>1</sup> H-ЯМР-спектр (CDCl <sub>3</sub> , δ, м. д.)	<sup>13</sup> C-ЯМР-спектр (CDCl <sub>3</sub> , δ, м. д.)
<b>3а</b>	1.0 (t, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.5 1.6 1.7 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ), 2.5 (q, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.6 (m, 2H, CH <sub>2</sub> N), 3.1 (m, 1H, CHOH), 3.2 (m, 1H, CHOC), 3.4 (m, 1H, OCH <sub>2</sub> ), 6.0 (br s, 1H, OH).	85.0 (CHO), 73.8 (COH), 67.3 (OCH <sub>2</sub> ), 57.6 (CH <sub>2</sub> N), 47.5 (CH <sub>3</sub> ), 27.9 24.3 22.1 (CH <sub>2</sub> ), 7.3 (CH <sub>3</sub> ).
<b>3б</b>	1.4 1.5 1.6 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ), 1.3 1.4 (m, 6H, CH <sub>2</sub> ), 2.3 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.6 (m, 2H, CH <sub>2</sub> N), 3.2 (m, 1H, CHOC), 3.2 (m, 1H, CHOH), 3.0 (br s, 1H, OH).	81.4 (CHO), 67.5 (COH), 58.2 (OCH <sub>2</sub> ), 54.9 (CH <sub>2</sub> N), 32.5 27.9 25.5 (CH <sub>2</sub> ).
<b>3в</b>	1.3 1.6 1.8 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ), 2.4 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ), 2.6 (m, 2H, CH <sub>2</sub> N), 3.1 (m, 1H, CHOC), 3.2 (m, 1H, CHOH), 3.4 (m, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.0 (br s, 1H, OH).	81.4 (CHO), 73.8 (COH), 67.3 (OCH <sub>2</sub> ), 68.3 (CH <sub>2</sub> O), 57.6 (CH <sub>2</sub> N), 32.5 28.0 24.3 22.1 (CH <sub>2</sub> ).
<b>3г</b>	1.1 1.7 2.1 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ), 2.3 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 2.6 (m, 2H, CH <sub>2</sub> N), 3.1 (m, 1H, CHOC), 3.4 (m, 1H, CHOH), 3.4 (br s, 1H, OH).	81.5 (CHO), 73.8 (COH), 65.6 (OCH <sub>2</sub> ), 60.4 (CH <sub>2</sub> N), 45.6 (CH <sub>3</sub> ), 32.5 24.4 (CH <sub>2</sub> ).

### Синтез гидрохлоридов сложных эфиров (±)-*транс*-2-[2-(диалкиламино)этокси]-циклогексанолов

Необходимые хлорангидриды **4а-г** получали из соответствующих карбоновых кислот взаимодействием с пентахлоридом фосфора. Реак-

цию ацилирования проводили при 10°C при перемешивании и постепенном введении растворов аминоспиртов **3а-г** в бензоле или толуоле к растворам избытка хлорангидридов **4а-г** (схема 2).



NR<sub>2</sub> = **5а-г**: NEt<sub>2</sub>; **5д-з**: NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>; **5и-л**: NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O; **5м-н**: NMe<sub>2</sub>.

R<sup>4</sup> = **а**: Ph; **б**: PhCH<sub>2</sub>; **в**: PhOCH<sub>2</sub>; **г**: 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>; **д**: Ph; **е**: PhCH<sub>2</sub>; **ж**: PhOCH<sub>2</sub>; **з**: 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>; **и**: Ph; **к**: PhOCH<sub>2</sub>; **л**: 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>; **м**: PhCH<sub>2</sub>; **н**: PhOCH<sub>2</sub>.

При этом аминоэфиры **5а-н** образуются в виде гидрохлоридов с выходом 54-89% (табл. 3). При использовании в качестве растворителей ацетона или хлороформа аминоэфиры также образуются, но с меньшим выходом.

Показано, что при обратном порядке добавления реагентов образуется трудноразделимая смесь солей, что существенно снижает выход целевого продукта.

Таблица 3. Выходы и свойства гидрохлоридов сложных эфиров ( $\pm$ )-транс-2-[2-(диалкиламино)этокси]циклогексанолюв **5а-н**.

№ соед.	Выход, %	Т. пл., °С	Элементный анализ			Брутто-формула	ИК-спектр, см <sup>-1</sup>	
			Найдено, %				ν <sub>C=O</sub>	ν <sub>C-O-C</sub>
			Вычислено, %					
С	Н	Ν						
<b>5а</b>	89	100-103	63.29	8.14	3.94	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> ClNO <sub>3</sub>	1735	1100
			64.14	8.44	3.94			
<b>5б</b>	64	160-162	64.94	8.87	3.95	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> ClNO <sub>3</sub>	1740	1090
			64.95	8.66	3.79			
<b>5в</b>	72	131-133	62.41	8.65	3.67	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> ClNO <sub>4</sub>	1735	1100
			62.26	8.30	3.63			
<b>5г</b>	81	138-140	52.82	6.90	3.09	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	1735	1100
			52.80	6.60	3.08			
<b>5д</b>	61	163-164	64.92	8.21	3.67	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> ClNO <sub>3</sub>	1735	1100
			65.29	8.22	3.81			
<b>5е</b>	58	гигр.	66.25	8.90	3.65	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> ClNO <sub>3</sub>	1730	1110
			66.04	8.44	3.67			
<b>5ж</b>	59	206 разл.	63.35	8.11	3.52	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> ClNO <sub>4</sub>	1740	1115
			63.38	8.11	3.70			
<b>5з</b>	54	215-218	54.25	6.48	3.00	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	1735	1100
			54.03	6.50	3.10			
<b>5и</b>	64	113-114	-	-	-	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>4</sub>	1735	1110
<b>5к</b>	59	87-105	60.20	7.56	3.50	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> ClNO <sub>5</sub>	1735	1100
			60.07	7.56	3.35			
<b>5л</b>	64	118-120	51.30	6.15	2.99	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>	1720	1100
			51.24	6.02	2.90			
<b>5м</b>	72	93-95	62.20	7.90	4.30	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>3</sub>	1735	1100
			62.28	7.99	4.27			
<b>5н</b>	68	гигр.	59.37	8.05	4.38	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>4</sub>	1735	1100
			60.42	7.83	3.92			

**Исследование биологической активности**

Биологическая активность новых синтезированных в данной работе сложных эфиров аминспиртов, которые в виде гидрохлоридов были переданы на биологические испытания в Российский кардиологический научно-производственный комплекс Росмедтехнологий, изучалась на модели аконитиновой аритмии на лабораторных животных.

Аконитин в испытанной дозе 40 мкг/кг при внутривенном введении моделирует наиболее тяжелые, порой не совместимые с жизнью, нарушения сердечного ритма у животных. Это позволяет оценить антиаритмическую активность изучаемых веществ в жестких условиях и отобрать для дальнейшего изучения наиболее перспективные препараты.

В результате сравнения антиаритмических свойств изученных новых соединений с широко используемыми в медицинской практике антиаритмиками, такими как амиодарон, пропраналол, лидокаин и новокаиномид, были выявлены заметные преимущества изучаемых веществ. Они обладают меньшей токсичностью (ЛД<sub>50</sub> 520-549 мг/кг) и большим терапевтическим индексом (ЛД<sub>50</sub>/ЕД<sub>50</sub> 87-130) – важнейшими показателями, отличающими их от

препаратов сравнения и свидетельствующими о перспективности их дальнейшей разработки.

**Экспериментальная часть**

В работе использовали растворители отечественного производства, которые очищали согласно стандартным методикам. Контроль за ходом реакций проводили с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol (Kavalier, Чехия). ИК-спектры регистрировали на приборе Spesco M80. Образцы прессовали в таблетки с КВг (прессовка 1 мг/200 мг КВг). Спектры ЯМР записаны на спектрометрах Bruker WM-250 и Bruker DRX-500 при рабочих частотах 250.13 МГц и 500.13 МГц (<sup>1</sup>H), 62.86 МГц и 125.72 МГц (<sup>13</sup>C) соответственно. Спектры регистрировали в импульсном режиме с накоплением и Фурье-преобразованием спектра.

**Общая методика получения ( $\pm$ )-транс-2-[2-(диалкиламино)этокси]циклогексанолюв **3а-г**.** К 0.0672 моль аминспирта **2а-г** при нагревании прибавляют порциями 0.0224 моль металлического натрия. К образовавшейся суспензии добавляют 0.0224 моль окиси циклогексена **1** и выдерживают реакционную смесь при температуре 70°C в течение 35-40 ч. Избыток аминспирта отгоняют, остаток

экстрагируют петролейным эфиром, объединенные экстракты сушат безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют, маслообразный остаток перегоняют в вакууме.

**Общая методика получения гидрохлоридов сложных эфиров ( $\pm$ )-транс-2-[2-(диалкиламино)этокси]циклогексанолов 5а-н.** К раствору 0.0027 моль хлорангидрида карбоновой кислоты 4а-г в 5 мл абсолютного бензола прибавляют при 10°C и интенсивном перемешивании раствор 0.0027 моль аминспирта 3а-г в 15 мл бензола. Реакционную массу перемешивают в течение 10 ч при комнатной температуре. Реакцию контролируют методом ТСХ (система метанол-хлороформ, 1:3). После завершения реакции растворители удаляют в вакууме. Продукт перекристаллизовывают из ацетона или этанола.

**Методика определения биологического действия.** Исследование острой токсичности впервые синтезированных сложных эфиров аминокциклогексанолов проводилось с использованием двухэтапного метода на мышах (самцы и самки, масса тела 18-20 г) при

внутрибрюшинном введении [5].

Опыты по первичной оценке антиаритмической активности изучаемых соединений выполнены на наркотизированных уретаном (850 мг/кг) крысах Wistar (самцы и самки, масса тела 180-240 г). Регистрацию нарушений сердечной деятельности и оценку антиаритмической активности изучаемых веществ проводили на электрокардиографе «ЭК1Т-03М2». Запись ЭКГ осуществляли во II стандартном отведении на 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 и далее каждые 15 мин до 120 минуты после введения аконитина. Нарушения ритма на аконитиновой модели аритмии вызывали по стандартной методике [6]. Аконитина гидробромид вводили внутривенно в дозе 40 мкг/кг в течение 20 с. Исследуемые соединения в дозах 1/10 от ЛД<sub>50</sub> (для мышей при в/б введении) и препараты сравнения в эффективных антиаритмических дозах вводили в/в за 5-6 мин до аконитина. Антиаритмическую активность соединений оценивали по количеству выживших животных, длительности аритмии или по ее предотвращению.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Машковский, М. Д. Лекарственные средства / М. Д. Машковский. – М. : Новая волна, 2002. – Т. 1. – 608 с., Т. 2. – 539 с.
2. Пат. 6174879 США. 514/212.01. - 09/271,087. - 1999. Aminocyclohexylesters and uses thereof / В. А. MacLeod, М. J. А. Walker, R. А. Wall // РЖХим. – 2001. – 01.22-190.55П.
3. Bergmeier, S. C. The synthesis of vicinal amino alcohols / S. C. Bergmeier // Tetrahedron. – 2000. – Vol. 56, № 7. – P. 2561–2576.
4. Касьян, Л. И. Взаимодействие алициклических эпоксидных соединений с кислородсодержащими нуклеофильными реагентами / Л. И. Касьян [и др.] // Журн. орг. химии. – 2006. – Т. 42. – Вып. 3. – С. 333–341.
5. Беленький, М. Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта / М. Л. Беленький. – Л. : Медицина, 1963.
6. Szekeres, L. Experimental models for the study of antiarrhythmic agents / L. Szekeres // Progr. Pharmacol. – 1979. – Vol. 2, № 4. – P. 25–31.

## ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОСФЕРЫ В КАЧЕСТВЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

П.Н. Чадаев, аспирант, И.А. Грицкова, профессор, \*А.С. Михайлов, доцент,  
\*М.А. Сакварелидзе, доцент

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* кафедра Естественно-научных дисциплин Московского киноvideоинститута  
e-mail: chadaev.pavel@gmail.com

**С**интезированы полимерные микросферы с различным строением поверхности, с узким распределением частиц по размерам, имеющие структуру «ядро–оболочка». Полимерные микросферы введены в защитные слои эмульсионных фотографических материалов. Изучено влияние полимерных микросфер на сенситометрические характеристики светочувствительных материалов и показана возможность использования их в качестве антистатических компонентов.

*Polymeric micro spheres with different structure of surface, narrow distribution of particles dimensions, having «nucleus–envelope» structure were synthesized. The polymeric micro spheres were applied into protection layers of emulsion photographic materials. The influence of polymeric micro spheres to sensitometric characteristics of light-sensitive photographic materials was studied. The possibility of using them as antistatic components was shown.*

**Ключевые слова:** полимерные микросферы, эмульсионные слои, сенситометрические характеристики, антистатические свойства.

**Key words:** polymeric micro spheres, emulsion layers, sensitometric characteristics, antistatic properties.

Современные светочувствительные материалы, представляющие собой полимерную основу с нанесенными на нее эмульсионными и вспомогательными слоями, обладают способностью накапливать статическое электричество в процессе эксплуатации. Защита пленочных материалов от возникновения зарядов статического электричества всегда была актуальной и важной проблемой. Статическое электричество на светочувствительных слоях может возникать по целому ряду причин, таких как:

- пониженная влажность воздуха ( $\varphi < 50\%$ );
- большие скорости перемотки пленки в съемочной и проекционной аппаратуре;
- технологические параметры изготовления фотографического материала;
- неоптимальные условия хранения и эксплуатации.

Защита полимерных материалов от статического электричества осуществляется различными как физическими, так и химическими способами [1]. К физическим способам относятся ионизация воздуха, уменьшение коэффициента трения, заземление оборудования, создание соответствующего температурно-влажностного режима в помещении, где проводится работа с пленкой. К химическим способам относится использование различных электропроводящих покрытий или антистатическая обработка поверхности изделий. В качестве антистатиков могут быть использованы различные органические или неорганические вещества, обладающие ионной или электронной проводимостью. Наличие большого количества патентной литературы, в которой предлагаются различные составы для антистатической за-

щиты пленочных материалов, свидетельствуют о том, что этот вопрос привлекает внимание многих исследователей и практиков. Однако задача устранения электризуемости пленок на весь период их изготовления и эксплуатации с сохранением оптических и физико-механических свойств материала до сих пор остается весьма актуальной.

В последние десятилетия в практике производства фотоматериалов достаточно широко используется способ создания микрошероховатости на поверхности защитных слоев фотоматериалов путем введения полимерных частиц малых размеров, благодаря которым предотвращается тесный контакт между витками пленки, находящейся в рулоне [2].

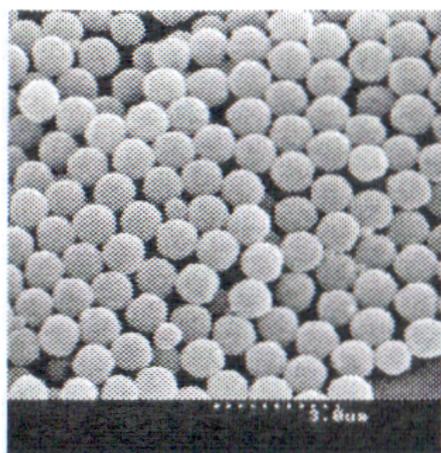
Так, предприятие «Гасма» (Россия) и бывшее АО «Свема» (Украина) использовали при производстве пленок высокодисперсную полимерную суспензию полиметилметакрилата (ПММА), создававшую эффект микрошероховатости. Перед введением суспензии требуется тщательное диспергирование системы во избежание образования агрегатов в растворах защитного (или вспомогательного) слоя и тщательная их фильтрация перед поливом. Недостатком этой дисперсии являлась определенная мутность среды и, как следствие этого, снижение разрешающей способности. У крупнозернистых фотоматериалов, где размер микрокристаллов галогенида серебра сопоставим с размерами частиц полиметилметакрилата, снижение разрешающей способности не так заметно, но в случае мелкозернистых эмульсионных слоев это падение будет весьма существенным.

В связи с этим целью нашей работы было:

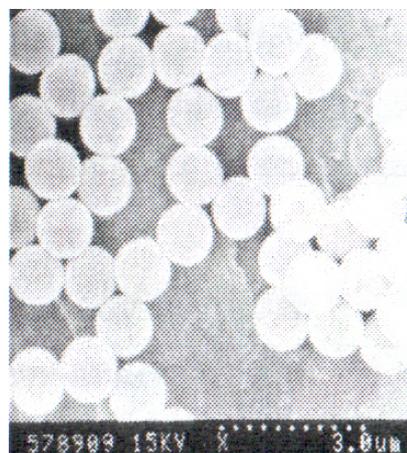
синтез и изучение влияния полимерных микросфер с различным строением поверхности, введенных в защитные слои эмульсионных слоев, на фотографические и физико-механические свойства светочувствительных материалов и выявление возможности их использования в качестве антистатических компонентов.

Существует много методов синтеза маленьких монодисперсных частиц с различной формой, диаметром и поверхностным покрытием [3, 4]. Нами были синтезированы полимерные микросферы различного строения и диаметра (от 0.6 до 6.0 мкм). Это полистирольные суспензии, полученные затравочной полимеризацией стирола в отсутствие ПАВ (ПС); полистирольные суспензии, полученные затравочной полимеризацией стирола в присутствии карбоксилсодержащего олигодиметилсилоксана (ПС + ПДМС); полиметилметакрилатные части-

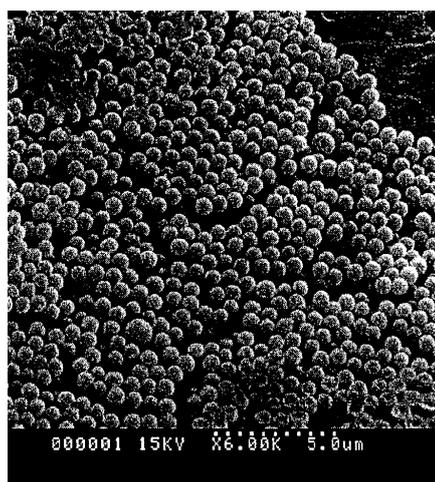
цы, полученные полимеризацией метилметакрилата в присутствии карбоксилсодержащего олигодиметилсилоксана на затравочных полиметилметакрилатных частицах (ПММА + ПДМС). Кроме того, использовали полимерные микросферы, модифицированные путем адсорбции желатины на их поверхность, и полимерные микросферы с ковалентно связанными функциональными группами полимера и желатины (ПММА + ПДМС + желатина). Все полимерные суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам, были устойчивы в процессе полимеризации и при хранении, имели структуру «ядро–оболочка»; их микрофотографии представлены на рис. 1. На приборе NanoZS производства фирмы «Malvern» были определены распределения синтезированных полимерных микросфер по размерам и дзета-потенциалу.



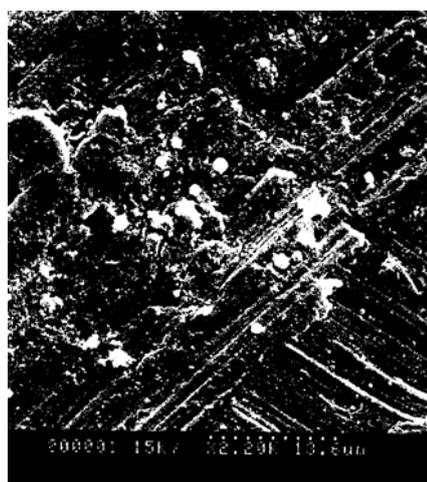
1



2



3



4

Рис. 1. Микрофотографии полимерных суспензий: 1 – полистирол (d 1 мкм); 2 – полистирол в присутствии полидиметилсилоксана; 3 – полиметилметакрилат (d 0.6 мкм); 4 – промышленно используемый в качестве антистатической добавки образец полиметилметакрилата.

Полимерные микросферы были введены в защитные слои, которые наносились на фотографическую эмульсию, политую на триацетат-целлюлозную основу. Полив

проводили на лабораторной поливной машине кюветного типа при затемненном желто-зеленом фонаре в два приема – сначала наносили эмульсионный слой, а затем на него,

после его студения, наносили раствор защитного слоя, который также студили. Политые образцы сушили в потоке воздуха при полном отсутствии освещения и затем хранили в светонепроницаемой бумаге при комнатной температуре от 0 до 90 суток.

Для сохранения максимально возможной разрешающей способности фотоматериалов добавление микросфер в защитный слой не должно вызывать значительной мутности светочувствительных слоев и ухудшения оптических

свойств. Данному параметру не соответствовали образцы, содержащие полимерные микросферы диаметром более 1 мкм. Нами были исследованы фотографические материалы, содержащие полимерные микросферы диаметром 0.6-0.9 мкм. В качестве контрольных использовали образец, не содержащий полимерных микросфер в защитном слое (образец К), и образец, содержащий полимерную дисперсию, промышленно применяемую при изготовлении серийных фотоматериалов (образец П) (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики полимерных микросфер и их концентрация в образцах фотоматериала.

Тип полимера (диаметр)	Номер образца фотоматериала	Концентрация полимерных микросфер в образце фотоматериала, г/л	Мутность образцов фотоматериала*
ПС (0.6 мкм)	1.1	4.5	Легкая мутность
	1.2	6.5	Легкая мутность
	1.3	8.5	Значительная мутность
	1.4	10.5	Значительная мутность
ПС (0.9 мкм)	2.1	4.5	Легкая мутность
	2.2	6.5	Значительная мутность
	2.3	8.5	Значительная мутность
	2.4	1.5	Значительная мутность
ПММА + ПДМС (0.6 мкм)	3.1	4.5	Легкая мутность
	3.2	6.5	Легкая мутность
	3.3	8.5	Значительная мутность
	3.4	10.5	Значительная мутность
ПММА + ПДМС + физ. адсорб. желатина (0.6 мкм)	4.1	4.5	Прозрачный слой
	4.2	6.5	Прозрачный слой
	4.3	8.5	Прозрачный слой
	4.4	10.5	–
ПММА + ПДМС + ковал. связ. желатина (0.6 мкм)	5.1	4.5	Прозрачный слой
	5.2	6.5	Прозрачный слой
	5.3	8.5	Прозрачный слой
	5.4	10.5	Легкая мутность
–	К	0	Прозрачный слой
ПММА	П	6.5	Значительная мутность

К – образец, не содержащий полимерных микросфер в защитном слое;

П – образец, содержащий полимерную дисперсию ПММА, промышленно применяемую при изготовлении серийных фотоматериалов;

\* Мутность эмульсионных слоев, прошедших химико-фотографическую обработку, определялась визуально.

Исследование изготовленных образцов пленок проводили как по фотографическим свойствам (светочувствительность, коэффициент контрастности, оптическая плотность вуали, разрешающая способность), так и по электростатическому сопротивлению поверхности защитных слоев в зависимости от природы полимерных микросфер, их концентрации и времени хранения.

Для измерения фотографических характеристик использовали сенситометр ФСР-41 и денситометр ДП-1М. Образцы пленок экспонировали за светофильтрами СС-5 ( $\geq 400$  нм) и

за общим светофильтром при выдержке 1/20 с, обрабатывали в стандартном проявителе УП-2 в течение 6 мин при температуре 20°C и фиксже БКФ-2. При построении характеристических кривых определяли общую светочувствительность  $S_{\text{общ}}$ , коэффициент контрастности  $\gamma$ , оптическую плотность вуали  $D_0$  и максимальную плотность  $D_{\text{max}}$  по критериям  $S_{0.2}(1/H)$  и  $S_{0.85}(10/H)$  [5]. Зависимость сенситометрических характеристик образцов фотоматериалов, содержащих полимерные микросферы различного строения и концентрации, от продолжительности хранения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость сенситометрических характеристик образцов фотоматериалов, содержащих полимерные микросферы различного строения и концентрации, от продолжительности хранения.

Номер образца согласно табл. 1	Концентрация микросфер, С, г/л	0 суток				30 суток				90 суток			
		$S_{0.85}$ (10/H)	$S_{0.2}$ (1/H)	$\gamma$	$D_0$	$S_{0.85}$ (10/H)	$S_{0.2}$ (1/H)	$\gamma$	$D_0$	$S_{0.85}$ (10/H)	$S_{0.2}$ (1/H)	$\gamma$	$D_0$
1.1	4.5	100	21	3.1	0.02	114	26	2.9	0.04	125	27	3.7	0.05
1.2	6.5	120	26	2.4	0.02	140	30	3.7	0.04	130	27	3.7	0.05
1.3	8.5	130	26	3.6	0.04	135	29	3.7	0.05	125	27	3.7	0.08
1.4	1.5	115	24	3.7	0.06	160	36	3.3	0.07	125	27	3.7	0.09
4.1	4.5	90	21	2.6	0.02	100	23	2.7	0.02	110	26	3.0	0.04
4.2	6.5	100	21	2.7	0.02	100	26	2.7	0.02	110	24	3.0	0.05
4.3	8.5	82	20	3.0	0.02	110	27	2.4	0.03	112	24	3.0	0.05
5.1	4.5	100	19	3.0	0.02	106	28	2.9	0.02	115	28	3.3	0.03
5.2	6.5	92	20	2.9	0.02	108	28	2.8	0.02	118	28	3.1	0.03
5.3	8.5	82	19	2.9	0.02	110	26	2.7	0.02	120	28	3.1	0.04
5.4	1.5	86	21	3.4	0.02	140	32	2.6	0.02	120	26	3.3	0.03
К	0	108	23	2.5	0.02	108	23	2.5	0.04	108	26	2.8	0.06
П	6.5	96	22	3.3	0.06	134	31	2.8	0.06	116	26	3.0	0.08

Представленные результаты показали, что добавление полимерных микросфер не ухудшает светочувствительность ( $S_{0.2}$ ,  $S_{0.85}$ ) и коэффициент контрастности ( $\gamma$ ). Оптическая плотность вуали ( $D_0$ ) несколько меньше при использовании синтезированных нами полиметилметакрилатных суспензий с физически адсорбированной желатиной, нежели при использовании промышленного образца дисперсии ПММА.

Одним из важнейших фотографических показателей является разрешающая способность (R). Испытания проводились с помощью резольвометра РП-2М в соответствии с ГОСТ 2819-84 [6] и методикой проведения работы (табл. 3).

Результаты измерений показали, что при

использовании в качестве антистатической добавки промышленно применяемого полимера наблюдается значительное снижение разрешающей способности от  $195 \text{ мм}^{-1}$  (контрольный образец К) до  $160 \text{ мм}^{-1}$ , что сказывается на качестве изображения. В то время как применение полиметилметакрилатных суспензий, модифицированных желатиной, не вызывает ухудшения разрешающей способности.

Антистатические свойства образцов, содержащих полимерные микросферы, определяли, измеряя напряженность электрического поля и полупериод стекания заряда. Измерения проводились с помощью измерителя ИПЭП-1 (ГОСТ 22261-94) [7] при температуре  $+22^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха 50% (табл. 3).

Таблица 3. Влияние строения и концентрации полимерных микросфер на разрешающую способность и антистатические свойства образцов фотоматериалов.

№ образца	Максимальное различимое поле	Разрешающая способность, $R$ , $\text{мм}^{-1}$	Напряженность электрического поля, $E$ , кВ/м	Полупериод стекания заряда, $\tau/2$ , с
1.1	19	180	1.3	23
1.2	18	160	1.3	20
1.3	18	160	1.3	18
1.4	18	160	1.3	17
4.1	20	195	3.0	49
4.2	20	195	1.4	46
4.3	19	180	0.7	45
5.1	20	195	1.1	36
5.2	20	195	1.0	35
5.3	20	195	1.0	33
5.4	19	180	0.9	30
К	20	195	3.0	35
П	17	160	1.5	60
Сторона, покрытая антистатическим лаком			0.1	25

В результате было показано, что добавление полимерных микросфер вызывает снижение напряженности электрического поля, особенно в случае применения образцов, модифицированных желатиной.

Исследования образцов, содержащих промышленно применяемые антистатические компоненты, показали значительное увеличение полупериода стекания заряда от 35 с (контрольный образец К) до 60 с. В то время как образцы, содержащие синтезированные нами полимерные микросферы, показали меньший полупериод стекания заряда по сравнению с промышленным антистатическим компонентом.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Полиметилметакрилатные суспензии, модифицированные карбоксилсодержащим олиго-

диметилсилоксаном и желатиной, могут быть рекомендованы к дальнейшим испытаниям с целью использования их в промышленных условиях в качестве антистатических компонентов светочувствительных слоев.

- Определены оптимальные концентрации полимерных микросфер в образцах фотоматериала – 6.5 г/л. При этом обеспечивается достаточный для практического использования уровень антистатических свойств светочувствительных слоев, превышающих показатели слоев с промышленно применяемой дисперсией ПММА.

- Оптические характеристики эмульсионных слоев, содержащих полимерные микросферы, заметно превышают оптические характеристики слоев, содержащих промышленно применяемую дисперсию ПММА.

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Бурдыгина, Г. И. Фильмокопии / Г. И. Бурдыгина. – М. : Искусство, 1991. – 207 с.
2. Сакварелидзе, М. А. Антифрикционные покрытия пленочных материалов на основе полистирольных микросфер / М. А. Сакварелидзе, С. М. Левачев // Мир техники кино. – 2007. – № 3. – С. 6–9.
3. Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований / Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова, В. Р. Черкасов, Ф. Е. Чалых // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 2. – С. 178–192.
4. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации / И. А. Грицкова, Л. И. Седакова, Д. С. Мирадян, Б. М. Синекаев, А. М. Павлов, А. Н. Праведников // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 243, № 2. – С. 403–424.
5. ГОСТ 10691.0-84 – ГОСТ 10691.4-84. Материалы фотографические черно-белые на прозрачной подложке. Метод общесенситометрического испытания.
6. ГОСТ 2819-84. Материалы фотографические. Метод определения разрешающей способности.
7. ГОСТ 22261-94. Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия.

## СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРАЗОЛОПИРИМИДИНКАРБОГИДРАЗИДОВ

\*А.С. Чувашилев, аспирант, \*Х.С. Шихалиев, профессор, \*\*Д.В. Крыльский, ведущий научный сотрудник, \*\*М.И. Закиров, аспирант, Л.А. Бельдинский, младший научный сотрудник, А.И. Несмелов, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* кафедра Органической химии Воронежского государственного университета

\*\*НИИ прикладной акустики, Дубна

e-mail: nesmelov56@gmail.com

Путем гидразиолиза сложноэфирной группы в карбэтоксипиразолопиримидинах получены пиразолопиримидинкарбогидразиды. Функционализация гидразидной группы полученных соединений привела к образованию как аннелированных пиразолопиримидотриазепиновых систем, так и линейных пиразолопиримидинзамещенных пиразолиндионов, диметилпиразолинов.

Pyrazolopyrimidinecarbohydrazides were synthesised by hydrazinolysis of the ester group in carbethoxypyrazolopyrimidines. Functionalisation of the hydrazide group in the obtained compounds resulted in the formation of both annulated systems and of linear pyrazolopyrimidotriazepinones, pyrazolindiones, dimethylpyrazolines.

**Ключевые слова:** аминопиразол, пиразолопиримидины, пиразолопиримидинкарбогидразиды, пиразолопиримидотриазепины, синтез.

**Key words:** aminopyrazole, pyrazolopyrimidines, pyrazolopyrimidinecarbohydrazides, pyrazolopyrimidotriazepines, synthesis.

3(5)-Аминопиразолы широко используются в органическом синтезе в качестве строительных блоков при получении конденсированных гетероциклов [1–5]. В частности, они служат исходными соединениями для пиразоло[1,5-а]пиримидинов, обладающих широким спектром биологической активности [6–13].

Так, среди производных пиразоло[1,5-а]пиримидина найдены вещества с антиэпилептической, антиконвульсивной, седативной и анксиолитической активностью [6, 7]. Среди пиразолопиримидинов и пиразолотриазининов найдены лиганды 5НТ-6-рецепторов, перспективные при лечении заболеваний ЦНС, мышечные релаксанты. Обнаружены соединения с антивирусной, антишистоматозной и противогрибковой активностью [9, 10], ингибиторы тирозинкиназы (противоопухолевые, противовоспалительные и антиатеросклеротические препараты), эффективные лиганды бензодиазепинового сайта ГАМК-рецепторов [11], антагонисты эстрогеновых рецепторов [12] и т.д.

В настоящей работе функционализация карбэтоксипиразоло[1,5-а]пиримидинов **2а-в**, полученных из 5-амино-3-метил-4-фенилпиразола (**1**), осуществлялась по введенной в структуру молекулы гидразидной группе согласно схеме 1.

Гидразиды **3а-в** получены путем воздействия на сложноэфирную группу соединений **2а-в** гидразином. В целях оптимизации условий процесса проведения реакций осуществляли в различных растворителях: метиловый, этиловый, изопропиловый, бутиловый спирты, диоксан, толуол, ксилол. Количество гидразингидрата варьировалось от 1 до 4 моль на 1 моль

исходного эфира. Оптимальным оказалось проведение реакции в бутиловом спирте с 4-кратным избытком гидразингидрата. Продолжительность реакции варьируется в пределах 2–4 ч в зависимости от исходного соединения.

В рамках данной работы полученные гидразиды вводились в реакции с различными моно- и биелектрофилами. Взаимодействие гидразидов **3а-в** с бензальдегидом в условиях азеотропной отгонки воды приводит к образованию оснований Шиффа **4а-в** (схема 2). Для соединения **4а**, как следует из спектра <sup>1</sup>Н-ЯМР, преобладающей является аминформа. В результате взаимодействия соединений **3а-в** с фенилизотиоцианатом получены замещенные тиомочевины **5а-в**, перспективные для последующей гетероциклизации (схема 2).

Взаимодействие 7-имино-2-метил-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбогидразида (**3а**) с ортоэфиром проходит через образование промежуточного соединения **6** и приводит к получению триазепинона **7**, существование которого возможно в таутомерных формах (схема 3).

Квантово-химическое обоснование существования той или иной таутомерных форм **7а-в** будет представлено позднее.

Анализ <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектра продукта взаимодействия гидразида **3а** с триэтилортоформиатом подтверждает образование семичленного триазепинового цикла, о чем свидетельствует присутствие сигналов двух протонов эндоциклических аминогрупп триазепинового цикла наряду с двумя синглетами метиновых протонов и остальными характеристическими сигналами. Причем отсутствие в спектре продукта уширен-

Схема 1

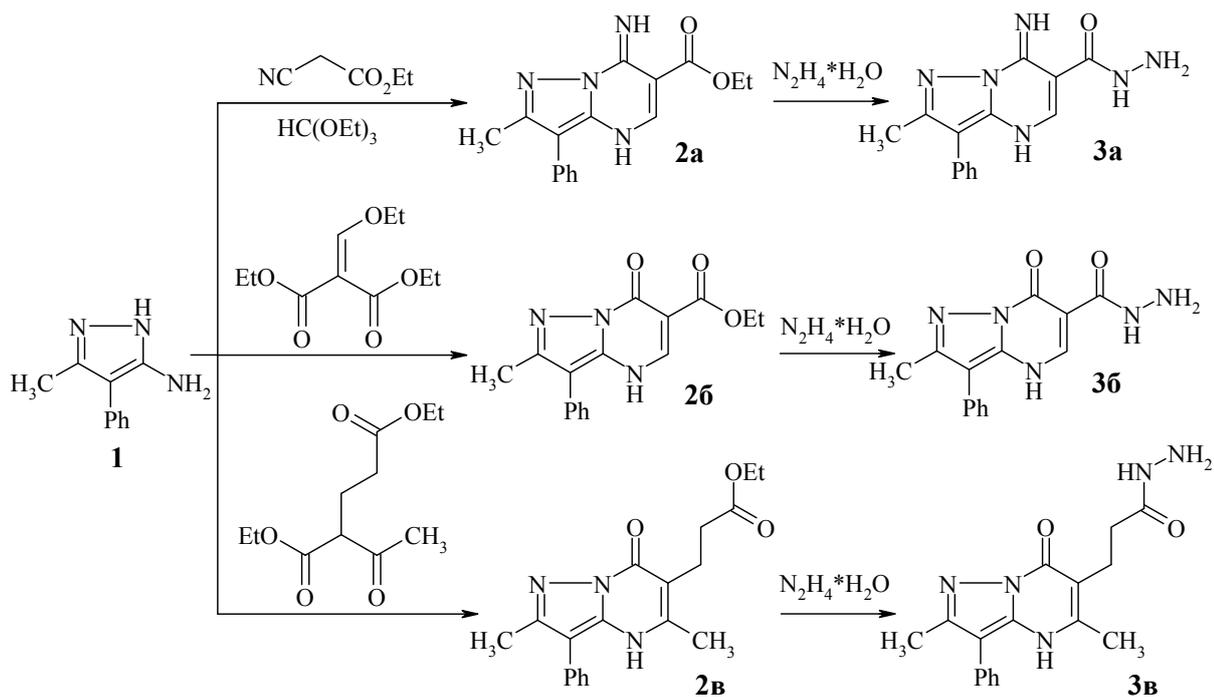


Схема 2

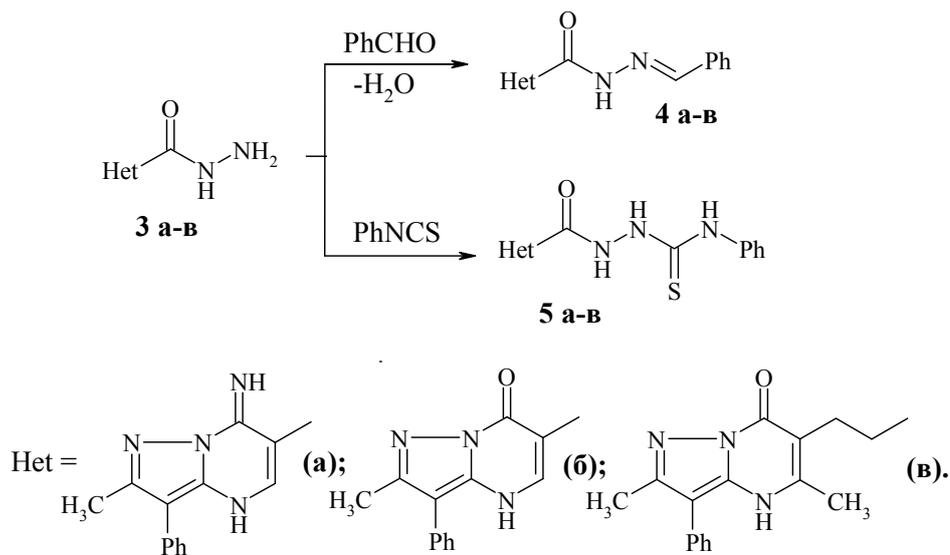
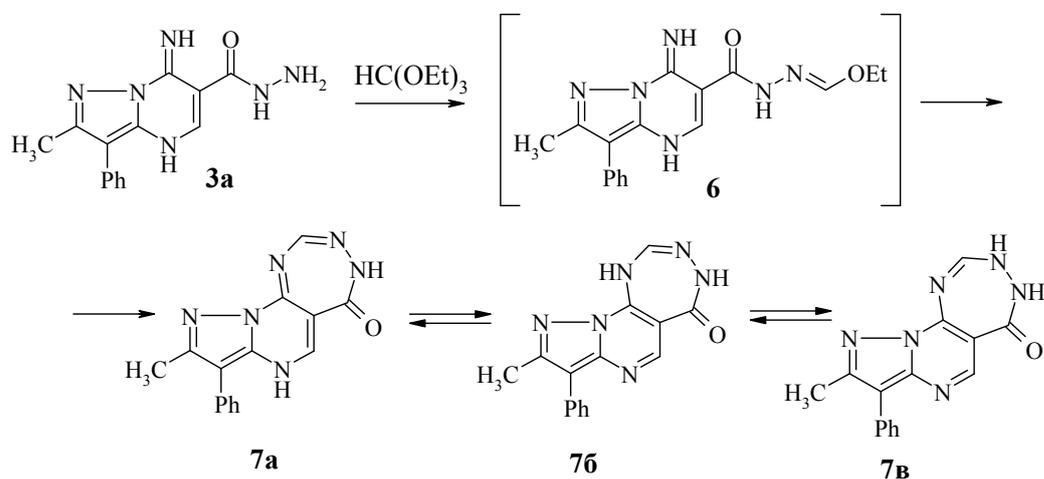


Схема 3



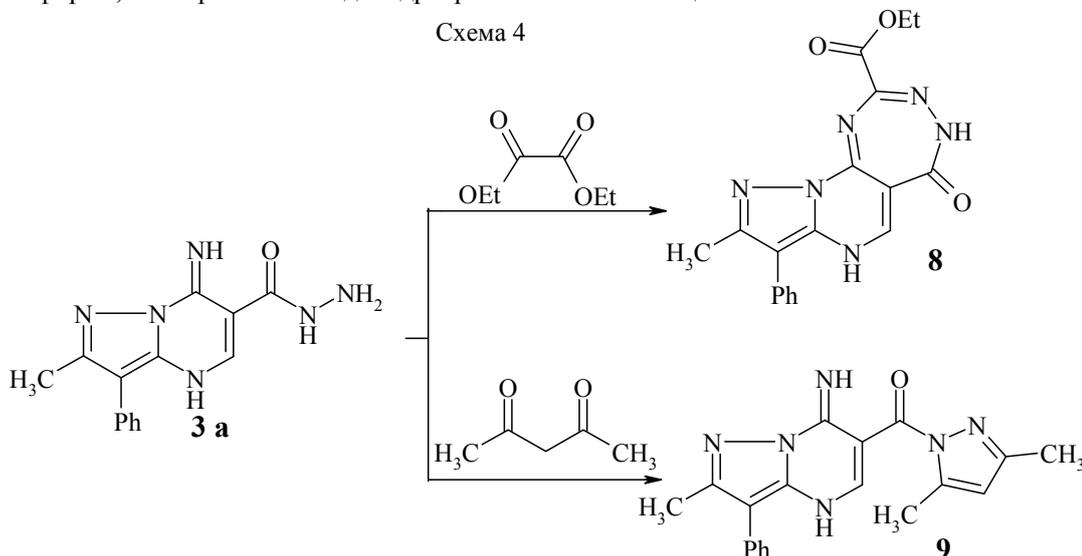
ного синглета NH-протона дигидропиримидинового цикла в области 8.6 м.д., наблюдающегося у предшественника **3a**, также говорит о существовании соединения **7** в ароматизированном виде.

Взаимодействие 7-имино-2-метил-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбогидразида (**3a**) с диэтилоксалатом приводит, как и в случае с ортоэфиром, к образованию дигидротриазе-

пинонового цикла **8** (схема 4). Согласно данным <sup>1</sup>Н-ЯМР, соединение **8** содержит дигидропиримидиновый цикл, о чем говорит наличие уширенного синглета одного NH-протона при 8.6 м.д.

Взаимодействие гидразида **3a** с ацетил-ацетоном протекает по ожидаемому пути [14] с образованием линейно связанного диметилпиразольного цикла **9**.

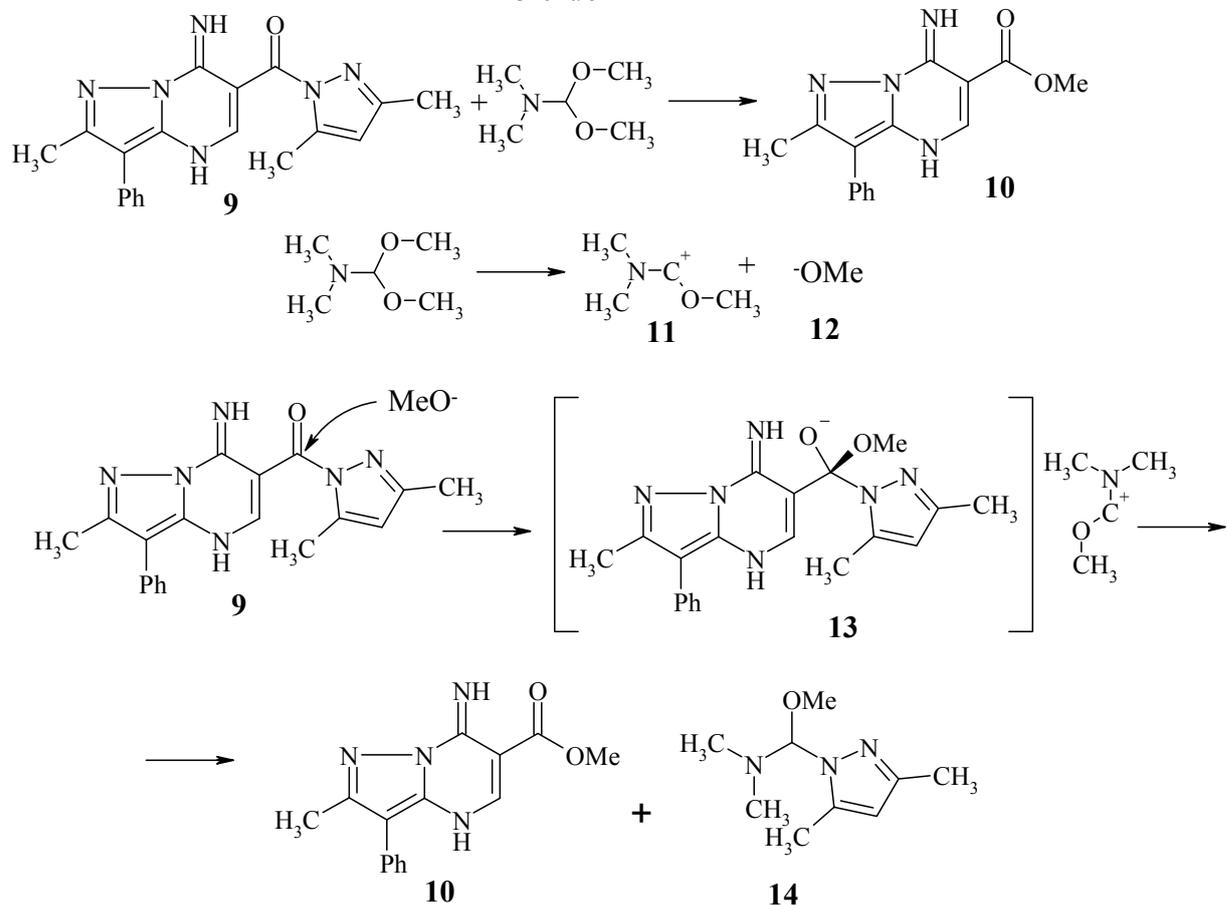
Схема 4



При попытке осуществить введение диметиламинотметиленовой группы в молекулу соединения **9** был получен метил 7-имино-2-

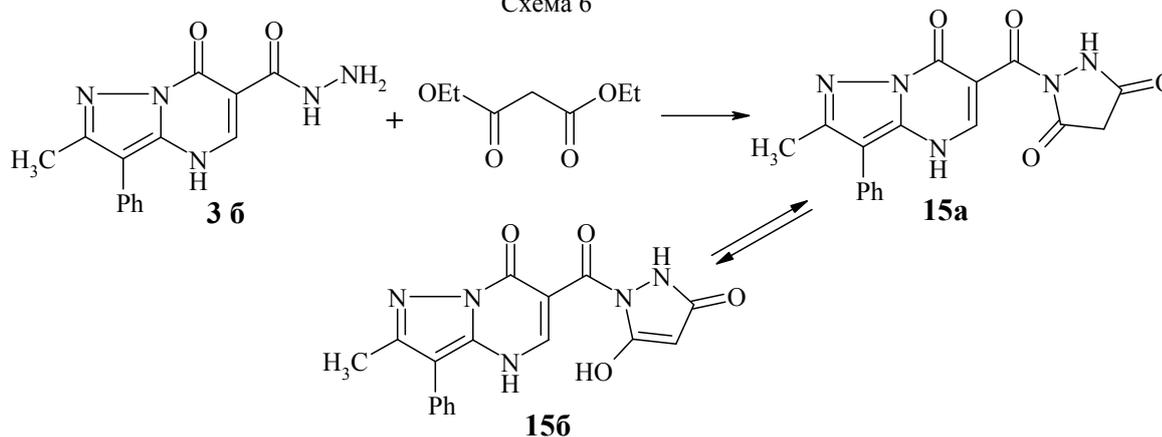
метил-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксилат **10** (схема 5), спектрально идентичный ранее полученному этил 7-имино-

Схема 5



2-метил-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбоксилату (**2а**), за исключением разницы в сигналах эфирных групп. Предполагаемая схема реакции следующая: в полярном растворителе ДМАДМФ диссоциирует с образованием нуклеофильного карбаниона **12** [15]. Последний атакует электрофильный атом углерода карбонильной группы с образованием промежуточного комплекса **13**. В дальнейшем происходит отщепление карбаниона диметилпиразола и его взаимодействие с карбокатионом **11**, в

Схема 6



### Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР регистрировали на приборе Bruker AC-300 (300 МГц) в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт –  $\text{Me}_4\text{Si}$ . Исходный 5-амино-3-метил-4-фенилпиразол получен по методике [13].

**Этил 7-имино-2-метил-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбоксилат (2а).** Смесь 1.73 г (0.01 моль) аминопиразола **1**, 1.13 г (0.01 моль) циануксусного эфира и 1.49 г (0.01 моль) ортоэфира кипятили 3 ч в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Охлаждали, осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из диоксана или ДМФА. Выход 2.5 г (84%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 1.40 (3H, т,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Гц), 2.62 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 4.36 (2H, кв,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.20-7.71 (5H, м, аром.), 8.42 (1H, с, имино-NH), 8.53 (1H, с, пиримид. NH), 8.62 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ). Найдено, %: C 64.73; H 5.51; N 18.50.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 64.85; H 5.44; N 18.91.

**Этил 2-метил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбоксилат (2б).** Смесь 1.73 г (0.01 моль) аминопиразола **1** и 2.16 г (0.01 моль) этоксиметилмалоната кипятили 1 ч с добавлением 1 мл уксусной кислоты. Осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Выход 1.9 г (64%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 1.36 (3H, т,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Гц), 2.56 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 4.30 (2H, кв,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.12-7.57 (5H, м, аром.), 8.50 (1H, с, пиримид. NH), 8.44 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ). Найдено, %: C

результате чего образуется побочный продукт **14** и соединение **10** (схема 5).

Взаимодействием 2-метил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбогидразида (**3б**) с диэтилмалонатом получен 1-(2-метил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонил)пиразолидин-3,5-дион (**15**), существующий в таутомерной форме **15б** (схема 6).

Структура синтезированных соединений подтверждена методами  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

64.70; H 5.11; N 14.15.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 64.64; H 5.09; N 14.13.

**Этил 3-(2,5-диметил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-ил)пропаноат (2в).** Смесь 1.73 г (0.01 моль) аминопиразола **1** и 2.60 г (0.01 моль) ацетилглутарата кипятили 1 ч с добавлением 1 мл уксусной кислоты. Осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Выход 2.8 г (83%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 1.36 (3H, т,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Гц), 2.23 (2H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.5$  Гц), 2.38 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.72 (2H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.5$  Гц), 4.30 (2H, кв,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.12-7.57 (5H, м, аром.), 8.50 (1H, с, пиримид. NH), 8.44 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ). Найдено, %: C 67.10; H 6.21; N 12.35.  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 67.24; H 6.24; N 12.38.

**7-Имино-2-метил-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбогидразид (3а).** Смесь 1 г (3.4 ммоль) эфира **2а** и 0.67 г (13.5 ммоль) гидразингидрата кипятили в 5 мл бутилового спирта в течение 3 ч. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом, перекристаллизовывали из смеси толуол-ДМФА. Выход 0.6 г (63%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.56 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 4.33 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ), 7.2-7.75 (5H, м, аром.), 8.42 (1H, с, имино-NH), 8.55 (1H, с, пиримид. NH), 8.61 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 9.73 (1H, с, NH). Найдено, %: C 59.50; H 5.02; N 29.65.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$ . Вычислено, %: C 59.56; H 5.00; N 29.77.

**2-Метил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбогидразид (3б).** Получен аналогично соединению **3а** из 2.97 г (0.01 моль) эфира **2б** и 2 г (0.04 моль) гидразингидрата.

Выход 1.8 г (64%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.45 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 6.43 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ), 7.15-7.72 (5H, м, аром.), 8.5 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 10.08 (1H, с, NH). Найдено, %: C 59.30; H 4.61; N 24.65.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 59.36; H 4.63; N 24.72.

**3-(2,5-Диметил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-ил)пропангидразид (3в).** Получен аналогично соединению **3а** из 3.39 г (0.01 моль) эфира **2в** и 2 г (0.04 моль) гидразингидрата. Выход 2.8 г (86%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.23 (2H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.5$  Гц), 2.35 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.42 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.72 (2H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.5$  Гц), 4.31 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ), 7.11-7.70 (5H, м, аром.), 9.05 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 62.70; H 5.91; N 21.55.  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 62.76; H 5.89; N 21.52.

**N-(Бензилиденамино)-7-имино-2-метил-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбоксамид (4а).** Получен взаимодействием 2.82 г (0.01 моль) гидразида **3а** с 1.06 г (0.01 моль) бензальдегида в ксилоле с азеотропной отгонкой воды. Продукт не требует перекристаллизации. Выход 3.1 г (84%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.58 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 7.25-7.82 (10H, м, аром.), 8.41 (1H, с,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 8.72 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ), 8.78 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 11.75 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 68.10; H 4.81; N 22.65.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$ . Вычислено, %: C 68.09; H 4.90; N 22.69.

**N-(Бензилиденамино)-2-метил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбоксамид (4б).** Получен аналогично соединению **4а** из 2.83 г (0.01 моль) гидразида **3б** и 1.06 г (0.01 моль) бензальдегида. Выход 2.9 г (78%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.54 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 7.22-7.78 (10H, м, аром.), 8.34 (1H, с,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 8.72 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 8.85 (1H, с, NH дигидропиримид.), 11.85 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 67.90; H 4.66; N 18.88.  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 67.91; H 4.61; N 18.86.

**N-(Бензилиденамино)-3-(2,5-диметил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-ил)пропанамид (4в).** Получен аналогично соединению **4а** из 3.25 г (0.01 моль) гидразида **3в** и 1.06 г (0.01 моль) бензальдегида. Выход 3.62 г (88%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.20 (2H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.5$  Гц), 2.35 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.52 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.70 (2H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.5$  Гц), 7.22-7.78 (10H, м, аром.), 8.34 (1H, с,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ), 8.67 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 8.80 (1H, с, NH дигидропиримид.), 11.66 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 69.77; H 5.61; N 17.03.  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 69.72; H 5.61; N 16.94.

**1-[(7-Имино-2-метил-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонил)амино]-3-фенилтиомочевина (5а).** Продукт получен кипячением 2.82 г (0.01 моль) гидразида **3а** с 1.35 г (0.01 моль) фенилизотиоцианата в этиловом спирте в течение 15 ч. Осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом. Выход 3.0 г (72%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.58 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 6.25 (1H, с, NH), 7.20-7.90 (11H, м, аром. +

NH), 8.72 (2H, уш. с,  $\text{NH}_2$ ), 8.78 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 11.75 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 60.40; H 4.62; N 23.55.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{OS}$ . Вычислено, %: C 60.42; H 4.59; N 23.48.

**1-[(2-Метил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонил)амино]-3-фенилтиомочевина (5б).** Продукт получен аналогично соединению **5а** из 2.83 г (0.01 моль) гидразида **3б** и 1.35 г (0.01 моль) фенилизотиоцианата. Выход 3.6 г (86%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.54 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 6.34 (1H, с, NH), 7.25-7.81 (11H, м, аром. + NH), 8.72 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 8.85 (1H, с, NH дигидропиримид.), 11.85 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 60.31; H 4.42; N 20.03.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 60.27; H 4.34; N 20.08.

**1-[3-(2,5-Диметил-7-оксо-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-ил)пропаноиламино]-3-фенилтиомочевина (5в).** Продукт получен аналогично соединению **5а** из 3.25 г (0.01 моль) гидразида **3в** и 1.35 г (0.01 моль) фенилизотиоцианата. Выход 3.9 г (85%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.20 (2H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.5$  Гц), 2.35 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.52 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.70 (2H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.5$  Гц), 6.18 (1H, с, NH), 7.15-7.69 (11H, м, аром. + NH), 8.67 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 8.80 (1H, с, NH дигидропиримид.), 11.66 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 62.60; H 5.21; N 18.35.  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 62.59; H 5.25; N 18.25.

**9-Метил-8-фенил-1,4-дигидро-5Н-пиразоло[5',1':2,3]пиримидо[4,5-е][1,2,4]триазепин-5-он (7).** Получен кипячением 2.82 г (0.01 моль) гидразида **3а** в ортоэфире с добавлением каталитического количества уксусной кислоты. Перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выход 2.2 г (75%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.62 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 7.3-7.75 (5H, м, аром.), 8.35 (1H, уш. с, NH триазепин.), 8.65 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 9.05 (1H, уш. с, NH триазепин.), 9.42 (1H, с, CH триазепин.). Найдено, %: C 61.71; H 4.12; N 28.65.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}$ . Вычислено, %: C 61.64; H 4.14; N 28.75.

**Этил 9-метил-5-оксо-8-фенил-5,7-дигидро-4Н-пиразоло[5',1':2,3]пиримидо[4,5-е][1,2,4]триазепин-2-карбоксилат (8).** Получен кипячением смеси 2.82 г (0.01 моль) гидразида **3а** с 2.19 г (0.015 моль) диэтилоксалата в ДМФА в течение 30 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом. Выход 1.8 г (52%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 1.42 (3H, т,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Гц), 2.55 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 4.33 (2H, кв,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.35-7.70 (5H, м, аром.), 8.32 (1H, уш. с, NH триазепин.), 8.60 (1H, уш. с, NH пиримид.), 8.62 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ). Найдено, %: C 59.41; H 4.41; N 23.15.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 59.34; H 4.43; N 23.06.

**(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-(7-имино-2-метил-3-фенил-4Н-пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-ил)метанон (9).** Смесь 2.82 г (0.01 моль) гидразида **3а** и 1 г (0.01 моль) ацетилацетона кипятили в этиловом спирте в течение 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом, перекристаллизовывали

вали из толуола. Выход 3.2 г (92%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.18 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.52 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 6.35 (1H, с, СН диметилпиразол), 7.35-7.70 (5H, м, аром.), 8.7 (1H, уш. с, имино-NH), 8.74 (1H, уш. с, NH пиримид.), 8.78 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ). Найдено, %: С 65.90; Н 5.21; N 24.45.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$ . Вычислено, %: С 65.88; Н 5.24; N 24.26.

**Метил 7-имино-2-метил-3-фенил-4H-пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксилат (10).** Смесь 3.46 г (0.01 моль) соединения **9** кипятили с 1.19 г (0.01 моль) ДМАДМФ в ДМА в течение 15 ч. Реакционную смесь разбавляли диэтиловым эфиром, осадок отфильтровывали и очищали на хроматографической колонке, заполненной окисью алюминия, элюент – хлороформ. Выход 2.15 г (76%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.61 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 3.82 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 7.35-7.68

(5H, м, аром.), 8.33 (1H, уш. с, имино-NH), 8.43 (1H, уш. с, NH пиримид.), 8.60 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ). Найдено, %: С 63.70; Н 5.01; N 20.05.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 63.82; Н 5.00; N 19.85.

**1-(2-Метил-7-оксо-3-фенил-4H-пиразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбонил)пиразолидин-3,5-дион (15).** Получен кипячением смеси 2.83 г (0.01 моль) гидразида **36** с 1.6 г (0.01 моль) диэтилмалоната в 4 мл ДМФА. Реакционную смесь разбавляли изопропиловым спиртом, осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси толуол-ДМФА. Выход 2.95 г (84%). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.61 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 7.30-7.62 (6H, м, аром.+ СН пиразолидин.), 8.42 (1H, с,  $\text{HC}^5$ ), 10.41 (1H, с, NH пиримид.), 10.63 (1H, с, NH пиразолидин.), 13.10 (1H, уш. с, OH). Найдено, %: С 58.10; Н 3.71; N 19.75.  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 58.12; Н 3.73; N 19.93.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Реакции  $\alpha$ -аминоазолов с диэтилбензилиденмалонатом / В. В. Липсон, Т. М. Карножницкая, С. М. Десенко, С. В. Шишкина, О. В. Шишкин, В. И. Мусатов // Журн. орг. химии. – 2007. – Т. 43. – Вып. 2. – С. 257–262.
2. Синтез частично гидрированных пиразоло [3,4-*b*]хинолинонов конденсацией 3-амино-5-метилпиразола с ароматическими альдегидами и димедоном / В. В. Липсон, М. Г. Широкова, О. В. Шишкин, С. В. Шишкина // Журн. орг. химии. – 2006. – Т. 42. – Вып. 7. – С. 470–474.
3. Synthesis of novel hydropyrazolopyridine derivatives in solvent-free conditions via benzotriazole methodology / R. Abonia, E. Rengifo, J. Quiroga, B. Insuasty, J. Cobob, M. Noguerasb // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60. – P. 8839–8843.
4. Development of new fungicides against *Magnaporthe grisea*: Synthesis and biological activity of pyrazolo[3,4-*d*][1,3]thiazine, pyrazolo[1,5-*c*][1,3,5]thiadiazine, and pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine derivatives / C. B. Vicentini, G. Forlani, M. Manfrini, C. Romagnoli, D. Mares // J. Agric. Food Chem. – 2002. – Vol. 50. – P. 4839–4845.
5. Dang, Q. 5-Aminopyrazoles as dienophiles in the inverse electron demand Diels-Alder reactions of 2,4,6-tris(ethoxycarbonyl)-1,3,5-triazine: Syntheses of pyrazolopyrimidines / Q. Dang, B. S. Brown, M. D. Erion // J. Org. Chem. – 1996. – Vol. 61. – P. 5204–5205.
6. Synthesis of pyrazolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidinone regioisomers / L. K. Gavrín, A. Lee, B. A. Provencher, W. W. Massefski, S. D. Huhn, G. M. Ciszewski, D. C. Cole, J. C. McKew // J. Org. Chem. – 2007. – Vol. 72. – P. 1043–1046.
7. Dalinger, I. L. Liquid-phase synthesis of combinatorial libraries based on trifluoromethyl-substituted pyrazolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidine scaffold / I. L. Dalinger, I. A. Vatsadse, S. A. Shevelev // J. Comb. Chem. – 2005. – Vol. 7. – P. 236–245.
8. Sadek, K. U. Reactions with heterocyclic amidines: Synthesis of several new pyrazolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidines and pyrazolo[1,5-*c*]triazines / K. U. Sadek, M. A. Selim, M. A. El-Maghraby // J. Chem. Eng. Data. – 1985. – Vol. 30. – P. 514–515.
9. Senga, K. Synthesis and antischistosomal activity of certain pyrazolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidines / K. Senga, T. Novinson, H. R. Wilson // J. Med. Chem. – 1981. – Vol. 24. – P. 610–613.
10. Novinson, T. Synthesis and antifungal properties of certain 7-alkylaminopyrazolo[1,5- $\alpha$ ] pyrimidines / T. Novinson, R. K. Robins, T. R. Matthews // J. Med. Chem. – 1977. – Vol. 20. – P. 296–299.
11. Lager E. 4-Quinolone derivatives: High-affinity ligands at the benzodiazepine site of brain GABA receptors. Synthesis, pharmacology, and pharmacophore modeling / P. Andersson, J. Nilsson, I. Pettersson, E.O. Nielsen, M. Nielsen, O. Sterner, T. Liljefors // J. Med. Chem. – 2006. – Vol. 49. – P. 2526–2533.
12. Structure-guided optimization of estrogen receptor binding affinity and antagonist potency of pyrazolopyrimidines with basic side chains / H. B. Zhou, S. Sheng, D. R. Compton, Y. Kim, A. Joachimiak, S. Sharma, K. E. Carlson, B. S. Katzenellenbogen, K. W. Nettles, G. L. Greene, J. A. Katzenellenbogen // J. Med. Chem. – 2007. – Vol. 50. – P. 399–403.
13. The discovery of 4-(3-pentylamino)-2,7-dimethyl-8-(2-methyl-4-methoxyphenyl)-pyrazolo-[1,5-*a*]pyrimidine: A corticotropin-releasing factor (hCRF<sub>1</sub>) antagonist / P. J. Gilligan, C. Baldauf, A. Cocuzza, D. Chidester, R. Zaczek, L. W. Fitzgerald, J. McElroy, M. F. Smith, H.-S. L. Shen, J. A. Saye, D. Christ, G. Trainor, D. W. Robertson, P. Hartig // Bioorg. Med. Chem. – 2000. – Vol. 8. – P. 181–184.
14. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии (пер. с нем.) / Вейганд-Хильгетаг. – М. : Химия, 1968. – 454 с.
15. Граник, В. Г. Ацетали амидов и лактамов / В. Г. Граник. – М. : Вузовская книга, 2008. – 584 с.

## СИНТЕЗ НОВЫХ 3,5-ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛОВ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ АНТИАГРЕГАЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ

\*О.В. Демина, старший научный сотрудник, А.В. Лаптев, научный сотрудник, А.Ю. Лукин, ассистент, Н.Е. Беликов, аспирант, К.В. Звездин, аспирант, М.А. Фомин, студент, А.А. Ходонов, профессор, \*С.Д. Варфоломеев, директор института, В.И. Швеиц, заведующий кафедрой кафедры Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
\* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
e-mail: ovd@sky.chph.ras.ru

**Д**ля выявления механизма действия потенциальных антиагрегационных средств класса 3,5-замещенных изоксазолов и определения строения фармакофорного фрагмента были синтезированы два новых соединения этого класса. Апробирована одностадийная схема синтеза соединений класса 5-замещенных пиридил-3-(3-пиридил)изоксазолов в условиях межфазного катализа.

Two new compounds belonging to 3,5-substituted isoxazoles class were synthesized for the action mechanism investigation and the pharmacophore fragment determination of potential anti-aggregative compounds of this class. An attempt to prepare of 5-phenyl-3-(3-pyridyl)isoxazole by the phase-transfer method was described.

**Ключевые слова:** 3,5-замещенные изоксазолы, [3+2]-циклоприсоединение, межфазный катализ, 3-пиридинальдоксим.

**Key words:** 3,5-substituted isoxazoles, [3+2] cycloaddition, phase-transfer catalysis, 3-pyridinaldoxime.

### Введение

Поиск и разработка новых антиагрегационных средств является актуальной задачей в течение последних 50 лет, так как смертность вследствие нарушений в системе свертывания крови при сердечно-сосудистых заболеваниях занимает первое место в мире. В настоящее время большое внимание уделяется дизайну и синтезу новых химических структур, проявляющих этот вид биологической активности при взаимодействии как с традиционными мишенями – белками, так и с вновь открытыми [1]. Наиболее перспективными в этом плане являются гетероциклические соединения [1–5].

Гетероциклические соединения разных химических классов обладают широким спектром биологических активностей, и разработка методов получения библиотек гетероциклических соединений различных классов с большим разнообразием заместителей, обладающих заданной биологической активностью, является актуальной задачей комбинаторной органической химии [1–6].

Известно, что замещенные изоксазолы могут обладать следующим спектром биологических активностей: гипогликемической, антиканцерогенной, антиагрегационной, анальгетической, противовоспалительной, язвенной, противомикробной и противогрибковой. Соединения этого класса могут быть селективными агонистами клонированных рецепторов D<sub>4</sub> дофамина человека, антагонистами GABA<sub>A</sub> и ингибиторами циклооксигеназы-2 [1, 2]. За последние несколько лет отмечен большой интерес к поиску новых биологически активных производных изоксазолов и дизайну

новых синтетических схем их получения [2–5]. Общие методы получения замещенных изоксазолов не слишком изменились за последние 50 лет, и наиболее предпочтительными остаются два способа получения замещенных изоксазолов: из нитрилоксидов и алкинов по реакции [3+2]-циклоприсоединения или из традиционных синтонов – 1,3-дикетонов и гидроксил-амин [6]. Замещенные изоксазолы часто используют в различных синтетических схемах получения биологически активных веществ в качестве интермедиатов из-за возможности раскрытия изоксазольного цикла в мягких условиях [6].

Ранее нами впервые было доказано, что сочетание в одной молекуле двух фармакофорных фрагментов – пиридинового и изоксазольного, приводит к появлению антиагрегационной активности в приемлемом фармакологическом диапазоне [7, 8]. Более того, несколько наиболее активных соединений этой серии показали низкие значения острой токсичности [9, 10]. Для синтеза нами была использована реакция [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксидов к алкинам, что позволило варьировать заместители по C5-положению изоксазольного кольца без дополнительных стадий синтеза, с сохранением в третьем положении изоксазольного кольца 2-, 3- или 4-пиридинового фрагмента в качестве заместителя. Нами было показано, что замещенные пиридил-изоксазолы являются потенциальными антиагрегационными средствами, проявляя активность *in vitro* на обогащенной тромбоцитами плазме крови человека при использовании в качестве индуктора арахидоновой кислоты в диапазоне

$10^{-6} - 10^{-4}$  М [8, 9].

В данной работе описан синтез двух новых соединений класса 3,5-замещенных изоксазолов, необходимых для дальнейшего исследования механизма действия на тромбоциты человека и определения фармакофорного фрагмента молекул этого класса, а также одностадийная схема получения синтезированного нами ранее 3-(3-пиридил)-5-фенилизоксазола с использованием метода межфазного катализа.

### Результаты и их обсуждение

Синтез 3,5-замещенных пиридилизоксазолов проводили по схеме, модифицированной нами ранее (схема 1, верхняя строка) [10]. Эта схема синтеза позволяет региоселективно получать 3,5-замещенные изоксазолы и их 4,5-дигидропроизводные, что было подтверждено при помощи масс- и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров [10, 11]. В качестве исходного соединения использовали продажный реактив, 3-пиридинальдоксим (1), который превращали в гидрохлорид хлорангирида пиридин-3-гидроксимовой кислоты (2) с выходом 95% при хлорировании газообразным

хлором в дихлорметане. 5-Замещенные пиридилизоксазолы получали по реакции [3+2]-циклоприсоединения при прибавлении 2 экв. триэтиламина к смеси 1 экв. гидрохлорида хлорангирида пиридин-3-гидроксимовой кислоты (2) и 3-5 экв. терминального ацетиленового производного. Нами было установлено, что для нормального протекания реакции с теми же выходами вместо избыточных 5 экв. терминального ацетиленового или этиленового производного достаточно 3 экв. Процедура медленного прибавления триэтиламина при температуре реакционной смеси  $-5 \div 0^\circ\text{C}$  для генерирования нитрилоксидов является обязательной для данной реакции, так как позволяет снизить скорость конкурирующей побочной реакции димеризации с образованием фураноксанов.

Как показали проведенные эксперименты, реакция [3+2]-циклоприсоединения протекала региоселективно, и по данным ТСХ и анализа строения продуктов с помощью масс- и  $^1\text{H}$ -ЯМР спектров образования 3,4-замещенного региоизомера изоксазолов не было зафиксировано ни в одном случае.

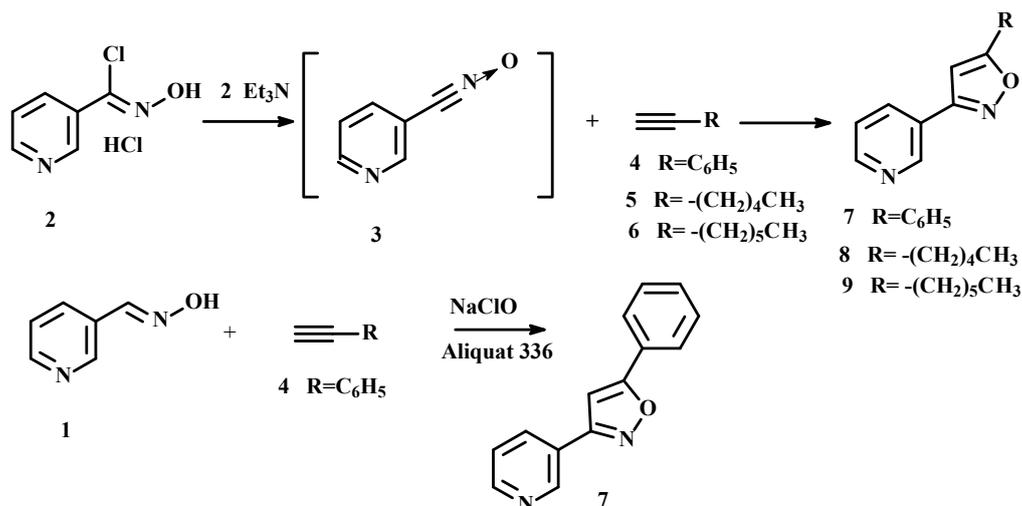


Схема 1. Схема синтеза 5-замещенных 3-(3-пиридил)изоксазолов.

Полученные продукты 8-9 имели низкие значения температуры плавления – 30-34°C для 5-гексил- и 16-20°C для 5-пентил-3-(3-пиридил)изоксазола, что привело к необходимости использовать для их выделения вместо простой процедуры кристаллизации колоночную хроматографию с дополнительной очисткой при помощи системы флэш-хроматографии «Biotage Flash+» (картридж – 15×150 мм, силикагель). Система «Biotage Flash+» позволила быстро и эффективно очистить целевые вещества до гомогенности. Этот вариант проведения полупрепаративной колоночной хроматографии обладает несомненным преимуществом перед обычными открытыми колонками при выделении продуктов реакции с очень близкими значениями  $R_f$  продуктов и примесей практи-

чески без потерь основного вещества, при минимальных расходах элюентов (петroleumный эфир – этилацетат) и уменьшении времени разделения.

Структура синтезированных соединений 7-9 была подтверждена на основании данных  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии электронного удара.

Для исключения из схемы синтеза трудоемкой стадии хлорирования газообразным хлором нами успешно была проведена апробация одностадийного способа получения 3-(3-пиридил)-5-фенилизоксазола (7) из исходных веществ – 3-пиридинальдоксима (1) и фенилацетилена (4) при использовании катализатора межфазного переноса – Aliquat 336 (схема 1, нижняя строка) в двухфазной системе

дихлорметан – раствор «Белизны». В условиях межфазного катализа в качестве хлорирующего агента был применен продажный препарат «Белизна» с содержанием гипохлорита натрия от 4 до 7%, при этом хлорирование, генерирование нитрилоксиоксида и целевая реакция [3+2]-цикло-присоединения происходили одновременно на границе раздела фаз двухфазной системы дихлорметан – раствор «Белизны». Изоксазол **7** был также синтезирован по реакции [3+2]-циклоприсоединения с целью сравнения выходов для двух схем синтеза. В случае одностадийной схемы синтеза целевой продукт **7** был получен с низким выходом по сравнению с выходом по стандартной схеме: 15.7 и 38%, соответственно. Использование в качестве катализатора межфазного переноса других реагентов – гидроксида бензилтриметил-аммония и 18-крауна-6 – оказалось менее удачным: в первом случае при мониторинге реакции детектировались лишь следы продукта, во втором случае количество целевого продукта не превышало 7%. Мы полагаем, что дальнейшее усовершенствование этого процесса позволит повысить выход до 30-40%.

Ранее нами было показано, что 3-(3-пиридил)-5-фенилизоксазол (**7**) обладает антиагрегационной активностью в фармакологически приемлемом диапазоне  $10^{-6}$  –  $10^{-4}$  М [9, 12]. Первичная проверка 5-гексил-3-(3-пиридил)-изоксазола (**9**) на антиагрегационную активность *in vitro* в Гематологическом научном центре РАМН по ранее апробированной нами методике [13] позволила сделать вывод, что данное вещество обладает антиагрегационной активностью, и значение  $IC_{50}$  для него составляет <100 мкМ. Дальнейшее исследование данного соединения и 5-пентил-3-(3-пиридил)-изоксазола (**8**) в качестве ингибиторов агрегации тромбоцитов при сравнении с 3-(3-пиридил)-5-фенилизоксазолом (**7**) позволит уточнить структуру фармакофорного фрагмента его молекулы, в частности – необходимость наличия фенильного заместителя в C5-положении изоксазольного кольца.

#### Экспериментальная часть

В работе использовались: катализатор межфазного переноса Aliquat 336 (Aldrich, США), 1-гептин, 1-октин, 18-краун-6, 3-пиридинальдоксим (Merck, Германия), соляная кислота, триэтиламин, фенилацетилен, препарат отбеливающего средства «Белизна» (Россия), силикагель SilPerl (Kavalier, Чехия), растворители отечественного производства марки «х.ч.»: дихлорметан, этанол, гексан, метанол, диэтиловый эфир. Все растворители были перегнаны перед использованием. Фенилацетилен предварительно очищали перегонкой в атмосфере аргона

непосредственно перед реакцией.

Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР регистрировали в дейтерохлороформе и диметилсульфоксиде- $d_6$ , на спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) относительно внутреннего стандарта тетраметилсилана ( $\delta$  0.000). Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan-4021 (США) с прямым вводом образца при энергии ионизации 70 эВ.

Температуры плавления соединений были определены на столике Кофлера с точностью 1-2°C.

Тонкослойную хроматографию всех соединений проводили на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier, Чехия), Kieselgel 60F<sub>254</sub> (Merck, Германия) и Sorbfil (Россия) в системе растворителей метанол – хлористый метилен, 1 : 90, детекцию пятен – в УФ-свете и в парах йода.

Для колоночной хроматографии использовали силикагель SilPerl (Чехия). Для дополнительной очистки аналитических образцов соединений **8-9** применяли препаративную колоночную хроматографию на флеш-хроматографе модели «Biotage Flash+», картридж – 15×150 мм, силикагель (Biotage Inc., США), в системе петролейный эфир – этилацетат, с подачей элюента при помощи полупрепаративного жидкостного насоса среднего давления (Чехия), давление 2-10 атм, расход 8 мл/мин.

**Гидрохлорид хлорангирида пиридин-3-гидроксимовой кислоты (2).** К раствору 6.32 г (0.052 моль) коммерчески доступного 3-пиридинальдоксима (**1**) в 150 мл свежеперегнанного дихлорметана при -15 ÷ -10°C и перемешивании пропускали сильный ток сухого хлора в течение 3 ч до появления устойчивой желто-зеленой окраски реакционной массы с выпадением осадка гидрохлорида 3-пиридилгидроксимоилхлорида (**2**). Затем реакционную массу разбавляли 250 мл сухого эфира, и осадок отделяли на фильтре, промывали сухим диэтиловым эфиром (3×100 мл), сушили при 0.01 мм рт. ст. Выход: 9.5 г (95%), т. пл. 192-193°C (лит. данные: т. пл. 196°C (CH<sub>3</sub>OH) [9]).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , ДМСО- $d_6$ ): 7.98 (1H, дд,  $J$  = 8.2, 5.0 Гц, 5-H(Py)); 8.70 (1H, ддд,  $J$  = 8.2, 2.0, 1.2 Гц, 4-H(Py)); 8.94 (1H, дд,  $J$  = 5.0, 1.2 Гц, 6-H(Py)); 9.10 (1H, д,  $J$  = 2.0, 2-H(Py)); 9.64 (1H, ушир. с, N-H); 13.26 (1H, ушир. с, =N-OH). Найдено, %: С 36.95; Н 2.98; N 13.72; Cl 35.87. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 37.33; Н 3.13; N 14.51; Cl 36.73.

**3-(3-Пиридил)-5-фенилизоксазол (7).** К перемешиваемому раствору 1.56 г (0.008 моль) гидрохлорида пиридил-3-гидроксимоилхлорида (**2**) и 4.1 г (0.04 моль) фенилацетилена (**4**) в 100 мл сухого этанола по каплям при -5 ÷ 0°C прибавляли раствор 1.62 г (0.016 моль) триэтиламина в 30 мл сухого этанола. Реакционную массу выдерживали 20-24 ч при 20°C, затем

растворитель удаляли в вакууме. Полученный остаток суспендировали в 50 мл сухого эфира, выпавший осадок гидрохлорида триэтиламина отделяли фильтрованием, промывали сухим эфиром (3×10 мл). Объединенные фильтраты упаривали, остаток дважды перекристаллизовали из бензола. Выход: 0.68 г (38%), т.пл. 142-143°C,  $R_f$  0.57.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , ДМСО- $d_6$ ): 7.6 (1H, дд,  $J = 8.2, 5.0$  Гц, 5- $\text{H}$ (Py)); 8.30 (1H, ддд,  $J = 8.2, 2.5, 1.8$  Гц, 4- $\text{H}$ (Py)); 8.71 (1H, дд,  $J = 5.0, 1.8$  Гц, 6- $\text{H}$ (Py)); 9.11 (1H, д,  $J = 2.0$  Гц, 2- $\text{H}$ (Py)); 7.72 (1H, с, 4- $\text{H}$  изокс.); 7.58-7.72 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph}$ ). Масс-спектр ( $m/z$ ): 222.3 [ $M^+$ ]. Найдено, %: С 74.89; Н 4.21; N 11.78.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 75.57; Н 4.53; N 12.60.

**5-Пентил-3-(3-пиридил)изоксазол (8)** получали аналогично соединению (7) из 1.5 г (0.0078 моль) гидрохлорида 3-пиридилгидроксимоилхлорида (2) и 2.26 г (0.0234 моль) 1-гептина (5) в течение 48 ч. После стандартной обработки объединенные фильтраты упаривали, полученный остаток хроматографировали на колонке с силикагелем SilPerl с использованием в качестве элюента смеси дихлорметан – этанол с градиентом этанола от 1 до 10%. Выход: 0.44 г (26%),  $R_f$  0.76.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.91 (3H, т,  $\text{CH}_3$ -пентил); 1.36 (4H, м,  $\text{H}_2\text{C}$ -пентил); 1.75 и 2.82 (4H, м,  $\text{H}_2\text{C}$ -пентил); 6.35 (1H, с, 4-Н изокс.); 7.4 (1H, дд,  $J = 8.1, 5.0$  Гц, 5-Н(Py)); 8.17 (1H, ддд,  $J = 8.1, 2.5, 1.8$  Гц, 4-Н(Py)); 8.66 (1H, дд,  $J = 5.0, 1.8$  Гц, 6-Н(Py)); 9.01 (1H, д,  $J = 2.0, 2\text{-H(Py)}$ ). Масс-спектр ( $m/z$ ): 216.1 [ $M^+$ ].

**5-Гексил-3-(3-пиридил)изоксазол (9)** получали аналогично соединению (8) из 2.0 г (0.0104 моль) гидрохлорида 3-пиридилгидроксимоилхлорида (2) и 3.44 г (0.0312 моль) 1-октина (6) в течение 20-24 ч. Очистку проводили аналогично приведенной для соединения (8) процедуре (градиент этанола в дихлорметане от 2 до 10%). Выход: 0.89 г (37%), белое аморфное,  $R_f$  0.75.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.89 (3H, т,  $\text{CH}_3$ -гексил); 1.33 (6H, м,  $\text{H}_2\text{C}$ -гексил); 1.75 и 2.83 (2×2H, м,  $\text{H}_2\text{C}$ -гексил); 6.41 (1H, с, 4-Н изокс.); 7.75 (1H, дд,  $J = 8.1, 5.0$  Гц, 5-Н(Py)); 8.54 (1H, ддд,  $J = 8.1, 2.5, 1.8$  Гц, 4-Н(Py)); 8.74 (1H, дд,  $J = 5.0, 1.8$  Гц, 6-Н(Py)); 9.11 (1H, д,  $J = 2.0$  Гц, 2-Н(Py)). Масс-спектр ( $m/z$ ): 230.1 [ $M^+$ ].

**Получение 3-(3-пиридил)-5-фенилизоксазола (7) с использованием метода межфазного**

**катализа.** К перемешиваемому раствору 1.03 г (0.0082 моль) 3-пиридинальдоксима (1), 1.3 г (0.0127 моль) фенилацетилена (4) и 100 мкл Aliquat 336 в 60 мл дихлорметана по каплям прибавляли 15.3 мл препарата «Белизна» (~0.0082 моль гипохлорита натрия) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали 48 ч при 20°C. Мониторинг реакции проводили при помощи ТСХ в системе дихлорметан – этанол, 10 : 1. Отделяли слой дихлорметана от водного слоя в делительной воронке, экстрагировали содержимое водного слоя дихлорметаном (3×20 мл), затем объединенный органический экстракт сушили сульфатом натрия с последующей фильтрацией и удалением растворителя в вакууме. Остаток в количестве 1.9 г хроматографировали на колонке с силикагелем SilPerl с использованием в качестве элюента смеси дихлорметан – этанол с градиентом этанола от 1 до 20%. Выход: 0.29 г (15.7%), т. пл. 142-143°C,  $R_f$  0.57.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр ( $\delta$ , ДМСО- $d_6$ ): 7.6 (1H, дд,  $J = 8.2, 5.0$  Гц, 5-Н(Py)); 8.30 (1H, ддд,  $J = 8.2, 2.5, 1.8$  Гц, 4-Н(Py)); 8.71 (1H, дд,  $J = 5.0, 1.8$  Гц, 6-Н(Py)); 9.11 (1H, д,  $J = 2.0, 2\text{-H(Py)}$ ); 7.72 (1H, с, 4-Н изокс.), 7.58-7.72 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ph}$ ). Масс-спектр ( $m/z$ ): 222.3 [ $M^+$ ].

#### Заключение

Нами был осуществлен синтез двух новых производных 3-(3-пиридил)изоксазолов **8-9**, содержащих в 5-м положении изоксазольного кольца пентильный и гексильный фрагменты, по реакции [3+2]-циклоприсоединения из исходного 3-пиридинальдоксима и соответствующего терминального ацетилена с умеренными выходами при использовании флэш-хроматографической системы «Biotage Flash+» для очистки веществ с очень близкими значениями  $R_f$  ( $\Delta R_f$  0.05–0.1). На примере 3-(3-пиридил)-5-фенилизоксазола (7) успешно проведена апробация одностадийного способа получения 5-замещенных пиридилизоксазолов с применением межфазного катализа в двухфазной системе дихлорметан – раствор «Белизна». Предварительное тестирование 5-гексил-3-(3-пиридил)изоксазола (9) на антиагрегационную активность *in vitro*, выполненное нами, подтвердило, что данное соединение является ингибитором агрегации тромбоцитов человека.

Данная работа была выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 09-04-01003а и госконтракта № 16.740.11.0177 в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Агрегация тромбоцитов человека: молекулярно-кинетические механизмы и пути регуляции / О. В. Демина, А. А. Ходонов, В. И. Швец, С. Д. Варфоломеев // Биол. мембраны. – 2002. – Т. 19, № 2. – С. 115–152.
2. Waldo, J. P. Synthesis of isoxazoles via electrophilic cyclization / J. P. Waldo, R. C. Larock // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7, № 23. – P. 5203–5205.
3. Denmark, S. E. Synthesis of 3,4,5-trisubstituted isoxazoles via sequential [3+2] cycloaddition. Silicon-based cross-coupling reactions / S. E. Denmark, J. M. Kallemeyn // J. Org. Chem. – 2005. – Vol. 70, № 7. – P. 2839–2842.
4. Lautens, M. Synthetic studies of the formation of oxazoles and isoxazoles from N-acetoacetyl derivatives: scope and limitations / M. Lautens, A. Roy // Org. Lett. – 2000. – Vol. 2, № 4. – P. 555–557.
5. Regioselective synthesis of polysubstituted pyrazoles and isoxazoles / A. R. Katritzky, M. Wang, S. Zhang, M. V. Voronkov // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66, № 20. – P. 6787–6791.
6. Katritzky, A. R. Comprehensive heterocyclic chemistry / A. R. Katritzky, C. W. Rees. – Oxford : Pergamon Press, 1984. – Vol. 1. – 651 p.
7. А.с. 1624958 СССР, МКИ С 07D 413/04. 5-Оксиметил-3-(пирид-2-ил)изоксазол, обладающий способностью ингибировать агрегацию тромбоцитов / Б. И. Горин, О. В. Демина, С. Д. Варфоломеев, П. В. Вржеш, А. В. Татаринцев. – зарегистр. 01.10.1990.
8. А.с. 1746676 СССР, МКИ С 07D 413/04. 5-Оксиметил-3-(пирид-3-ил)изоксазол, обладающий антиагрегационной активностью / Б. И. Горин, О. В. Демина, С. Д. Варфоломеев, П. В. Вржеш, А. В. Татаринцев, Д. Е. Ершов. – зарегистр. 08.03.1992.
9. Пат. РФ 2088229, МКИ С 07D 413/04. Антиагрегационные средства / О. В. Демина, С. Д. Варфоломеев, П. В. Вржеш, А. В. Татаринцев. – зарегистр. 27.08.1997.
10. Синтез новых ингибиторов агрегации тромбоцитов - замещенных пиридилизоксазолов и их 4,5-дигидроаналогов / О. В. Демина, П. В. Вржеш, А. А. Ходонов, В. И. Козловский, С. Д. Варфоломеев // Биоорганическая химия. – 1995. – Т. 21, № 12. – С. 933–940.
11. Региоселективный подход к получению нового класса тромбоцит-активных средств / О. В. Демина, С. Д. Варфоломеев, Н. М. Панкратова, А. А. Ходонов // Сб. трудов VI Междунар. научно-техн. конф. «Научно-технические химические технологии» – Москва, 1999. – С. 180–182.
12. Supercooperativity in platelet aggregation: substituted pyridyl-isoxazoles, a new class of supercooperative platelet aggregation inhibitors / P. V. Vrzheschch, O. V. Demina, S. I. Shram, S. D. Varfolomeev // FEBS Lett. – 1994. – Vol. 351. – P. 168–170.
13. Кинетика клеточного ответа. Явление суперкооперативности при агрегации тромбоцитов / П. В. Вржеш, А. В. Татаринцев, Д. Э. Ершов, Н. А. Федоров, С. В. Зайцев, С. Д. Варфоломеев // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 307. – С. 477–480.

## СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА И ПУРПУРИНА 18

*Н.В. Коновалова, доцент, В.С. Лебедева, старший научный сотрудник,*

*Р.Д. Рузиев, научный сотрудник*

*кафедра Химии и технологии биологически активных соединений*

*им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: nadejda\_73@mail.ru*

**П**олучены донорно-акцепторные системы на основе 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина, пурпурина 18 и 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинона для моделирования природных фотопреобразующих комплексов и изучены их спектральные свойства.

*Donor-acceptor systems based on 5-(*n*-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin, purpurin 18 and 2-(2-hydroxyethyl)thio-3-methyl-1,4-naphthoquinone were synthesized to simulate the natural photoconverting systems. Their spectral properties were studied.*

**Ключевые слова:** порфирины, хлорины, хиноны, синтез, фотосинтетические модельные системы.

**Key words:** porphyrins, chlorins, quinones, synthesis, photosynthetic model systems.

Изучение процессов поглощения и передачи солнечной энергии, а также ее последующего превращения в химическую форму, осуществляемых в ходе фотосинтеза, является актуальной задачей биоорганической химии и биофизики. Один из широко используемых подходов к решению этой проблемы заключается в создании относительно простых синтетических моделей, способных воспроизводить отдельные стадии природных фотосинтетических процессов. Удобными моделями для изучения переноса энергии и электрона служат ковалентно связанные донорно-акцепторные системы, в которых в качестве донора используются тетрапиррольные соединения (порфирины и хлорины), а в качестве акцептора – хиноны [1-3].

Целью данной работы является создание и изучение спектральных свойств молекулярных систем на основе порфиринов и хлоринов для моделирования процессов переноса энергии и электрона, протекающих в природных фотопреобразующих комплексах.

В качестве порфиринового компонента нами был выбран 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, в качестве хлоринового – доступное производное природного пигмента хлорофилла *a* – пурпурин 18. Эти тетрапиррольные пигменты различаются спектральными характеристиками и параметрами возбужденных состояний: хлорины, в отличие от порфиринов, характеризуются сильным поглощением как в голубой, так и в красной областях видимого диапазона солнечного спектра и имеют пониженную по сравнению с порфиринами энергию возбужденного синглетного состояния. Это позволяет изучать направленный перенос энергии в порфирин-хлориновых донорно-акцепторных системах [2, 4-6]. В качестве акцептора электронов был использован 2-(2-

гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинон, поскольку известно, что производные нафтохинона, содержащие атом серы, обладают высокой электроноакцепторной активностью [7].

Пурпурин 18 (**I**) получали окислением хлорофилла *a*, предварительно экстрагированного из синезеленых водорослей *Spirulina platensis*, под действием кислорода воздуха в щелочной среде с последующим подкислением по методике, отработанной на кафедре ХТБАС [8]. Исходным соединением для получения 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (**II**) являлся тетрафенилпорфирин, который был синтезирован конденсацией пиррола с бензальдегидом в кипящей пропионовой кислоте по методу Адлера [9]. Дальнейшее региоспецифичное введение нитрогруппы в *para*-положение одного бензольного кольца мезо-тетрафенилпорфирина под действием дымящей азотной кислоты осуществляли по методике [10]. Восстановление нитрогруппы в молекуле образовавшегося 5-(*n*-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина проводили по стандартной методике действием хлорида олова в соляной кислоте [10].

Синтез 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинона (**III**) осуществляли взаимодействием 2-меркаптоэтанола с 3-метил-1,4-нафтохиноном [11].

Диада пурпурин-нафтохинон **IV** была получена последовательной активацией карбоксильной группы остатка пропионовой кислоты в положении 17 хлоринового макроцикла тионилхлоридом с образованием соответствующего хлорангидрида и его дальнейшим взаимодействием с хиноном **III** в безводном хлороформе в присутствии 4-диметил-аминопиридина (DMAP) (схема 1). После хроматографической очистки на силикагеле выход соединения **IV** составил 57%.

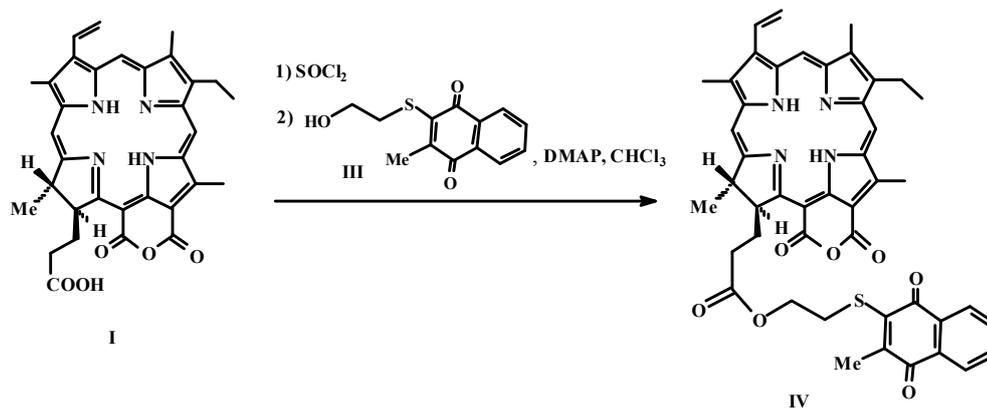


Схема 1. Синтез пурпури-хиноновой диады IV.

Структура диады IV подтверждена данными электронной,  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В видимой области электронного спектра поглощения соединения IV максимум основной полосы поглощения наблюдается при 700 нм, что свидетельствует о присутствии в молекуле ангидридного цикла, сопряженного с хлориновым макрокольцом. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют как сигналы протонов хлоринового макроцикла, так и сигналы протонов нафтохинонового фрагмента: мультиплеты при 7.52 и 7.87 м.д., соответствующие протонам ароматического кольца, мультиплеты протонов метиленовых групп при 3.33 и 4.16 м.д. и синглет 3'-CH<sub>3</sub> группы при

2.18 м.д. Кроме того, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  хлорин-хиноновой диады IV были обнаружены сдвиги сигналов протонов хинонового остатка в область сильного поля на ~0.2 м.д. по сравнению с их положением в спектре исходного хинона III, что обусловлено действием магнитной анизотропии тетрапиррольного кольца [11].

Для получения диады порфири-хинон VII аминокетильную группу порфирина II предварительно ацилировали янтарным ангидридом в пиридине (схема 2). После обработки сукцинильного производного порфирина V диазометаном был получен метиловый эфир VI, структура которого подтверждена методом  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии.

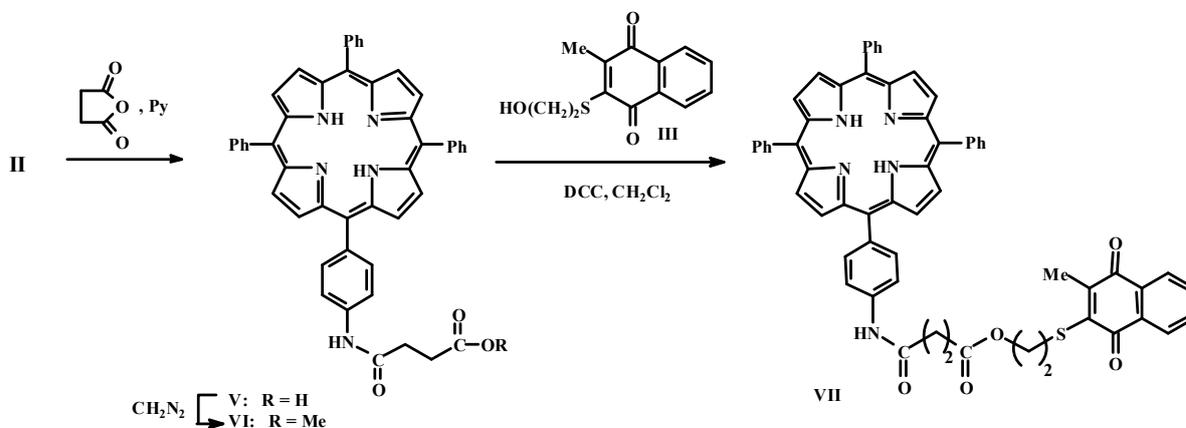


Схема 2. Синтез порфири-хиноновой диады VII.

Взаимодействием производного порфирина V с хиноном III в присутствии *N,N'*-дихлоргексилкарбодиимида (DCC) в безводном дихлорметане получена диада VII с выходом 42% (схема 2). Структура синтезированной диады VII подтверждена данными электронной и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии. Наличие в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР соединения VII синглета  $\beta$ -протонов при 8.85 м.д. и мультиплетов протонов фенильных заместителей при 8.20, 7.89 и 7.73 м.д. свидетельствует о присутствии в структуре диады порфиринового макроцикла. Кроме того, в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР наблюдаются сигналы протонов хинонового фрагмента: мультиплеты интенсивностью в два протона

каждый при 8.07 и 7.68 м.д., отнесенные к ароматическим протонам при атомах углерода C(6'), C(7') и C(5'), C(8'), соответственно, два триплета интенсивностью в два протона каждый при 4.42 и 3.51 м.д., отнесенные к протонам CH<sub>2</sub>-групп, и синглет 3'-CH<sub>3</sub>-группы при 2.78 м.д.

В ходе работы также был осуществлен синтез донорно-акцепторной системы, состоящей из цинкового комплекса 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина и пурпурина 18. При получении диады порфири-хлорин VIII, как и в случае синтеза пурпури-хиноновой диады IV, был использован хлорангидридный метод активации карбоксильной группы пор-

пурина 18. Порфирин-хлориновая диада **VIII** была получена взаимодействием хлорангидрида пурпурина 18 с 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирином (**II**) в присутствии DMAP с выходом 52% (схема 3). В спектре <sup>1</sup>H-ЯМР полученного гетеродимера **VIII** наряду с сигналами протонов хлоринового макроцикла присутствуют мультиплеты β-протонов в области 8.92-8.55 м.д. и протонов фенильных заместителей в области 8.23-8.05 м.д., свидетельствующие о наличии порфиринового фрагмента.

В видимой области электронного спектра порфирин-хлориновой диады **VIII** имеются Q-полосы при 514, 548 и 647 нм, обусловленные аддитивным вкладом двух тетрапиррольных компонент, полоса при 591 нм, относящаяся к

поглощению порфиринового макроцикла, и полосы поглощения при 482 и 702 нм, характерные для хлоринового макроцикла. В то же время, в области полосы Soret в спектре диады **VIII** имеется одна слегка уширенная полоса поглощения с максимумом при 419 нм, коэффициент экстинкции которой значительно меньше коэффициента экстинкции полосы Soret порфирина **II** (при 420 нм), а также небольшое плечо в ближней УФ-области спектра, обусловленное вкладом хлориновой компоненты. Уменьшение интенсивности полосы Soret порфириновой компоненты в составе диады **VIII** свидетельствует о наличии внутримолекулярных электронных взаимодействий между компонентами диады в основном энергетическом состоянии [12].

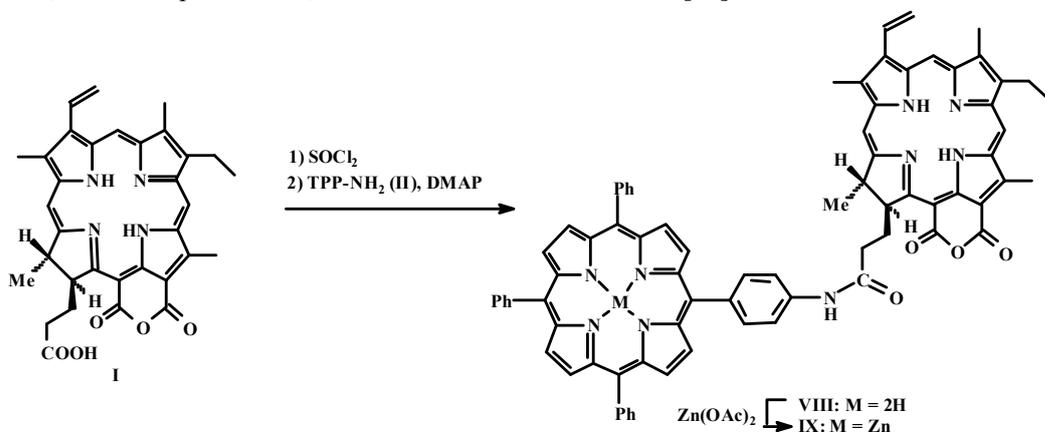


Схема 3. Синтез порфирин-хлориновой диады **VIII** и ее моноцинкового комплекса **IX**.

Моноцинковый комплекс гетеродимера **IX** синтезировали обработкой соединения **VIII** ацетатом цинка в смеси хлороформ–метанол при комнатной температуре (схема 3). В этих условиях в течение первых 5 мин происходит введение металла только в порфириновый макроцикл гетеродимера [13]. Структура соединения **IX** подтверждена данными электронной, <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Спектры эмиссии флуоресценции синтезированных соединений **IV**, **VII** и **IX** были измерены при облучении их растворов в хлороформе при длине волны λ<sub>возб</sub> 550 нм. В спектрах

флуоресценции хиноновых производных **IV** и **VII** наблюдалось снижение интенсивности свечения по сравнению с интенсивностью полос эмиссии в спектрах исходных пурпурина 18 и порфирина **II** (рис. 1, 2). Подобное тушение флуоресценции, характерное для ковалентно связанных порфирин/хлорин-хиноновых соединений [1, 7, 11], свидетельствует о дезактивации синглетного возбужденного состояния тетрапиррольного макроцикла в диадах **IV** и **VII** путем переноса электрона к присоединенному хинону. Следует также отметить, что тушение флуоресценции в пурпурин-хиноновом производном **IV** было выражено гораздо слабее, чем

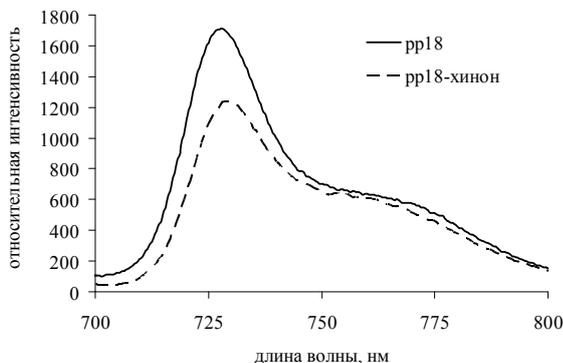


Рис. 1. Спектры флуоресценции пурпурина 18 (pp18, **I**) и хлорин-хиноновой диады **IV** (λ<sub>возб</sub> 550 нм) в CHCl<sub>3</sub>, c = 1.3 × 10<sup>-5</sup> моль/л.

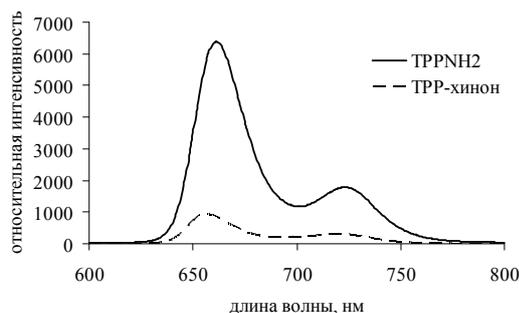


Рис. 2. Спектры флуоресценции порфирина **II** (TPPNH<sub>2</sub>) и порфирин-хиноновой диады **VII** (λ<sub>возб</sub> 550 нм) в CHCl<sub>3</sub>, c = 5 × 10<sup>-5</sup> моль/л.

в порфирин-хиноновой диаде VII, что указывает на более эффективный перенос электрона в последнем соединении.

В спектре флуоресценции порфирин-хлориновой диады IX (рис. 3) присутствует полоса при 726 нм, относящаяся к свечению пурпурина 18, и практически отсутствуют полосы при 612 и 659 нм, относящиеся к флуоресценции ZnTPP-NH<sub>2</sub>. Кроме того, наблюдается небольшое снижение интенсивности свечения пурпурина в составе диады по сравнению с интенсивностью эмиссии индивидуального хлорина. Наблюдаемые изменения в спектре флуоресценции порфирин-хлориновой диады могут свидетельствовать о дезактивации синглетного возбужденного состояния цинкового комплекса порфирина путем переноса электрона к свободному основанию хлорина [4, 14-16].

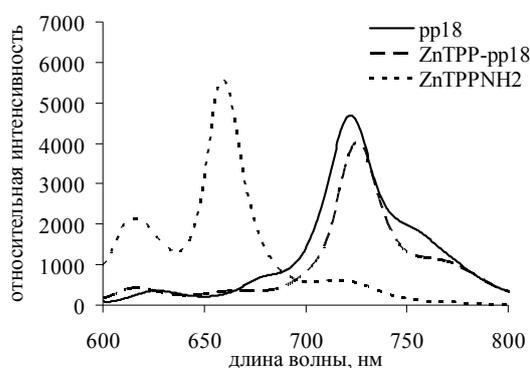


Рис. 3. Спектры флуоресценции пурпурина 18 (pp18, I), порфирин-хлориновой диады IX ( $c = 5 \times 10^{-5}$  моль/л) и цинкового комплекса порфирина II (ZnTPPNH<sub>2</sub>,  $c = 5 \times 10^{-4}$  моль/л) в CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{возб}}$  550 нм.

Таким образом, в ходе работы были получены фотоактивные диады пурпурин 18–нафтохинон (IV), тетрафенилпорфирин–нафтохинон (VII), а также порфирин-хлориновые донорно-акцепторные системы VIII и IX, которые могут служить моделями, воспроизводящими процессы переноса электрона при фотосинтезе.

### Экспериментальная часть

В синтезах использовали пиррол, пропионовую кислоту, дымящую азотную кислоту (99.5%, d 1.52 г/мл), 3-метил-1,4-нафтохинон, 4-диметиламинопиридин и 2-меркаптоэтанол фирмы «Fluka», N,N'-дициклогексилкарбодиимид фирмы «Sigma», остальные реактивы и органические растворители отечественного производства (фирмы «Химмед», «Реахим»). Пиррол и бензальдегид перегоняли в вакууме при пропускании тока аргона, 2-меркаптоэтанол сушили над щелочью и молекулярными ситами 5Å, перегоняли в вакууме над ситами 5Å.

Реакции осуществляли в безводных растворителях. Пиридин перегоняли над гидроксидом натрия, метанол — над магниевой стружкой, толуол — над металлическим натрием. Хлороформ и дихлорметан встряхивали с концентрированной серной кислотой, промывали раствором бикарбоната натрия и водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли над гидридом кальция.

Пурпурин 18 (I) получали по методике [8]. Синтез 5-(n-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (II) осуществлен в соответствии с [9, 10]. Цинковый комплекс 5-(n-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина получали обработкой соответствующего свободного основания порфирина ацетатом цинка в смеси хлороформ–метанол по описанной методике [11]. 2-(2-Гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинон (III) получали по методике [11]. Для приготовления раствора диазометана использовали методику, приведенную в [17].

Аналитическая тонкослойная хроматография проведена на пластинках HPTLC-Kieselgel 60 с концентрирующей зоной (Merck, Германия), Sorbfil (Россия), Silufol (Чехия). Для колоночной хроматографии применяли силикагель Kieselgel 60 H (Merck, Германия). Препаративную тонкослойную хроматографию проводили на пластинках с силикагелем Chemapol L 5/40 (Чехия) с толщиной слоя 1 мм. Электронные спектры записывали на спектрофотометре Jasco UV-7800 (Япония) в области 350-750 нм в хлороформе. Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц в дейтерохлороформе, отнесение сигналов проводили по остаточному сигналу хлороформа при 7.26 м.д. Масс-спектры регистрировали на спектрометре Vision 2000 методом MALDI в сочетании с время-пролетным анализатором. Спектры флуоресценции записывали на стационарном спектрофлуориметре Jasco FP-777 (Япония) при облучении растворов соединений I, II, IV, VII, VIII и IX в хлороформе при длине волны 550 нм.

**17<sup>3</sup>-[2-(3-Метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тио-этил]пурпурин 18 (IV).** К 25 мг (0.044 ммоль) пурпурина 18 (I) прибавляли 0.3 мл (4.18 ммоль) тионилхлорида и перемешивали 15 мин при 25°C. Реакционную массу упаривали в вакууме, прибавляли 3 мл абсолютного толуола и повторно упаривали досуха. К остатку прибавляли раствор 17 мг (0.068 ммоль) хинона III в 5 мл хлороформа и 11 мг (0.090 ммоль) DMAP и перемешивали 20 мин при 25°C. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа, промывали водой (3×100 мл), органический слой отделяли, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине с силикагелем в системе

хлороформ–метанол, 50:1. Выход: 20 мг (57%). Электронный спектр ( $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon/10^3$ )): 360 (64.5), 410 (173.2), 480 (7.0), 508 (10.6), 546 (38.0), 644 (14.7), 700 (76.7).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 9.60 (1H, с, 10-H), 9.39 (1H, с, 5-H), 8.57 (1H, с, 20-H), 7.87 (2H, м, 5'-H, 8'-H), 7.85 (1H, дд,  $J = 18$  и 10 Гц, 3<sup>1</sup>-CH), 7.52 (2H, м, 6'-H, 7'-H), 6.28 (1H, д,  $J = 18$  Гц, 3<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 6.18 (1H, д,  $J = 10$  Гц, 3<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 5.26 (1H, д,  $J = 7$  Гц, 17-H), 4.24 (1H, кв,  $J = 7$  Гц, 18-H), 4.16 (2H, м, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 3.63 (2H, кв,  $J = 7$  Гц, 8<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>), 3.55 (3H, с, 12-CH<sub>3</sub>), 3.38 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>), 3.33 (2H, м, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 3.18 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>), 2.78 (1H, м, 17<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>), 2.43 (2H, м, 17<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 2.18 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.93 (1H, м, 17<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.71 (3H, д,  $J = 7$  Гц, 18-CH<sub>3</sub>), 1.62 (3H, т,  $J = 7$  Гц, 8<sup>2</sup>-CH<sub>3</sub>), 0.1 и -0.17 (оба 1H, ушир. с, NH). Масс-спектр,  $m/z$ : 793.5 [ $M - H$ ]<sup>+</sup>, 623.2 [ $M - C_{11}H_7O_2$ ]<sup>+</sup>. Спектр флуоресценции ( $\lambda_{\text{фл}}$ , нм): 726.

**5-(*n*-Сукциниламидофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (V).** К раствору 10 мг (0.016 ммоль) порфирина II в 1 мл пиридина прибавляли 8 мг (0.080 ммоль) янтарного ангидрида и перемешивали 15 мин. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа, промывали водой (3×100 мл), органический слой отделяли, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине с силикагелем в системе хлороформ–метанол, 50:1. Выход: 11 мг (94%). Электронный спектр ( $\lambda_{\text{макс}}$ , нм): 419, 515, 551, 592, 647.

**5-(*n*-Метоксисукциниламидофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (VI).** К раствору 11 мг (0.015 ммоль) порфирина V в 3 мл дихлорметана прибавляли избыток раствора диазо-метана в эфире, перемешивали 10 мин, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине с силикагелем в системе хлороформ – метанол, 100:1. Выход: 10 мг (89.6%).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 8.84 (8H, м,  $\beta$ -H), 8.23 (6H, м, аром. H), 8.14 (2H, м, аром. H), 7.89 (2H, м, аром. H), 7.73 (9H, м, аром. H), 3.79 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 2.85 (4H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), -2.78 (2H, ушир. с, NH).

**5-{*n*-[2-(3-Метил-1,4-нафтохинон-2-ил)-тиоэтил]оксисукциниламидофенил}-10,15,20-трифенилпорфирин (VII).** К раствору 10 мг (0.014 ммоль) порфирина VI и 5 мг (0.020 ммоль) хинона III в 5 мл абсолютного дихлорметана прибавляли 8 мг (0.039 ммоль) DCC и перемешивали 2 ч при 25°C. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа и промывали водой (3×100 мл). Органический слой отделяли, сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине с силикагелем в системе дихлорметан–метанол, 50:1. Выход: 6 мг (42%). Электронный спектр ( $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon/10^3$ )): 418 (332.3), 515 (15.7), 550 (7.6), 590 (4.7), 646 (3.7).

$^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 8.85 (8H, с,  $\beta$ -H), 8.20 (8H, м, аром. H), 8.07 (2H, м, 5'-H, 8'-H), 7.89 (2H, м, аром. H), 7.73 (9H, м, аром. H), 7.68 (2H, м, 6'-H, 7'-H), 4.42 (2H, т,  $J = 6$  Гц, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 3.51 (2H, т,  $J = 6$  Гц, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.78 (3H, с, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.93 (2H, м, NHCOCH<sub>2</sub>), 1.31 (2H, м, CH<sub>2</sub>COO), -2.78 (2H, ушир. с, NH). Спектр флуоресценции ( $\lambda_{\text{фл}}$ , нм): 656, 720.

**Диада 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин–пурпурин 18 (VIII).** К 25 мг (0.044 ммоль) пурпурина 18 (I) прибавляли 0.3 мл (4.18 ммоль) тионилхлорида и перемешивали смесь 2 мин при 25°C. Реакционную массу упаривали в вакууме, прибавляли 3 мл абсолютного толуола и повторно упаривали досуха. К остатку прибавляли раствор 31 мг (0.049 ммоль) порфирина II в 5 мл хлороформа, 11 мг (0.090 ммоль) DMAP и перемешивали 5 мин. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа, промывали водой (3×100 мл), органический слой отделяли, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине в системе хлороформ–метанол, 35:1. Выход: 27 мг (52%). Электронный спектр ( $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon/10^3$ )): 419 (217.9), 514 (11.2), 548 (15.5), 591 (4.2), 647 (7.6), 702 (19.2).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 9.51 (1H, с, 10-H), 9.32 (1H, с, 5-H), 8.92-8.55 (9H, м,  $\beta$ -H и 20-H), 8.23 (6H, м, аром. H), 8.05 (3H, м, аром. H), 7.87 (1H, дд,  $J = 18$  и 11 Гц, 3<sup>1</sup>-CH), 7.75 (10H, м, аром. H), 6.35 (1H, д,  $J = 18$  Гц, 3<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 6.20 (1H, д,  $J = 11$  Гц, 3<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 5.28 (1H, д,  $J = 7$  Гц, 17-H), 4.50 (1H, кв,  $J = 7$  Гц, 18-H), 3.72 (3H, с, 12-CH<sub>3</sub>), 3.59 (2H, кв,  $J = 7$  Гц, 8<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>), 3.37 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>), 3.12 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>), 3.05 (1H, м, 17<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>), 2.89 (1H, м, 17<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 2.73 (1H, м, 17<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>), 2.05 (1H, м, 17<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.80 (3H, д,  $J = 7$  Гц, 18-CH<sub>3</sub>), 1.65 (3H, т,  $J = 7$  Гц, 8<sup>2</sup>-CH<sub>3</sub>), 0.36, 0.09 и -1.44 (все 1H, ушир. с, NH). Спектр флуоресценции ( $\lambda_{\text{фл}}$ , нм): 726.

**Диада цинковый комплекс 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина–пурпурин 18 (IX).** К раствору 12 мг (0.010 ммоль) димера VIII в 10 мл хлороформа прибавляли 1 мл насыщенного раствора ацетата цинка в метаноле и перемешивали 5 мин при 25°C. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа, промывали водой (3×50 мл), органический слой отделяли, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине в системе хлороформ–метанол, 10:1. Выход: 11 мг (89%). Электронный спектр ( $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon/10^3$ )): 424 (208.8), 510 (5.8), 549 (15.9), 596 (4.0), 702 (19.2).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 9.51 (1H, с, 10-H), 9.35 (1H, с, 5-H), 8.96 (8H, м,  $\beta$ -H), 8.63 (1H, с, 20-H), 8.26 (6H, м, аром. H), 8.03 (3H, м, аром. H), 7.90 (1H, дд,  $J = 18$  и 11 Гц, 3<sup>1</sup>-CH), 7.74 (8H, м, аром. H), 7.14 (2H, м, аром. H), 6.36 (1H, дд,  $J = 1.3$  и 18 Гц, 3<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 6.24 (1H, дд,  $J = 1.3$  и 11 Гц, 3<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 4.76 (1H, д,  $J = 7$  Гц, 17-H), 4.15 (1H, кв,  $J = 7$  Гц, 18-H), 3.69 (3H, с, 12-CH<sub>3</sub>),

3.60 (2H, кв,  $J = 7$  Гц,  $8^1$ -CH<sub>2</sub>), 3.37 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>), 3.15 (3H, с, 7-CH<sub>3</sub>), 2.21 (2H, м,  $17^1$ -CH<sub>2</sub>), 2.11 (2H, м,  $17^2$ -CH<sub>2</sub>), 1.64 (3H, т,  $J = 7$  Гц,  $8^2$ -CH<sub>3</sub>), 1.57 (3H, д,  $J = 7$  Гц, 18-CH<sub>3</sub>), 0.36 и 0.1 (оба 1H, ушир. с, NH). Масс-спектр,  $m/z$ : 1238.6 [ $M - H$ ]<sup>+</sup>.

Спектр флуоресценции ( $\lambda_{\text{фл}}$ , нм): 726.

Данная работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.1.1/2889.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Kurreck, H. Model reactions for photosynthesis – photoinduced charge and energy transfer between covalently linked porphyrin and quinone units / H. Kurreck, M. Huber // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1995. – Vol. 34, № 8. – P. 849–866.
2. Photochemical electron transfer in chlorophyll-porphyrin-quinone triads: the role of the porphyrin-bridging molecule / D. G. Johnson [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115, № 13. – P. 5692–5701.
3. Distance dependence of electron transfer in rigid, cofacially compressed,  $\pi$ -stacked porphyrin-bridge-quinone systems / Y. K. Kang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124, № 28. – P. 8275–8279.
4. Energy and electron transfer of methyl pheophorbide-*a* in zinc porphyrin-pheophorbide dyads / S. Shinoda [et al.] // *Tetrahedron.* – 1997. – Vol. 53, № 40. – P. 13657–13666.
5. Sequential electron transfer leading to long-lived charge separated state in a porphyrin–oxochlorin–pyromellitimide triad / A. Osuka [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1995. – Vol. 68, № 1. – P. 262–276.
6. A stepwise electron-transfer relay mimicking the primary charge separation in bacterial photosynthetic reaction center / A. Osuka [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 1. – P. 155–168.
7. Боровков, В. В. Синтез и изучение спектральных свойств порфириноксиновых производных на основе дейтеропорфирина IX / В. В. Боровков, Е. И. Филиппович, Р. П. Евстигнеева // *Химия гетероцикл. соединений.* – 1988. – № 5. – С. 608–616.
8. Нечаев, А. В. Химическая модификация природных хлоринов по пиррольному кольцу D : дис. канд. хим. наук : 02.00.10 : защищена 25.03.02 / Нечаев Андрей Валерьевич. – М., 2002. – 103 с.
9. Койфман, О. И. Методы получения и модификации простейших синтетических порфиринов / О. И. Койфман, А. С. Семейкин, Б. Д. Березин // *Порфирины: структура, свойства, синтез.* – М. : Наука, 1985. – С. 211.
10. Regiospecific aryl nitration of *meso*-substituted tetraarylporphyrins: a simple route to bifunctional porphyrins / W. J. Kruper [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 54, № 11. – P. 2753–2754.
11. Боровков, В. В. Синтез порфирин-хиноновых соединений и изучение их физико-химических свойств : дис. канд. хим. наук : 05.17.05 / Боровков Виктор Владимирович. – М., 1988. – 140 с.
12. Spectroscopic properties of porphyrin dimers incorporating phenylenevinylene linkers / A. K. Burrell [et al.] // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2000. – Vol. 4. – P. 626–633.
13. Левинсон, Е. Г. Синтез и изучение свойств порфирин-хлориновых димеров с простой эфирной связью : дис. канд. хим. наук : 05.17.05 / Левинсон Екатерина Геннадиевна. – М., 1994. – 155 с.
14. Excited-state energy transfer and ground-state hole/electron hopping in *p*-phenylene-linked porphyrin dimers / S. I. Yang [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102, № 47. – P. 9426–9436.
15. Synthesis, electrochemical, and photophysical study of covalently linked porphyrin dimers with two different macrocycles / K. M. Kadish [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37, № 10. – P. 2358–2365.
16. Interplay of orbital tuning and linker location in controlling electronic communication in porphyrin arrays / S. I. Yang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, № 16. – P. 4008–4018.
17. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 1999. – 704 с. ISBN 5-03-002940-0.

## СИНТЕЗ ПОЛИКАТИОННЫХ АМФИФИЛОВ НА ОСНОВЕ ХОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

*В.Н. Соколик, студент, М.А. Маслов, доцент, Н.Г. Морозова, доцент,*

*Г.А. Серебренникова, профессор*

*кафедра Химии и технологии биологически активных соединений*

*им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: mamaslov@mail.ru*

**О**писан синтез поликатионных амфифилов на основе холевой кислоты с потенциальной антимикробной или трансфицирующей активностью.  
A synthesis of polycationic amphiphiles on the basis of cholic acid with potential antimicrobial and transfection activities has been described.

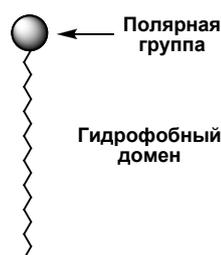
**Ключевые слова:** холевая кислота, поликатионные амфифилы, трансфекция, антимикробная активность.  
**Key words:** cholic acid, polycationic amphiphiles, transfection, antimicrobial activity.

Фасциальные амфифилы отличаются от стандартных амфифилов типа «голова–хвост» тем, что в их структуре полярные и неполярные домены разделены плоскостью молекулы, в результате чего формируются полярная и гидрофобная поверхности (рис. 1) [1]. Типичным примером фасциального амфифила является холевая кислота, в молекуле которой полярный домен сформирован тремя гидроксильными и одной карбоксильной группами, располагающимися по одну сторону стероидного остова. Неполярный домен, в свою очередь, образован гидрофобной полициклической системой и аксиально ориентированными метильными группами. Химическая модификация гидроксильных групп холевой кислоты позволяет получать производные с широким спектром биологической активности [2-5].

В настоящее время для преодоления резистентности патогенных бактерий к известным

лекарственным средствам разрабатываются новые антибактериальные препараты, терапевтической мишенью для которых может служить липид А. Этот липид является основным компонентом внешней мембраны грамотрицательных бактерий и играет существенную роль в обеспечении целостности клеточной стенки. Антибиотики пептидной природы могут эффективно связываться с липидом А, нарушать структуру внешней мембраны, приводя к лизису клетки. Недавно на основе холевой кислоты были получены катионные стероидные антибиотики, которые взаимодействуют с липидом А и обладают как бактериостатической, так и бактерицидной активностями [6]. Кроме того, селективность этих соединений к прокариотическим мембранам была в 1000 раз выше, чем к эукариотическим [7], что позволяет рассматривать их в качестве новых антибактериальных препаратов.

**Амфирил «голова-хвост»**



**Фасциальный амфирил**

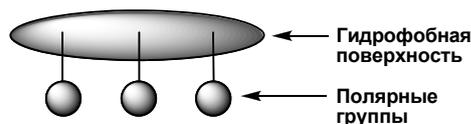


Рис. 1. Схематичное представление структуры амфифила «голова–хвост» и фасциального амфифила.

Катионные амфифилы на основе холевой кислоты могут самостоятельно образовывать агрегаты, способные доставлять лекарственные средства. Например, они используются для трансфекции эукариотических клеток, при этом присутствие аминокетильных групп на стероидном остова способствует проникновению нуклеиновых кислот в клетку [8, 9]. Также благодаря фасциальной амфифильности производные холевой кислоты могут образовывать каналы, проводящая способность которых зависит от гидрофильно-липофильного баланса молекулы [10].

Дизайн заряженных амфифилов на основе холевой кислоты направлен, главным образом, на введение катионных или анионных заместителей по функциональным группам молекулы. Развивая исследования по синтезу стероидных катионных амфифилов [11,12], мы описываем в этой статье получение новых представителей класса катионных амфифилов на основе холевой кислоты, в которых положительно заряженные группировки прикреплены к гидрофобному стероидному остова через линкеры различной природы. Использование холевой

кислоты, являющейся полифункциональным соединением, позволяет получать катионные амфифилы, содержащие несколько положительно заряженных групп.

При разработке структуры амфифилов важное значение имеет выбор типа связывания катионного и гидрофобного доменов, который определяет стабильность молекулы в биологических системах, а следовательно, и ее токсичность. Нестабильные амфифилы со сложноэфирными связями менее токсичны для клеток, так как легко гидролизуются эндогенными эстеразами. Менее подвержен гидролизу уретановый линкер, что обеспечивает более удачное соотношение между стабильностью и токсичностью амфифила [13]. Нами синтезированы катионные производные холевой кислоты, отличающиеся природой полярной группировки и способом ее присоединения к стероидной части молекулы. В качестве катионной «головки» использовали алифатические и гетероциклические основания, которые применялись нами ранее при синтезе катионных амфифилов на основе холестерина [11] и дезоксихолевой кислоты [12], связывание осуществляли через карбамоильную (схема 1) или сложноэфирную связь (схема 2). В качестве исходного

соединения использовали метиловый эфир холевой кислоты, что обеспечивало защиту карбоксильной группы при проведении последующих превращений.

Исходный метилхолат (1) получен этерификацией холевой кислоты метиловым спиртом в условиях, описанных ранее для дезоксихолевой кислоты [12]. При взаимодействии соединения 1 с 1,1'-карбонилдиимидазолом (CDI) в дихлорметане в присутствии триэтиламина был получен трисиимидазолид 2 с выходом 49%. Наряду с соединением 2 выделен 3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -бисиимидазолид 2a (выход 18%), обладающий меньшей хроматографической подвижностью. В спектре <sup>1</sup>H-ЯМР соединения 2 сдвиг сигналов протонов при атомах C-3, C-7 и C-12 холевой кислоты в слабое поле указывает на протекание реакции по всем трем гидроксильным группам. Напротив, в спектре соединения 2a сдвиг сигнала протона при атоме C-12 холевой кислоты не наблюдался.

Взаимодействие соединения 2 с *N,N*-диметилендиамином в дихлорметане давало третичный амин 3 с выходом 34%. Дальнейшая кватернизация соединения 3 метилиодидом при 80°C в метилэтилкетоне приводила к образованию катионного липида 4 с выходом 99%.

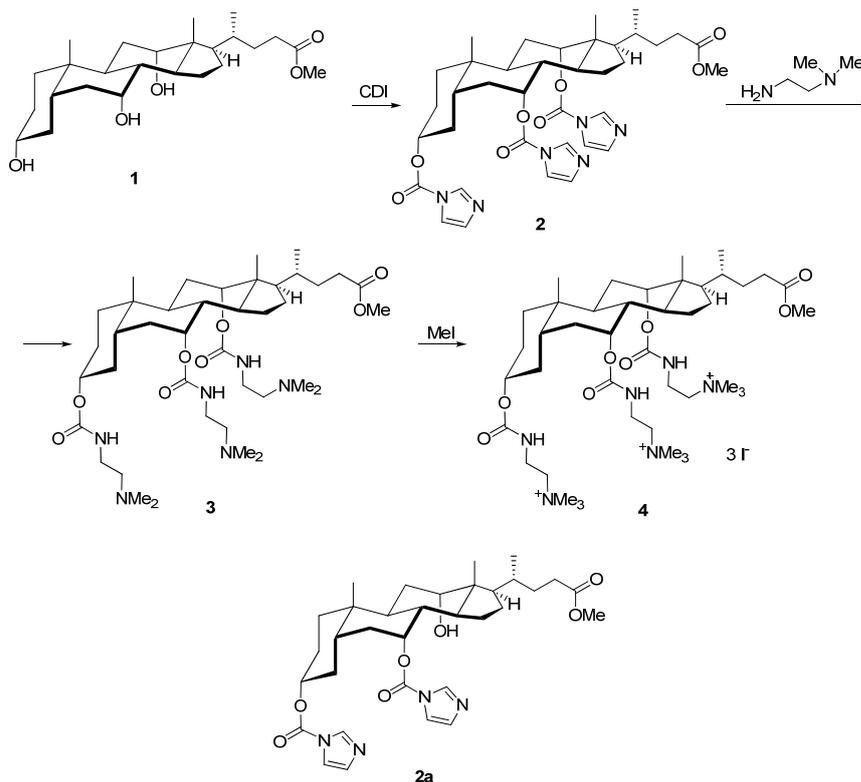


Схема 1.

При анализе спектров <sup>1</sup>H-ЯМР липида 4 наблюдали сдвиг сигналов протонов метильных групп при атомах азота в слабое поле ( $\delta_{\text{H}} = 2.21$  м.д. для соединения 3;  $\delta_{\text{H}} = 3.40$  м.д. для соединения 4), что подтверждает катионный характер синтезированного продукта.

Для синтеза амфифилов 6-8 и 11, в которых

катионная головка связана со стероидным остовом сложноэфирной связью, на первом этапе проводили ацилирование метилового эфира холевой кислоты (1) хлорангидридом 5-бромвалериановой кислоты в присутствии пиридина (схема 2). Целевой продукт 5 был выделен с помощью колоночной хроматографии на

силикагеле с выходом 57%. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР сдвиг сигналов протонов при атомах С-3, С-7 и С-12 в слабое поле подтверждает протекание ацилирования по трем гидроксильным группам. Также в спектре присутствуют сигналы протонов трех  $\text{CH}_2\text{Br}$ -групп ( $\delta_{\text{H}} = 3.32\text{--}3.42$  м.д.) и трех  $\alpha\text{-CH}_2\text{CO}$ -групп в остатке 5-бромвалериановой кислоты ( $\delta_{\text{H}} = 2.22\text{--}2.43$  м.д.).

Для получения амфифилов **6-8** использовали кватернизацию пиридина,  $N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамина и  $N,N$ -диметилэтанол-амина под действием трибромида **5**. Реакции проводили в метилэтилкетоне в присутствии йодида натрия, что обеспечивало замену атома брома на более реакционноспособный йод.

Соединение **6** было выделено с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с выходом 40%, что может быть связано с частичной абсорбцией трикатионного липида на силикагеле. Выделение амфифилов **7** и **8** из реакционной смеси проводили с помощью экстракции и последующей перекристаллизации из

диэтилового эфира. К сожалению, ввиду хорошей растворимости амфифилов **7** и **8** в воде они были получены с выходами 36 и 40%, соответственно.

Для достижения однозначных результатов при кватернизации  $N,N$ -диметиламиноэтиламина его первичную аминогруппу блокировали с помощью *трет*-бутоксикарбонильной защиты, которая может быть легко удалена в кислых условиях. При взаимодействии бромидов **5** с третичным амином **9** в условиях, описанных для соединений **6-8**, получали амфирил **10** с выходом 83%. Вос-защиту удаляли действием трифторуксусной кислоты в дихлорметане с образованием целевого амфифила **11** с выходом 93%.

Таким образом, нами синтезирован ряд поликатионных амфифилов на основе метилового эфира холевой кислоты, отличающихся природой полярной группировки (алифатического и гетероциклического ряда) и способом ее присоединения к гидрофобному домену (карбамильная и сложноэфирная связь).

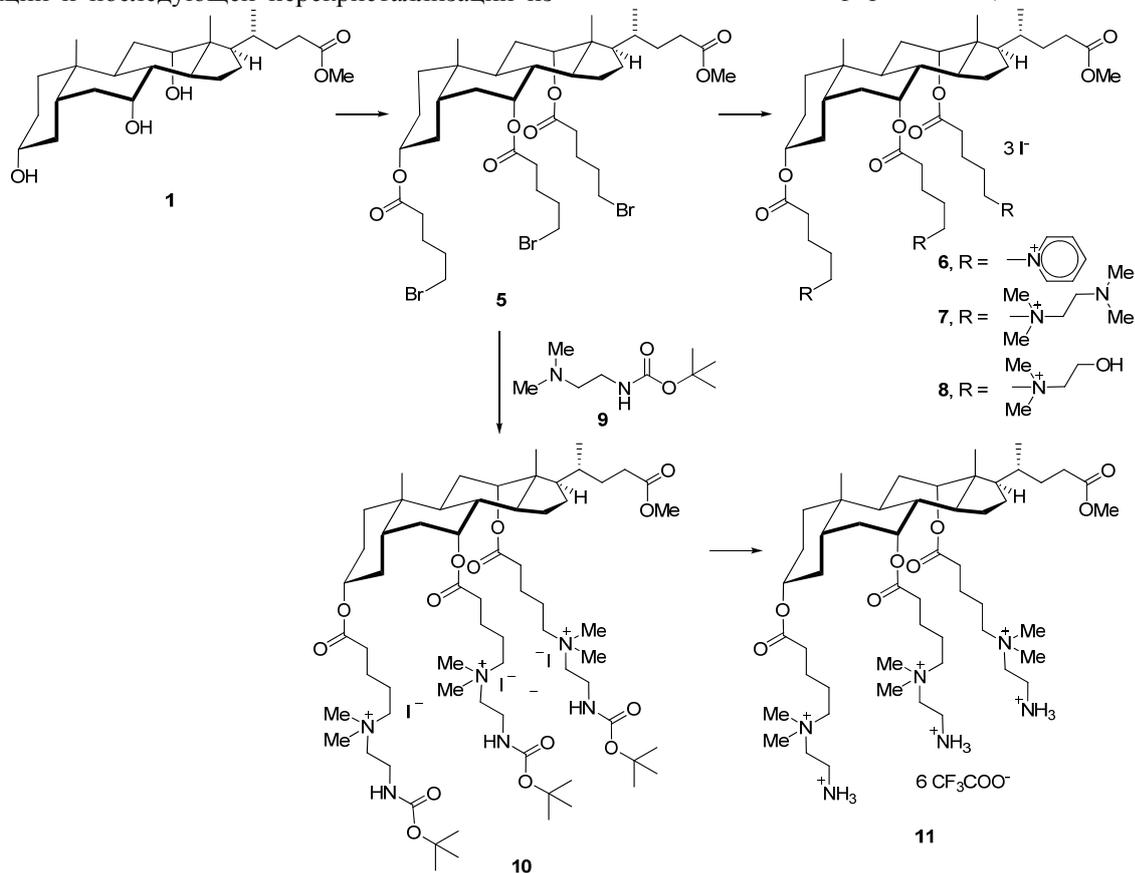


Схема 2.

### Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы отечественного (Химмед) и импортного (Merck, Fluka) производства. Дихлорметан и амины кипятили с гидридом кальция и перегоняли непосредственно перед реакциями. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker AMX-400 (400 МГц) в дейтерохлороформе и дейтерометаноле, внутренний стандарт – тетраме-

тилсилан; приведены химические сдвиги в миллионных долях и КССВ в Герцах.

Очистку веществ проводили колоночной хроматографией на силикагеле Kieselgel 60 40/63 мкм (Merck). Для ТСХ применяли пластинки с силикагелем Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck), Сорбфил АФ-В-УФ (Россия). Пятна обнаруживали обработкой хроматограмм раствором фосфомолибденовой кислоты с сульфатом церия (IV) и после-

дующим прогреванием при 150°C. ТСХ проводили в следующих системах:  $\text{CHCl}_3 - \text{MeOH}$ , 10 : 1 (А), толуол – ацетон – 20% водный аммиак, 1 : 5 : 1 (Б), петролейный эфир –  $\text{EtOAc}$ , 1.5 : 1 (В), толуол – ацетон – 20% водный аммиак, 0.5 : 5 : 1 (Д). Масс-спектры получали на время-пролетном масс-спектрометре Bruker Ultraflex (Германия) методом лазерно-десорбционной ионизации на матрице (2,5-дигидроксибензойная кислота).

**Метил-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -трис(имидазол-1-илкарбонилокси)-5 $\beta$ -холан-24-оат (2).** К раствору 469 мг (1.112 ммоль) метилхолата (1) в 12 мл безводного дихлорметана добавили 810 мг (4.996 ммоль) карбонилдиимидазола и 0.73 мг (4.996 ммоль) безводного триэтиламина. Реакционную смесь кипятили 30 ч, охлаждали и промывали 3%  $\text{HCl}$  (10 мл), водой до pH 7. Органический слой сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали. Остаток хроматографировали, элюируя системой  $\text{CHCl}_3 - \text{MeOH}$  (30 : 1). Выход: 374 мг (49%);  $R_f$  0.44 (А);  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр: 0.78 (3 H, д,  $J$  6.8,  $\text{CH}_3$ -21), 0.80 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -18), 0.98 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -19), 1.01 - 2.27 (24 H, м, стероидные  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.54 (3 H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 4.62-4.72 (1 H, м, H-3), 5.18 - 5.22 (1 H, м, H-7), 5.30-5.33 (1 H, м, H-12), 6.95 (1 H, с), 7.07 (1 H, с), 7.12 (1 H, с), 7.22 (1 H, с), 7.30 (1 H, с), 7.37 (1 H, с, 3  $\text{CH}=\text{CH}$  имидазола), 7.97 (1 H, с), 8.16 (1 H, с), 8.20 (1 H, с, 3  $\text{NCH}$  имидазола)

**Метил-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -трис(*N,N*-диметиламиноэтилкарбамоилокси)-5 $\beta$ -холан-24-оат (3).** К раствору 137 мг (0.194 ммоль) соединения 2 в 5 мл безводного дихлорметана прибавили 0.212 мл (1.938 ммоль) безводного *N,N*-диметилендиамин. Реакционную смесь кипятили 25 ч, упаривали, хроматографировали, элюируя системой толуол – ацетон – 20% водный  $\text{NH}_3$  (10 : 20 : 1). Выход: 50 мг (34%);  $R_f$  0.42 (Б);  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр: 0.65 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -18), 0.81 (3 H, д,  $J$  8.7,  $\text{CH}_3$ -21), 0.83 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -19), 1.11-1.96 (22 H, м, стероидные  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.14 (6 H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.21 (12 H, с, 2  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.27-2.42 (8 H, м,  $\text{CH}_2$ -23, 3  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.11-3.29 (6 H, м, 3  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3.59 (3 H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 4.34-4.43 (1 H, м, H-3), 4.69- 4.77 (1 H, м, H-7), 4.87-4.93 (1 H, м, H-12), 4.94- 5.32 (3 H, все м, 3 NH).

**Метил-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -трис(*N,N,N*-триметиламиноэтилкарбамоилокси)-5 $\beta$ -холан-24-оат трийодид (4).** К раствору 50 мг (0.065 ммоль) соединения 3 в 2 мл безводного метилэтилкетона прибавили 0.2 мл метилйодида. Реакционную смесь кипятили 20 ч, после удаления растворителя продукт перекристаллизовали из безводного диэтилового эфира. Выход: 76 мг (99%);  $R_f$  0.19 (Б);  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр: 0.58 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -18), 0.71-0.76 (3 H, м,  $\text{CH}_3$ -21), 0.79 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -19), 1.18-2.34 (24 H, м, стероидные  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.40 (27 H, с, 3  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ), 3.52 (3 H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 3.56-3.82 (12 H, м, 3  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.20-4.31 (1 H, м, H-3), 4.49-4.58 (1 H, м,

H-7), 4.82-4.92 (1 H, м, H-12), 6.10-7.08 (3 H, все м, 3 NH).

**Метил-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -трис(5-бромпентаноилокси)-5 $\beta$ -холан-24-оат (5).** К охлажденному до 0°C раствору 1.205 г (2.851 ммоль) метилхолата (1) в 30 мл безводного дихлорметана при перемешивании добавили 3.15 мл (39 ммоль) безводного пиридина, а затем по каплям раствор 2.560 г (12.829 ммоль) хлорангидрида 5-бромвалериановой кислоты в 3 мл безводного дихлорэтана. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 25°C, затем промывали 3%  $\text{HCl}$  (30 мл), водой до pH 7, экстракт сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали. Остаток хроматографировали, элюируя системой петролейный эфир – этилацетат (4 : 1). Выход: 1.472 г (57%);  $R_f$  0.58 (В);  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр: 0.67 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -18), 0.75 (3 H, д,  $J$  6.2,  $\text{CH}_3$ -21), 0.86 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -19), 0.92-1.94 (34 H, м, стероидные  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , 3  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 2.08-2.19 (1 H, м, H-23<sub>a</sub>), 2.22-2.43 (7 H, м, 3  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$ , H-23<sub>b</sub>), 3.32-3.42 (6 H, м,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.58 (3 H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 4.47-4.56 (1 H, м, H-3), 4.86-4.90 (1 H, м, H-7), 5.04-5.07 (1 H, м, H-12).

**Метил-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -трис[5-(пиридинио)пентаноилокси]-5 $\beta$ -холан-24-оат трийодид (6).** К раствору 136 мг (0.149 ммоль) соединения 5 в 2 мл безводного пиридина прибавили 67 мг (0.447 ммоль)  $\text{NaI}$  и выдерживали 10 ч при 70°C. Пиридин удаляли в вакууме масляного насоса. Остаток хроматографировали, элюируя системой  $\text{CHCl}_3 - \text{MeOH}$  (3 : 1), а затем чистым  $\text{MeOH}$ . Выход: 78 мг (40%);  $R_f$  0.24 (Б). Масс-спектр,  $m/z$ : 906.8  $[M]^+$ ;  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр: 0.66 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -18), 0.71 (3 H, д,  $J$  6.2,  $\text{CH}_3$ -21), 0.85 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -19), 0.94-2.20 (34 H, м, стероидные  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , 3  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.22-2.35 (2 H, м, H-23), 2.35-2.52 (6 H, м,  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 3.58 (3 H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 4.42-4.51 (1 H, м, H-3), 4.76-4.87 (7 H, м, H-7, 3  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 5.01-5.06 (1 H, м, H-12), 8.01-8.13 (6 H, м), 8.42-8.51 (3 H, м), 9.18-9.37 (6 H, м, 3  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$ ).

**Метил-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -трис[5-(*N,N*-диметиламиноэтил-*N,N'*-диметиламино)пентаноилокси]-5 $\beta$ -холан-24-оат трийодид (7).** К раствору 124 мг (0.136 ммоль) соединения 5 в 2 мл безводного метилэтилкетона прибавили 61 мг (0.408 ммоль)  $\text{NaI}$  и 0.31 мл (2.034 ммоль) безводного *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин. Реакционную смесь кипятили 25 ч, упаривали, остаток перерастворяли в  $\text{CHCl}_3$ , промывали водой. Органический экстракт упаривали, вещество перекристаллизовывали из безводного диэтилового эфира. Выход: 70 мг (36%).  $R_f$  0.32 (Д).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр: 0.66 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -18), 0.73 (3 H, д,  $J$  6.2,  $\text{CH}_3$ -21), 0.85 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -19), 0.94-2.02 (34 H, м, стероидные  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , 3  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.09-2.18 (1 H, м, H-23<sub>a</sub>), 2.24 (18 H, с, 3  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.27-2.33 (1 H, м, H-23<sub>b</sub>), 2.41-2.60 (6 H, м, 3  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 2.66-2.78 (6 H, м, 3  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.33-3.45 (18 H, м, 3  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 3.58 (3 H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 3.60-3.81 (12 H, м, 3  $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 4.40-4.50 (1 H, м, H-3), 4.80-4.88 (1 H, м, H-7), 4.99-5.05 (1 H, м, H-12).

**Метил-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -трис[5-(*N*-гидрокси-этил-*N,N*-диметиламмоний)пентаноилокси]-5 $\beta$ -холан-24-оат трийодид (8).** Получали как описано для соединения **7**, исходя из соединения **5** (126 мг, 0.138 ммоль), NaI (62 мг, 0.414 ммоль) и безводного *N,N*-диметиламиноэтанола (0.21 мл, 2.075 ммоль). Выход: 74 мг (40%).  $R_f$  0.40 (Б).  $^1\text{H-NMR}$ -спектр: 0.66 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -18), 0.71 (3 H, д,  $J$  6.2,  $\text{CH}_3$ -21), 0.85 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -19), 0.97-1.99 (34 H, м, стероидные  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , 3 ( $\text{CH}_2$ ) $_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.08-2.17 (1 H, м, H-23 $_a$ ), 2.22-2.32 (1 H, м, H-23 $_b$ ), 2.33-2.53 (6 H, м, 3  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 3.17 (6 H, с,  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 3.19 (6 H, с,  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 3.20 (6 H, с,  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 3.57 (3 H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 3.88-3.91 (12 H, м, 3  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_2$ ), 3.92-3.97 (6 H, м, 3  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) 4.40-4.50 (1 H, м, H-3), 4.83-4.87 (1 H, м, H-7), 5.00-5.03 (1 H, м, H-12).

**Метил-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -трис[5-(*N*-трет-бутоксикарбониламиноэтил-*N,N*-диметиламмоний)пентаноилокси]-5 $\beta$ -холан-24-оат трийодид (10).** К раствору 122 мг (0.134 ммоль) соединения **5** в 2 мл безводного метилэтилкетона прибавили 60 мг (0.402 ммоль) NaI и 0.45 мл (2.004 ммоль) безводного амина **9** и кипятили 25 ч. После удаления растворителя остаток перерастворяли в  $\text{CHCl}_3$ , промывали водой. Вещество перекристаллизовывали из безводного диэтилового эфира. Выход: 183 мг (83%).  $R_f$  0.47 (Д).  $^1\text{H-NMR}$ -спектр: 0.66 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -18), 0.73 (3 H, д,  $J$  5.9,  $\text{CH}_3$ -21), 0.85 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -19), 0.92-2.02 (34 H, м, стероидные  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , 3 ( $\text{CH}_2$ ) $_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.36 (27 H, с, 3  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),

2.09-2.19 (1 H, м, H-23 $_a$ ), 2.25-2.34 (1 H, м, H-23 $_b$ ), 2.42-2.63 (6 H, м, 3  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 3.24-3.44 (24 H, м, 3  $\text{CH}_2\text{NHBOc}$ , 3  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 3.58 (3 H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 3.59-3.80 (12 H, м, 3  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_2$ ), 4.40-4.49 (1 H, м, H-3), 4.82-4.86 (1 H, м, H-7), 4.99-5.03 (1 H, м, H-12), 5.91-6.06 (3 H, м, 3 NH).

**Метил-3 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -трис(5-(*N*-аммонийэтил-*N,N*-диметиламмоний)пентаноилокси)-5 $\beta$ -холан-24-оат гексафторацетат (11).** К охлажденному до 0 °C раствору 150 мг (0.091 ммоль) соединения **10** в 5 мл безводного дихлорметана добавили по каплям 0.21 мл (2.73 ммоль) трифторуксусной кислоты и перемешивали 30 мин. После удаления растворителя вещество перекристаллизовали из безводного диэтилового эфира. Выход: 106 мг (93%).  $R_f$  0.29 (Д).  $^1\text{H-NMR}$ -спектр: 0.67 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -18), 0.73 (3 H, д,  $J$  5.9,  $\text{CH}_3$ -21), 0.86 (3 H, с,  $\text{CH}_3$ -19), 0.94-2.02 (34 H, м, стероидные  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , 3 ( $\text{CH}_2$ ) $_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.08-2.18 (1 H, м, H-23 $_a$ ), 2.22-2.32 (1 H, м, H-23 $_b$ ), 2.29-2.51 (6 H, м, 3  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 3.24-3.44 (18 H, с, 3  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 3.34-3.52 (12 H, м, 3  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ), 3.57 (3 H, с,  $\text{OCH}_3$ ), 3.70-3.83 (6 H, м, 3  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ), 4.42-4.53 (1 H, м, H-3), 4.84-4.90 (1 H, м, H-7), 5.01-5.06 (1 H, м, H-12).

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00995-а), а также Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект № 2.1.1/2889).*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Salunke, D. B. / Bile acid-polyamine conjugates as synthetic ionophores / D. B. Salunke, B. G. Hazra, V. S. Pore // ARKIVOC. – 2003. – Vol. (ix). – P. 115–125.
2. Bile acid conjugates of a nonsteroidal glucocorticoid receptor modulator / N. Tu [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2004. – Vol. 14. – P. 4179–4183.
3. Synthesis and anti-HIV activity of a bile acid analog of cosalane / A. Kannan, De E. Clercq, [et al.] // Tetrahedron. – 2001. – Vol. 57. – P. 9385–9391.
4. Paschke, R. / Novel spacer linked bile acid-cisplatin compounds as a model for specific drug delivery, synthesis and characterization / R. Paschke, J. Kalbitz, C. Paetz // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – Vol. 304. – P. 241–249.
5. New organotropic compounds. Synthesis, characterization and reactivity of Pt(II) and Au(III) complexes with bile acids: DNA interactions and 'in vitro' anticancer activity / R. Paschke [et al.] // J. Inorg. Biochem. – 2003. – Vol. 94. – P. 311–320.
6. Origins of cell selectivity of cationic steroid antibiotics / B. Ding [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 13642–13648.
7. Preparation and characterization of cholic acid-derived antimicrobial agents with controlled stabilities / Q. Guan [et al.] // Org. Lett. – 2000. – Vol. 18. – P. 2837–2840.
8. Cationic facial amphiphiles: a promising class of transfection agents / S. Walker [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1996. – Vol. 93. – P. 1585–1590.
9. Non-leaky vesicle fusion and enhanced cell transfection using a cationic facial amphiphile / Y. R. Vandenburg [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 3252–3253.
10. Bandyopadhyay, P. Ion conductors derived from biogenic amines, bile acids, and amino acids / P. Bandyopadhyay, P. Bandyopadhyay, S. L. Regen // Bioconjugate Chem. – 2002. – Vol. 13. – P. 1314–1318.
11. Константинова, Т. В. / Синтез холестеринсодержащих катионных амфифилов с гетероциклическими основаниями / Т. В. Константинова, В. Н. Клыков, Г. А. Серебряникова // Биоорганическая химия. – 2001. – Т. 27. – С. 453–456.
12. Соколова, Т. В. / Получение катионных амфифилов на основе дезоксихолевой кислоты / Т. В. Соколова, М. А. Маслов, Г. А. Серебряникова // Биоорганическая химия. – 2004. – Т. 30. – С. 531–536.
13. The design of cationic lipids for gene delivery / B. Martin [et al.] // Curr. Pharm. Des. – 2005. – Vol. 11. – P. 375–394.

## РАЗРАБОТКА ТЕСТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ХИРАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ ПОЛИАМИДНЫХ МИМЕТИКОВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Д.И. Прохоров, научный сотрудник, М.А. Льянов, аспирант, О.В. Есипова, доцент, С.В. Еремин, старший преподаватель, Ю.Г. Кириллова, доцент  
кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: pna-miht@yandex.ru

Описан подход для определения энантиомерной чистоты хиральных мономеров  $\alpha$ -полиамидных миметиков нуклеиновых кислот на основе L-аланина и L-глутаминовой кислоты прямым методом. Тест заключался в синтезе рацемической смеси для каждого мономера исходя из DL-глутаминовой кислоты или DL-аланина, подборе системы для прямого разделения энантиомеров на хиральном сорбенте Диасфер-Chirasel-E методом ВЭЖХ и последующей оценке содержания основного энантиомера, полученного из L-аланина или L-глутаминовой кислоты.

An approach for the determination of enantiomeric purity of chiral monomers of  $\alpha$ -polyamide mimetics of nucleic acids is described. The test consisted of three steps: synthesis of each monomer as a racemic mixture from DL-Glu or DL-Ala, then selection of an eluent system for direct enantiomers separation on chiral phase by HPLC, and subsequent estimation of the amount of the major enantiomer obtained from L-Ala or L-Glu.

**Ключевые слова:** пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК), полиамидные миметики нуклеиновых кислот, энантиомерная чистота, хиральный сорбент, ВЭЖХ.

**Key words:** peptide nucleic acids (PNA), polyamide mimetics of nucleic acids, enantiomeric purity, chiral sorbent, HPLC

Модификации нуклеиновых кислот (рис. 1А) направлены на увеличение специфичности связывания с ДНК или РНК, а, следовательно, на создание более быстрых и надежных методов диагностики и лечения генетических заболеваний. Значительную роль в этой области играют «классические» пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК, рис. 1Б) [1]. В настоящий момент одним из центральных направлений исследований является изучение следующего поколения ПНК – хиральных полиамидных миметиков нуклеиновых кислот (ПАНКМ).

селективность (чувствительность к некомплементарным основаниям) и эффективность их связывания с комплементарными олигонуклеотидами природного строения, а в некоторых случаях способствовало увеличению растворимости и биодоступности данных соединений. Таким образом, было показано, что конфигурация оптических центров исходных аминокислотных остатков в составе мономеров и олигомеров хиральных ПАНКМ напрямую определяет их свойства (направление закручивания спирали, стабильность образуемых комплексов с нуклеиновыми кислотами и др.) [2].

Отдельной задачей при создании хиральных ПАНКМ является разработка методов контроля оптической чистоты синтезируемых соединений, как на стадии мономерного синтеза, так и в ходе олигомеризации на твердой фазе. Таким образом, актуальной задачей является разработка новых универсальных методов оценки и контроля оптических характеристик хиральных ПАНКМ.

В настоящее время для анализа производных  $\alpha$ -аминокислот успешно используют такие методы, как хроматография (прямой метод с использованием хиральных селекторов, разделение диастереомеров), ЯМР-спектроскопия с использованием «сдвигающих» агентов и оптически активных дериватирующих агентов [3, 4]. Однако открытым остается вопрос о разработке эффективных методов, позволяющих работать с более сложными структурами, содержащими в своем составе различные функциональные фрагменты (гетероциклические основания, полярные группы и др.).

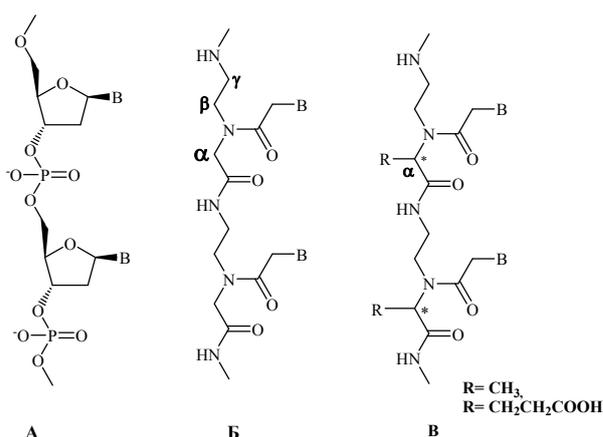


Рис. 1. Структура ДНК (А), «классических» (Б) и  $\alpha$ -хиральных (В) ПАНКМ (В = Ade, Gua, Thy, Cyt).

Одним из способов хиральной дериватизации «классических» ПНК является введение различных заместителей в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -положения N-2-аминоэтилглицинового (аег) остова (рис. 1В). Наличие хиральности в структуре олигомеров аег-ПАНКМ значительно улучшило

Нами разработаны подходы к созданию метода определения оптической чистоты мономеров ПАНКМ с использованием ВЭЖХ на хиральном сорбенте. Для этих целей использовали хроматографическую колонку, загруженную новым гибридным сорбентом на основе силикагеля с иммобилизованным антибиотиком – эремомидином (Диафер-110-Chirasel-E-PA (7 мкм, 4×250 мм), ЗАО «БиоХимМак СТ»). Ранее было показано, что данный селектор обладает высокой энантиоселективностью по отношению к модифицированным α- и β-аминокислотам и их производным [5, 6].

На первом этапе исследования нами был осуществлен синтез α-замещенных мономеров ПАНКМ на основе рацемических аминокислот (*DL*-Glu и *DL*-Ala). Синтез данных рацематов осуществляли по разработанной нами общей стратегии, используемой для получения хиральных мономеров ПАНКМ [7, 8]. В результате было синтезировано 8 мономеров с использованием всех 4-х нуклеиновых оснований (рис. 2)

Полученные соединения были охарактеризованы с использованием <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии, их хроматографическая подвижность по данным ТСХ совпадала с подвижностью аналогичных *L*-мономеров.

Следующий этап исследования заключался в подборе хроматографической системы растворителей для оптимального разделения *D*- и *L*-

энантиомеров. Была проведена оценка энантиоселективности выбранного сорбента в отношении синтезированных нами соединений **1a-d**, **2a-d**. Для этой цели осуществляли подбор оптимального состава элюента (соотношение компонентов и характер модификатора), а также детальное изучение влияния pH и ионной силы элюента на селективность хроматографического разделения. Наиболее подходящим для разделения энантиомеров элюентом оказалась система: 0.02 М ацетат аммония в смеси метанол–вода, 9 : 1, pH 3.4.

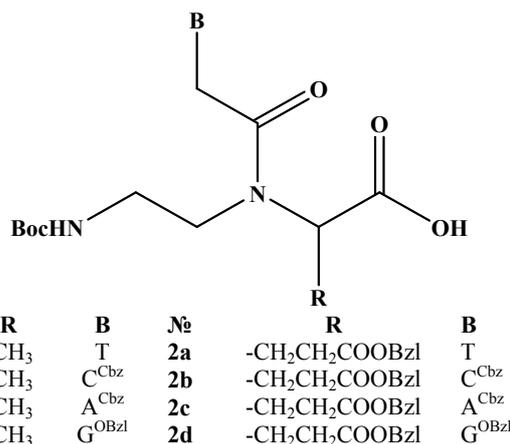


Рис. 2. Структура мономеров ПАНКМ, полученных на основе *DL*-аланина и *DL*-глутаминовой кислоты.

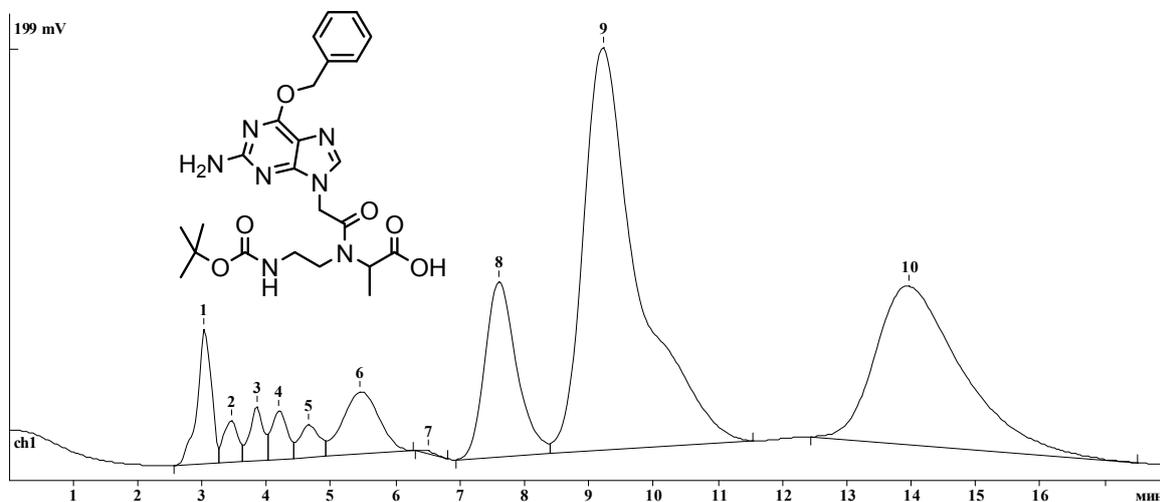


Рис. 3. ВЭЖХ-хроматограмма гуанинового мономера (**1d**) ПАНКМ на основе *DL*-аланина.

Для большинства синтезированных нами веществ в данных условиях наблюдалось энантиомерное разделение, но добиться полной селективности (расхождения хроматографических пиков) нам не удалось. Однако при разделении некоторых мономеров, в частности, гуанинового мономера **1d** ПАНКМ на основе *DL*-аланина (рис. 3), было зафиксировано разделение не только энантиомеров, но также и ротационных структур, возникающих в результате затрудненного вращения вокруг амидной связи в структуре мономера ПАНКМ (рис. 4).

Подводя итоги, следует отметить, что для эффективного и однозначного разделения мономеров ПАНКМ использование выбранного нами хроматографического носителя не является оптимальным решением. Сложность структуры синтезированных нами соединений требует дальнейшего поиска новых методов хирального разделения. Одним из возможных вариантов может быть использование других хиральных селекторов для ВЭЖХ, например, на основе хитозана. Также для решения обозначенной проблемы следует использовать

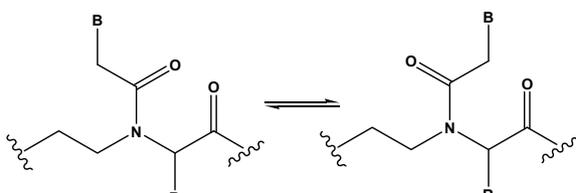


Рис. 4. Образование ротамерных структур в молекуле ПАНКМ.

методы, основанные на предварительной дериватизации анализируемых мономеров ПАНКМ оптически активными соединениями с

последующим разделением полученных диастереомеров хроматографическими методами, или с использованием ЯМР-спектроскопии для оценки энантиомерного состава.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 14.740.11.0634) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-04-01026а).*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide / P. E. Nielsen, M. Egholm, R. H. Berg, O. Buchardt // *Science*. – 1991. – Vol. 254. – P. 1497–1500.
2. Peptide nucleic acids with a structurally biased backbone: effects of conformational constraints and stereochemistry / R. Corradini [et al.] // *Curr. Topics in Med. Chem.* – 2007. – Vol. 7. – P. 681–694.
3. Direct enantiomeric separation of N-aminoethylamino acids: determination of enantiomeric excess of chiral peptide nucleic acids (PNAs) by GC / R. Corradini, G. D. Silvestro, S. Sforza, G. Palla, A. Dossena, P.E. Nielsen, R. Marchelli // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1999. – Vol. 10. – P. 2063–2066.
4. Synthesis of conformationally preorganized and cell-permeable guanidine-based  $\gamma$ -Peptide Nucleic Acids ( $\gamma$ GPNA) / B. Sahu, V. Chenna, K. L. Lathrop, S. M. Thomas, G. Zon, K. J. Livak, D. H. Ly // *J. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 74. – P. 1509–1516.
5. Сорбенты с иммобилизованными гликопептидными антибиотиками для разделения оптических изомеров методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / М. А. Кузнецов, П. Н. Нестеренко, Г. Г. Васяров, С. М. Староверов // *Прикл. биохимия и микробиология*. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 615–623.
6. Высокоэффективная жидкостная хроматография энантиомеров  $\alpha$ -аминокислот на силикагеле с иммобилизованным эремомицином / М. А. Кузнецов, П. Н. Нестеренко, Г. Г. Васяров, С. М. Староверов // *Журн. аналит. химии*. – 2008. – Т. 63, № 1. – С. 64–72.
7. Синтез тиминсодержащего мономера отрицательно заряженных ПНК / Д. И. Прохоров, Ю. Г. Кириллова, Н. П. Боярская, А. Н. Тевяшова, О. В. Есипова, Е. Н. Звонкова, В. И. Швец // *Хим.-фарм. журн.* – 2005. – Т. 39, № 6. – С. 39–43.
8. Исследование путей синтеза цитозинового мономера отрицательно заряженных пептидно-нуклеиновых кислот / А. В. Баранов, Н. С. Цвид, В. И. Лукьянченко, Д. И. Прохоров, Ю. Г. Кириллова, В. И. Швец // *Вестник МИТХТ*. – 2007. – Т. 2, №5. – С. 28–32.

## О ФОСФАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СОЛИ ЧУГАЕВА

А.Б. Венедиктов, профессор, С.В. Корнев, зам. директора, Ю.В. Шубин, ведущий научный сотрудник, С.А. Громилов, заведующий лабораторией, П.Е.

Плюснин, научный сотрудник, С.В. Ткачев, научный сотрудник,

Д.Б. Васильченко, аспирант

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

e-mail: venedik@niic.nsc.ru

С использованием методов ИК и электронной спектроскопии, РФА, ДТА и элементного анализа детально изучены фосфорнокислые соли хлоропентамина Pt(IV). Разрешена кристаллическая структура солей. Впервые для хлоропентамина Pt(IV) получены спектры ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  и  $^{14}\text{N}$ . Pt(IV) chloropentaamine phosphate was studied in details using IR and UV-Vis spectroscopy, X-ray powder diffraction, differential thermal and elemental analysis. Crystal structure of the complex was solved from powder diffraction data.  $^{195}\text{Pt}$  and  $^{14}\text{N}$  NMR spectra of  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$  cation were obtained and interpreted for the first time.

**Ключевые слова:** фосфат хлоропентамина Pt(IV), структура поликристаллов, ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  и  $^{14}\text{N}$ .

**Key words:** Pt(IV) chloropentaamine phosphate, composition and yield of complex, structure of polycrystals,  $^{195}\text{Pt}$  and  $^{14}\text{N}$  spectra

В 1926 г., в посмертно изданном сборнике трудов Л.А.Чугаева [1], была опубликована его ранее не известная статья, в которой указывалось, что при нагревании суспензии гексахлороплатината(IV) аммония (ГХПА) в растворе  $\text{NH}_3$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  довольно быстро выделяется белый микрокристаллический осадок. В статье [1] он не был идентифицирован. В справочнике [2] вещество обозначено как  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4$  [2, с. 160]. Состав комплекса и какие-либо его свойства до сих пор оставались не изученными. При обработке данного осадка раствором  $\text{HCl}$  на холоду происходит его мгновенное растворение, а при дальнейшем подкислении – выпадение хлорида хлоропентамина Pt(IV), впоследствии названного солью Чугаева. К настоящему времени последнее соединение охарактеризовано в достаточной степени.

Открытое Л.А. Чугаевым быстрое превращение крайне инертной формы  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в катион  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$  в среде  $\text{NH}_3 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$  можно считать выдающимся вкладом в препаративную

химию платины. Следует также признать, что данный факт до сих пор был незаслуженно обойден вниманием исследователей. С учетом этих обстоятельств цель настоящей работы состояла в выявлении особенностей отмеченной реакции и свойств фосфорнокислых солей хлоропентамина Pt(IV).

## Экспериментальная часть

Методика опытов практически не отличалась от прописи Л.А. Чугаева [1]. Навеску ГХПА в смеси с двойным по массе количеством  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  обрабатывали водой до растворения последнего, а затем конц.  $\text{NH}_3$ , чтобы мольное соотношение  $\text{NH}_3 : \text{Pt}$  составляло около 90:1. Через 10 – 12 мин осторожного кипячения смеси полностью исчезал ГХПА и одновременно выпадал белоснежный мелкокристаллический осадок. Прогрев еще в течение 30 мин, как показали опыты, не влияет на результат реакции. Обычно осадки выдерживали перед отделением маточного раствора около суток. Некоторые опытные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Типичные условия опытов по изучению систем ГХПА +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{NH}_3(\text{в})$

№ п/п	Масса ГХПА, г (ммоль)	$C_{\text{Pt}}$ , М	Выход фосфата, г	Конечный pH раствора	Конечный объем, мл	**Выход фосфата, %
1	2.0226 (4.557)	0.0450	1.8668	~ 12	96.5	91.7
2	3.0902 (6.962)	0.0348	2.8792	10.56	200	92.6
3*	0.9861 (2.222)	0.0444	0.9480	10.96	50	95.5

\* В систему введено 10.0 мг  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . \*\* Расчеты см. ниже

Таблица 1 иллюстрирует степень варьирования экспериментальных условий при выделении твердых продуктов. Заметим, что все полученные фосфаты имели совершенно идентичные дифрактограммы, независимо от изменения условий опытов. Попытки получить монокристаллы солей не имели успеха. Кроме того, установлено, что последующая обработка фосфатов большим избытком конц.  $\text{HCl}$  дает  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с выходом около 71% (найдено:  $44.3 \pm 0.2\%$  Pt;

для  $\text{PtN}_5\text{H}_{17}\text{ClO}$  вычислено 44.33% Pt). В ЭСП водного раствора соли имеется максимум при 285 нм с коэффициентом экстинкции  $180 \pm 2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , что очень хорошо совпадает с литературными данными [3, 4].

Для выделенных соединений получены ИК спектры. Типичный ИК спектр фосфатного комплекса приведен на рис. 1. Судя по данным работы [5], наличие в ИК спектре интенсивной характерной полосы в области 1000 – 1060

$\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{P}-\text{O})$ ) свидетельствует о существовании внешнесферных анионов состава  $\text{PO}_4^{3-}$ . Спектры протонированных ортофосфатов имеют более сложный вид. Кроме того, фосфаты гидратированы: полоса при  $3282 \text{ cm}^{-1}$  относится к валентным, а полосы в области  $1600\text{--}1640 \text{ cm}^{-1}$  – к деформационным колебаниям связи (O–H) молекул воды в гидратах [5].

Обращает на себя внимание тот факт, что ИК спектры солей  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$  с анионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  совершенно различны. Нужно отметить, что ИКС моногидратов соли Чугаева полностью

совпадают с опубликованными в литературе [6] ( $\nu, \text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  3545, 3465;  $\delta_d(\text{NH}_3)$  1540;  $\delta_s(\text{NH}_3)$  1361;  $\rho_r(\text{NH}_3)$  934;  $\nu(\text{Pt}-\text{N})$  562, 525. Резкое различие спектров вызвано сильными водородными связями, которые, без сомнения, присутствуют в гидратированных фосфатах, о чем свидетельствует наличие выраженных полос поглощения в диапазоне волновых чисел  $2500\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$  [7].

Таким образом, формулу фосфата можно записать в виде  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (I).

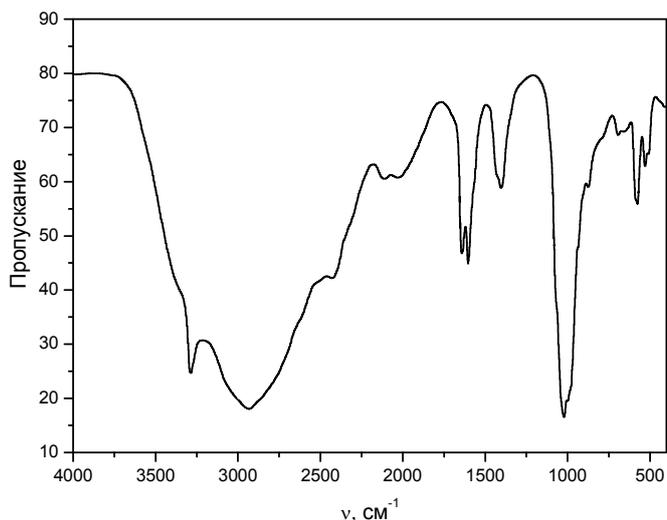


Рис. 1. ИК спектр соединения I в таблетках KBr

Определить содержание платины в комплексе I не удалось: при нагревании до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , как показал РФА конечных продуктов, образуется смесь фосфидов платины. По данным CHN-анализа, содержание N и H в исходном веществе составляет в среднем 15.4 и 4.4%, соответственно. Величина  $x$  в формуле фосфатного комплекса, вычисленная из этих данных, найдена равной  $2.5 \pm 0.5$ .

Окончательно вопрос о числе молекул гидратной воды в соединении I был решен после получения термограмм, одна из них приведена на рис. 2. Видно, что в диапазоне температур  $100\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$  соединение теряет 8.0% массы, что может объясняться только удалением гидратной воды. Отсюда легко вычисляется величина  $x=2$  в формуле I и молекулярная масса соединения, равная  $446.7 \text{ г/моль}$ . Именно для нее в последней колонке табл. 1 приведены выходы фосфатов относительно количества введенной платины. Опыт №3 (табл. 1) выполнен для выяснения каталитического влияния Pt(II) в рассматриваемой реакции. Как видно, эффект не велик, но явно отличен от нуля.

Следует остановиться на разительном отличии термических превращений комплексов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III). Для последнего данные по термолизу приведены в работе [6]. Общей и первой ста-

дией является только потеря кристаллизационной воды, причем для этих соединений она происходит практически в одинаковом температурном интервале. Дальнейшая (и единственная) выраженная стадия превращения соли Чугаева происходит при  $220\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$  с образованием *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  [6]. Как видно из рис. 2, картина термических превращений безводной фосфатной соли гораздо более ярка и выражена. К сожалению, объяснить полученные факты, несмотря на ряд усилий, не удалось. Так, отмеченная точка с потерей массы 19.39% в точности совпадает с удалением трех молекул координированного  $\text{NH}_3$ . Проведение термолиза до  $310 \text{ }^\circ\text{C}$  и последующее изотермическое выдерживание образца при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (середина стадии с  $\Delta m=38.3\%$ ) дает промежуточный гигроскопичный продукт черного цвета, включающий 35 масс.% металлической платины и нерегистрируемый методом РФА остаток, обладающий выраженными кислотными свойствами. Кроме кислородных кислот фосфора(V) и/или (III), этот остаток ни к чему нельзя отнести. Попытки сопоставить наблюдаемый эффект с какими-либо уравнениями химических превращений оказались бесплодными. Конечный продукт термолиза, по данным РФА, представляет собой смесь фосфидов платины  $\text{Pt}_5\text{P}_2$  и  $\text{PtP}_2$  в соотношении  $\sim 2:1$ .

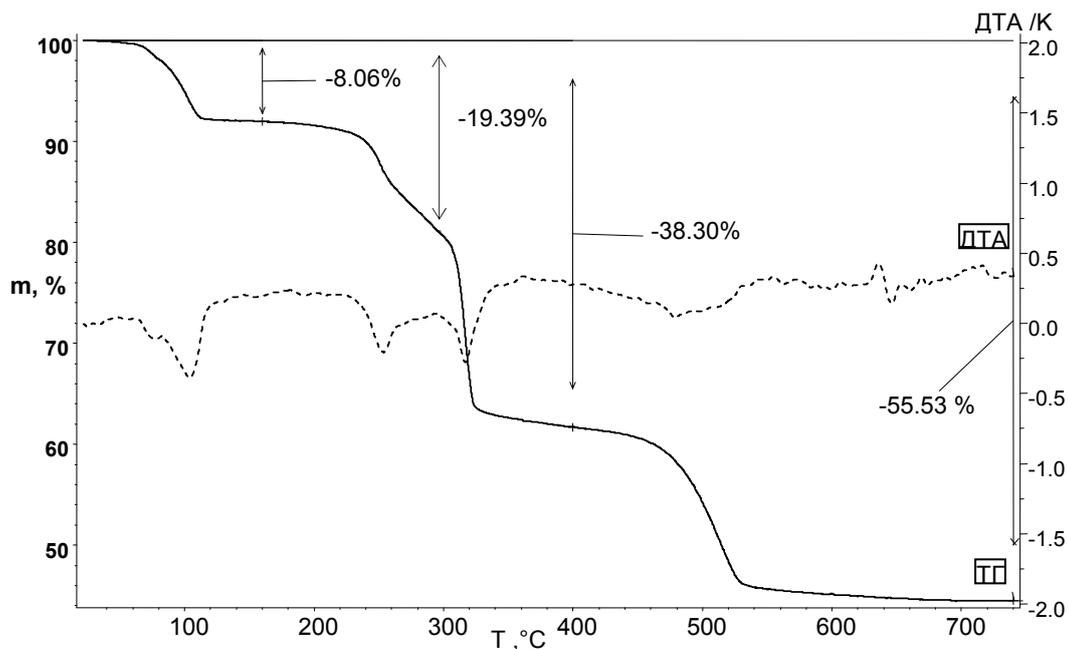


Рис. 2. Кривая потери массы (ТГ) и тепловых эффектов (ДТА, пунктир, ордината справа) термоллиза соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в токе гелия. Скорость нагрева – 10 град/мин.

Для прямого аналитического определения содержания фосфат-ионов в соединении  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  использовали методику, изложенную в работе [8] и по концентрационным условиям пригодную для анализа подобных объектов. Она основана на гравиметрическом определении ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  в виде фосфата серебра, осаждающегося из аммиачных растворов  $\text{AgNO}_3$  по мере удаления из них  $\text{NH}_3$  до  $\text{pH} \sim 7.5$ . Мы модифицировали методику, заменив азотнокислую среду на перхлоратную в связи с тем, что нитрат хлоропентамина Pt(IV) имеет очень низкую растворимость [1], а хлорнокислая соль, как было выяснено нами, хорошо растворима. Однако введение небольших количеств аммиака в анализируемый раствор (~0.2 мл) вызывало появление белого осадка, количество которого росло по мере добавления  $\text{NH}_3$ . Осадок был однозначно идентифицирован как исходный комплекс. Следовательно, его растворимость значительно ниже таковой для  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , и от выбранной методики пришлось отказаться. Имеются и другие способы количественного определения фосфат-ионов, но они мало приемлемы по тем или иным соображениям.

Как ни странно, ни одно соединение Pt(IV) состава  $[\text{PtCl}_n(\text{NH}_3)_{6-n}]^{(4-n)+}$  ( $n=0-5$ ) не было охарактеризовано методом ЯМР. В единственной близкой по тематике работе [9] приведены химсдвиги  $^{195}\text{Pt}$  и  $^{14}\text{N}$  для соединений общей формулы  $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{EnCl}_i\text{X}_j\text{Y}_k]^{m+}$ , где X или Y =  $\text{Pu}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{MeNH}_2$ . Пересчет данных этой работы по  $^{195}\text{Pt}$  относительно внешнего стандарта  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  дает диапазон химсдвигов  $^{195}\text{Pt}$  для указанных соединений от +13 до -678

м.д., а для ядер  $^{14}\text{N}$  координированного аммиака – от -385 до -399 м.д. относительно внешнего нитрата.

Удалось впервые получить характеристики спектров ЯМР на обоих ядрах для раствора тщательно охарактеризованного моногидрата хлорида хлоропентамина Pt(IV). Спектры ЯМР растворов снимали на спектрометре MSL300 фирмы BRUKER на частотах 21.7 МГц для азота и 64.5 МГц для платины. Химсдвиги определяли относительно 1 М раствора  $\text{NaNO}_3$  и 2 М раствора  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  в 2 М  $\text{HCl}$ , соответственно. Спектр платины представляет собой один широкий сигнал с полушириной 900 Гц, обусловленный наложением неразрешенных компонент мультиплетов, возникающих из-за спин-спинового взаимодействия  $^{195}\text{Pt}$  с пятью атомами азота. Химсдвиг  $^{195}\text{Pt}$  составляет -593 м.д.

Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  комплекса приведен на рис. 3. Несмотря на сложность спектра и плохую выраженность некоторых сигналов вследствие наложения линий, спектр может быть интерпретирован следующим образом.

Очевидно, что спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  должен отражать наличие двух типов атомов азота: **A** – четырех эквивалентных атомов на координатах  $\text{H}_3\text{N} - \text{Pt} - \text{NH}_3$ ; **B** – одного атома, находящегося против иона  $\text{Cl}^-$ . Соотношение интегральных интенсивностей групп **A** и **B** составляет 4:1. За счет взаимодействия с тремя протонами аммиака сигнал каждого из этих типов должен расщепляться в квадруплет при одинаковых КССВ ( $^{14}\text{N} - ^1\text{H}$ ). Тогда с учетом указанных условий помеченные цифрами «4» сигналы относятся к типу **A** – квадруплету с центром –

401.8 м.д. и  $J(N-H) = 52.5$  Гц. Азот, связанный с  $^{195}\text{Pt}$  (спин равен  $\frac{1}{2}$ , природное содержание 33.7%), дополнительно расщеплен на дублет с  $J(^{14}\text{N} - ^{195}\text{Pt}) = 169$  Гц (сигналы помечены 4\*). Сигнал азота в *транс*-положении к хлориду также выглядит как квадруплет с центром  $-398$  м.д. и КССВ = 52.5 Гц (отмечен цифрой 1).

Благодаря взаимодействию с  $^{195}\text{Pt}$ , появляются два сателлита (цифра 1\*). Как видно из рис. 3, из-за отмеченного выше наложения некоторые сигналы очень плохо выражены. Вследствие этого КССВ ( $^{14}\text{N} - ^{195}\text{Pt}$ ) в линиях 1 и 1\* измерить трудно, но в рамках точности она такая же, как и для группы 4 – 4\*.

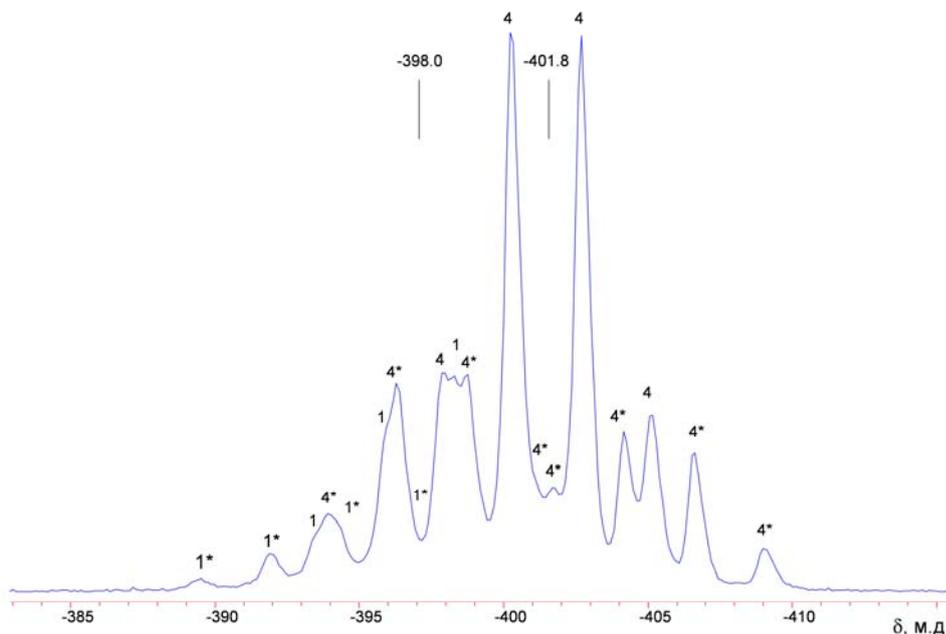


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  водного 0.1 М раствора  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$

Изучение структуры соединения **II** проделано на поликристаллических образцах. Весь комплекс экспериментальных данных и детали структуры излагаются в независимой публикации. В настоящей работе хотелось лишь выделить основные структурные аспекты, в очередной раз иллюстрирующие различие свойств соединений **II** и **III**. Во-первых, они не являются изоструктурными. Кристаллографические характеристики **II**:  $a = 9.2447(2)$ ,  $b = 7.3122(1)$ ,  $c = 9.2005(1)$  Å,  $\beta =$

$109.938(1)^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $V = 584.7$  Å<sup>3</sup>, а **III**:  $a = 20.8361(3)$ ,  $c = 6.7704(2)$  Å, пр. гр.  $R3m$ ,  $V = 2545.5$  Å<sup>3</sup>. Во-вторых, геометрические характеристики комплексного катиона немного отличаются – в **II**:  $\text{Pt-N}_{\text{cp.}} = 2.11$  Å,  $\text{Pt-Cl} = 2.352$  Å,  $\angle \text{Cl-Pt-N} = 179.35^\circ$ , а в **III**:  $\text{Pt-N}_{\text{cp.}} = 2.05$  Å,  $\text{Pt-Cl} = 2.304$  Å,  $\angle \text{Cl-Pt-N} = 179.86^\circ$ . В структуре **II** кратчайшие контакты  $\text{O} \dots \text{O}$  и  $\text{N} \dots \text{O}$  между анионами  $(\text{PO}_4)^{3-}$  и молекулами кристаллизационной воды 2.9 Å, а в **III** –  $\text{N}(\text{NH}_3) \dots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$  3.098 Å.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Чугаев, Л. А. О пентаминовых соединениях четырехвалентной платины / Л. А. Чугаев // Изв. Ин-та платины. – 1926. – Вып. 4. – С. 3–43.
2. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы (справочник) / Под ред. И. И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 339 с.
3. Blanchard, W. D. Electronic spectra of some tetragonal complexes of rhodium(III), iridium(III) and platinum(IV) / W. D. Blanchard, W. R. Mason // Inorg. chim. acta. – 1978. – Vol. 28, № 2. – P. 159–168.
4. Jørgensen, C. K. Complexes of the 4d- and 5d-groups. II. Crystal field and electron transfer spectra of ruthenium(II) and (III), iridium(IV) and platinum(IV) / C. K. Jørgensen // Acta. chem. scand. – 1956. – Vol. 10, № 4. – P. 518–534.
5. Corbridge, O. E. C. / The infra-red spectra of some inorganic phosphorus compounds // O. E. C. Corbridge, E. J. Lowe. // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 493–502.
6. Уточнение кристаллической структуры и исследование термолиза соли Чугаева,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / К. В. Юсенко [и др.] // Журн. структурн. химии. – 2006. – Т. 47, № 4. – С. 749–753.
7. Novak, A. / Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data. Structure and bonding, n. 18 / A. Novak. – New York: Springer-Verlag, 1974. – P. 177–216.
8. Firsching, F. H. Precipitation of silver phosphate from homogeneous solution / F. H. Firsching // Anal. chem. – 1962. – Vol. 33, № 7. – P. 873–874.
9. Федотов, М. А. Координатные сдвиги  $^{14}\text{N}$  аминлигандов в комплексах Pt(IV) и их использование для определения состава и геометрического строения комплексов / М. А. Федотов, Т. Н. Федотова, И. Ф. Голованева // Журн. неорган. химии. – 1997. – Т. 42, № 6. – С. 1003–1008.

## ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРААММИНОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) С ПЕРРЕНАТОМ АММОНИЯ В ВОЗДУШНОЙ И ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

В.И. Заражевский, аспирант, В.В. Гребнев, аспирант,

Е.В. Фесик, ассистент, Г.Д. Мальчиков, профессор

кафедра Наноинженерии Самарского государственного аэрокосмического университета им. акад. С.П. Королева

e-mail: 1707-fesik@mail.ru

**И**зучено твердофазное взаимодействие в смесях  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  и  $NH_4ReO_4$  и  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  и  $NH_4ReO_4$  на воздухе и в токе аргона. Установлено, что конечными продуктами термолитиз указанных смесей являются двухфазные системы, содержащие платину или палладий и диоксид рения. The solid phase interaction in systems  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$  and  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$  in argon and on air was studied. The final products of the solid phase interaction of the specified mixtures are systems containing platinum or palladium and rhenium dioxide.

**Ключевые слова:** платина, палладий, рений, диоксид рения, комплексные аммиакаты, биметаллические системы.

**Key words:** ammonium complex compounds, platinum, palladium, rhenium, bimetallic systems.

Известны способы получения биметаллических систем термическим разложением комплексных соединений [1], их смесей [2, 3] или двойных комплексных солей (ДКС) [4 – 6] в инертной либо восстановительной атмосфере. Они отличаются относительной простотой и позволяют получать порошки металлов и сплавов.

Настоящая работа посвящена выявлению особенностей твердофазного термического разложения смесей  $[M(NH_3)_4]Cl_2$ , где  $M = Pt, Pd$ , и  $NH_4ReO_4$  на воздухе и в токе аргона.

### Экспериментальная часть

В работе для приготовления смесей использовали дихлориды тетраамминплатины(II) и тетраамминпалладия(II), которые синтезировали по известным методикам [7], реактив перренат аммония производства Уральского завода по обработке цветных металлов, гидроксид калия квалификации «хч».

Синхронный термический анализ проводили на приборе Netzsch 499C Jupiter, он включает в себя термогравиметрию (ДТГ), дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и масс-спектрометрию (Aeolos QMS 409) выделяющихся газообразных продуктов. Навески смесей  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$  и  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$ , взятых в весовых соотношениях 1:2, соответствовали ~ 100 мг. Разложение солей в атмосфере аргона проводили в закрытом корундовом тигле, а на воздухе – в трубчатой воздушной печи при скорости нагрева 5 град/мин. Фазовый состав твердых продуктов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН ( $\lambda CoK_\alpha = 1.79 \text{ \AA}$ ,  $U_a = 20 \text{ кв}$ ,  $I_a = 20 \text{ мА}$ ,  $\nu_{\text{счет.}} = 2^\circ/\text{мин}$ ), расшифровку рентгенограмм проводили по программам [8, 9].

### Результаты и их обсуждение

**Система  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$ .** Термолитиз соли  $[Pd(NH_3)_4](ReO_4)_2$  в атмосфере водо-

рода, по данным [5], приводит к образованию при температуре выше 300 °С однофазного порошка. Совпадение получаемой массы порошка с расчетной для суммы металлов привело авторов к заключению, что указанный порошок представляет собой твердый раствор с гексагональной решеткой на основе структуры рения, имеющий состав  $Pd_{0.33}Re_{0.67}$ . Термолитиз  $[Pd(NH_3)_4](ReO_4)_2$  в атмосфере гелия со скоростью нагрева 10 град/мин сопровождается образованием металлического палладия. В атмосфере гелия двойная комплексная соль начинает разлагаться при 210°C, после чего превращается в *транс*- $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$  с выделением 4 – х молекул аммиака. Заметим, что перренат аммония термически стабилен до 300°C, а исходный  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ , не содержащий кристаллизационной воды, до ~ 150°C. Авторы [5] утверждают, что отсутствие на дифрактограммах промежуточных и конечного продуктов рефлексов, соответствующих другим фазам, свидетельствует об образовании рентгеноаморфных оксидов рения.

Согласно полученным нами данным, разложение смеси  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  и  $NH_4ReO_4$  в токе аргона имеет сложный характер. Наблюдаемые процессы можно объединить в четыре стадии, характеризующиеся тремя эндо- и одним экзоэффектом (рис. 1). На рис. 2 приведены кривые термического анализа смеси  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  и  $NH_4ReO_4$  и данные масс-спектрометрического анализа образующейся газовой фазы. В табл. 1 приведены температурные интервалы, температуры и изменения массы для выше указанных стадий термических превращений, а также данные масс-спектров для соответствующих стадий и состав предполагаемых газообразных и твердых продуктов разложения.

На первой стадии в температурном

интервале 270 – 280°C на кривых ТГ и ДСК наблюдаются эндоэффекты (275, 277°C), экспериментальная потеря массы составляет 3.5%,

что соответствует удалению из смеси одной молекулы аммиака и двух молекул оксида азота(II) ( $\Delta m_{теор.} = 3.4\%$ ).

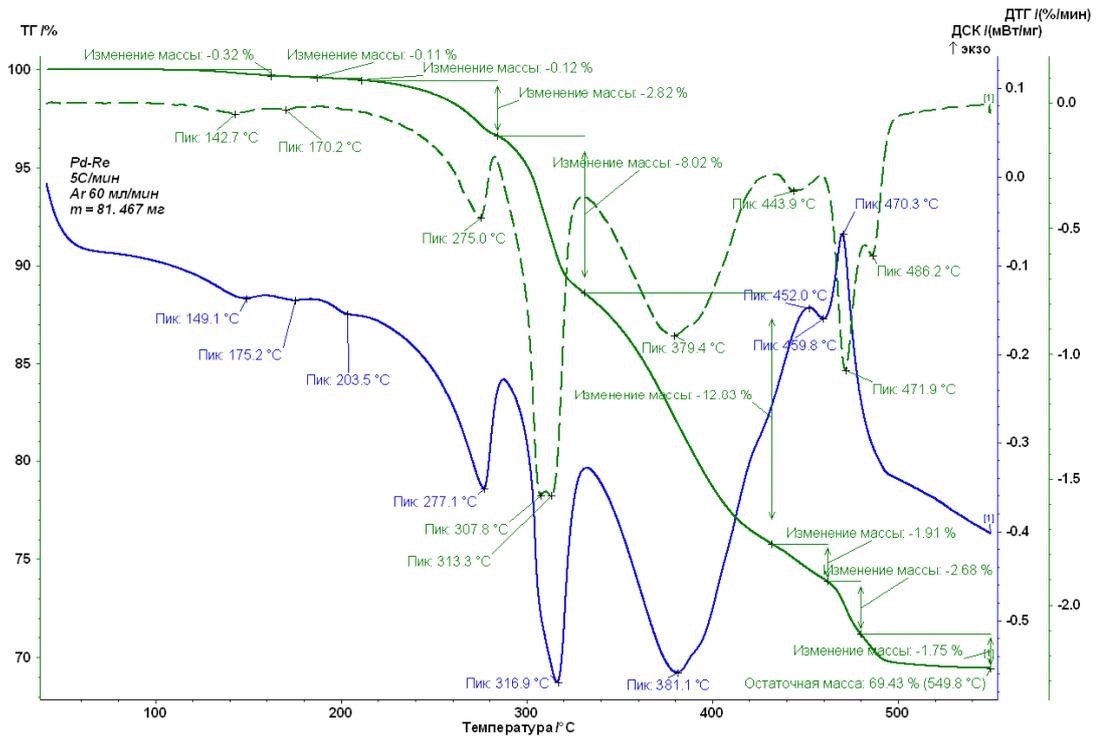


Рис 1. Кривые термического анализа смеси  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  и  $NH_4ReO_4$  в токе аргона.

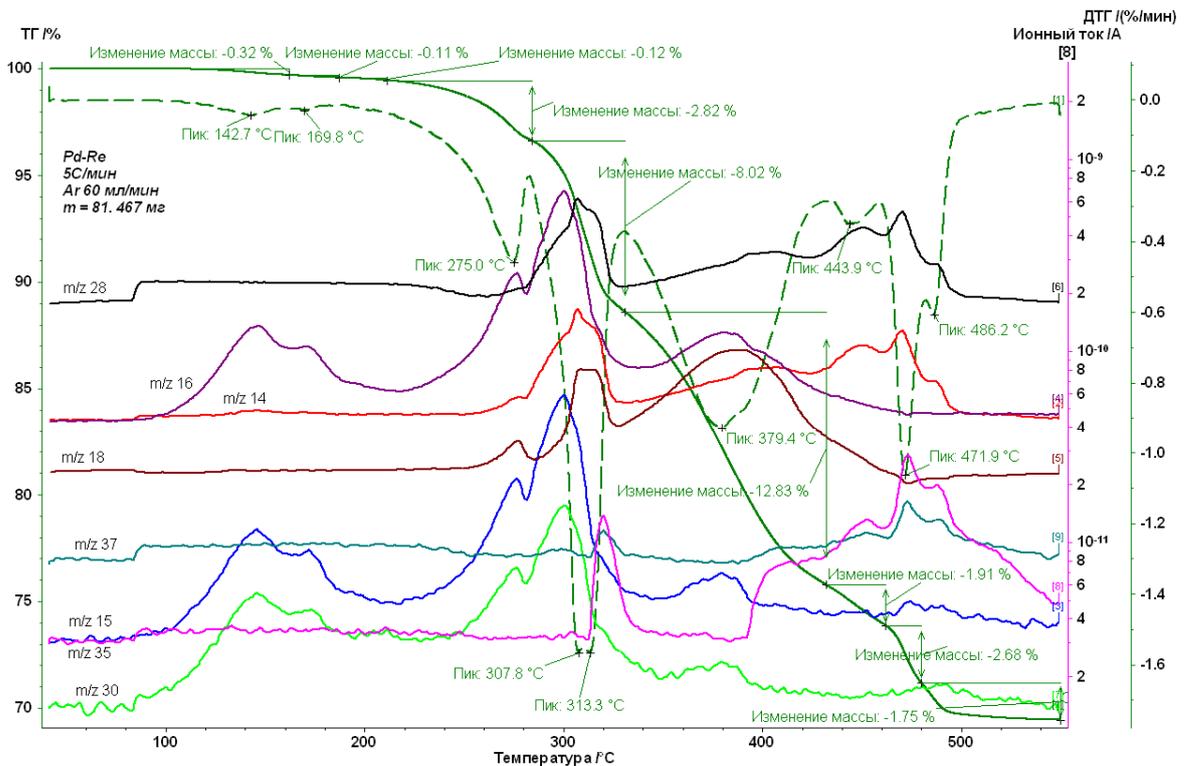


Рис. 2. Кривые термического анализа смеси  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  и  $NH_4ReO_4$  в токе аргона и данные масс-спектрометрического анализа газовой фазы.

Таблица 1. Данные термического и масс-спектрометрического анализа, интерпретация отдельных стадий разложения смеси  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  и  $NH_4ReO_4$  в токе аргона.

№ стадии	Темперный интервал, °С	Т <sub>эффект</sub> , °С*		Δ m, %		m/формула	Состав, брутто	
		ДТГ	ДСК	Эксп.	Теор.		Газовая фаза	Твердая фаза
1.	210 – 280* (100 – 280)	«-» 275	«-» 277	- 3.5	- 3.4	16/NH <sub>3</sub> 30/NO	NH <sub>3</sub> 2NO	Pd <sub>3</sub> Re <sub>6</sub> H <sub>57</sub> N <sub>15</sub> O <sub>22</sub> Cl <sub>6</sub>
2.	280 – 340	«-» 307 «-» 313	«-» 316	- 8.0	- 8.1	16/NH <sub>3</sub> 28/N <sub>2</sub> 18/H <sub>2</sub> O 30/NO	5NH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O 2NO	Pd <sub>3</sub> iRe <sub>6</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>19</sub> Cl <sub>6</sub> + iPd
3.	340 – 420	ΣΔ m <sub>1-2</sub> «-» 379	«-» 381	- 11.5 - 12.8	- 11.5 - 12.9	18/H <sub>2</sub> O 37;35/HCl 16/NH <sub>3</sub>	6H <sub>2</sub> O 3HCl 5NH <sub>3</sub>	Re <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>13</sub> N <sub>1</sub> Cl <sub>3</sub> + 3Pd
4.	420 – 500	ΣΔ m <sub>1-3</sub> «-» 444 «-» 471 «-» 486	«-» 459 «+» 452 «+» 470	- 24.2 - 6.3	- 24.3 6.2	18/H <sub>2</sub> O 37;35/HCl 16/NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O 3HCl NH <sub>3</sub>	3Pd + 6ReO <sub>2</sub> + (2H)
ΣΔ m <sub>1-4</sub> m тв. остатка				30.5 69.5	30.5 69.5			

\* Указаны интервалы температуры, в которых произошли основные изменения; (в скобках – общий интервал) на ДТГ; \*\* «+» -экзо-, «-» – эндоэффекты; \*\*\* ΣΔ m – суммарная потеря массы, относящаяся к протеканию вышестоящих стадий процесса.

Присутствие аммиака и оксида азота(II) в газовой фазе в указанном интервале температур подтверждается сигналом на масс-спектрах продуктов газовой фазы. Далее, на второй стадии, на ДТГ-, ДСК – кривых наблюдаются эндоэффекты при температурах 307, 313, 316°С, сопровождающиеся экспериментальной потерей массы 8.0% (Δm<sub>теор.</sub> = 8.1%). Сигналы масс-спектров указывают на присутствие в газовой фазе аммиака, воды, хлористого водорода, оксида азота(II) и азота. Если предположить, что на данной стадии удаляются пять молекул аммиака, одна – азота, две – оксида азота(II), одна молекула воды – это означает полное восстановление палладия [10].

Третья стадия разложения отмечается на ДТГ-, ДСК – кривых широкими эндоэффектами при 379, 381°С, соответственно, сопровождающимися потерей массы 12.8%. Эта величина хорошо согласуется с теоретически вычисленным значением потери массы (Δm<sub>теор.</sub> = 12.9%) в предположении, что удаляются шесть молекул воды, три молекулы хлористого водорода и

пять молекул аммиака. Сигналы в масс-спектрах в указанном температурном интервале подтверждают факт присутствия перечисленных соединений в газовой фазе.

Заключительная стадия разложения смеси сопровождается экзо- (при температурах 444, 459, 486, 471°С) и эндоэффектами – при 452 и 470°С. По данным масс – спектрометрии в газовой фазе присутствуют аммиак, хлористый водород и вода. Экспериментальное значение потери массы составляет 6.3% (Δm<sub>теор.</sub> = 6.2%). Общая потеря массы – 30.5% (Δm<sub>теор.</sub> = 30.5%), что соответствует 3Pd+6ReO<sub>2</sub>. Это согласуется с данными работы [11], согласно которым NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> в инертной атмосфере разлагается до ReO<sub>2</sub>.

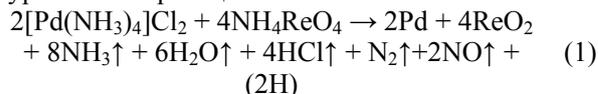
Таким образом, конечный твердый продукт разложения смеси  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$  в токе аргона представлен металлическим палладием и диоксидом рения. В табл. 2 суммированы результаты рентгенофазового анализа твердого продукта термолитиза, которые подтверждают присутствие этих фаз.

Таблица 2. Рентгенографические характеристики продукта твердофазного термолитиза системы  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$  в токе аргона

Продукт термолитиза – фаза Pd				Продукт термолитиза – фаза ReO <sub>2</sub>			
2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)	2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)
47.3	100	2.230	2.23	29.9	100	3.438	3.401*
55.0	50	1.937	1.94	35.6	90	2.926	2.865
81.4	30	1.372	1.371	47.3	80	2.230	2.299
99.7	30	1.170	1.170	48.8	20	2.165	2.169*
105.9	5	1.121	1.120	58.2	20	1.839	1.832
–	–	–	–	72.5	40	1.513	1.520*
				79.0	30	1.406	1.410

Примечание. В таблицах приведены данные для ReO<sub>2</sub> ASTM (9-274); знаком «\*» отмечены данные для ReO<sub>2</sub> ASTM (17-600).

Твердофазное разложение с образованием металлического палладия и диоксида рения в атмосфере аргона можно описать следующим уравнением реакции:



Стехиометрия предложенного уравнения реакции в аргене требует двух атомов водорода в продуктах реакции, что, очевидно, означает погрешность нашей интерпретации в две атомные единицы.

Таблица 3. Рентгенографические характеристики продукта твердофазного термолитиза системы  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - \text{NH}_4\text{ReO}_4$  на воздухе.

Продукт термолитиза – фаза Pd				Продукт термолитиза – фаза ReO <sub>2</sub>			
2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)	2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)
-	-	-	-	29.8	100	3.478	3.401*
47.2	100	2.234	2.23	35.8	95	2.910	2.865
55.0	50	1.937	1.94	48.8	10	2.165	2.169*
81.4	30	1.372	1.37	58.2	20	1.839	1.832
99.8	30	1.169	1.170	60.2	10	1.783	1.783
105.9	5	1.121	1.120	79.0	30	1.406	1.410
-	-	-	-	94.8	3	1.215	1.217

Примечание. В таблицах приведены данные для ReO<sub>2</sub> ASTM (9-274); знаком «\*» отмечены данные для ReO<sub>2</sub> ASTM (17-600).

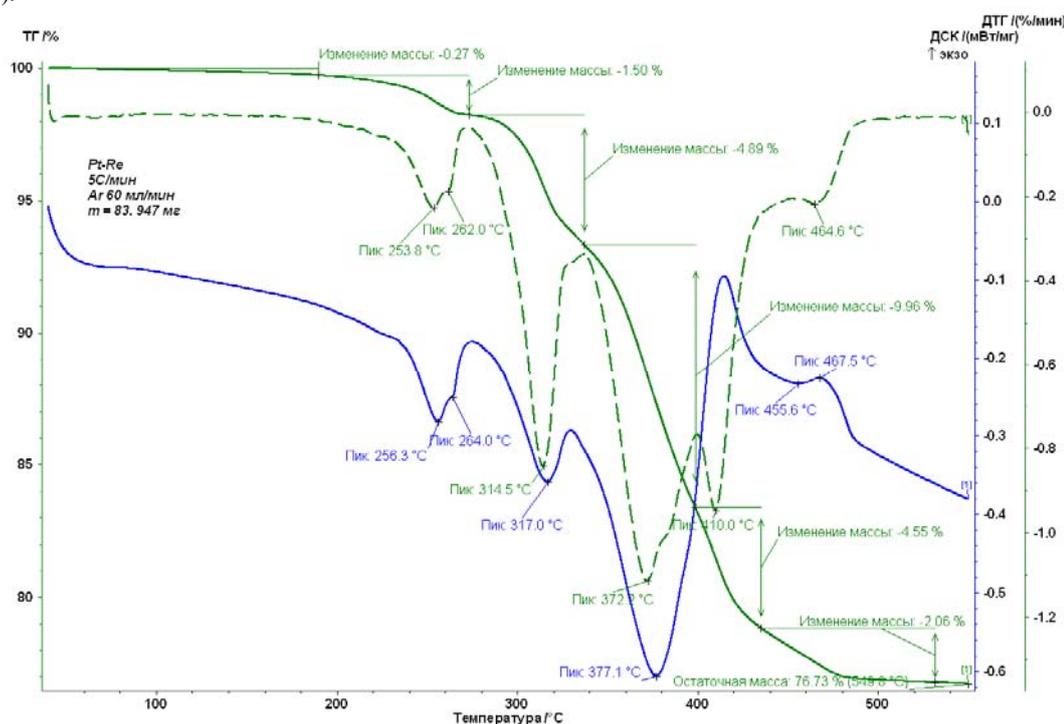


Рис. 3. Кривые термического анализа смеси  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  в токе аргона

**Система  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - \text{NH}_4\text{ReO}_4$ .** На рис. 3 и 4 приведены термограмма термического твердо-фазного разложения смеси  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - \text{NH}_4\text{ReO}_4$  в токе аргона и данные масс-спектрометрии для газовой фазы, соответственно.

Судя по характеру полученных кривых, в этом случае также можно выделить четыре стадии. В табл. 4 приводятся экспериментальные данные для четырех стадий термичес-

Аналогичные результаты были получены при разложении смеси  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  на воздухе: при 550°C образуется твердый продукт, представленный металлическим палладием и диоксидом рения. Результаты подтверждаются данными РФА (табл. 3).

Следовательно, твердофазное взаимодействие тетраамминпалладий(II) дихлорида с перренатом аммония в воздушной и инертной атмосферах приводит к образованию одинаковых продуктов – металлического палладия и  $\text{ReO}_2$ .

ких превращений, а также состав предполагаемых газообразных и твердых продуктов, соответствующих потерям массы. На первой стадии происходит удаление двух молекул аммиака и одной молекулы оксида азота(II), что подтверждается сигналами в масс-спектрах и соответствует потере массы на кривой ТГ 1.8% (расчетная масса при этом составляет 2.4%). В температурном интервале 300 – 340°C потеря массы составляет 4.9%

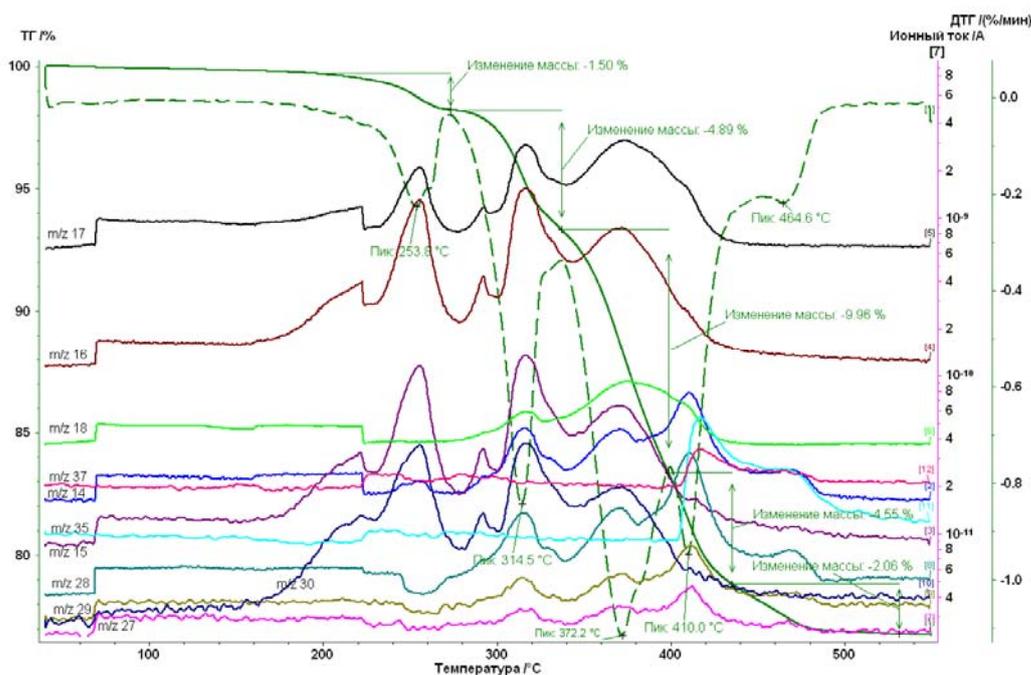


Рис 4. Кривые термического анализа смеси  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  и  $NH_4ReO_4$  в токе аргона и данные масс-спектрометрического анализа для газовой фазы.

(расчетная масса – 6.1%), что соответствует удалению в газовую фазу четырех молекул аммиака, одной молекулы азота, двух молекул воды и одной молекулы оксида азота(II). Таким образом, суммарное значение экспериментальной потери массы на рассмотренных двух пос-

ледовательных стадиях составляет 6.7% (расчетное значение – 8.5%). Далее, на третьей стадии, при температурах 340 – 400°С (минимум 372°С на ДСК) отмечается потеря массы 9.9%, что соответствует удалению в газовую фазу аммиака, воды и азота (расчетная потеря массы – 11.4%).

Таблица 4. Данные термического и масс-спектрометрического анализа, интерпретация отдельных стадий разложения смеси  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  и  $NH_4ReO_4$  в токе аргона.

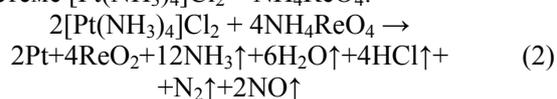
№ стадии	Темперный интервал, °С	T <sub>эффект</sub> , °С*		Δ m, %		m/формула	Состав, брутто		
		ДТГ	ДСК	Эксп.	Теор.		Газовая фаза	Твердая фаза	
1.	240 – 300* (100 – 300)	«-» 253	«-» 256	- 1.8	- 2.4	16/NH <sub>3</sub>	2NH <sub>3</sub>	Pt <sub>3</sub> Re <sub>6</sub> H <sub>54</sub> N <sub>15</sub> O <sub>23</sub> Cl <sub>6</sub>	
		«-» 262	«-» 264			30/NO	NO		
						16/NH <sub>3</sub>	4NH <sub>3</sub>		
2.	300 – 340	«-» 314	«-» 317	- 4.9	- 6.1	28/N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Pt <sub>3,i</sub> Re <sub>6</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> O <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub> + iPt	
						18/H <sub>2</sub> O	2H <sub>2</sub> O		
						30/NO	NO		
						ΣΔ m <sub>1-2</sub>	- 6.7		- 8.5
3.	340 - 400	«-» 372	«-» 377	- 9.9	- 11.4	28/N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Re <sub>6</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>12</sub> + 3Pt	
						18/H <sub>2</sub> O	7H <sub>2</sub> O		
						30/NO	NO		
						36;35;37/HCl	HCl		
						16/NH <sub>3</sub>	5NH <sub>3</sub>		
		ΣΔ m <sub>1-3</sub>	- 16.6	- 19.9					
4.	420 – 500	«-» 464	«-» 455 «+» 467	- 6.6	- 6.8	36;35;37/HCl	5HCl	3Pt + 6ReO <sub>2</sub> + (3H)	
						ΣΔ m <sub>1-4</sub>	- 23.2		26.7
<b>m тв. остатка</b>								<b>76.8</b>	<b>73.3</b>

\*\* Указаны интервалы температуры, в которых произошли основные изменения; (в скобках – общий интервал) на ДТГ; \*\* «+» -экзо-, «-» -эндозффекты; \*\* ΣΔ m – суммарная потеря массы, относящаяся к протеканию вышестоящих стадий процесса.

Общая потеря массы при термическом разложении смеси – 23.2% (расчетное значение – 26.7 %), а масса твердого остатка – 76.8% (расчетное значение – 73.3%).

Конечный твердый продукт взаимодействия тетра-амминплатины(II) дихлорида с перренатом аммония представляет собой смесь металлической платины и диоксида рения, о чем свиде-

тельствуют данные РФА (табл. 5). Принимая во внимание результаты РФА, анализа газовой фазы и потери массы, можно предложить следующее уравнение реакции взаимодействия в системе  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$ :



В процессе термического разложения той же смеси на воздухе образуется две фазы – металлическая платина и диоксид рения (табл. 6).

Следует подчеркнуть, что, согласно [12], при

разложении на воздухе соли  $[Pt(NH_3)_4](ReO_4)_2$  (оно начинается при 370 °С и полностью заканчивается при 444 °С) конечным продуктом разложения является металлическая платина.

Таблица 5. Рентгенографические характеристики продукта твердофазного термолитиза системы  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$  в токе аргона.

Продукт термолитиза – фаза Pt				Продукт термолитиза – фаза $ReO_2$			
2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)	2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)
46.8	100	2.252	2.27	29.9	100	3.438	3.401*
54.4	90	1.957	1.956	35.5	95	2.934	2.865*
80.6	80	1.383	1.385	48.8	20	2.169	2.169*
96.8	70	1.180	1.179	58.0	20	1.845	1.848*
–	–	–	–	71.8	40	1.525	1.520
–	–	–	–	82.8	5	1.352	1.348
				84.0	5	1.337	1.344

Примечание. В таблицах приведены данные для  $ReO_2$  ASTM (9-274); знаком «\*» отмечены данные для  $ReO_2$  ASTM (17-600).

Таблица 6. Рентгенографические характеристики продукта твердофазного термолитиза системы  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 - NH_4ReO_4$  на воздухе.

Продукт термолитиза – фаза Pt				Продукт термолитиза – фаза $ReO_2$			
2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)	2θ, град	I, %	d/n, Å (эксп.)	d/n, Å (ASTM)
46.9	100	2.248	2.27	30.3	100	3.456	3.401*
–	–	–	–	35.7	95	2.918	2.865
54.5	90	1.953	1.956	48.9	80	2.161	2.169*
80.8	90	1.380	1.385	58.0	20	1.845	1.848*
98.4	80	1.182	1.179	60.3	10	1.781	1.783
104.6	60	1.130	1.3	79.0	30	1.406	1.410
–	–	–	–	94.8	3	1.215	1.217

Примечание. В таблицах приведены данные для  $ReO_2$  ASTM (9-274); знаком «\*» отмечены данные для  $ReO_2$  ASTM (17-600).

В заключении отметим, что твердофазное взаимодействие смеси солей палладия (платины) и рения в инертной атмосфере и на воздухе протекает с образованием одинаковых продуктов

– металлических порошков палладия (платины) и диоксида рения. Промежуточные твердые продукты (см. табл. 1 и 4) требуют дополнительных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Influence of Pretreatment Temperature on the Bimetallic Interactions in Pt-Re/ $Al_2O_3$  Reforming Catalysts Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy / M. Rønning [et al.] // J. of Catalysis. – 2001. – Vol. 204, Is. 2. – P. 292–304.
2. Catalytic reforming *n*-octane on Pt–Re/ $Al_2O_3$  catalysts promoted by different additives / G. D. Zakumbaeva [et al.] // Catalysis Today. – 2001. – Vol. 65, Is. 2-4. – P. 191–194.
3. Borgna, A. Simultaneous deactivation by coke and sulfur of bimetallic Pt–Re(Ge, Sn)/ $Al_2O_3$  catalysts for *n*-hexane reforming / A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apesteguía // Applied Catalysis A: General. – 2000. – Vol. 197, Is. 1. – P. 11–21.
4. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов - предшественников металлических материалов / С. В. Корнев [и др.] // Журн. структур. химии. – 2003. – Т. 44, № 1. – С. 58–73.
5. Синтез, структурные характеристики и термические свойства  $[Pd(NH_3)_4](ReO_4)_2$  и  $[Pd(NH_3)_4](MnO_4)_2$  / А. В. Задесенец [и др.] // Журн. коорд. Химии. – 2006. – Т. 32, № 5. – С. 389–394.
6. Исследование металлических твердых растворов, полученных при термолитизе солей, содержащих Pt и Re. Кристаллическая структура  $[Pt(NH_3)_4](ReO_4)_2$  [Текст] / И. В. Корольков [и др.] // Журн. структурн. химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 503–511.
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. / Под ред. И. И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 325 с.
8. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М., 1961. – 528 с.
9. Картоотека ASTM. ASTM X-ray diffraction data card file and key. 1977.
10. Термические превращения  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  в различной газовой среде [Текст] / И. И. Смирнов [и др.] // Журн. неорган. Химии. – 1985. – Т. 30, вып. 12. – С. 3139–3143.
11. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т. 3. / Под ред. К. А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 282 с.
12. Исследование металлических твердых растворов, полученных при термолитизе солей, содержащих Pt и Re. Кристаллическая структура  $[Pt(NH_3)_4](ReO_4)_2$  / И. В. Корольков [и др.] // Журн. структурн. химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 503–511.

УДК 548.736

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА $(\text{HGua})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{di-Pic})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

\*В.И. Мишкевич, аспирант, \*\*А.М. Федосеев, заведующий лабораторией,

\*\*М.Н Соколова, младший научный сотрудник, \*\*Н.А. Буданцева, старший научный сотрудник, \*Е.Е. Якимова, доцент

\*кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

e-mail: mishkevitch@gmail.ru

**П**олучен комплекс состава  $(\text{HGua})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{di-Pic})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Gua = гуанидин, di-Pic = анион дипиколиновой кислоты) и расшифрована его кристаллическая структура. Изучено термическое поведение и измерены спектры поглощения комплекса в видимом и ИК диапазонах.

A complex of composition  $(\text{HGua})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{di-Pic})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Gua = guanidine, di-Pic = anion of dipicolinic acid) was obtained. Single crystal X-ray diffraction showed that the structure of this compound is dimeric. Thermal decomposition, IR-spectrum and spectrum in visible range have been studied.

**Ключевые слова:** дипиколиновая кислота, актиниды, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, уранил-ион.

**Key words:** dipicolinic acid, actinides, X-Ray diffraction, IR-spectroscopy, dioxouranium-ion.

Комплексообразование актинидов с 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислотой изучено достаточно подробно. Установлены различные типы ее координации к центральному атому – от монодентатной, за счёт связи с одним атомом кислорода, до хелатной – с участием атома азота и двух атомов кислорода каждого аниона кислоты [1–3]. Выделенные соединения охарактеризованы спектральными и термогравиметрическими методами.

Внешнесферными катионами для анионных комплексов обычно служат ионы щелочных металлов. Кроме того, получен ряд более сложных биметаллических комплексов, в которых в качестве дополнительных координационных центров выступают катионы Cu(II), Ag(I) и Pb(II) [4–6]. Структуры этих соединений весьма разнообразны: от одномерных цепей до трёхмерных каркасов. В качестве органических катионов использовали триэтиламмоний и тетрафениларсоний [1, 7].

Данные о соединениях актинидов с дипиколиновой кислотой и внешнесферными органическими катионами в литературе ограничены. В литературе отсутствуют данные по смешанно-лигандным комплексам актинидов с дипиколиновой кислотой.

Поэтому представлялось целесообразным выявить влияние катиона на структуру уранильных комплексов со смешанными лигандами, один из которых – анион дипиколиновой кислоты. В ходе работы впервые получены кристаллы комплекса состава  $(\text{HGua})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{di-Pic})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Gua – гуанидин, di-Pic – анион дипиколиновой кислоты).

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и раствор дипиколината гуанидина, полученный смешением раствора дипико-

линовой кислоты и навески карбоната гуанидина (мольное отношение кислота : карбонат гуанидина = 1 : 2). При растворении навески  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 0.1 моль/л растворе  $(\text{HGua})_2[\text{di-Pic}]$  (мольное отношение 3:1) и последующем изотермическом испарении при комнатной температуре в течение 5 дней из раствора осаждались крупные, хорошо огранённые призматические кристаллы зеленовато-жёлтого цвета.

Другим методом получения комплекса указанного состава было растворение  $\text{UO}_3$  в 0.05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до содержания металла ~0.01 моль/л и добавление  $(\text{HGua})_2[\text{di-Pic}]$  до концентрации последней ~0.02 моль/л. При выдерживании приготовленных таким образом растворов при комнатной температуре достаточно быстро (в течение часа) выделяются игольчатые кристаллы комплекса указанного состава. При выдерживании этих растворов в течение нескольких часов происходит перекристаллизация, и основным компонентом в твёрдой фазе становится  $[(\text{UO}_2)(\text{di-Pic})(\text{H}_2\text{O})]_n$  [2].

Рентгеноструктурные исследования проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker KAPPA APEX II (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) при температуре 100 К [8]. Кристаллы приклеивали к кончику стеклянного волоска. Расчёты выполняли с помощью комплекса программ SAINT-Plus [9]. Поправку на поглощение вводили по методике SADABS [10]. Положение тяжёлых атомов определяли прямым методом (SHELXS97) [11]. На последующих разностных картах электронной плотности локализованы остальные атомы. Все неводородные атомы уточняли как анизотропные, атомы водорода в органических анионах и катионах включали в геометрических позициях с изотропным температурным фактором больше, чем значение  $U_{\text{eq}}$  для атомов С или N, с которыми

они связаны, с коэффициентом 1.2. Атомы водорода молекул воды были локализованы из разностных карт электронной плотности и уточнялись с изотропным температурным фактором больше, чем значение  $U_{eq}$  для кислородных атомов, с которыми они связаны, с коэффициентом 1.5, причём расстояние O–H ограничивалось до 0.85(2) Å.

Инфракрасный и электронный спектры поглощения измеряли при комнатной температуре на спектрофотометрах Specord M80 и Shimadzu UV3100, соответственно. Методика приготовления образцов была стандартной, с использованием плавленого NaCl в качестве матрицы. Содержание полученного соединения в матрице составляло ~1% вес при измерении ИК спектра

и ~8% – при измерении спектра в видимом и УФ диапазонах с учетом значений коэффициентов экстинкции уранил-иона. Взвешивание образцов выполняли на микровесах Sartorius-4503 MP6 (чувствительность 1 мкг). Термограммы регистрировали на дериватографе Q-1500D (Paulik – Paulik – Erdey).

### Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, структура полученного комплекса является димерной: в ней два мономерных фрагмента, содержащие ильный катион и анион пиридиндикарбоновой кислоты, соединены двумя мостиковыми сульфато-группами. Строение комплексного аниона представлено на рис. 1.

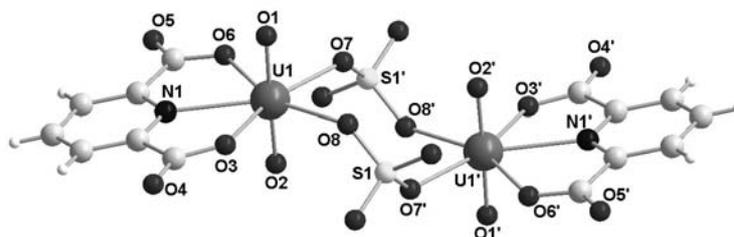


Рис. 1. Строение димерного аниона  $[(UO_2)(di-Pic)(SO_4)]_2^{2-}$

Координационное число атомов урана равно 7, координационный полиэдр представляет собой искажённую пентагональную бипирамиду, в апикальных вершинах которой располагаются атомы кислорода ильной группировки, а в плоскости основания расположены два атома кислорода и один атом азота от координированного аниона дипиколиновой кислоты и два кислородных атома от двух различных бидентатно-мостиковых сульфат-ионов (рис. 2).

координаты атомов и тепловые параметры – в табл. 2, выбранные геометрические параметры – в табл. 3.

Катионы гуанидиния присутствуют во внешней сфере в качестве противоиона. Кристаллографические параметры и детали структурного эксперимента приведены в табл. 1,

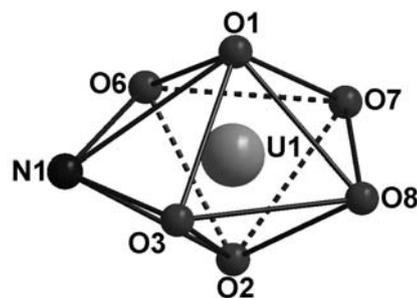


Рис. 2. Координационный полиэдр атома урана

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали структурного эксперимента

Соединение	$(GuH)_2[(UO_2)_2(di-Pic)_2(SO_4)]_2 \cdot H_2O$
Кристаллическая система	Триклинная
Пространственная группа симметрии	P-1
a, Å	8.3330(3)
b, Å	10.2306(5)
c, Å	11.9264(5)
$\alpha$ , градусы	101.594(3)
$\beta$ , градусы	100.070(2)
$\gamma$ , градусы	91.815(2)
V, Å <sup>3</sup>	978.30(7)
Температура, К	100(2)
$2\theta_{max}$ , °	80
Z	1
Количество собранных отражений	38160
Количество независимых отражений	12018
Количество параметров уточнения	268
Количество установленных ограничений	4
R(F) [I > 2σ(I)]	0.0767
wR(F2) [I > 2σ(I)]	0.2006

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные (изотропные) температурные параметры в структуре  $(\text{GuH})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{di-Pic})_2(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв(изо)}} \text{ \AA}^2$
U1	0.33041(3)	0.03793(3)	0.29825(2)	0.01375(6)
S1	0.3180(2)	-0.1895(2)	0.48652(15)	0.0178(3)
O1	0.1739(8)	0.1486(7)	0.3235(6)	0.0232(11)
O2	0.4867(6)	-0.0743(6)	0.2769(5)	0.0175(9)
O3	0.1215(7)	-0.1339(7)	0.2122(5)	0.0195(10)
O4	-0.0252(9)	-0.2802(6)	0.0640(7)	0.0249(12)
O5	0.4975(8)	0.2617(7)	0.0467(7)	0.0250(12)
O6	0.4444(8)	0.1904(6)	0.2017(5)	0.0202(10)
O7	0.4933(7)	-0.1759(7)	0.5454(5)	0.0234(12)
O8	0.2776(7)	-0.0567(8)	0.4539(5)	0.0225(11)
O9	0.3006(8)	-0.2936(8)	0.3813(5)	0.0251(12)
O10	0.2116(9)	-0.2139(9)	0.5660(6)	0.0292(14)
O11	0.7034(18)	0.4033(12)	0.2980(11)	0.056(3)
H11A	0.603(8)	0.39(3)	0.302(18)	0.085
H11B	0.70(2)	0.41(3)	0.228(7)	0.085
N1	0.2480(7)	-0.0062(6)	0.0800(5)	0.0120(8)
N2	0.3879(9)	0.6418(7)	0.1430(7)	0.0212(11)
H2A	0.3982	0.6602	0.2176	0.025
H2B	0.4437	0.6888	0.1091	0.025
N3	0.2692(11)	0.5141(8)	-0.0367(7)	0.0249(13)
H3B	0.3240	0.5624	-0.0700	0.030
H3C	0.2034	0.4488	-0.0780	0.030
N4	0.1984(10)	0.4664(8)	0.1303(8)	0.0269(15)
H4B	0.2071	0.4834	0.2048	0.032
H4C	0.1330	0.4013	0.0882	0.032
N5	0.9204(10)	0.6458(8)	0.2986(7)	0.0236(13)
H5B	1.0029	0.6743	0.2736	0.028
H5C	0.8964	0.5613	0.2878	0.028
N6	0.8681(9)	0.8629(8)	0.3701(7)	0.0218(12)
H6A	0.8085	0.9199	0.4035	0.026
H6B	0.9530	0.8902	0.3471	0.026
N7	0.7000(10)	0.6871(8)	0.3883(7)	0.0241(13)
H7A	0.6382	0.7419	0.4219	0.029
H7B	0.6775	0.6023	0.3770	0.029
C1	0.0726(8)	-0.1838(7)	0.1032(6)	0.0156(10)
C2	0.1461(8)	-0.1129(7)	0.0242(6)	0.0131(9)
C3	0.1126(9)	-0.1512(7)	-0.0968(6)	0.0168(11)
H3A	0.0455	-0.2274	-0.1342	0.020
C4	0.1827(10)	-0.0716(9)	-0.1606(6)	0.0192(12)
H4A	0.1622	-0.0938	-0.2415	0.023
C5	0.2837(9)	0.0414(8)	-0.1015(6)	0.0165(11)
H5A	0.3291	0.0968	-0.1424	0.020
C6	0.3150(8)	0.0693(7)	0.0185(6)	0.0134(9)
C7	0.4291(9)	0.1847(7)	0.0922(7)	0.0161(10)
C8	0.2862(9)	0.5408(7)	0.0801(7)	0.0181(11)
C9	0.8293(9)	0.7332(8)	0.3543(7)	0.0174(11)

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в соединении  $(\text{GuH})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{di-Pic})_2(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

$(\text{GuH})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{di-Pic})_2(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
U1–O1	1.780(6)
U1–O2	1.781(6)
U1–O3	2.373(6)
U1–O6	2.381(6)
U1–O7	2.341(6)
U1–O8	2.357(6)
U1 N1	2.517(6)

Электронный спектр поглощения уранильного комплекса приведен на рис 3 (записан в диапазоне длин волн 600–350 нм, в более коротковолновой области наблюдается значительное светопоглощение собственно дипиколинат-иона). Он содержит ряд хорошо разрешенных полос. Можно отметить, что последовательность характерных для уранил-иона электронных переходов мало отличается от наблюдаемых для комплексов уранила с простыми лигандами. Так, в работе [12] в спектре перхлор-

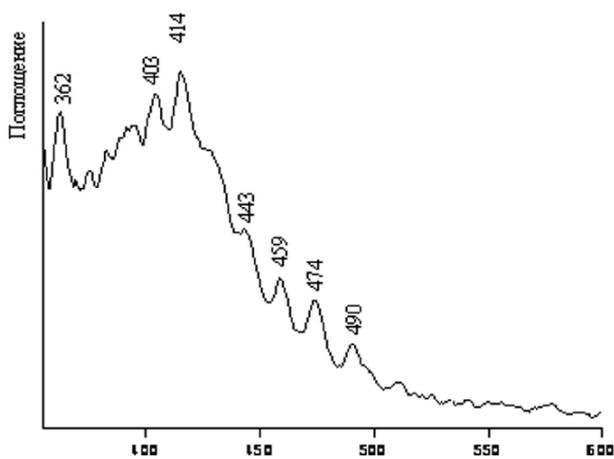


Рис. 3. Электронный спектр поликристаллического образца (8.02 мг/ 100 мг NaCl)

рата уранила, зарегистрированном при комнатной температуре, наблюдаются полосы при 360, 414 и 468 нм, хотя при температуре жидкого азота число электронных переходов в интервале 347–494 нм значительно больше. Спектр комплекса  $K_2[UO_2(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$  при комнатной температуре имеет диффузный характер, однако позволяет идентифицировать полосы с максимумами при 374, 441, 474 и 490. В спектре двойного нитрата уранила  $Cs[UO_2(NO_3)_3]$  зарегистрированы полосы при 474, 460, 448, 426, 375, 364 нм [13]. Наличие в координационной сфере уранил-иона атомов кислорода и азота дипиколилат-иона существенно не влияет на спектр соединения в видимом и УФ диапазонах, что согласуется с выводом авторов [14] о том, что система электронных уровней уранил-иона сохраняется практически одинаковой, независимо от симметрии окружения.

ИК спектр комплекса содержит большой набор полос поглощения, соответствующих

колебаниям присутствующих в его структуре функциональных групп, (рис. 4). Интенсивная полоса с несколькими перегибами в высокочастотном диапазоне является огибающей индивидуальных полос валентных колебаний  $\nu(NH_2)$  катиона гуанидиния и  $\nu(CH)$  – пиридинового кольца дипиколилат-иона. В низкочастотном диапазоне присутствуют хорошо разрешенные полосы валентных и деформационных колебаний сульфат- и дипиколилат-ионов, а также уранильной группировки. Наиболее интенсивное поглощение наблюдается в довольно узком интервале  $1700 - 1500 \text{ см}^{-1}$  и, видимо, является результатом перекрывания характерных для этого диапазона полос колебаний карбоксилат-иона  $\nu(COO)$ , валентных колебаний  $\nu(C=N)$  гуанидиний-иона и  $\nu(CN)$  – пиридинового кольца. В табл. 5 приведены положения максимумов полос и возможное отнесение наиболее интенсивных полос поглощения [15 – 17].

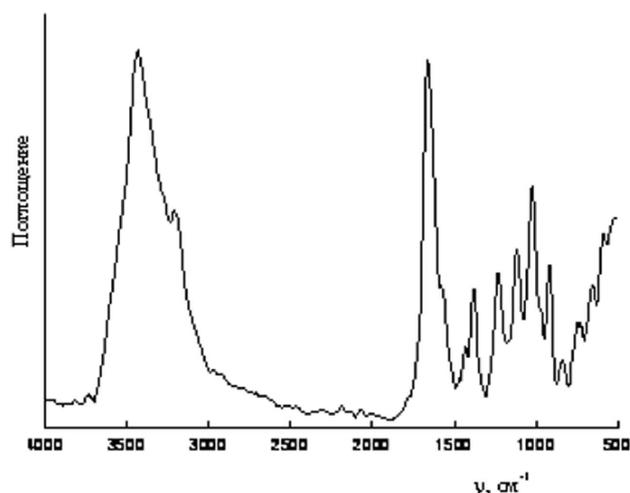


Рис. 4. ИК спектр поликристаллического образца (2.28 мг/ 200 мг NaCl)

Таблица 5. Отнесение полос поглощения в ИК спектре  $(GuaH)_2[(UO_2)_2(di-Pic)_2(SO_4)_2] \cdot H_2O$

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Тип колебаний	Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Тип колебаний
3416, 3360 пл., 3196, 3084 пл.	$\nu(NH_2)$	1232	$\rho(CH)_{ring}$ ,
2966, 2916	$\nu(CH)$	1120, 1020, 980	$\nu(SO_4)$
1676,	$\nu(C=N)$	916	$\nu_{as}(UO_2)$
1664, 1632, 1598, 1564,	$\nu_{as}(COO)$ ,	896	$\gamma(CH)_{ring}$
1520	$\nu(CN)_{ring}$	840	$\nu_s(UO_2)$
1436, 1380	$\nu_s(COO)$ , $\delta(NH_2)$	648, 588	$\delta(COO)$ , $\rho(NH_2)$

Координация уранил-ионом донорных атомов сульфат- и дипиколилат-ионов приводит к понижению частот валентных колебаний этих групп относительно спектров некоординированных лигандов, причем бидентатно-мостиковой координации сульфат-ионов соответствует отчетливое расщепление полосы  $\nu(SO_4)$  на три компоненты. Напротив, координация атомов пиридинового азота дипиколилат-ионов проявляется в спектре комплекса повышением частот

валентных и деформационных колебаний пиридинового кольца.

Термическое разложение на воздухе образца  $(GuaH)_2[(UO_2)_2(di-Pic)_2(SO_4)_2] \cdot H_2O$  изучали в температурном интервале  $20 - 800^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10 \text{ град/мин}$  (рис. 5). Нагревание до  $100^\circ\text{C}$  не сопровождается термическими эффектами. При температурах  $110$  и  $190^\circ\text{C}$  наблюдаются незначительные эндо-эффекты, по видимому, соответствующие испарению сорбиру-

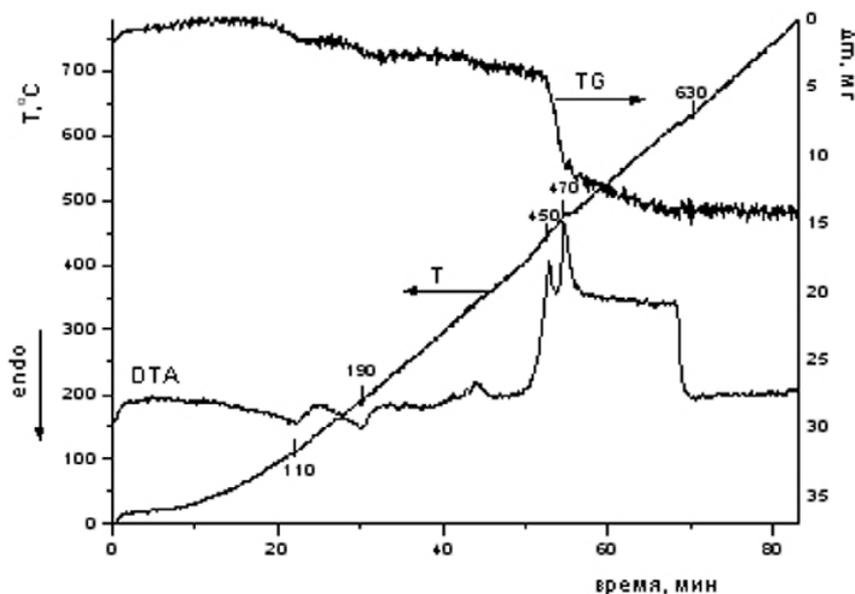


Рис. 5. Дериватограмма комплекса  $(\text{GuaH})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{di-Pic})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

ванной и кристаллизационной воды, соответственно. При достижении температуры  $430^\circ\text{C}$  наблюдается значительная потеря массы с двумя сильными экзо-эффектами с максимумами при  $450$  и  $470^\circ\text{C}$ , обусловленная, вероятно, разложением органической части комплекса. При  $630^\circ\text{C}$  масса образца принимает постоянное значение, что свидетельствует об окончании процесса разложения.

Таким образом, найдены условия получения смешанного сульфатно-дипиколинатного комп-

лекса уранила с использованием сульфата урана(IV) либо сернокислых растворов уранила в качестве исходных соединений. Соединение, в котором сульфат-ионы выступают в роли мостиков между координационными центрами, описано в работе [18] на примере комплекса уранила с никотиновой кислотой. Однако, несмотря на то, что дипиколинатные комплексы более устойчивы в растворе, чем никотинатные и сульфатные, смешанный комплекс уранила кристаллизуется достаточно легко.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Preparation, characterization, thermal analysis and crystal structure of bis(tetraphenylarsonium)uranil bis(pyridine-2,6-dicarboxylate) hexahydrate / G. Marangoni [et al.] // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1974. – Vol. 36. – P. 1787–1794.
2. The crystal and molecular structure of pyridine-2,6-dicarboxylatodioxouranium(VI) monohydrate / A. Immirzi [et al.] // *Acta Crystallogr. Sect. B : Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* – 1975. – Vol. 31. – P. 1023–1028.
3. Thuery, P. One-dimensional uranium-organic framework in catena-poly[[di- $\mu$ -2-hydroxido-bis[dioxouranium(VI)]]-di- $\mu$ -2-pyridylacetato- $\mu_3\text{O},\text{N}:\text{O}'$ ;  $\mu_3\text{O}:\text{O}',\text{N}$ ] / P. Thuery // *Acta Cryst.* – 2008. – Vol. C64. – P. m50–m52.
4. Синтез и кристаллическая структура трилитийди(2,6-пиридиндикарбоксилато)диоксонептунат(V)гексагидрата  $\text{Li}_3\text{NpO}_2[2,6-(\text{OOC})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / Г. Б. Андреев, М. Ю. Антипин, А. М. Федосеев, Н. А. Буданцева // *Докл. АН.* – 2000. – Т. 374, № 3. – С. 343–346.
5. Solid-State Luminescence and  $\pi$ -Staking in Crystalline Uranyl Dipicolinates / J. M. Harrowfield [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 2006. – P. 389–396.
6. Synthesis, structure and fluorescent studies of novel uranium coordination polymers in the pyridinedicarboxylic acid system / M. Frisch, C. L. Cahill // *Dalton Trans.* – 2006. – Is. 39. – P. 4679–4690.
7. Masci, B. Uranyl complexes with the pyridine-2,6-dicarboxylato ligand: new dinuclear species with  $\mu$ - $\eta^2$ ,  $\eta^2$ -peroxide,  $\mu_2$ -hydroxide or  $\mu_2$ -methoxide bridges / B. Masci, P. Thuery // *Polyhedron.* – 2005 – Vol. 24. – P. 229.
8. *APEX2*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2007).

9. *SAINT-Plus*. Version 6.01. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (1998).
10. Sheldrick G. M. (2004). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
11. Sheldrick G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
12. Bell, J. T. The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media : Part I. Mathematical resolution of the Overlapping band structure and studies of the environmental effects / J. T. Bell, R. E. Biggera // *J. Mol. Spectr.* – 1965. – Vol. 18 (3). – P. 247–275.
13. The electronic structure of the uranyl ion: II. The electronic spectra of  $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$  / R. G. Denning [et al.] // *Mol. Phys.* – 1979. – Vol. 37, Is. 4. – P. 1089–1107.
14. Структура ураниловых комплексов и спектры видимой области /Вдовенко В.М., Скобло А.И., Суглобов Д.Н.// *Радиохимия.* –1969. – Т.11, №1. – С. 30
15. Bailey, Ph. J. Guanidines as neutral monodentate ligands; syntheses and crystal structures of  $[\text{Co}\{\text{PhN}=\text{C}(\text{NHPh})_2\}_2\text{Cl}_2]$  and  $[\text{Ag}\{\text{PhN}=\text{C}(\text{NHPh})_2\}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$  /Ph. J. Bailey, K. J. Grant. S. Pace // *Dalton Trans.* –1997. –Is. 22. – P. 4263–4266.
16. Drozd, M. The theoretical calculations of vibrational spectra of guanidine selenate and guanidinium sulphate. Determination of direction of transition dipole moments by two methods: oriented gas model and changes in displacement eigenvectors computed by DFT method / M. Drozd // *J. Mol. Struct.* – 2005. – Vol. 756 (1-3). – P. 173–184
17. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. : пер. с англ. / Под ред. Ю. А. Пентина. – М. : Мир, 1991. – 536 с.
18. Синтез и кристаллическая структура  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  / Л. Б. Сережкина [и др.] // *Журн. неорганической химии.* – 2005. – Т 50, № 8. – С. 1273–1279.

## ПОЛИМЕР КАК ИСТОЧНИК РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА ОРГАНОКОБАЛЬТА (III)

\*Е.А. Свидченко, младший научный сотрудник, \*Н.М. Сурин, ведущий научный сотрудник, \*А.А. Кузнецов, заведующий лабораторией, \*Г.К. Семенова, старший научный сотрудник, \*\*А.Л. Сиган, старший научный сотрудник

\*Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН  
e-mail: evgensv@yandex.ru

**П** оказано, что при фотоинициированной контролируемой полимеризации винилацетата в присутствии комплекса Co(III) при облучении в диапазоне длин волн короче 320 нм протекает побочная реакция генерирования радикалов из полимера.  
Was indicated that in the photoinitiated controlled polymerization of vinyl acetate in the presence of the complex Co (III) upon irradiation at wavelengths shorter than 320 nm proceeds adverse reaction radicals formation from the polymer.

**Ключевые слова:** фотоиницирование, винилацетат, поливинилацетат, комплекс кобальта, живая/контролируемая полимеризация.

**Key words:** photoinitiation, vinyl acetate, poly(vinyl acetate), cobalt complex, living/controlled polymerization.

### Введение

Живая/контролируемая радикальная полимеризация (КРП) – новое научное направление, в рамках которого за последние годы достигнут значительный прогресс [1–5]. КРП позволяет получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением (ММР), блок-сополимеры и сополимеры различной архитектуры (многолучевые звезды, щетки и т.д.). Однако в случае винилацетата (ВА) процесс КРП осложнен рядом побочных реакций, связанных с высокой активностью растущего радикала поливинилацетата (ПВА) [1]. В последнее время появились сообщения об успешном проведении КРП винилацетата по механизму вырожденной передачи цепи с алкилиодидами, обратимой передачи цепи с RAFT-агентами (ксантатами, дитиокарбатами), обратимого ингибирования в присутствии комплексов кобальта – CMRP (Cobalt Mediated Radical Polymerization) [1–3]. Именно последний процесс на сегодняшний день позволил получить ПВА с наиболее узким ММР.

Процесс CMRP виниловых мономеров обычно осуществляют в присутствии комплекса Co(II) (медиатора) и радикального инициатора. Механизм процесса CMRP включает генерирование первичного радикала из инициатора, его взаимодействие с мономером с образованием растущего радикала, обратимое взаимодействие радикала роста с медиатором с образованием комплекса Co(III), содержащего лабильную связь Co-C «спящая» цепь (рис. 1).

В качестве медиаторов описаны ацетил-ацетонат и тетраметилпорфирилат кобальта и их производные [2, 3]. Так как повышение температуры приводит к усилению побочных реак-

ций, то процесс проводят при 30–50 °С, а иницирование осуществляют с помощью низкотемпературных азоинициаторов [2, 3]. Последние труднодоступны и требуют особых условий хранения. С целью регулирования энергии диссоциации связи Co-C ведется поиск новых кобальторганических медиаторов [6, 7]. При реиницировании процесса CMRP с использованием макроинициаторов Pn-Co<sup>III</sup>L азоинициатор на стадии полимеризации отсутствует, и растущие радикалы могут образовываться только за счет термической диссоциации «спящих» цепей [2, 3, 6, 7].

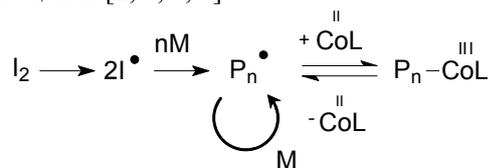


Рис. 1. Схема механизма CMRP. I<sub>2</sub> – инициатор, I<sup>•</sup> – первичный радикал, M – мономер, P<sub>n</sub><sup>•</sup> – растущий радикал.

При проведении процесса CMRP как по первому, так и по второму варианту, соотношение скоростей реакций присоединения – диссоциации постоянно при данной температуре, и кинетика процесса полимеризации не поддается регулированию. В этой связи представляется интересной идея использования для КРП таких комплексов, как R-Co<sup>III</sup>L (R – алкильный или полимерный радикал), которые были бы способны к обратимой фотодиссоциации связи Co-C под действием фотооблучения [8]. Тогда на частоту диссоциации связи Co-C, и, следовательно, на кинетику полимеризации можно было бы влиять подбором интенсивности

или спектрального диапазона облучения при сохранении изотермического режима процесса.

В работе [8] нами показано, что комплекс органокобальта  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  ( $salen - N,N'$ -этиленбис (салицилиден этилендиамин) способен инициировать полимеризацию ВА при фотооблучении. При этом комплекс достаточно устойчив термически и при  $60^\circ C$  в темновых условиях не инициирует радикальную полимеризацию ВА [8]. При исследовании были обнаружены признаки контролируемой полимеризации ВА [8,9]. Целью настоящей работы является детальное изучение побочных реакций, снижающих степень контроля СМРР, и поиск условий, обеспечивающих по возможности полный контроль.

#### Экспериментальная часть

Комплекс  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  синтезировали по описанной методике [10]. Винацетат (Acros Organics) очищали перегонкой непосредственно перед экспериментом, чистоту контролировали по спектру поглощения мономера согласно [11]. Фотоиницированную полимеризацию ВА в присутствии/в отсутствие комплекса кобальта ( $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л) проводили в плотно закрытой кварцевой кювете, помещенной в термостат с температурой  $25^\circ C$ . Непосредственно перед полимеризацией проводили дегазацию ВА и раствора комплекса  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  в ВА последовательным кипячением и охлаждением под аргоном. Облучение осуществляли светом лампы ДРТ-240 в диапазоне длин волн: в присутствии комплекса кобальта – 300-400 нм (фильтры УФС-6 или СС-4+ПС-13); в отсутствие комплекса кобальта – 254-313 нм. Для измерения мощности и спектрального распределения интенсивности облучения использовали УФ-радиометр ТКА-АВС и

спектрофлуориметр АЛС01М [12]. Спектры поглощения реакционной массы в процессе полимеризации регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2501 РС. Измерения спектров поглощения ВА и растворов ПВА проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.005–1 см, спектры поглощения пленок ПВА измеряли относительно воздуха. Непрореагировавший мономер удаляли отгонкой в вакууме. Молекулярную массу полимера определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием хроматографа «Стайер» (Аквилон) со спектрофотометрическим детектором. Калибровку шкалы молекулярных масс проводили по полистирольным стандартам. В качестве элюента применяли ТГФ (скорость 1 мл/мин), температура измерений  $40^\circ C$ .

#### Результаты и обсуждение

Эксперименты по фотоиницированной полимеризации ВА в присутствии комплекса  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  ( $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л) проводили до конверсии мономера 12% масс.

В соответствии с предполагаемой «идеальной» схемой КРП ВА в присутствии  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  (рис. 2), процесс начинается с фотодиссоциации  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  с образованием бутильного радикала ( $\bullet C_4H_9$ ) и  $Co^{II}(salen)$ . Затем бутильный радикал взаимодействует с одной или несколькими молекулами мономера (М) и превращается в растущий полимерный радикал ( $\bullet Pn$ ), который обратимо взаимодействует с  $Co^{II}(salen)$ , восстанавливая связь Co-C и переводя комплекс кобальта в состояние Co(III). Таким образом, рост цепи ПВА происходит ступенчато при фотодиссоциации связи Co-C.

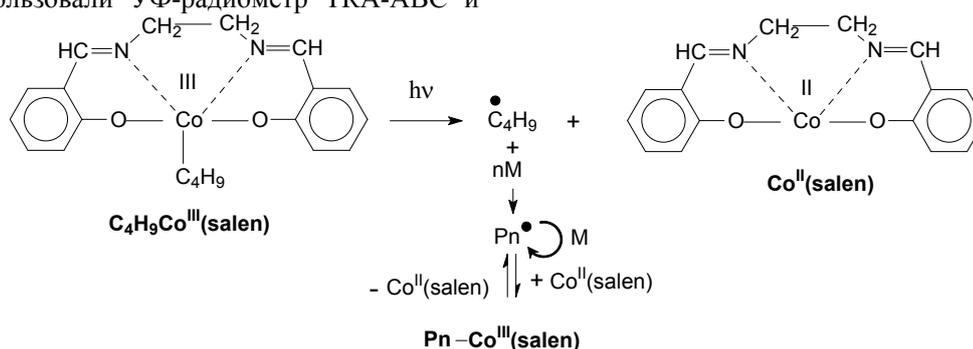


Рис. 2. Схема фотоиницированной полимеризации ВА в присутствии  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$ .

Так как комплексы  $R-Co^{III}(salen)H_2O$   $Co^{II}(salen)$  имеют характерные спектры поглощения, форма которых сильно различается (рис. 3, кривые 1, 3), то для наблюдения за процессом полимеризации удобно использовать спектрофотометрический метод анализа.

Ранее нами было показано, что спектры поглощения  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  и  $Pn-Co^{III}(salen)H_2O$  идентичны в области 350-650 нм (рис. 3) [8, 9].

Это же отмечалось и для спектров поглощения  $R-Co^{III}(salen)H_2O$  с различными алкильными радикалами R [10].

Согласно схеме (рис. 2), при отсутствии побочных реакций весь полимер и комплекс кобальта в течение процесса КРП должны находиться в виде «спящих» цепей с концевым кобальтсодержащим фрагментом  $Pn-Co^{III}(salen)$ , а содержание  $Co^{II}(salen)$  должно быть ничтожно

мало. В случае наработки при полимеризации единственного продукта («спящих» цепей), спектр поглощения реакционной массы должен оставаться неизменным в диапазоне 350-650 нм в ходе процесса, а форма кривых ГПХ полимера, полученных при разных длинах волн

фотодетектора, должна быть одинаковой.

Экспериментально установлено, что спектр поглощения реакционной массы в области 350-650 нм действительно остается без изменений, и в нем отсутствуют признаки спектра  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$  (рис. 3, кривые 1, 2).

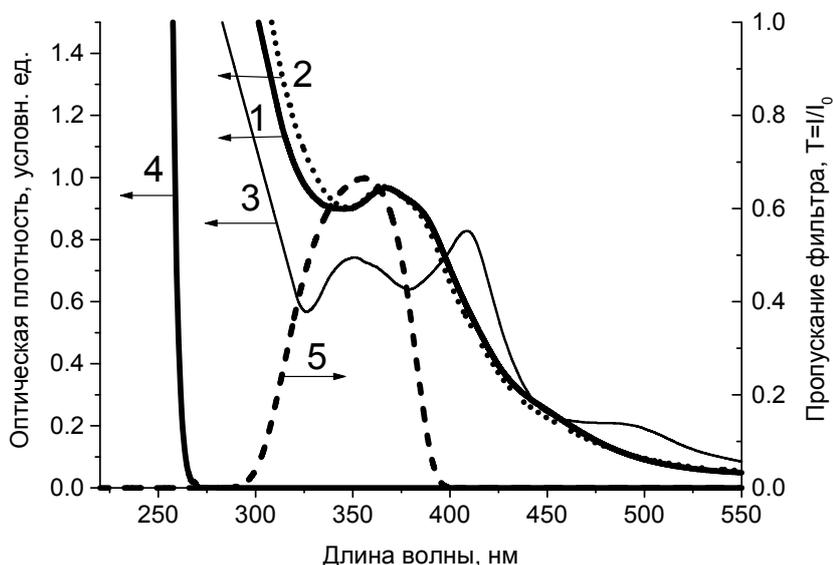


Рис. 3. Спектры поглощения: реакционной массы до фотоиницированной полимеризации (1), при конверсии мономера 12% (2),  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$  (3), ВА (4), спектр пропускания фильтра УФС-6 (5).

На рис. 4 представлены хроматограммы ГПХ полимера, записанные при разной рабочей длине волны фотодетектора. Как видно из рис. 4, максимум кривой, полученной при длине волны фотодетектора 240 нм, сдвинут в область более высоких молекулярных масс, по сравнению с кривой, полученной при длине волны фотодетектора 365 нм. Полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) для кривой 1 составляет 2.0, для кривой 2 – 1.4. Смещение кривых и разница в величине полидисперсии может объясняться наличием после полимеризации не только «спящих» цепей, но и «мертвого» полимера, не содержащего связанный комплекс кобальта.

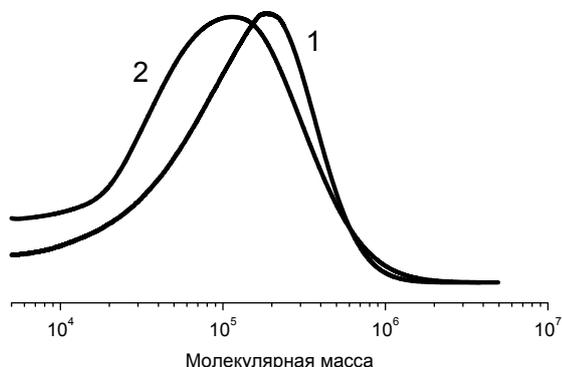


Рис. 4. ГПХ ПВА (анализ со спектрофотометрическим детектором при разной длине волны): 1 – 240 нм (поглощает комплекс  $\text{Pn-Co}(\text{III})$  и ПВА), 2 – 365 нм (поглощает только комплекс  $\text{Pn-Co}(\text{III})$ ).

Образование «мертвого» полимера может быть вызвано двумя возможными побочными реакциями: 1) необратимым (бимолекулярным) обрывом растущих радикалов; 2) наличием дополнительного канала генерирования радикалов, например, за счет прямого фотовозбуждения мономера.

В случае необратимого обрыва цепей в реакционной массе должен накапливаться комплекс  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$ , а содержание комплекса  $\text{Pn-Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{H}_2\text{O}$  должно уменьшаться, чего не наблюдается (см. рис. 3).

Предположение о прямом фотовозбуждении мономера, на первый взгляд, не очевидно, так как край полосы электронного поглощения ВА при фотооблучении не затрагивается (рис. 3, кривая 4). Литературные данные о полимеризации ВА в отсутствие фотоинициатора противоречивы, часто отмечается невоспроизводимость результатов [8, 10]. Для выяснения возможности протекания побочной реакции за счет прямого фотовозбуждения мономера, нами было проведено исследование фотополимеризации ВА в отсутствие фотоинициатора.

При фотополимеризации ВА в отсутствие фотоинициатора в спектре поглощения реакционной смеси нами было обнаружено появление полосы с максимумом на длине волны 268 нм, интенсивность которой линейно возрастает с конверсией мономера (рис. 5).

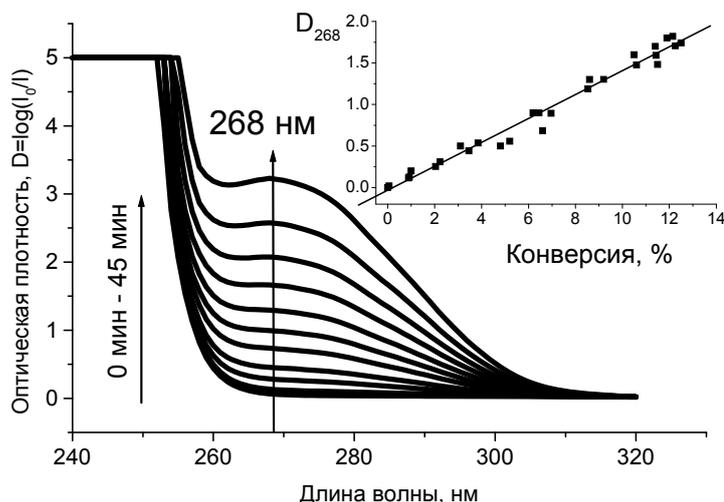


Рис.5. Изменение спектра поглощения ВА при прямом фотоиницировании мономера. На вставке – зависимость интенсивности полосы поглощения 268 нм ( $D_{268}$ ) от конверсии мономера.

Исследования растворов полученного полимера и тонких полимерных пленок после переосаждения показали, что эта полоса не относится к побочным продуктам или конечным группам, а является длинноволновой полосой спектра поглощения повторяющегося структурного звена полимера. Мы относим эту полосу к  $n \rightarrow \pi^*$  переходу карбонильного хромофора, который в ВА, по-видимому, скрыт под основной полосой поглощения  $C=C$  связи, и проявляется в ПВА (рис. 6, табл. 1).

Сравнение спектральных свойств ВА и ПВА (рис. 6) показывает, что полимер поглощает свет в более широком диапазоне длин волн облучения, чем мономер.

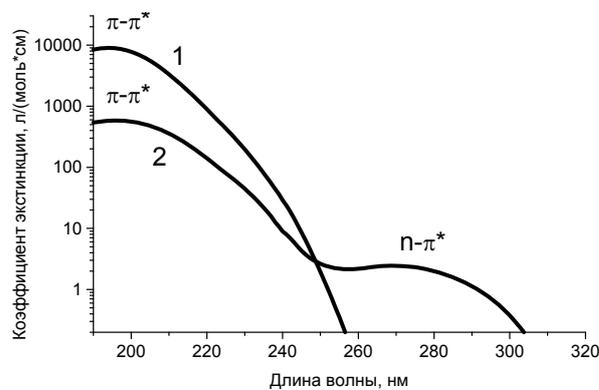


Рис. 6. Спектры поглощения ВА (1) и ПВА, полученного при фотоиницировании чистого мономера УФ-излучением (2).

Таблица 1. Спектральные свойства ВА и ПВА

Вещество	$\lambda_{\text{max}}$ хромофора (коэффициент экстинкции, л/(моль·см))		
	C=C $\pi \rightarrow \pi^*$	C=O $\pi \rightarrow \pi^*$	C=O $n \rightarrow \pi^*$
ВА	194 нм (9000)	скрыт	скрыт
ПВА	-	196 нм ( $\approx 700$ )	268 нм ( $\approx 2.5$ )

При увеличении содержания полимера в системе увеличивается и доля интенсивности света, поглощаемого полимером. Вместе с тем

известно, что при фотооблучении ПВА образуются радикалы за счет разрыва основной цепи и отрыва боковых ацетатных групп (рис.7) [11]:

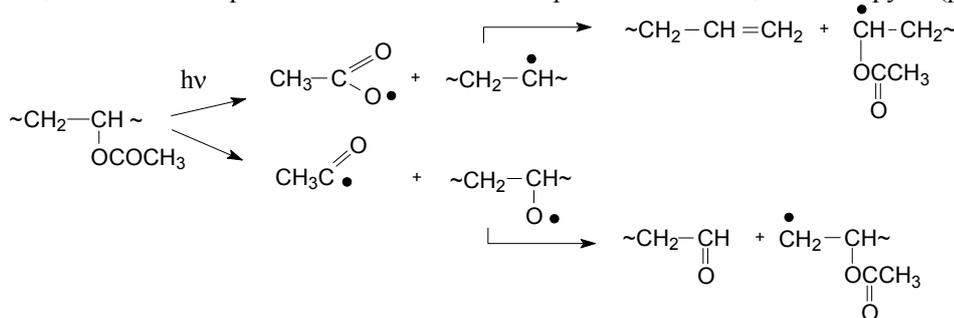


Рис. 7. Образование радикалов из ПВА при облучении.

Очевидно, что образующиеся радикалы способны инициировать полимеризацию в среде мономера. В процессе полимеризации ВА в присутствии комплекса  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  затрагивался край полосы поглощения ПВА (рис. 8), в результате чего образовывались радикалы, инициирующие полимеризацию с обра-

зованием «мертвого» полимера.

Для подавления процесса генерирования радикалов из полимера при облучении был подобран фильтр СС-4+ПС-13 с диапазоном пропускания 325-430 нм, при использовании которого край полосы поглощения ПВА не затрагивался (рис.8).

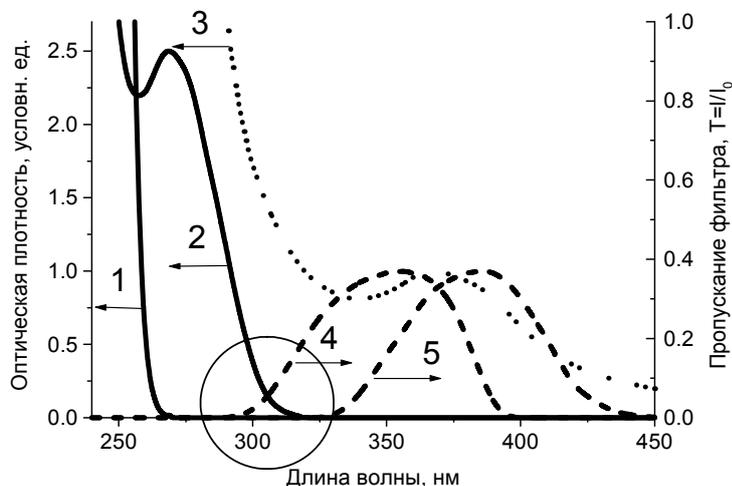


Рис. 8. Спектры поглощения ВА (1), ПВА (2), комплекса  $Co(III)$  (3) и спектры пропускания фильтров УФС-6 (4) и СС-4+ПС-13 (5).

На рис. 9 приведены данные ГПХ полимера, полученного при облучении светом в диапазоне 325-430 нм. Из рис. 9 видно, что форма кривых, записанных при разных длинах волн фотодетектора, совпадает. При этом полимер имеет

низкую полидисперсность ( $M_w/M_n=1.2$ ), что характерно для КРП. Таким образом, изменение спектрального диапазона облучения позволило нам получить полимер, в котором все цепи содержат связанный комплекс кобальта.

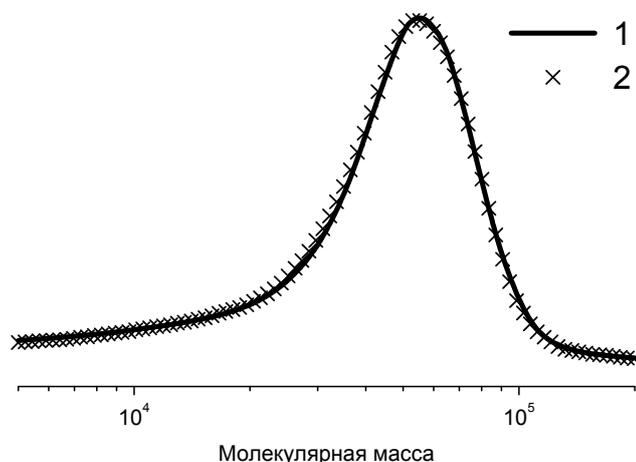


Рис. 9. ГПХ ПВА, полученного при контролируемой полимеризации в присутствии  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$ , анализ со спектрофотометрическим детектором при длине волны: 1 – 240 нм, 2 – 365 нм

Таким образом, показано, что при фотоиницированной полимеризации винилацетата в присутствии комплекса  $C_4H_9-Co^{III}(salen)H_2O$  при облучении светом в диапазоне длин волн короче 320 нм побочной реакцией является генерирование свободных радикалов из полимера.

Для получения живой/контролируемой полимеризации ВА в присутствии комплекса органокобальта диапазон длин волн облучения не должен затрагивать полосы электронного поглощения не только мономера, но и полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Moad, G. The chemistry of radical polymerization / G. Moad, D. H. Solomon. – London : Elsevier, 2005. – 639 p.
2. Controlled/living radical polymerization: progress in RAFT, DT, NMP & OMRP / editor K. Matyjaszewski // ACS Symposium Series. – American Chemical Society. – 2009. – Vol. 1024. – 403 p.

3. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects / A. Debuigne [et al.] // *Progr. in Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 34. – P. 211–239.
4. Braunecker, W. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives / W. Braunecker, K. Matyjaszewski // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 32. – P. 93–146.
5. Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP / editor K. Matyjaszewski // *ACS Symposium Series.* – American Chemical Society. – 2009. – Vol. 1023. – 423 p.
6. Controlled radical polymerisation of methyl acrylate initiated by a well-defined cobalt alkyl complex / R. Sherwood, C. Kent, B. Patrick, S. McNeil // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46. – P. 2456–2458.
7. Electronic and steric ligand effects in the radical polymerization of vinyl acetate mediated by  $\beta$ -ketoiminate complexes of cobalt(II) / S. Kumar [et al.] // *Chem. Asian J.* – 2009. – Vol. 4. – P. 1257–1265.
8. Фотоиницированная радикальная полимеризация винилацетата в присутствии комплекса органокобальта (III) / Е. А. Свидченко, А. А. Кузнецов, Г. К. Семенова, Н. М. Сурин, А. Л. Сиган // *Структура и динамика молекулярных систем : сб. статей XV Всерос. конф., Йошкар-Ола, РФ, 30 июня – 4 июля 2008.* – Йошкар-Ола : МарГТУ, 2008. – Ч. 2. – С. 96–100.
9. Спектрофотометрическое исследование механизма полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплекса кобальта (III) / Е. А. Свидченко, А. А. Кузнецов, Г. К. Семенова, Н. М. Сурин, А. Л. Сиган // *Структура и динамика молекулярных систем (Электронный журнал).* – 2009. – № 6 А. – С. 100–106. URL: [http://www.ksu.ru/sdms/files6/EJ\\_SSDMS\\_6A\\_2009\\_pp100-106.pdf](http://www.ksu.ru/sdms/files6/EJ_SSDMS_6A_2009_pp100-106.pdf) [11.08.2010].
10. Costa, G. Organometallic derivatives of cobalt(III) chelates of bis(salicylaldehyde) ethylenediimine / G. Costa, G. Mestroni, L. Stefani // *J. Organometal. Chem.* – 1967. – Vol. 7. – P. 493–501.
11. Хувинк, Р. Химия и технология полимеров. В 2 т. Т. 1. Основы химии и физики полимеров / Р. Хувинк, А. Ставерман. – Л. : Химия. – 1965. – 676 с.
12. Сурин, Н. М. Многофункциональные спектрометр оптического диапазона / Н. М. Сурин // *Нанотехника.* – 2004. – № 1. – С. 79–83.
13. Багдасарьян, Х. С. Теория радикальной полимеризации / Х. С. Багдасарьян. – М. : Наука. – 1966. – 300 с.
14. Rabek, J. F. Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods / J. F. Rabek. – London : Chapman&Hall, 1995. – 664 p.

## ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ И СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ДИНАМИЧЕСКУЮ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И РАЗОГРЕВ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ СМЕШЕНИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ

*И. Д. Симонов-Емельянов, профессор, \*\*В.Ю. Рабинович, технический директор,  
\*\*Э.Ш. Ганиев, главный технолог, А.В. Марков, профессор, В.А. Марков,  
студент, \*Н.И. Прокопов, профессор, \*А.Ю. Гервальд, старший преподаватель  
кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов  
\*кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
\*\*ЗАО «Терна полимер»  
e-mail: gervald@bk.ru*

**В** работе приведены данные о влиянии термодинамической совместимости пластификаторов и смазок, их содержания на вязкостные свойства и разогрев жестких ПВХ композиций при деформировании. *It was considered the influence of the content of low concentrations of carbon nanotubes on physical and mechanical properties of epoxy composite. It was showed the extreme changes in the properties in a narrow range of concentrations of modifier.*

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, термодеструкция, термостабильность, ПВХ композиции, изделия из ПВХ.  
**Key words:** carbon nanotubes, nanocomposite, oligomer, composite, low concentrations, epoxy, binder, resin.

Высоковязкие трудно перерабатываемые полимеры и материалы на их основе в процессе деформирования и течения могут дополнительно разогреваться, в результате диссипации энергии вязкого течения и переходе ее в тепло, что приводит к повышению температуры расплава, их термодеструкции и нарушению технологического процесса.

К таким полимерным материалам относятся жесткие литые и экструзионные поливинилхлоридные (ПВХ) композиции, широко используемые при получении профильных изделий (трубы, сайдинги, панели и др.) и литых изделий, например соединительных деталей трубопроводов – фитинги разных типоразмеров.

Термостабильность ПВХ композиций является одной из важнейших технологических характеристик, позволяющая оценить их технологичность, качество смешения, а также рассчитать оптимальные параметры процесса переработки и гарантировать получение качественных изделий. Термостабильность принято определять по ГОСТ 14041 -68 (при 190°C с помощью индикатора «Конго красный» – статический метод) или при испытании в камере пластографа Брабендер (динамический метод).

Время динамической термостабильности [1], обеспечивающее условия безопасной переработки, зависит от состава ПВХ композиций, вязкости и ее зависимости от температуры, условий деформирования расплавов и существенно снижается с повышением температуры расплава. Дополнительный разогрев материала при смешении и течении приводит к снижению времени термостабильности и нарушению условий переработки ПВХ композиций без термодеструкции.

Вязкость расплавов ПВХ композиций содержащих только термостабилизаторы, дос-

тигает  $4 \cdot 10^3$  Па·с и они, практически, не могут быть переработаны методами литья под давлением и экструзией вследствие большого разогрева и термодеструкции. Для регулирования реологических свойств расплавов ПВХ композиций и снижения вязкости в их состав вводят сбалансированные системы (смеси) смазок и пластификаторов с различной термодинамической совместимостью. В зависимости от природы и термодинамической совместимости веществ с поливинилхлоридом (ПВХ) их условно подразделяют на: «хорошие» (совместимые – неограниченно), «плохие» (совместимые – ограничено, с разной степенью растворимости) пластификаторы и смазки (практически несовместимые) [2]. В технической литературе приводится также весьма условное деление модифицирующих добавок для ПВХ на внешние и внутренние смазки и лубриканты. В основе этих классификаций заложена термодинамика совмещения ПВХ с модификаторами разной природы. О термодинамической совместимости различных индивидуальных модификаторов с ПВХ можно судить по расчетным данным, выполненным на основе моделей, предложенных А.А. Аскадским [3], и фазовым диаграммам, приведенным в работах А.Е. Чалых [4]. Это позволяет на первом этапе проектирования составов композиций целенаправленно выбрать модификаторы с разной совместимостью с ПВХ. При использовании систем (смесей) пластификаторов и смазок рассчитать их совместное влияние на совместимость с ПВХ практически не удастся, и необходимо проведение экспериментальных исследований. Равновесная термодинамика не учитывает также кинетических особенностей смешения и совмещения компонентов с ПВХ с учетом силоско-

ростных и температурно-временных параметров технологических процессов.

Выполнено большое количество исследований по регулированию вязкости ПВХ композиций при введении пластификаторов и смазок [5]. Согласно молекулярному механизму пластификации вязкость полимера снижается при введении совместимых пластификаторов и увеличении их содержания [2, 6]. При этом одновременно изменяется комплекс физико-механических и эксплуатационных характеристик. Смазки (совместимость не более 1.5%) и пластификаторы с небольшой степенью совместимости (не более 5-10%) способствуют изменению механизма течения ПВХ композиций и его переводу от объемного течения к пробковому с элементами проскальзывания [7]. Поэтому содержание смазок и ограниченно совместимых пластификаторов не должно превышать установленных критических значений, так как может наблюдаться эффект вращения ПВХ композиций по виткам шнека экструдера или литейной машины без поступательного движения массы материала вперед. Следует отметить, что введение смазок и таких пластификаторов практически не снижают уровень физико-механических и эксплуатационных характеристик ПВХ композиций.

В данной работе приведены данные о влиянии термодинамической совместимости пластификаторов и смазок, их содержания на вязкостные свойства и разогрев жестких ПВХ композиций при деформировании.

Влияние параметров смешения и пластикации на разогрев порошкообразных ПВХ композиций изучали на пластографе Брабендер со специально сконструированной приставкой для определения количества выделяющегося хлористого водорода при деструкции в процессе деформирования. Эксперименты проводили при температурах от 150 до 220°C и скорости вращения роторов от 10 до 120 об/мин. Из полученных пластограмм определяли времена динамической термостабильности, пластикации, индукционного периода, а также критическую концентрацию выделяющегося  $\text{HCl}_{\text{кр}}$ , вязкостные характеристики и фиксировали температуры разогрева материала при деформировании.

Объектами исследования были выбраны термостабилизированные жесткие ПВХ композиции на основе поливинилхлорида марки С 5868ПЖ, содержащие пластификаторы разной совместимости и смазки.

В качестве неограниченно совместимого с ПВХ пластификатора был выбран жидкий диоктилфталат (ДОФ) ГОСТ 8728-77, пластификатора с ограниченной совместимостью (совместимость не более 15%) – пастообразный эфир диэтиленгликоля и синтетических жирных кислот фракции  $\text{C}_{17}$  -  $\text{C}_{20}$  (К-11) и смазки (сов-

местимость не более 1.0%) – полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-5 (ГОСТ 13004-67).

За время динамической термостабильности ( $\tau_T$ ) ПВХ композиций принимали время индукционного периода, определяемого по выделению хлористого водорода. Найдена корреляционная зависимость между  $\tau_T$  и индукционным периодом ( $\tau_{\text{инд}}$ ) выделения  $\text{HCl}$ :  $\tau_T = 4 + 1.5 \tau_{\text{инд}}$ . Значение  $\tau_T$  всегда должно быть больше времени нахождения ПВХ материала в нагревательном цилиндре экструдера или литейной машины.

На рис. 1 приведены зависимости динамической термостабильности жестких ПВХ композиций от температуры камеры для разных чисел оборотов роторов. Как видно из приведенных кривых  $\tau_T$  существенно снижается (в ~10 раз) при увеличении числа оборотов и повышении температуры смешения. Однако отметим, что при числе оборотов более 30  $\text{мин}^{-1}$  время термостабильности практически не зависит от температуры камеры смешения в пределах от 170 до 210°C, что позволяет утверждать о наличии дополнительного разогрева ПВХ композиций.

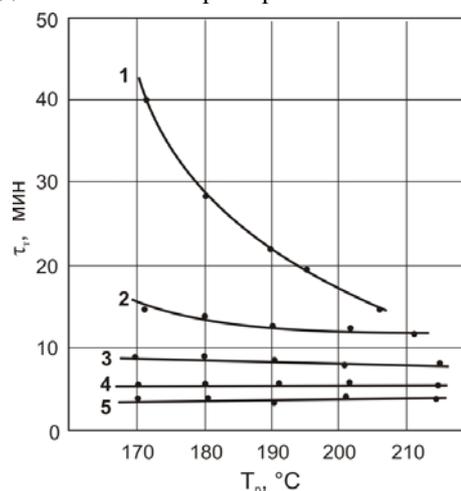


Рис. 1. Зависимость динамической термостабильности ПВХ композиций от температуры расплава при разных скоростях вращения ротора: 1 – 10  $\text{мин}^{-1}$ ; 2 – 30  $\text{мин}^{-1}$ ; 3 – 50  $\text{мин}^{-1}$ ; 4 – 70  $\text{мин}^{-1}$ ; 5 – 90  $\text{мин}^{-1}$ .

На рис. 2 показаны зависимости разогрева ( $\Delta T$ ) жесткой ПВХ композиции при смешении от числа оборотов роторов при разных начальных температурах камеры. Дополнительный разогрев может достигать 30°C и более в зависимости от вязкости и условий смешения, что существенно снижает  $\tau_T$  и приводит к нарушению технологического процесса. Снижение вязкости ПВХ композиции при повышении температуры приводит также к уменьшению дополнительного разогрева, и при 200–210°C он составляет всего 10–15°C. Однако и это опасно с точки зрения организации технологического процесса переработки, так как  $\tau_T$  при температуре (210 + 15°C) будет менее 2-х минут. Относительно безопасные

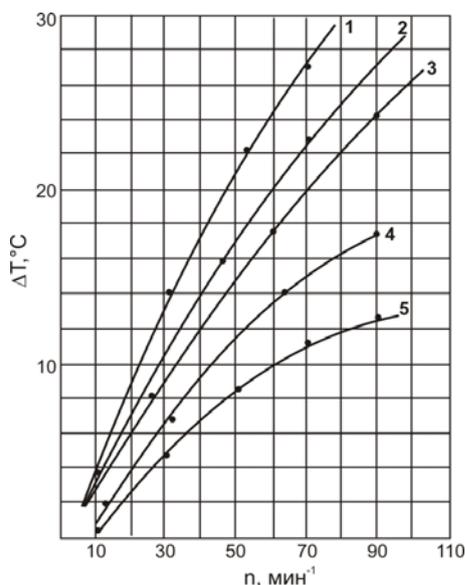


Рис. 2. Зависимость разогрева  $\Delta T$  ПВХ композиций от числа оборотов  $n$  при температуре камеры смешения: 1 – 170°C; 2 – 180°C; 3 – 190°C; 4 – 200°C; 5 – 210°C.

условия переработки жестких ПВХ композиций обеспечиваются при их смешении с числом оборотов роторов не более 30 мин<sup>-1</sup>, когда разогрев не превышает 5-15°C.

Введение пластификаторов и смазок разной совместимости в ПВХ оказывает влияние как на разогрев, так и пластикацию ПВХ композиций. Малые количества смазки ПЭС-5 от 0.1 до 0.5 масс. ч. и ограниченно совместимого пластификатора К-11 от 1 до 5 масс. ч. приводят к небольшому разогреву – всего на 5-8°C, ПВХ композиций в области оборотов роторов от 3 до 30 мин<sup>-1</sup>. В этом случае вязкость практически не снижается, а течение и деформирование протекает в пробковом режиме, что и ведет к небольшому разогреву. С повышением совместимости пластификаторов с ПВХ улучшаются условия для пластикации и гомогенизации расплавов ПВХ композиций.

В табл. 1 приведены данные о влиянии ДОФ на вязкость и разогрев ПВХ композиций при смешении (при 190°C и скорости сдвига 10 с<sup>-1</sup>):

Таблица 1. Влияние ДОФ на вязкость и разогрев ПВХ композиций.

Содержание ДОФ, масс. %	0	5	10	15	20	30
Вязкость, Па·с	3800	2800	2050	1550	1050	380
Разогрев $\Delta T$ , °C	22	15	11	7	3	0

Так как введение термодинамически совместимого пластификатора снижает именно вязкость, возможно для расчета разогрева ПВХ композиций использовать формулу, связывающую вязкость с выделением тепла ( $g$ , Дж/м<sup>3</sup>) при деформировании (смешении):  $g = \eta \gamma^2$ . Отвод тепла пропорционален разности температур между стенкой и материалом, и поэтому разогрев будет пропорционален вязкости ПВХ композиции, которую можно описать как:

$$\Delta T = 0.007\eta - 3.0$$

Таким образом, введение термодинамически совместимых пластификаторов наиболее эффективно с той точки зрения, что приводит к снижению вязкости и, соответственно, разогрева ПВХ композиций. При введении 30 масс. % ДОФ разогрева ПВХ композиции практически не наблюдается.

К сожалению жесткие ПВХ композиции имеют ограничения по составу и суммарному содержанию пластификаторов (не более 10 масс. %) и смазок, что определяется комплексом

эксплуатационных свойств и техническими требованиями к изделиям. В связи с этим жесткие ПВХ композиции при смешении, пластикации и переработке (течении) всегда будут разогреваться. Это необходимо учитывать при выборе исходных марок ПВХ и фирм изготовителей (исходные порошки ПВХ с повышенной термостабильностью – более 20-30 мин.), оптимизации системы термостабилизаторов и системы пластификаторов и смазок, а также оптимизации технологических параметров смешения, пластикации и переработки.

Одним из основных критериев показателя качества жестких ПВХ композиций может служить динамическая термостабильность, и чем выше ее значение при высоких температурах (180-200°C), тем более технологична композиция.

В связи с этим следует проектировать составы жестких ПВХ композиций с высокой динамической термостабильностью (более 30 мин при 190°C) с учетом их возможного разогрева и добиваться оптимизации: состав – качество – цена.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Оценка термостабильности литьевых материалов на основе жесткого ПВХ / И. Д. Симонов-Емельянов, Е. В. Густова, В. Л. Макаров, В. Н. Кулезнев // Пласт. массы. – 1984. – № 2. – С. 26–28.
2. Технология переработки полимеров. Ч. 1. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В. Н. Кулезнева и В. К. Гусева. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
3. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1: Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
4. Чалых, А. Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем / А. Е. Чалых, В. К. Герасимов. – М.: Химия, 1998. – 216 с.
5. Князева, В. А. Описание течения расплава непластифицированных ПВХ композиций с помощью реологических данных / В. А. Князева // Пласт. массы. – 1974. – № 3. – С. 44–46
6. Штаркман, Б. П. Пластикация поливинилхлорида / Б. П. Штаркман. – М.: Химия, 1975. – 248 с.
7. Константинов, В. Н. Пристенный эффект при течении систем поливинилхлорид – пластификатор / В. Н. Константинов // Пласт. массы. – 1975. – № 12. – С. 34–36

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Т.Х. Тенчурин, аспирант, \*А.К. Будыка, ученый секретарь, В.А. Рыкунов, научный сотрудник, А. Д. Шепелев, заведующий лабораторией,

В.Р. Дуфлот, заведующий лабораторией,

ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова, \*РОСАТОМ

e-mail: tenchurin.timur@mail.ru

**В** статье рассматривается влияние молекулярной массы полиакрилонитрила на диаметр и механические свойства полученных волокон и волокнистых материалов. Исследованы полимеры с молекулярной массой от 280 000 до 700 000. Получены волокна с диаметром от 200-1100 нм.

In the article influence of the molecular weight of polyacrylonitrile on electrospinning process and also on the diameter and mechanical properties of the obtained fibers and fiber materials are considered. Polymers with molecular weight from 280 000 to 700 000 were investigated. Fibers with a diameter from 200 to 1100 nm were obtained.

**Ключевые слова:** электроформование, полиакрилонитрил, молекулярная масса, механические свойства, нановолокна.

**Key words:** electrospinning, polyacrylonitrile, molecular weight, mechanical properties, nanofibers.

Процесс электроформования волокон (электроспиннинг) является одной из бурно развивающихся в последние десятилетия технологий получения нетканых микро – и нановолокнистых материалов. Технология, применяемая в России, была разработана независимо от зарубежных работ советскими исследователями в конце 30 годов. Она основана на использовании растворов полимеров (хлорированный поливинилхлорид, диацетат целлюлозы, поликарбонат, полиакрилонитрил, полисульфон и др.) в органических растворителях (дихлорэтан, этилацетат, диметилформамид, циклогексанон и др.) [1].

Получаемые данным методом волокнистые материалы из полиакрилонитрила (ПАН) используются для эффективной очистки газовых сред от аэрозолей с размером частиц от 0.4 мкм до 20 нм [2–4], при создании композиционных материалов [5, 6] и в других наукоемких областях [7, 8].

Следует отметить, что исследованию процесса формования волокнистых материалов из полиакрилонитрила (ПАН) в электрическом поле посвящено достаточно большое количество публикаций. К основополагающим публикациям относятся [9–11]. Однако практически во всех работах, касающихся этого процесса, отсутствуют сведения о влиянии на процесс формования волокон молекулярной массы (ММ) ПАН и его молекулярных характеристик. В работах, как правило, приводятся только значения ММ использованных полимеров и не рассмотрено влияние макромолекулярного фактора на процесс получения волокнистого материала и на его свойства. Целью настоящей работы является изучение влияния молекулярной массы ПАН на процесс формования волокон в электрическом поле и свойства получаемых волокнистых материалов.

### Экспериментальная часть

#### Объекты и методы исследования

Опытные образцы исходного полимера (полиакрилонитрила) синтезированы методом радиационной эмульсионной полимеризации в НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Средневесовая молекулярная масса образцов составляла: 280 000, 400 000, 580 000 и 700 000. Образцы характеризовались следующими значениями полидисперсности и характеристической вязкости:

$$M_w/M_n=2.1; 2.5; 3.3; 2.8$$

$$[\eta]=1.4; 3.3; 3.8; 5.8 \text{ дл/г.}$$

Кроме этого, в работе изучен сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом и итаконовой кислотой с молекулярной массой 580 000, а также промышленный образец ПАН российского производства с  $M_n=370\,000$  и  $M_w/M_n=2.4$ ,  $[\eta]=2.7$  дл/г.

Для приготовления прядильных растворов этих полимеров использовали диметилформамид (ДМФА), марки «ХЧ». Все полимеры, помимо ДМФА, растворимы в диметилацетамиде и диметилсульфоксиде, но для процесса электроформования ДМФА является наиболее предпочтительным.

Реологические характеристики полимерных растворов исследовали на вискозиметре Хеплера (Thermo Haake, type 002-7580) и реотесте «Rheotest 2.1» MLW. Электропроводность растворов измерялась на кондуктометре Эксперт-002. Механические характеристики экспериментальных материалов исследовались на разрывной машине Инстрон-2000.

Экспериментальные образцы волокнистых материалов получали на электрокапиллярной лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Процесс электроформования волокнистого нетканого материала протекает следующим

образом: на полимерный раствор, находящийся в ячейке 2, подается высокое напряжение от источника 1. Через капилляр 3 раствор вытекает в межэлектродное пространство, где под действием электростатического поля происходит формирование жидкой струи, ее вытягивание, сушка и осаждение получаемых волокон на осадительном электроде 4. На этом электроде, который выполнен в виде вращающегося металлического цилиндра диаметром 24 см, происходит формирование нетканого волокнистого материала. Скорость вытекания полимерного раствора, а, следовательно, и производительность процесса, регулируется диаметром капилляра и давлением сжатого воздуха над поверхностью полимерного раствора. Во всех экспериментах использовались капилляры с внутренним диаметром 0.6 мм.

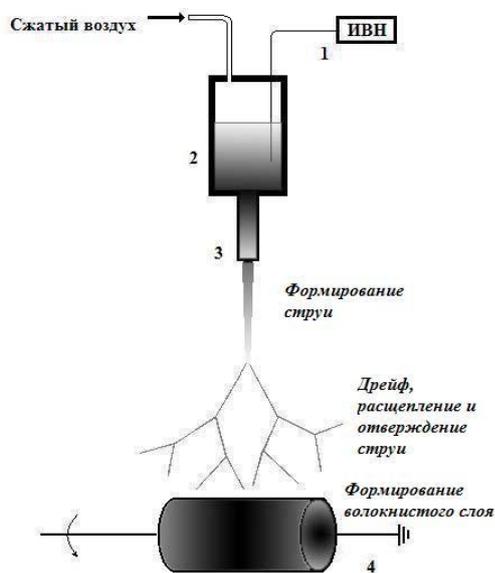


Рис. 1. Схема электрокапиллярной установки. 1 – высоковольтный источник (Spellman SL10), 2 – ячейка с полимерным раствором, 3 – тонкостенный металлический капилляр, 4 – осадительный металлический заземленный электрод.

При проведении исследований процесса электроформования учитывались только устойчивые во времени режимы, позволяющие получать непроклеенные волокнистые образцы.

Конструкция электрокапиллярной установки позволяет изменять межэлектродное расстояние от 15 до 50 см.

Диаметры волокон определяли путем обработки микрофотографий, полученных на сканирующем ЭМ Hitachi TM-1000, с помощью программы «Score photo».

## 2. Обсуждение результатов

### 2.1 Реология прядильных растворов

Технологические режимы процесса электроформования волокон в значительной степени

определяются реологическими свойствами полимерных растворов. Влияние молекулярно-массовых характеристик полимера определяет все стадии процесса электроформования – от приготовления прядильных растворов, формирования жидкой струи и ее вытяжки до испарения растворителя с поверхности волокна и образования волокнистого слоя.

Важнейшим параметром раствора является его начальная или наибольшая ньютоновская вязкость, определяющая энергетические потери на преодоление сил внутреннего трения в жидкой струе и, соответственно, влияющая на ее деформацию. Для полимерных систем коэффициент вязкости  $\eta$  при больших скоростях деформации и напряжениях сдвига, как правило, уменьшается, то есть наблюдается аномалия вязкости. Это явление зависит от гибкости цепи полимера, молекулярной массы макромолекулы и молекулярно-массового распределения, межмолекулярного взаимодействия и концентрации раствора [12].

На рис. 2 приведена зависимость наибольшей ньютоновской вязкости (отвечающая предельно малому напряжению сдвига) растворов ПАН от концентрации в ДМФА.

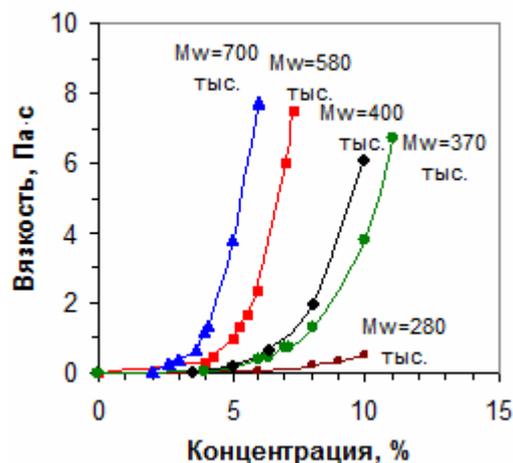


Рис. 2. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов ПАН в ДМФА от концентрации и молекулярной массы полимера.

Из результатов, приведенных на рис. 2, следует, что для растворов одинаковой концентрации с повышением молекулярной массы ПАН, вследствие образования более плотной флуктуационной сетки полимера в растворе увеличивается наибольшая ньютоновская вязкость.

Результаты исследования вязкости полимерных растворов при различных напряжениях и скоростях сдвига приведены на рис. 3. Из полученных результатов видно, что увеличение ММ приводит к увеличению аномалии. Этого эффекта можно было ожидать, учитывая высокую молекулярную массу и относительно широкое молекулярно-массовое распределение образцов полимера, использованных в экспериментах [12].

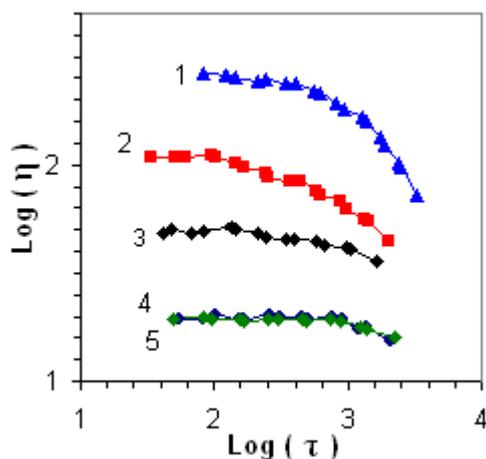


Рис. 3. Зависимость вязкости прядильных растворов ПАН в ДМФА от напряжения сдвига и молекулярной массы полимера:

- 1 –  $M_w=700\ 000$ , концентрация раствора 6%
- 2 –  $M_w=580\ 000$ , концентрация раствора 6%
- 3 –  $M_w=400\ 000$ , концентрация раствора 7.5%
- 4 –  $M_w=370\ 000$ , концентрация раствора 7%
- 5 –  $M_w=280\ 000$ , концентрация раствора 10%

### 2.2. Зависимость диаметра ПАН-волокна от основных параметров процесса электроформования

Основными параметрами, влияющими на процесс электроформования и, в частности, на диаметр получаемых волокон, являются: объемный расход, вязкость и электропроводность полимерного раствора, величина подаваемого напряжения и молекулярные характеристики используемого полимера [1]. Заметное влияние оказывает и величина межэлектродного расстояния, от величины которого зависит плотность

упаковки получаемого материала, что связано с временем дрейфа волокон до осаждения на приемном электроде, то есть с продолжительностью времени сушки. Однако межэлектродное расстояние не оказывает заметного влияния на диаметр формируемых волокон.

Исследование зависимости диаметра ПАН-волокна от напряженности электростатического поля и других параметров приведено в ряде работ. Эти результаты крайне противоречивы. Так, по одним данным [13–16] с увеличением напряженности электростатического поля диаметр волокон увеличивается, по другим данным [17–19] увеличение напряженности электростатического поля приводит к уменьшению диаметра волокна, а по некоторым данным диаметр волокон незначительно зависит от напряженности электростатического поля [20–22] или эта зависимость имеет экстремум [24].

Расхождения в данных, полученные авторами приведенных работ, можно объяснить не только различными экспериментальными условиями, но и тем, что диаметр волокон зависит от многих взаимосвязанных факторов, таких как отношение между расходом прядильного раствора и напряженностью электрического поля, вязкостью прядильного раствора и его электропроводностью, структуры полимера и его макромолекулярных свойств. Однако, работы проведенные в НИФХИ им. Л.Я. Карпова [1], показывают, что диаметр волокон, полученных методом электроформования, возрастает с увеличением вязкости и объемного расхода прядильного раствора и уменьшается с ростом прикладываемого напряжения.

Таблица 1. Зависимость среднего диаметра волокна от параметров процесса электроформования и молекулярной массы.

$M_w$ , г/моль	Вязкость растворов, Па·с	Объемный расход, см <sup>3</sup> /мин	Электропроводность, мкСм/см	Напряжение, кВ	Расстояние между электродами, см	Средний диаметр волокна, нм
280 000	0.091-0.47	0.015-0.07	18	15-30	20-25	200-430
370 000	0.28-8.0	0.004-0.042	8.5	17-31	20-25	300-860
400 000	1.3-2.5	0.013-0.045	7.5	17-37	20-25	350-810
580 000	1.3-2.5	0.013-0.045	44	20-32	20-31	430-690
700 000	0.085 - 2.3	0.013-0.039	24	15-32	20-47	310-1110

Учитывая, что в данной работе в качестве растворителя используется высококипящий растворитель ДМФА ( $t_{кип}=153^{\circ}\text{C}$ ), не следовало ожидать большого диапазона диаметров получаемых волокон. Полученные результаты, приведенные в табл. 1, подтверждают это.

Микрофотографии полученных волокнистых структур приведены на рис. 4.

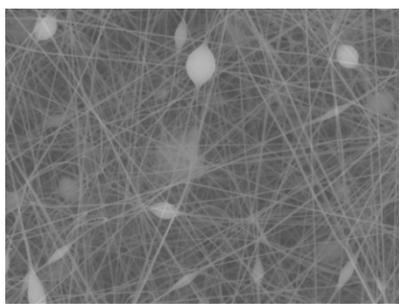
Полученные изображения поверхности волокнистых материалов показывают, что с увеличением ММ используемого полимера уменьшается количество видимых дефектов.

Рассмотрим теперь основные закономерности процесса электроформования из растворов ПАН.

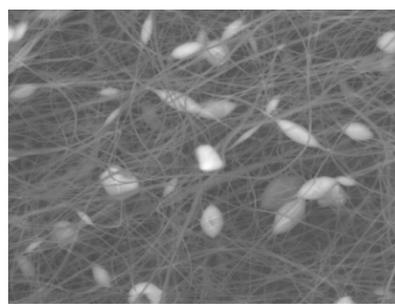
а) Зависимость диаметра волокна от объем-

ного расхода и ММ.

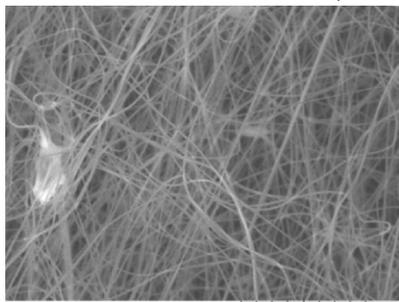
Величина среднего диаметра волокон, полученных из формовочных растворов исследуемого ПАН с молекулярными массами  $M_w$  от 280 тыс. до 700 тыс. в ДМФА, составляет от 200 нм до 1100 нм и относительно слабо зависит от объемного расхода по сравнению с другими системами полимер-растворитель [24]. Более подробно эта зависимость изучена для растворов, приготовленных из полимеров с ММ 370 и 700 тыс. Полученные результаты представлены на рис. 5. Они также подтверждают предположение, о том, что в данном процессе зависимость диаметра волокна от производительности процесса выражена слабо.



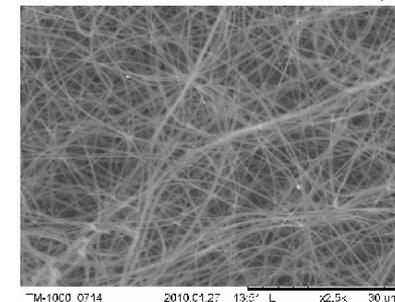
$M_w=280\ 000$ ,  $C\%=6$ ,  $\eta=0.1$  Па·с,  $d_{cp}=250$ нм



$M_w=400\ 000$ ,  $C\%=7.5$ ,  $\eta=1.3$  Па·с,  $d_{cp}=370$ нм



$M_w=580\ 000$ ,  $C\%=5.5$ ,  $\eta=1.3$  Па·с,  $d_{cp}=430$ нм,



$M_w=700\ 000$ ,  $C\%=4.24$ ,  $\eta=1.3$  Па·с,  $d_{cp}=430$ нм

Рис. 4. Микрофотографии волокнистых материалов, полученных при объемном расходе прядильного раствора  $0.013\text{ см}^3/\text{мин}$  и напряжении электрического поля  $20\text{ кВ}$  из растворов ПАН/ДМФА.

б) Зависимость диаметра волокна от вязкости формовочного раствора и ММ.

Наиболее заметное влияние на диаметр получаемых волокон оказывает вязкость растворов. На рис. 5 приведены зависимости диаметра получаемых волокон от производительности процесса и вязкости исходных растворов. Из приведенных графиков видно, что, в значительной степени, средний диаметр волокон определяется вязкостью раствора. Так при формовании из раствора ПАН с молекулярной массой  $M_w=370$  тыс ( $\eta=0.7$  Па·с) средний диаметр волокон равен  $390$  нм, в то же время из растворов с вязкостью  $8.0$  Па·с, формируются волокна со средним диаметром  $1100$  нм (производительность  $0.03\text{ см}^3/\text{мин}$ ). Та же тенденция, но значительно менее выраженная, наблюдается и для растворов с ММ полимера

$700$  тыс. (рис. 5). При исследовании процесса формования было установлено, что с увеличением ММ полимера сокращается область устойчивого процесса электроформования. Так, для растворов с  $M_w = 370$  тыс. возможен устойчивый процесс из растворов с вязкостью от  $0.7$  до  $8$  Па·с, в то время как для растворов с  $M_w = 700$  тыс. эта область лежит в пределах от  $0.7$  до  $2.3$  Па·с. При вязкости раствора более  $2.3$  Па·с происходит образование на приемном (осадительном) электроде сильно проклеенных между собой волокон, более напоминающих пленку, а не нетканый волокнистый материал. Явление связано с ухудшением процесса сушки волокон, скорее всего, на стадии диффузии растворителя из центральной части волокна к поверхности.

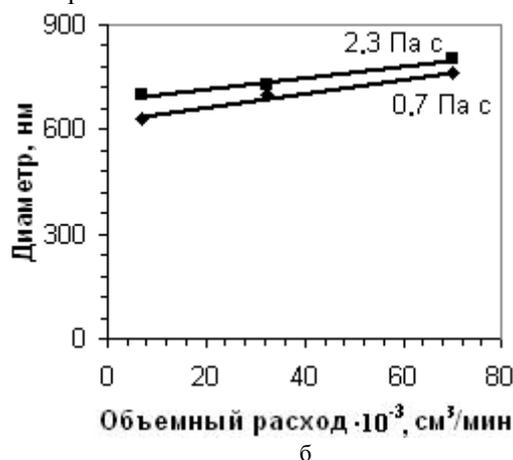
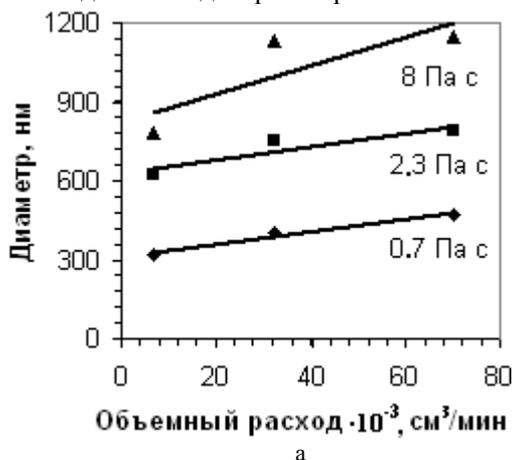


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра волокна от вязкости и объемного расхода раствора ПАН и молекулярной массы: а)  $M_w=370\ 000$ , б)  $M_w=700\ 000$ .

в) Зависимость диаметра волокна от электропроводности прядильного раствора и ММ.

Исследование влияния электропроводности формовочных растворов на диаметр получаемых волокон проводили в диапазоне от 44 до 7.5 мкСм/см. Для изменения электропроводности в раствор добавляли тетрабутиламмоний иодид. Установлено, что в указанном диапазоне изменение диаметра формируемых волокон не превышает 40%. Причем влияние электропроводности уменьшается с ростом ММ полимера.

г) Зависимость диаметра волокна от подаваемого напряжения и ММ.

Для исследования влияния приложенного напряжения на величину диаметра получаемых волокон использованы формовочные растворы с одинаковой вязкостью (2.3 Па·с) и электропроводностью (45 мкСм/см). Во всех экспериментах объемный расход составляла 0.02 см<sup>3</sup>/мин при величине межэлектродного расстояния 20 см. Эти условия позволяли формировать бездефектные волокна. Полученные результаты приведены на рис. 6.

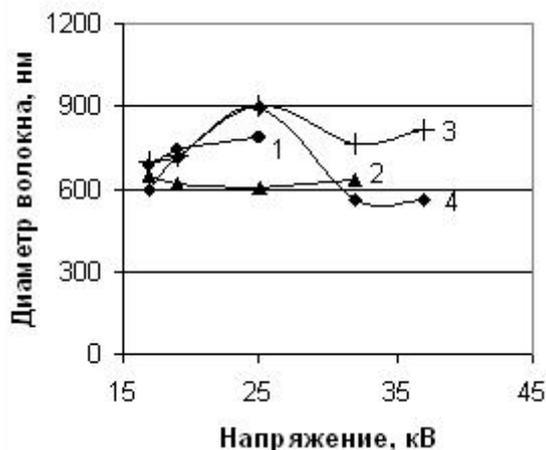


Рис. 6. Зависимость величины среднего диаметра волокна от приложенного напряжения молекулярной массы:

- 1 – М<sub>w</sub>=700 000, концентрация раствора 4.6%
- 2 – М<sub>w</sub>=580 000, концентрация раствора 6%
- 3 – М<sub>w</sub>=400 000, концентрация раствора 8.5%
- 4 – М<sub>w</sub>=370 000, концентрация раствора 9.1%.

Из представленных на рис. 6 результатов видно, что диаметр волокна экстремально зависит от напряженности электростатического поля. Установлено, что для растворов с ММ= 580 и 700 тыс. увеличение подаваемого напряжения приводит к ухудшению условий сушки волокон и образованию на приемном электроде пленки, что хорошо согласуется с результатами, полученными при изучении зависимости диаметра формируемых волокон от вязкости раствора. Объяснить anomальное поведения растворов с ММ= 370 и 400 тыс. не удалось, однако, по нашему мнению, это также связано с тем, что при формировании волокна растворы полимеров под действием электростатического поля подвергаются деформации растяжения – одноосной

деформации. Известно [12], что продольная вязкость на начальном этапе деформирования с увеличением скорости деформации линейно возрастает, из-за развития высокоэластической деформации и ориентационного эффекта, вследствие этого, процесс деления волокон должен затрудняться, приводя к увеличению диаметра волокон. При дальнейшем увеличении скорости деформирования (напряженности электростатического поля) происходит разрушение макромолекулярной сетки, продольная вязкость уменьшается до постоянной величины, соответствующей условиям установившегося течения, что вызывает появление максимума на зависимости величины диаметра волокна от приложенного напряжения.

Для объяснения полученных результатов изучены спектры диаметров полученных волокон, которые представлены на рис. 7.

Гистограммы распределений показывают, что с увеличением молекулярной массы ПАН частота распределения волокон по диаметру сужается. Для образца с ММ=370 тыс. обнаружено трехмодальное распределение, что свидетельствует о незаконченности процесса деления жидкой струи [25]. Уменьшение ширины распределения указывает на то, что процесс деления проходит более полно, т.е. большее число волокон делится до конечного (возможного) диаметра.

Подтверждением сказанному служат микрофотографии образцов нетканых волокнистых материалов, полученных при проведении этих исследований (рис. 8). Визуальный анализ изображений (рис 8а, и 8б) волокон, полученных из растворов ПАН с молекулярной массой 370 000, 400 000, показывает наличие продольных борозд на неразделившихся волокнах. На образцах волокнистого материала, полученного из растворов полимеров с М<sub>w</sub>= 580 и 700 тыс., неразделившиеся волокна отсутствуют.

### 2.3. Зависимость прочности ПАН-волокнистого материала от молекулярной массы используемого полимера

Экспериментальные образцы из ПАН-волокнистого материала были подвергнуты механическим испытаниям с целью установить влияние ММ полимера на механические (прочностные) характеристики. Эти образцы представляют собой нетканый материал с плотностью упаковки 8-12%, с несклеенными между собой аморфными волокнами. Разрыв подобных образцов, при одноосном растяжении происходит следующим образом: волокна, с ростом нагрузки, занимают положение параллельное направлению действия силы, при этом волокна скользят друг по другу, часть из них рвется. Материал необратимо растягивается. При одновременном разрыве максимального количества волокон растягивающая сила достигает максимальной величины [1], при дальнейшем растяжении она уменьшается.

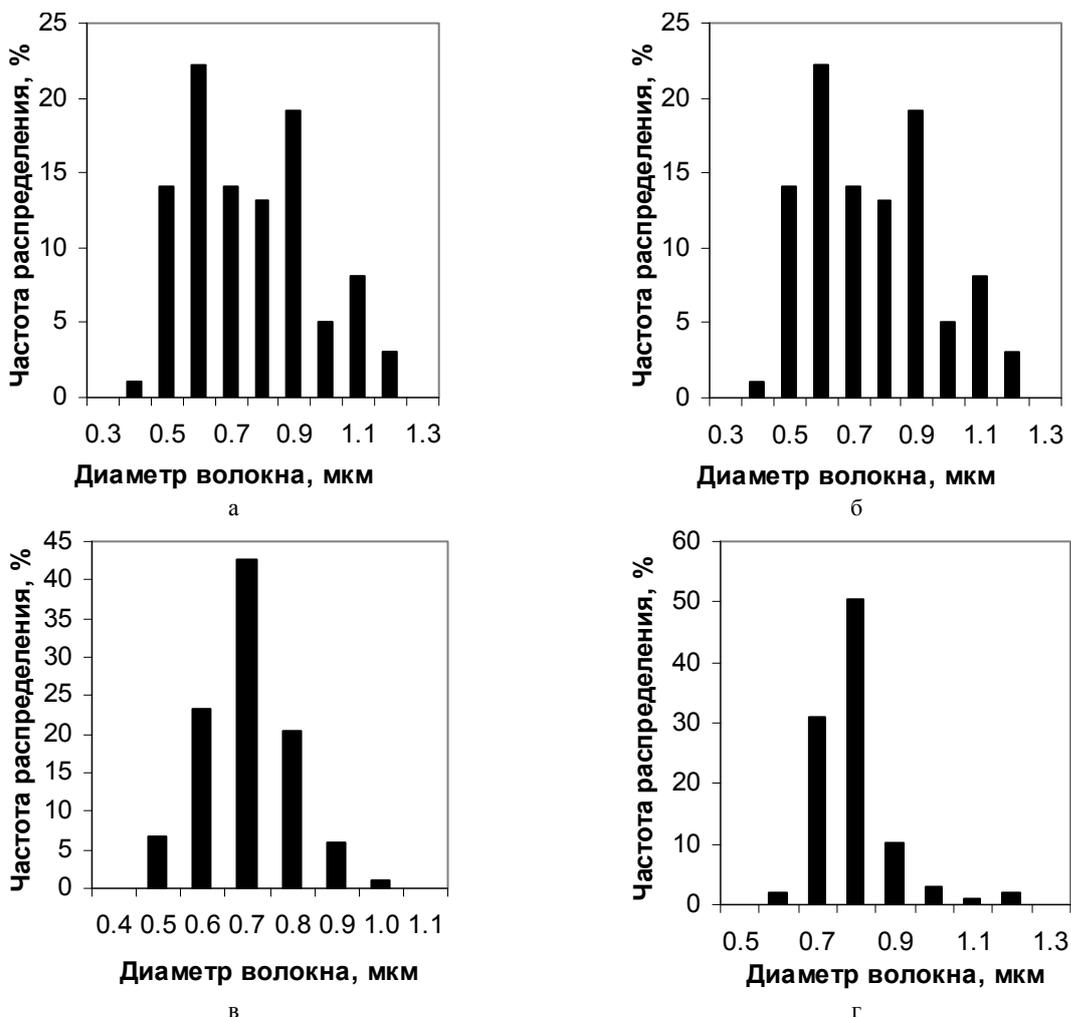


Рис. 7. Влияние молекулярной массы на частоту распределения волокон по размерам, полученных при напряженности электростатического поля 19/20 кВ/см: а) из раствора ПАН с молекулярной массой  $M_w$  370 000; б) из раствора ПАН с молекулярной массой  $M_w$  400 000; в) из ПАН с молекулярной массой  $M_w$  580 000; г) из раствора ПАН с молекулярной массой  $M_w$  700 000.

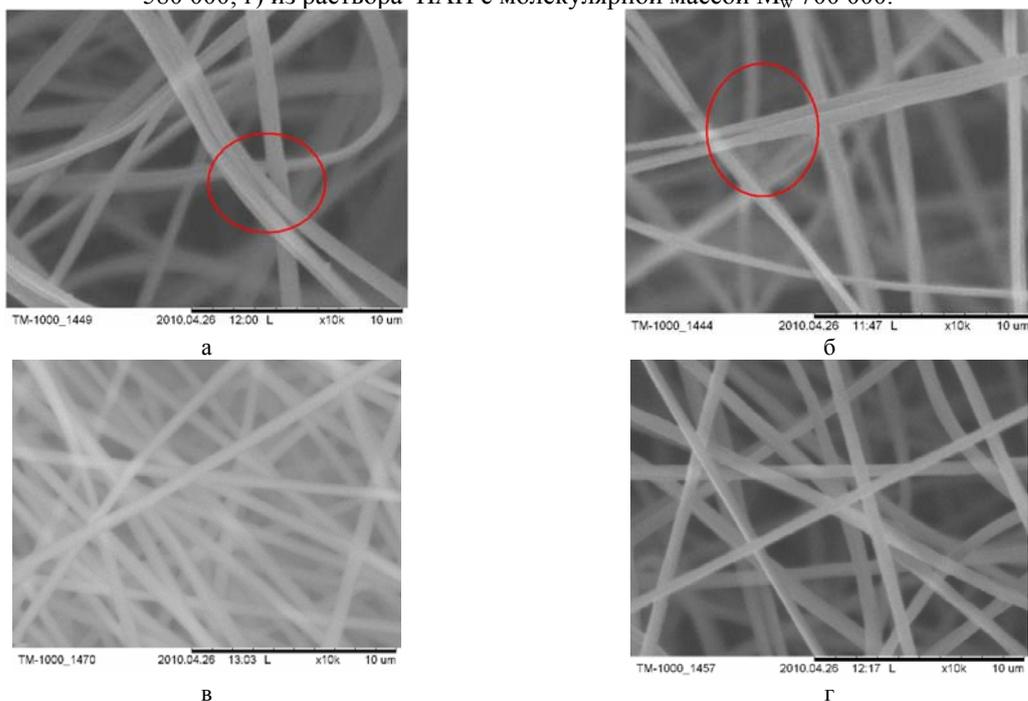


Рис. 8. Изображение волокон, полученных при напряженности электростатического поля 19/20 кВ/см: а) из раствора ПАН с молекулярной массой  $M_w$  370 000; б) из раствора ПАН с молекулярной массой  $M_w$  400 000; в) из ПАН с молекулярной массой  $M_w$  580 000; г) из раствора ПАН с молекулярной массой  $M_w$  700 000.

Для оценки влияния ММ на механические свойства экспериментальных образцов они были изготовлены из волокон диаметром  $400 \pm 20$  нм. Плотность упаковки образцов 12%. Механическим испытаниям также были подвергнуты образцы полученные из растворов с одинаковой вязкостью и состоящие из волокон диаметром от 300 нм (ММ=280 тыс) до 700 нм (ММ=700 тыс). Полученные результаты представлены на

рис. 9. Как видно из представленных данных такие механические свойства, как относительное удлинение так и разрывная длина, симбатно возрастают с увеличением ММ полимера, что хорошо согласуется с данными приведенными в работе [26]. Из этих кривых также следует, что диаметр волокон в исследуемом диапазоне, не сказывается на прочностных свойствах материала.

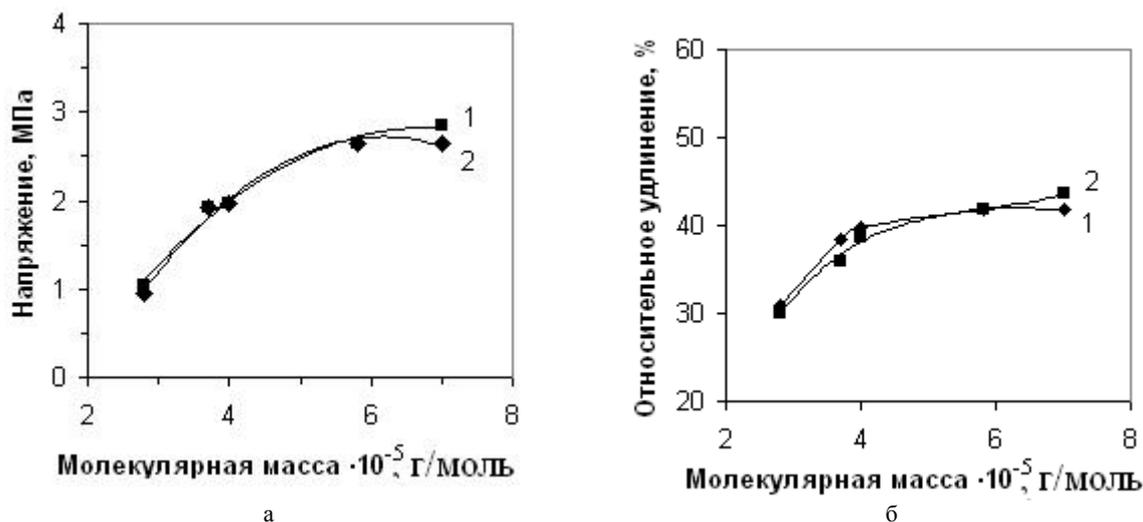


Рис. 9. Зависимость прочности (а) и относительного удлинения (б) волокнистого материала из ПАНа от молекулярной массы для образцов: 1 – изготовленных из волокон диаметром от 300 нм до 700 нм, 2 – изготовленных из волокон диаметром  $400 \pm 20$  нм.

### 3. Выводы

Изучен процесс электроформования из растворов ПАН с ММ от 280 до 700 тыс. в диметилформамиде. Получены экспериментальные образцы нетканых волокнистых материалов.

Установлено, что область устойчивого формования уменьшается с увеличением ММ полимера.

Показано, что зависимость диаметра формируемого волокна от основных параметров про-

цесса: объемного расхода, вязкости и электропроводности раствора и подаваемого напряжения носит слабовыраженный характер.

Установлено, что с увеличением ММ полимера интенсивность деления жидкой струи увеличивается, а количество дефектов уменьшается.

Показано, что с ростом ММ полимера относительное удлинение и разрывная длина симбатно возрастают.

### Литература:

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов / Ю. Н. Филатов. – М. : Нефть и газ, 1997. – 297 с.
2. Kim, K. Performance modification of a melt-blown filter medium via an additional nano-web layer prepared by electrospinning / K. Kim // *Fibers and Polymers*. – 2009. – Vol. 10, № 1. – P. 60–64.
3. Improvement in nanofiber filtration by multiple thin layers of nanofiber mats / Q. Zhang [et al.] // *J. of Aerosol Science*. – 2010. – Vol. 41, № 2. – P. 230–236.
4. Surface modification of electrospun polyacrylonitrile nanofiber towards developing an affinity membrane for bromelain adsorption / H. Zhanga [et al.] // *Desalination*. – 2010. – Vol. 256, № 1-3. – P. 141–147.
5. Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with  $Fe_3O_4$  nanoparticles: Fabrication and property analysis / D. Zhang [et al.] // *Polymer*. – 2009 – Vol. 50, № 17. – P. 4189–4198.
6. Polymer-nanoinclusion interactions in carbon nanotube based polyacrylonitrile extruded and electrospun fibers / L. Vaisman [et al.] // *Polymer*. – 2010. – Vol. 48. – P. 6843–6854.
7. Electrospun polyacrylonitrile fibers with dispersed Si nanoparticles and their electrochemical behaviors after carbonization / J. Liwen [et al.] // *Chem*. – 2009. – Vol. 19. – P. 4992–4997.
8. Preliminary Investigation into Carbon Nanofibres for Electrochemical Capacitors / E. Klata [et al.] // *Fibers and Textiles in Eastern Europe*. – 2005. – Vol. 13, № 1. – P. 49.

9. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties / Zhengping Zhou [et al.] // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. – P. 2999–3006.
10. Characterization on oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers prepared by electrospinning / Z. Wang-xi [et al.]. // *Polym. Res.* – 2007. – Vol. 14. – P. 467–474.
11. Baumgarten, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers / P. K. Baumgarten // *J. Coll. Interface Sci.* – 1971. – Vol. 35, № 1. – P. 71–79.
12. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. :Химия, 1978. – 544 с.
13. Ashraf, AA. Electro-spinning optimization for precursor carbon nanofibers / AA. Ashraf, M. A. El-Hamid // *Compos Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2006. – Vol. 37, № 10. – P. 1681–1687.
14. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles / J. M. Deitzel [et al.] // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – P. 261–272.
15. Yamashita, Y. Carbonization conditions for electrospun nanofibre of polyacrylonitrile copolymer / Y. Yamashita, Naoya Aoki // *Indian Journal of Fibre and Textile Research*. – 2009. – Vol. 33, – P. 345–353.
16. Comparative Analysis of Various Electrospinning Methods of Nanofibre Formation / F. Cengiz [et al.] // *Fibers and Textiles in Eastern*. – 2009. – Vol. 17, № 1 (72). – P. 13–19.
17. Charge consequences in electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers / V. E. Kalayci [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, № 18. – P. 7191–7200.
18. Fennessey, S. F. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behaviour of their twisted yarns / S. F. Fennessey, R. J. Farris. // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45, № 25. – P. 4217–4227.
19. Composite Polymer Nanofibers with Carbon Nanotubes and Titanium Dioxide Particles / S. Kedem [et al.] // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, № 12. – P. 5600–5604.
20. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology / O. Yördem [et al.] // *Materials and Design*. – 2008. – Vol. 29, № 1. – P. 34–44.
21. Wang, T. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers / T. Wang, S. Kumar // *J Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 102. – P. 1023.
22. Gu, S. Y. Nanoporous ultrahigh specific surface polyacrylonitrile fibers / S. Y. Gu, J. Ren, G. J. Vancso // *Eur. Polym. J.* – 2005. – Vol. 41. – P. 2559.
23. Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers / J. Sutasinpromprae [et al.] // *Polym. Int.* – 2006. – Vol. 55, № 8. – P. 825–833.
24. Якушкин, М. С. Разработка термо-хемостойкого волокнистого фильтрующего материала ФПАД и исследование его свойств : дис. . . канд. тех. наук : 05.17.15 / Якушкин Михаил Сергеевич. – М., 1983. – 176 с.
25. Петрянов-Соколов, И. В. Избранные труды / И. В. Петрянов-Соколов. – М. : Наука, 2007. – 473 с.
26. Шепелев, А. Д. Физико-химические основы получения волокнистых материалов ФП из эластомеров для фильтрации жидкостей : дис. . . хим. наук : 02.00.06 / Шепелев Алексей Дмитриевич. – М., 1985. – 176 с.

## ОСОБЕННОСТИ КВАЗИХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.А. Валишин, доцент, Д.В. Мищенко, ассистент  
кафедра Высшей и прикладной математики, МИТХТ им. М.В.Ломоносова  
e-mail: hamsteri@mail.ru

Определены размеры клюва трещины и напряжение в клюве, форма и размеры зоны вынужденной эластичности, возникающей в аморфных твердых полимерах перед трещиной разрушения при температурах выше температуры хрупкости, в компьютерном эксперименте исследовано движение трещины с эластической зоной, исследованы процессы тепловыделения при формировании зоны вынужденной эластичности.

Measurements of the crack's rostrum and strength in rostrum are defined. Form and measurements of constrained elasticity growing up in amorphous solid polymers in front of destruction crack at the temperatures higher than fragility temperature are defined/ Movement of the crack with zone of elasticity is investigated in a computer experiment. The processes of heat release in development of the zone of constrained elasticity are investigated.

**Ключевые слова:** клюв трещины, напряжение клюва, аморфные полимеры, температура хрупкости, зона вынужденной эластичности.

**Key words:** crack's rostrum, amorphous solid polymers, fragility temperature, strength in rostrum, zone of constrained elasticity.

По принятой в литературе прочностной классификации твердые полимеры делятся на три типа: низкопрочные, высокопрочные и свехпрочные [1]. Разрушение низкопрочных материалов, о которых пойдет речь, происходит в результате роста наиболее опасной трещины вплоть или до полного разрушения изделия или конструкции, или до достижения неприемлемого уровня повреждения.

Трещина в материале растет под действием локальных напряжений в ее вершине. При этом неважно, каким фактором созданы эти локальные напряжения: внешним механическим напряжением, неоднородным температурным полем или, может быть, каким-то другим фактором.

Известно, что в механическом поле трещина является концентратором напряжения: локальные напряжения вблизи ее вершины многократно превышают напряжения вдали от нее. В температурном поле трещина является ещё и концентратором теплового потока: величина теплового потока и градиента температурного поля вблизи трещины много больше, чем вдали от нее [2].

Реальная трещина представляет собой щель с асимптотически сходящимися берегами. При этом расстояние между берегами (раскрытие трещины) плавно уменьшается вплоть до межчастичных расстояний (межатомных и межмолекулярных). Отсюда следует, что в концевой части трещины есть участок, где существенны силы межатомного и межмолекулярного взаимодействия берегов трещины [3–5]. Межчастичные силы сцепления вблизи кончика трещины обеспечивают плавное смыкание ее берегов и конечность напряжений вблизи ее вершины.

Кончик трещины представляет собой маленький «клюв». Форма трещины в области клюва, напряженное состояние клюва и его размеры полностью определяются силами межатомного и межмолекулярного взаимодействия

и не зависят от внешних нагрузок и температуры. Иными словами, «клюв» трещины автономен по отношению ко всей трещине, и при росте последней перемещается впереди нее, не меняя ни своих размеров, ни формы [3, 4, 6]. В остальной части форма трещины зависит от внешних напряжений механического, термического или иного происхождения. Можно показать, что предельное значение размеров «клюва» определяется формулой:

$$d = \frac{\pi \lambda^2 E}{16(1 - \nu^2) \alpha_n} \quad (1)$$

где  $\lambda$  – среднее межмолекулярное расстояние, которое определяет наибольшее раскрытие «клюва»,  $\alpha_n$  – удельная поверхностная энергия разрушения,  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коэффициент Пуассона. Для численной оценки размера «клюва» возьмем данные для ПММА [1]:  $\lambda = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ,  $E = 3.93 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$ ,  $\nu = 0.25$ ,  $\alpha_n = 0.15 \text{ Дж/м}^2$ . Получаем  $d = 7.9 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Сравним эти результаты с диаметром флуктуационного объема, в котором согласно термофлуктуационной теории разрушения [1] происходят элементарные акты разрушения. Для ПММА в [1] приводятся значения  $V_n = (0.5 + 1.4) \cdot 10^{-22} \text{ м}^3$ , отсюда диаметр флуктуационного объема будет  $d \sim \sqrt[3]{2V_n} = (4.6 + 6.5) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , т.е. диаметр флуктуационного объема и длина «клюва» трещины практически одинаковы. Из этого совпадения следует, что «клюв» – это тот микрообъем вблизи трещины (флуктуационный объем), в котором разыгрываются элементарные акты разрушения. Точнее, в этом микрообъеме происходят заключительные акты «дорывания» напряженных связей. Первичные же акты предразрушения происходят перед фронтом трещины в особых возникающих там условиях, где из-за больших напряжений развиваются неупру-

гие явления.

Напряжение сцепления в клюве трещины определяется формулой

$$f_{\max} \sim \sqrt{\frac{\pi E \sigma_n}{a}} \quad (2)$$

По этой формуле можно оценить порядок величины напряжения сцепления. Для ПММА возьмем численные данные из [1]:

$$E = 3.93 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2 \quad \sigma_n = 3.9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

Получаем оценки напряжения сцепления:

$$f_{\max} \sim 7.8 \cdot 10^{23} \text{ Дж/м}^2$$

Таким образом, напряжение в клюве трещины конечно и для ПММА его можно принять равным  $f_{\max} = 7.8 \cdot 10^{23} \text{ Дж/м}^2$ .

Для трещины нормального отрыва это нормальное напряжения  $\sigma_{\text{от}}$ . Что касается трещины поперечного сдвига (трещина второго типа), то здесь ее фронт продвигается путем скольжения берегов относительно друг друга. Поэтому напряжение сцепления в клюве этой трещины – это тангенциальное напряжение  $\sigma_{\text{ку}}$ , хотя межчастичные связи при всяком виде макроскопических напряжений испытывают только растяжение.

При фрактографическом исследовании поверхности излома разрушенных образцов наблюдались три зоны: зеркальная, матовая и перьевая (искромсанная) [1, 6]. Зеркальная зона соответствует медленному флуктуационному подрастанию трещины. Трещина на своем пути пересекает множество микрополостей размером от нескольких до десятка микрон. Взаимодействие трещины с этими микрополостями приводит к зарождению многих вторичных микротрещин, так что трещина разрушения продвигается как бы через заранее подготовленную разрыхленную среду, насыщенную микропорами и микротрещинами. В матовой зоне, соответствующей атермической стадии движения трещины с большой скоростью, возросшие локальные напряжения становятся достаточными для активизации изолированных микрополостей и их взаимодействия. Здесь уже одновременно вместе с магистральной трещиной распространяется множество вторичных микротрещин. В перьевой зоне, которая завершает разрушение, этот процесс становится еще интенсивнее.

Упомянутые процессы предразрушения, т.е. накопление микроповреждений («разрыхление») перед фронтом трещины, идут параллельно с развитием неупругой вынужденноэластической деформации. Процессы предразрушения и вынужденноэластического деформирования развиваются во времени с конечной скоростью.

Наиболее известной теорией, учитывающей наличие неупругой зоны перед трещиной, является теория Леонова-Панасюка-Дагдейла (ЛПД) [5, 7]. В этой теории рассматривается трещина нормального отрыва с пластической зоной перед ней. Теория ЛПД была создана для

материалов, деформирующихся пластически, в первую очередь металлов.

Пластическая зона моделируется тонкой прослойкой на продолжении трещины, заполненной нелинейно пластически деформированным материалом.

В полимерах внешним аналогом пластической деформации является вынужденноэластическая деформация. По внешним признакам эта деформация напоминает пластическую, хотя по физической природе это совершенно разные виды деформаций. Поэтому перед фронтом трещины возникает зона вынужденноэластической деформации. Развитие вынужденной эластической деформации происходит с преодолением внутреннего трения и выделением тепла, что приводит к нагреванию материала вблизи трещины. Это, с одной стороны, ускоряет процесс накопления повреждений, а с другой – через релаксацию напряжения тормозит их. Микрорасслоение материала в эластической зоне, которое начинается, если температура зоны приближается к температуре стеклования, приводит к ориентационному упрочнению и так же затормаживает процессы предразрушения.

По достижении напряжения, равного пределу вынужденной эластичности  $\sigma_a$  для данной температуры, «размораживается» сегментальная подвижность звеньев макромолекул и начинает развиваться вынужденная эластическая деформация ползучести при напряжении  $\sigma_a$ , связанная с разворачиванием свернутых конформаций макромолекул и с большими перемещениями материала внутри зоны вынужденной эластичности. Вне эластической зоны, где напряжения меньше предела вынужденной эластичности, сегментальная подвижность блокируется межмолекулярным взаимодействием, и одно только тепловое движение не в силах его преодолеть. Поэтому вне эластической зоны материал испытывают только малые упругие деформации.

Напряжение в эластической зоне конечно и равно пределу вынужденной эластичности, соответствующему данной локальной температуре зоны. Можно показать, что форма и размеры зоны вынужденной эластичности описываются в полярных координатах формулой

$$r = \frac{K_1^2}{2\pi\sigma_B^2} \left( 4 - \frac{\rho}{4} \sin^2 \theta - \cos \theta \right) \quad (3)$$

здесь  $\sigma_B$  – предел вынужденной эластичности,  $K_1$  – коэффициент интенсивности напряжений ( $K_1$  для трещины нормального отрыва и  $K_2$  для трещины поперечного сдвига).

На рис 1 представлена рассчитанная форма эластической зоны. Построение выполнено в безразмерных полярных координатах с использованием безразмерного полярного радиуса  $\rho = r / \frac{K_1^2}{2\pi\sigma_B^2}$ . Большая часть эластической

зоны вытянута вдоль берегов трещины. Примерно 20% эластической зоны располагается впереди перед фронтом трещины. Это «активная» часть эластической зоны, она является продолжением клюва трещины, именно здесь процессы предразрушения «прокладывают дорогу» для дальнейшего роста трещины.

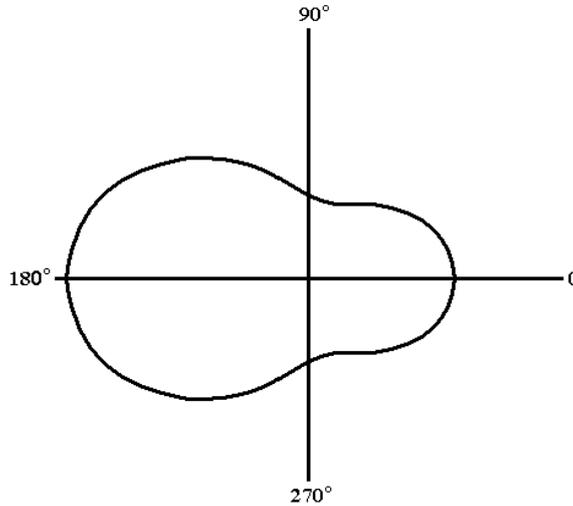


Рис. 1. Форма зоны вынужденной эластичности вблизи трещины поперечного сдвига при плоском напряженном состоянии.

Площадь эластической зоны легко найти, проинтегрировав выражения (3) по области, ограниченной контуром зоны на рис 1. Получаем

$$S = \frac{1.1}{\pi} \left( \frac{K_2}{\sigma_b} \right)^4 \quad (4)$$

Площадь же «активной» части зоны равна

$$S_{\text{акт}} = \frac{0.22}{\pi} \left( \frac{K_2}{\sigma_b} \right)^4 \quad (5)$$

Объем активной части получается умножением на толщину образца  $h$ :

$$V_{\text{акт}} = \frac{0.22}{\pi} h \left( \frac{K_2}{\sigma_b} \right)^4 \quad (6)$$

Длина активной части, находящейся перед фронтом трещины, равна

$$\Delta = \frac{0.75}{\pi} \left( \frac{K_2}{\sigma_b} \right)^2 \quad (7)$$

Размеры эластической зоны, как видно из формул (4)-(7), полностью определяются соотношением между коэффициентами интенсивности напряжений (КИН)  $K$  и пределом вынужденной эластичности  $\sigma_b$ . В определении размеров эластической зоны ведущую роль играет коэффициент интенсивности напряжений (КИН)  $K$ . Динамический КИН для движущейся трещины, вообще говоря, отличен от статического, и зависит от скорости трещины. В работе [8] для движущейся трещины нормального отрыва при постоянном одноосном растягивающем напряжении получено выражение для динамического КИН  $K$  в виде

$$K(l, v) = K_{\text{стат}}(l) K_{\text{дин}}(v) \quad (8)$$

Здесь  $K_{\text{стат}}(l)$  - статический КИН, рассчитываемый обычными методами механики

разрушения, а  $K_{\text{дин}}(v)$  - динамическая поправка, равная

$$K_{\text{дин}}(v) = \frac{1 - \frac{v}{C_R}}{g \sqrt{1 - \frac{v}{C_1}}} \quad (9)$$

где фактор  $g$  слабо зависит от скорости трещины  $v$  и принимает значения, близкие к единице,  $C_R$  - скорость поверхностных рэлеевских волн, а  $C_1$  - скорость продольных упругих волн расширения-сжатия ( $C_R < C_1$ ). С увеличением скорости трещины  $v$  динамическая поправка  $K_{\text{дин}}(v)$  уменьшается, стремясь к нулю при  $v \rightarrow C_R$ . Эксперименты показывают, что максимальная скорость трещины не достигает рэлеевской скорости  $C_R$  и по различным данным составляет  $(0.2 + 0.7) C_R$  [6, 9].

По мере роста трещины увеличивается статический КИН, и размеры эластической зоны тоже увеличиваются, т.к. на больших расстояниях от фронта трещины напряжения достигают предела вынужденной эластичности  $\sigma_b$ . При увеличении локальной температуры вблизи трещины уменьшается предел вынужденной эластичности  $\sigma_b$ , и опять раньше, т.е. на больших расстояниях напряжения достигают этого предела. Поэтому размеры эластической зоны увеличиваются с ростом локальной температуры. Поскольку локальная температура тоже зависит от длины трещины, то, в конечном счете, при заданных внешних условиях размеры эластической зоны управляются размером трещины.

Если локальная температура вблизи фронта трещины выше температуры хрупкости, то здесь начинает развиваться вынужденная эластическая деформация и появляется эластическая зона, размеры которой сокращаются с уменьшением локальной температуры и при температуре хрупкости  $T_{\text{хр}}$  эластическая зона стягивается к клюву трещины. Поэтому при температурах ниже температуры хрупкости трещина растет по хрупкому механизму без эластической зоны. Начиная же с температуры квазихрупкости  $T_{\text{кхр}}$ , в эластической зоне появляется собственная структура: материал зоны расслаивается на тяжи, отделенные друг от друга, и зона преобразуется в крейз (трещину серебра). Для справки приведем значения этих эпорных температур для двух полимеров, взятые из монографии [1]:

$$\text{ПММА} \quad T_{\text{хр}} = -29^\circ\text{C}, \quad T_{\text{кхр}} = 52^\circ\text{C}, \\ T_c = 100^\circ\text{C}.$$

$$\text{ПЭТФ} \quad T_{\text{хр}} = -20^\circ\text{C}, \quad T_{\text{кхр}} = 45^\circ\text{C}, \quad T_c = 80^\circ\text{C}.$$

Если локальная температура выше  $T_{\text{хр}}$  или становится таковой в процессе медленного подрастания трещины, то перед ее фронтом появляется эластическая зона, и трещина прорастает через нее, одновременно двигая ее

вперед.

Для аморфных полимеров, таких как ПММА, полистирол (ПС), полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и др. ниже температуры стеклования  $T_c$  выделяются при прочностных состояниях: хрупкое, квазихрупкое и нехрупкое (вязкоупругое) [1]. Они разделяются температурами хрупкости  $T_{xp}$  и квазихрупкости  $T_{kxp}$ . В каждом состоянии распространение трещины имеет свою специфику, что отражено в названиях трещин: хрупкая, квазихрупкая и трещина серебра (крейз). Ниже  $T_{xp}$  реализуется хрупкая трещина без эластической зоны, в интервале от  $T_{xp}$  до  $T_{kxp}$  перед фронтом трещины появляется эластическая зона, а выше  $T_{kxp}$  она преобразуется в крейз, и трещина прорастает через него за счет накопления в тросах повреждений и их последующего разрыва.

В работе [10] отмечается, что для развития в пластичных материалах (в первую очередь, в металлах) хрупкого или нехрупкого разрушения важную роль играет скорость трещины. Пока скорость мала пластическая деформация успевает развиваться, и трещина растет через пластическую зону. Когда же скорость достигает достаточно большой величины, пластическая деформация не успевает за трещиной, и наступает хрупкий разрыв, который затем может снова превратиться в пластический, если освобождающейся упругой энергии окажется недостаточно для обеспечения нужной скорости трещины. Этот релаксационный фактор еще в большей степени проявляется в полимерах, которые в отношении механических свойств являются вязкоупругими средами с сильной зависимостью механических характеристик от скорости и длительности (и частоты) воздействия, а также от температуры.

«Проигрывание» на компьютере движения трещины в условиях существования впереди нее зоны вынужденной эластичности приводит к следующим результатам. Вынужденная эластическая деформация развивается во времени с конечной скоростью, зависящей от напряжения и температуры. Скорость формирования эластической зоны характеризуется временем запаздывания вынужденной эластической деформации ползучести  $\tau$ , зависящим от интенсивности межмолекулярных взаимодействий, тормозящих процесс разворачивания свернутых конформаций макромолекул, а также от температуры и внешнего напряжения. Введем безразмерный характеристический параметр  $\chi = \frac{v\tau}{\ell_K}$ , где  $v$  – скорость трещины, а  $\ell_K$  – ее критическая длина на флуктуационной стадии движения. Произведение  $v \cdot \tau$  определяет среднее расстояние, на которое продвинулась бы

трещина за время развития вынужденной эластичности деформации  $\tau$ . Если  $\chi \ll 1$ , то это означает, что за время  $\tau$  трещина прошла бы путь, много меньший ее критического пути, т.е. подавляющую часть своего пути трещина будет двигаться в условиях уже развившейся вынужденной эластической деформации впереди нее. Поэтому условия  $\chi \ll 1$  определяет наличие перед трещиной сформировавшейся зоны вынужденной эластичности.

Развитие вынужденной эластической деформации происходит с совершением работы против сил внутреннего трения и сопровождается выделением тепла. Можно показать, что пока скорость трещины невелика это тепло успевает отводиться во вне, и движение трещины является изотермическим.

По мере роста трещины ее скорость возрастает, напряжения вблизи ее фронта увеличиваются, выделяющиеся тепло уже не успевает полностью отводиться, и происходит постепенный переход к адиабатическому движению трещины, эластическая зона нагревается, увеличивается частота элементарных актов разрушения, время развития вынужденной эластической деформации уменьшается, уменьшается и предел вынужденной эластичности  $\sigma_g$ . Все эти факторы противоречивым образом влияют на движение трещины и эволюцию эластической зоны. В конце медленной стадии движения трещины из-за адиабатического разогрева ее скорость резко, почти скачком увеличивается, приближаясь к предельной скорости атермической стадии. В это время характеристический параметр  $\chi$  становится больше единицы, и вынужденная эластическая деформация уже не успевает за трещиной, размеры эластической зоны вначале «замораживаются», а с переходом к атермической стадии движения трещины эластическая зона исчезает, и заключительный этап разрушения происходит по хрупкому механизму – трещина «летит» адиабатически с высокой локальной температурой в ее головной части. Таким образом, условие  $\chi \gg 1$  определяет отсутствие эластической зоны. Таковы результаты компьютерного моделирования.

Итак, при температурах выше температуры хрупкости в нагруженном материале в окрестности трещины появляется эластическая зона, заполненная нелинейно деформированным полимерным веществом. Материал зоны подвергается вынужденной эластической деформации ползучести, связанной с большими макроскопическими перемещениями. Вне зоны материал образца испытывает только упругие деформации. На микроскопическом уровне развитие вынужденной эластической ползучести обусловлено возникновением в силовом поле вынужденной сегментальной подвижности и проя-

вляется в изменении конформаций макромолекул от свернутых к вытянутым без их разрыва и перемещения как целого. При этом изменяется (уменьшается) конформационная энтропия макромолекул. В этом смысле вынужденная эластическая деформация имеет энтропийное происхождение. Но конформационные преобразования при вынужденной ползучести происходят с преодолением блокирующего действия межмолекулярных сил, поэтому изменяется не только энтропия, но и внутренняя энергия макромолекул. Поэтому характер вынужденной эластической деформации не чисто энтропийный. Тормозящее действие межмолекулярных сил проявляется как внутреннее трение, на преодоление которого затрачивается работа, которая рассеивается в виде тепла. Поэтому при формировании эластической зоны она нагревается.

Таким образом, в эластической зоне деформация имеет две составляющие – упругую, которая возникает практически мгновенно, и запаздывающую – вынужденноэластическую. Упругая составляющая обусловлена растяжением химических связей и валентных углов, в первую очередь, в цепях главной валентности полимерных макромолекул. Эластическая составляющая появляется только выше температуры хрупкости, т.к. только при этих температурах «размораживается» сегментальная подвижность. Она проявляется как вынужденная ползучесть в стесненных условиях малого объема эластической зоны. Ее развитие растянуто во времени, а по величине эластическая составляющая значительно превосходит упругую. Все это позволяет записать тензор деформаций в эластической зоне в виде

$$\varepsilon_{ij}(M, t) = \varepsilon_{ij}^{уп}(M) + \varepsilon_{ij}^{эл}(M, t)\theta(T - T_{xp}) \quad (10)$$

где  $\theta(T - T_{xp})$  – функция Хевисайда. Он зависит от пространственных координат произвольной точки  $M$  зоны и от времени. Эта формула действует только в пределах эластической зоны, которая при понижении температуры до температуры хрупкости  $T_{xp}$  стягивается к клюву трещины. При температурах ниже  $T_{xp}$  эластическая зона отсутствует, и в этой формуле остается только первое слагаемое. Тензор вынужденной эластической деформации разложим обычным образом на шаровую и девиаторную части

$$\varepsilon_{ij}^{эл} = \varepsilon_{kk}^{эл} \delta_{ij} + \frac{1}{3} \theta^{эл} \delta_{ij} \quad (11)$$

где  $\theta^{эл} = \varepsilon_{kk}^{эл}$  – след тензора эластической деформации, а

$$\varepsilon_{ij}^{эл} = \varepsilon_{ij}^{эл} - \frac{1}{3} \theta^{эл} \delta_{ij} \quad (12)$$

девиатор тензора эластической деформации.

Вынужденная эластическая деформация развивается в стесненных условиях малого объема окрестности трещины. За пределами элас-

тической зоны материал деформируется только упруго. Поэтому при деформации эластической зоны изменения объема не происходит, и существенным является только девиатор деформации. В связи с этим уточним формулу (10)

$$\varepsilon_{ij}(M, t) = \varepsilon_{ij}^{уп}(M) + \varepsilon_{ij}^{эл}(M, t)\theta(T - T_{xp}) \quad (13)$$

В пределах эластической зоны (когда она есть) устанавливается напряжение, равное пределу вынужденной эластичности. Для нормальных и тангенциальных компонент напряжений предел вынужденной эластичности, вообще говоря, различен. Как правило, для сдвига он меньше, чем для растяжения [1]. Поэтому, например, для трещины поперечного сдвига размеры эластической зоны определяются значением предела вынужденной эластичности на сдвиг, и эластическая составляющая деформации появляется, когда тангенциальное напряжение достигает предела вынужденной эластичности для данной температуры.

В упругом тензоре деформаций  $\varepsilon_{ij}^{уп}$  существенны и шаровая часть и девиатор, т.к. при упругой деформации изменяется и объем и форма. Деформация химических связей и валентных углов в макромолекулах – это всегда упругое растяжение, но оно вызывается всеми компонентами тензора напряжений, т.к. на микроскопическом уровне всегда имеются химические связи в макромолекулах, растягиваемые всеми компонентами макроскопического напряжения.

В процессе формирования эластической зоны возникают вязкие или диссипативные напряжения, вызванные силами внутреннего трения. Вязкие напряжения зависят от скорости вынужденной эластической деформации и исчезают, когда развитие этой деформации завершается. Работа, производимая вязкими напряжениями, определяет потери энергии при деформировании. Эта энергия рассеивается в виде тепла, поэтому при формировании эластической зоны ее вещество нагревается. Потери энергии на трение в единице объема в единицу времени определяются т.н. диссипативной функцией  $R(M, t)$ , а именно выражение  $2R(M, t)\Delta V\Delta t$  определяет потери энергии в малом объеме  $\Delta V$  около точки  $M$  за малое время  $\Delta t$  около момента  $t$ . Мощность тепловыделения в единице объема  $\dot{Q}(M, t)$  равна

$$\dot{Q}(M, t) = 2R(M, t) \quad (14)$$

Количество тепла, которое выделяется во всем объеме эластической зоны  $V$  за промежуток времени  $[t_1, t_2]$  равно

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \int_V 2R(M, t) dV dt \quad (14')$$

Диссипативная функция  $R(M, t)$  является квадратичной функцией тензора скоростей эластической деформации  $\dot{\varepsilon}_{ij}^{эл}$ . Тензор вынужденной эластической деформации представляется суммой девиатора и шаровой части:

$$R = \eta (\dot{\epsilon}_{ij})^2 + \frac{1}{2} \xi (\sigma^{*ij})^2 \quad (15)$$

Здесь точкой обозначено дифференцирование по времени, а  $\eta$  и  $\xi$  – коэффициенты вязкости, именно  $\eta$  – вязкость формы (на сдвиг),  $\xi$  – вязкость объема. Поскольку в рассматриваемом случае вынужденная эластическая деформация определяется девиатором  $\ell_{ij}^{el}$ , то от этой формулы остается

$$R(M,t) = \eta (\dot{\ell}_{ij}^{el})^2 \quad (16)$$

Тогда мощность тепловыделения в произвольной точке  $M$  эластической зоны будет

$$Q(M,t) = 2\eta (\dot{\ell}_{ij}^{el}(M,t))^2 \quad (17)$$

Зависимость девиатора эластической деформации от времени определяется реологическими свойствами полимерного вещества. Для оценки этих свойств можно взять реологическую модель Кельвина (линейное стандартное тело). Эта модель сочетает в себе мгновенную упругость и запаздывающую упругость, обусловленную вязкостью материала. Мгновенная упругость характеризуется мгновенным модулем упругости  $E$ , запаздывающая – вязкостью  $\eta$  и временем запаздывания  $\tau$ . В одномерном случае ползучесть материала Кельвина описывается формулой

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \epsilon_{\infty} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (18)$$

Здесь  $\sigma_0$  – приложенное напряжения, а  $\epsilon_{\infty}$  – равновесное значение запаздывающей деформации, равное

$$\epsilon_{\infty} = \frac{\tau}{\eta} \sigma_0 \quad (19)$$

Первое слагаемое в формуле (18) определяет мгновенную упругую деформацию и соответствует первому члену формулы (10), а второе – запаздывающую вынужденную эластическую деформацию, соответствующую второму члену формулы (10). Отталкиваясь от формулы (18), запишем девиатор вынужденной эластической деформации в виде

$$\ell_{ij}^{el}(M,t) = \ell_{ij}^{el}(M,t) (1 - e^{-t/\tau}) \theta(T - T_{xp}) \quad (20)$$

Тогда скорость этой деформации будет

$$\dot{\ell}_{ij}^{el}(M,t) = \frac{1}{\tau} \ell_{ij}^{el}(M,t) e^{-t/\tau} \theta(T - T_{xp}) \quad (21)$$

Подставим это в формулу (17); получаем мощность тепловыделения, равную

$$Q(M,t) = 2 \frac{\eta}{\tau^2} e^{-2t/\tau} (\ell_{ij}^{el}(M,t))^2 \theta(T - T_{xp}) \quad (22)$$

Это означает, что в процессе формирования эластической зоны в каждой точке ее объема действует тепловой источник с такой мощностью. Количество тепла, которое выделяется за время формирования эластической зоны, получим, если подставить (22) в формулу (14) и произвести предусмотренное там интегрирование

$$Q = 0.86V \frac{\eta}{\tau} (\ell_{ij}^{el})^2 \theta(T - T_{xp}) \quad (23)$$

здесь  $V$  – объем эластической зоны, а  $\ell_{ij}^{el}$  – средняя равновесная эластическая деформация.

По завершении формирования эластической зоны в ней устанавливается однородное напряжение, равное пределу вынужденной эластичности. Тогда количество выделяющегося тепла в эластической зоне окончательно будет равно

$$Q = 0.86V \frac{\tau}{\eta} \sigma_p^2 \theta(T - T_{xp}) \quad (24)$$

#### Выводы

1. Определены размеры клюва трещины и напряжение в клюве.
2. Определены форма и размеры зоны вынужденной эластичности, возникающей в аморфных твердых полимерах перед трещиной разрушения при температурах выше температуры хрупкости.
3. В компьютерном эксперименте исследовано движение трещины с эластической зоной.
4. Исследованы процессы тепловыделения при формировании зоны вынужденной эластичности.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Бартнев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартнев. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
2. Валишин, А. А. / А. А. Валишин, Э. М. Карташов, С. Д. Тишаева // Учёные записки МИТХТ. – 2003. – № 7. – С. 40–45.
3. Проблемы механики сплошных сред. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – 461 с.
4. Баренблатт, Г. И. Математическая теория хрупких трещин / Г. И. Баренблатт // Прикладная математика и механика. – 1964. – Т. 28, № 4. – С. 630–643.
5. Панасюк, В. В. Предельное равновесие хрупких тел с трещинами / В. В. Панасюк. – Киев: Наукова Думка, 1968. – 245 с.
6. Партон, В. З. Механика разрушения / В. З. Партон. – М.: Наука, 1990. – 240 с.
7. Ландау, Л. Д. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1978. – 358 с.
8. Основы экспериментальной механики разрушения / И. М. Керштейн, В. Д. Ключников, Е. В. Ломакин, С. А. Шестериков. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 61 с.
9. Черепанов, Г. П. Механика хрупкого разрушения / Г. П. Черепанов. – М.: Наука, 1974. – 640 с.
10. Валишин, А. А. Комплекс математических моделей механизма разрушения полимеров: автореф. дис. .... докт. физ.-мат. наук: 05.13.18 / Валишин Анатолий Анатольевич. – М., 2007. – 42 с.
11. Костров, Б. В. Динамическая теория трещины / Б. В. Костров // Прикладная математика и механика. – 1974. – Т. 38, № 3. – С. 551–560.

## РАЗРАБОТКА И ЗАПОЛНЕНИЕ ХРАНИЛИЩА ДАННЫХ ПАРАМЕТРОВ КАЧЕСТВА ВОДЫ В РЕЧНОЙ СИСТЕМЕ МЕГАПОЛИСА ДАККА НА ОСНОВЕ МНОГОМЕРНОЙ МОДЕЛИ

*Мд. Насим Акхтар, аспирант, К.Ю.Колыбанов, доцент  
кафедра Информационных технологий, МИТХТ им. М.В.Ломоносова  
e-mail: cyrk@mail.ru*

**С**оздание на основе многомерной модели данных хранилища данных параметров качества воды позволит создать единую информационную основу для сбора, накопления и обработки информации о качестве воды во всей речной системе мегаполиса Дакка, а также обеспечит информационную поддержку для принятия решений по выбору технологий очистки воды, сооружению станций очистки сточных вод и разработке других водоохранных мероприятий.

*Developing and populating of data warehouse for water quality parameters based on multidimensional data model allows to collect, store and process ecological information of Dhaka river system and provides information support for decision making, such as selecting of water treatment technology, constructing of sewage treatment plant etc.*

**Ключевые слова:** многомерная модель данных, хранилище данных, параметры качества воды.

**Key words:** multidimensional data model, data warehouse, water quality parameters.

Дакка – столица, деловой, промышленный центр и крупнейший мегаполис государства Бангладеш. В настоящее время население города составляет более 12 миллионов человек, прирост населения оценивается около 3% в год. В непосредственной близости от территории мегаполиса расположена замкнутая речная система, включающая такие реки, как Балуганга и Тонги Хал в северо-восточной части мегаполиса; Турага, Бурганга и частично Далешари в западной части, а также Лахиа к востоку от мегаполиса, слияние которой на юге с Далешари образует реку Мегна. Высокая степень загрязнения воды в речной системе мегаполиса обусловлена, в основном, поступлением необработанных муниципальных и промышленных сточных вод, помимо сельскохозяйственных стоков. Снабжение населения питьевой водой осуществляет Департамент водоснабжения и канализации Дакки, используя для этого преимущественно грунтовые воды. Однако уровень грунтовых вод снижается, по данным исследований, на 1–3 м/год, что в ближайшей перспективе может привести к оседанию почв, изменениям в растительном покрове и другим экологическим последствиям, в том числе уменьшению поступления питьевых вод. Таким образом, проблемы изучения поверхностных вод и повышения их качества становятся все более актуальными.

Изучению качества воды в речной системе мегаполиса Дакка посвящены работы многих исследователей, однако большинство таких исследований охватывает лишь отдельные небольшие части речной системы [1]. Это вызывает ряд проблем при попытке сопоставления данных, полученных разными исследователями. Например, наиболее распространенным подходом является сбор данных о параметрах качества воды на отдельных участках одной из рек, без учета

влияния соседних притоков. Кроме того, каждое исследование обычно использует свою географическую привязку координат точек отбора проб, для которых используется последовательная нумерация либо указывается расстояние в километрах от первой точки. Поэтому даже если пробы были отобраны в одной и той же точке, она может получить различные обозначения и иметь различное расстояние от условных начальных точек в различных отчетах. Таким образом, создание на основе графовой модели речной системы хранилища данных параметров качества воды позволит создать единую информационную основу для сбора, накопления и обработки информации о качестве воды во всей речной системе в целом [2].

Согласно одному из классических определений, хранилище данных представляет собой «предметно-ориентированный, интегрированный, неизменяемый и поддерживающий хронологию набор данных, предназначенный для обеспечения принятия управляющих решений». Основной моделью, используемой как на этапе проектирования, так и при заполнении хранилища данных, является многомерная модель данных. Обычно выделяется одна главная таблица фактов, а остальные связанные с ней таблицы являются таблицами измерений. Главной таблицей фактов хранилища данных параметров качества воды (рис. 1) является таблица концентраций загрязняющих веществ, измеренных различными исследователями по результатам анализа проб, взятых в разное время в различных точках речной системы. Все таблицы являются нормализованными, связь между таблицами и поддержание ссылочной целостности данных осуществляется посредством первичных и внешних ключей (поля с названиями, начинающимися на «Код»).

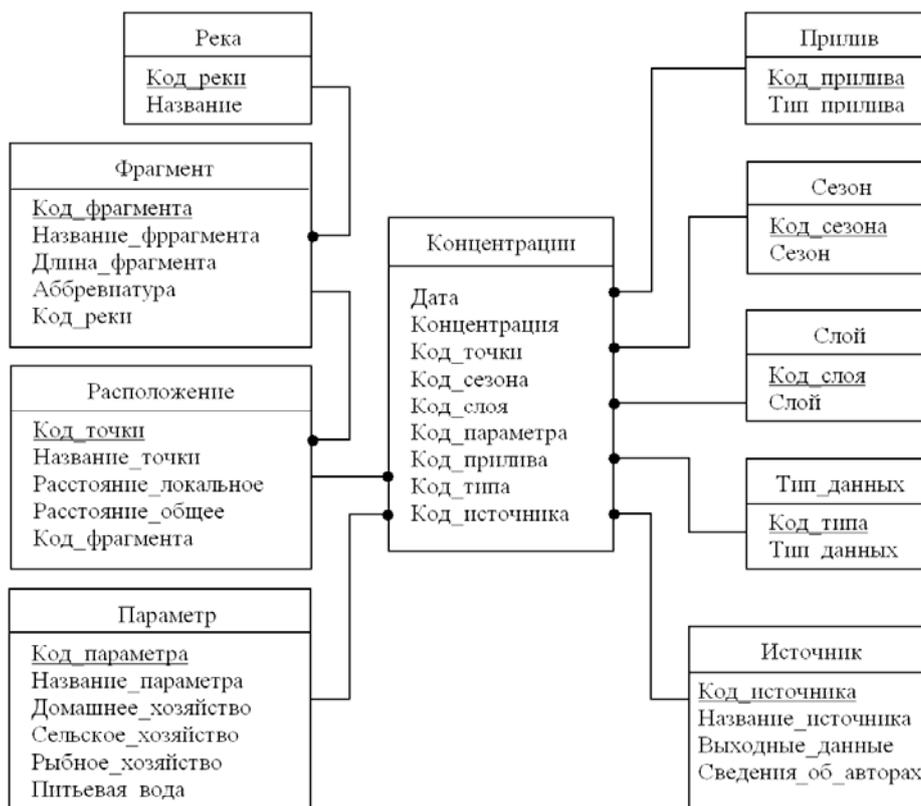


Рис. 1. Многомерная модель данных типа «снежинка».

К основным параметрам, определяющим качество воды в речной системе, относятся концентрация растворенного кислорода, химическая и биохимическая потребность в кислороде, содержание твердых частиц, а также концентрации химических загрязнителей (анионы кислот, ионы металлов, аммиак и т.д.). Параметры качества воды хранятся в отдельной справочной таблице «Параметры». В ней же приведены сведения о стандартах качества воды для различных целей: для использования в качестве питьевой воды, для домашнего хозяйства, для сельского и рыбного хозяйства.

Специфической особенностью речной системы мегаполиса Дакка является ярко выраженная сезонная зависимость качества воды. В течение влажного сезона (июнь-август) за счет дополнительного притока дождевых вод качество воды несколько улучшается по сравнению с сухим (декабрь-февраль) и переходными сезонами. Отдельная таблица позволяет анализировать накопленные данные по измерению «Сезон». Аналогично, значение концентрации загрязняющих веществ не может быть адекватно интерпретировано без указания на глубину, с которой взята проба – на дне или у поверхности воды, что отражено в измерении «Слой», а также необходимо указание на общий уровень воды в реке, подверженный приливам и отливам. Отдельное измерение «Тип\_данных» позволяет различить данные непосредственных измерений концентраций загрязняющих веществ и результаты усреднения, моделирования

и прогнозирования.

Измерение, указывающее на расположение точки отбора проб, является иерархическим и включает в себя три связанные таблицы – «Река», «Фрагмент» и «Расположение». Для описания структуры речной системы была разработана графовая модель, вершинами которой являются условные границы и точки слияния отдельных рек, а дугами – фрагменты рек. Это позволяет объединять отдельные фрагменты рек в речные подсистемы независимо от принадлежности фрагментов к исходным рекам в географическом смысле. В таблице расположения точек отбора проб каждое расположение имеет две координаты – локальное неизменяемое расстояние от начала соответствующего фрагмента, и полное расстояние от начала речной подсистемы, пересчитываемое при добавлении в эту подсистему новых фрагментов. Таким образом, иерархическая организация этого измерения обеспечивает решение задачи совместного анализа данных, полученных разными исследователями на отдельных участках речной системы.

Ссылка на литературный источник, из которого были получены данные о качестве воды, хранится в отдельной таблице «Источники». Литературные данные для заполнения как справочных таблиц измерений, так и основной таблицы фактов, были получены из научно-исследовательских отчетов таких организаций, как Департамент Защиты Окружающей Среды; Институт моделирования качества воды; Депар-

тамент водоснабжения и канализации Дакки; Всемирный банк; Азиатский институт технологий. Исходные данные хранились как в бумажной форме, так и в электронном виде – в неструктурированных текстовых файлах и плоских электронных таблицах Microsoft Excel.

При заполнении хранилища данных были реализованы все три основные стадии информационного процесса – извлечение, преобразование и загрузка данных. На стадии извлечения данных было выполнено сканирование и распознавание текста бумажных документов, преобразование данных включало структурирование данных, извлечение отдельных атрибутов из составных полей, нормализацию данных и их приведение к третьей нормальной форме для заполнения реляционных таблиц, а также простановку внешних ключей для связи таблицы фактов и справочных таблиц измерений данных.

Кроме того, к стадии преобразования данных относятся такие операции, как проверка и преобразование типов и форматов данных в

столбцах, изменение названий полей и смена кодировки текста (при необходимости). На последней стадии преобразованные структурированные данные были загружены в таблицы хранилища данных. К настоящему моменту хранилище данных включает более 11000 записей, собранных различными исследователями и организациями в различные периоды времени в различных участках речной сети за период с 1980 по 2009 годы.

Таким образом, хранилище данных на основе интеграции экологической информации в рамках единой информационной платформы обеспечивает возможность оценки текущей экологической ситуации, выявления тенденций, моделирования и прогнозирования изменения качества воды, а также обеспечивает информационную поддержку для принятия решений по выбору технологий очистки воды, сооружению станций очистки сточных вод и разработке других водоохраных мероприятий.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Джебуннахар. Моделирование переноса загрязнений в реке Buriganga (Dhaka city, Bangladesh) на основе интегральных критериев качества воды / Джебуннахар, К. Ю. Колыбанов, О. А. Морозова // Ученые записки МИТХТ. – 1999. – № 1. – С. 93–94.
2. Мд. Насим Акхтар. Графовая модель речной системы мегаполиса Дакка, Бангладеш / Мд. Насим Акхтар, К. Ю. Колыбанов // Интеграл. – 2010. – № 5. – С. 30–31.

УДК 514.752.44

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ МЕТОДА СИТУАЦИОННОЙ ДЕКОМПОЗИЦИИ

У. Умбетов, профессор, Ху Вен-Цен, доцент

Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауезова

e-mail: umbetov\_2003@mail.ru

**П**редставлены результаты экспериментального исследования предложенного метода декомпозиции для решения сложных многомерных задач управления, основанного на учете ситуаций в момент принятия управляющих решений. Метод предназначен для использования в системах управления технологическими процессами повышенной сложности, в которых использование традиционных методов управления и классических методов декомпозиции затруднено.

The results of experimental research of the suggested method of decomposition to solve complicated multidimensional management tasks are presented. The method is based on consideration of situations at the moment of making management decisions. This method is intended for employment in systems of technological processes management of increased complexity, where the traditional management methods and classical methods of decomposition are difficult for employment.

**Ключевые слова:** децентрализованное управление, децентрализованные системы управления, иерархические системы управления, декомпозиция задач оптимального управления.

**Key words:** decentralized control, decentralized control systems, hierarchical control systems, decomposition of optimal control problems.

Оптимальное управление сложными объектами часто основывается на использовании методов декомпозиции, позволяющих свести исходную задачу управления к совокупности более простых задач, решаемых совместно в рамках иерархической процедуры. Предложен метод ситуационной декомпозиции [1], имеющий ряд отличий от классических декомпозиционных методов. В статье рассмотрены результаты экспериментального исследования метода, позволяющие произвести оценку его эффективности.

Основное отличие предлагаемого метода заключается в том, что он не предъявляет особых требований к структуре задачи управления, в связи с чем может иметь более широкую область применения. Задача управления в данном случае формулируется в виде:

$$F(x, u, y) \rightarrow \max_{u \in U} \quad (1)$$

$$U = \{u : g(x, u, y) = 0; h(x, u, y) \geq 0\}$$

Данная задача сводится к совокупности модифицированных задач нижнего уровня, учитывающих ситуацию в момент принятия управляющих решений:

$$F_i(x_i, u_i, y_i) \rightarrow \max_{u_i \in U_i, c_i \in U} \quad (2)$$

$$U_i = \left\{ u_i : \begin{cases} g_i(x_i, u_i, y_i) = 0 \\ h_i(x_i, u_i, y_i) \geq 0 \end{cases} \right\}$$

$$\bigcup U_i = U$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

и задаче идентификации ситуаций, в качестве задачи координации верхнего уровня, вида:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & R \\ (x, u, y) : & \rightarrow & i, & \bar{D}_i \end{matrix} \quad (3)$$

где  $\bar{D}_i$  – множество переменных задачи управления (1), учитываемых в  $i$ -ой ситуации,  $\bar{D}_i \subset D = X \cup U \cup Y$ ;  $X, U, Y$  – множества составов

компонент векторных переменных  $x, u, y$  – входов, управлений и выходов объекта управления соответственно;  $R$  – оператор отображения вектора заданных значений переменных задачи  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ x, u, y \end{pmatrix}$  в пару  $i, \bar{D}_i$ .

Сведение задачи (1) в совокупность задач (2) осуществляется с целью ее упрощения, за счет исключения переменных, незначимых в учитываемых ситуациях.

Построение оператора  $R$  отображения вектора  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ x, u, y \end{pmatrix}$  в пару  $i, \bar{D}_i$  для идентификации текущих ситуаций обычно затруднено. Задание его в аналитическом виде, в частности, в виде функции  $R(x, u, y)$ , как правило, не представляется возможным, поскольку сложно выявить закономерности, связывающие непрерывно изменяющиеся значения переменных задачи с дискретными значениями номеров ситуаций. Поэтому основным способом задания  $R$  становится селективный отбор признаков ситуаций.

Выработка управляющих решений чаще всего связана с возникновением возмущающих воздействий, в связи с чем оценка ситуаций может осуществляться по значениям переменной  $x$ . При этом, в случае большого числа возможных ситуаций могут учитываться только типовые ситуации, которых существенно меньше. Типовые ситуации характеризуются тем, что в них эффективна только определенная часть компонент вектора управлений  $u$ , которые учитываются как переменные, тогда как остальные считаются заданными константами, что позволяет упростить задачу (2). Возникающие текущие ситуации соотносятся с типовыми, и при определенных условиях их можно приравнивать к конкретным типовым ситуациям.

Качество управления может быть повышено

за счет одновременного учета двух и более типовых ситуаций, когда текущая ситуация не может быть однозначно отнесена к одной из типовых ситуаций. На этот случай должен быть предусмотрен механизм выявления общих переменных для пересекающихся ситуаций, определяющих состав переменных модифицированной задачи.

Обозначим через  $D$  – множество ситуаций, учитываемых в задаче (2). Предположим, что множество  $D$  допускает разбиение на  $L$  подмножеств  $D_k$ ,  $k=1,2,\dots,L$ , соответствующих типовым ситуациям. Для всех текущих ситуаций существует возможность оценки на принадлежность к определенному множеству  $D_k$ ,  $k=1,2,\dots,L$ , и замена задачи (2) на эквивалентную для типовой ситуации  $D_k$ .

Задача координации для наиболее общего случая может быть сформулирована как задача определения отличительных признаков текущей ситуации, принадлежащих различным типовым ситуациям, с последующим объединением пересекающихся ситуаций:

$$\begin{aligned} d = 0; a_j = 0, j = 1, 2, \dots, L; \\ \exists k = 1, 2, \dots, L; p_s \in P_k, s = 1, 2, \dots, S \Rightarrow \\ \Rightarrow d = 1; b_{ks} = 1; a_k = 1 \\ \cup \bar{D}_j = \bar{D}, j = 1, 2, \dots, L \end{aligned} \quad (4)$$

При отсутствии признаков пересечения ситуаций, задача сводится к последовательному перебору систем признаков типовых ситуаций

$P_k$  с целью отыскания системы, полностью совпадающей с признаками текущей ситуации.

$$d = 1 \Rightarrow \sum_{s=1}^S b_{ks} \rightarrow \max_k, k = 1, 2, \dots, L; \bar{D} = D_{k^*} \quad (5)$$

Решением задачи (5) является  $k=k^*$ , для которого сумма значимых признаков типовой ситуации  $\sum_{s=1}^S b_{ks}$  – максимальна. Соответственно, множество учитываемых переменных модифицированной задачи управления – есть  $D_{k^*}$ .

Задачу (2) в этом случае можно представить в виде:

$$\begin{aligned} F_i(x_i, u_k, y_i) \rightarrow \max_{u_k \in U_k} \\ U_k = \left\{ u_k : \begin{aligned} g_k(x_i, u_k, y_i) &= 0 \\ h_k(x_i, u_k, y_i) &\geq 0 \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\cup U_k = U$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

$$k \in \{1, 2, \dots, L\}$$

На рис. 1 приведена блок-схема укрупненного алгоритма ситуационного управления, соответствующая наиболее общему случаю, связанному с совместным решением задач (4)-(6). На рис. 2 представлен алгоритм модуля идентификации ситуаций, который входит в качестве составной части в вышеуказанный алгоритм ситуационной декомпозиции.

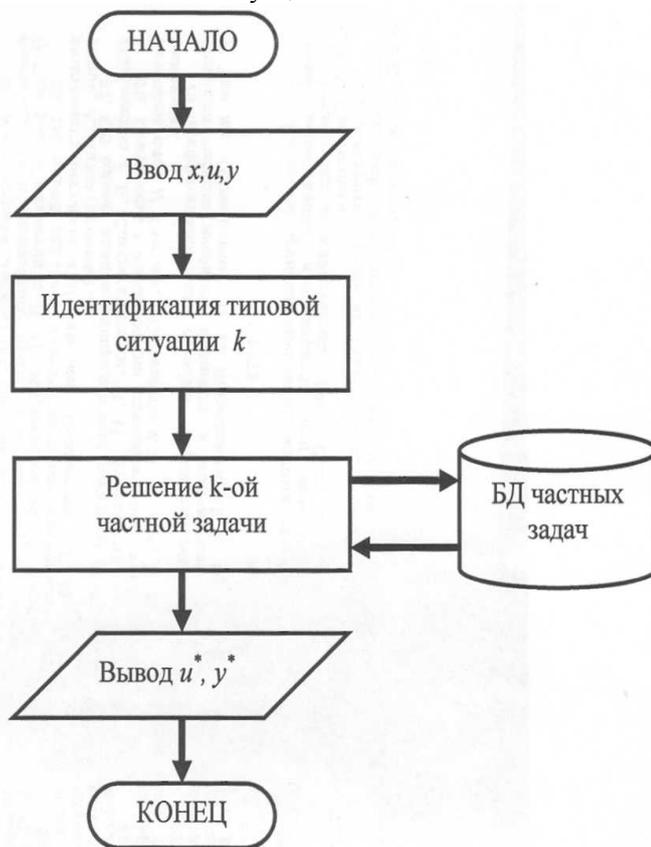


Рис. 1. Алгоритм ситуационного управления.

Рассмотренный метод может быть эффективен при управлении технологическими процессами, допускающими четкое разграничение ситуаций в момент принятия управляющих решений. В частности, когда процесс реализуется в последовательности агрегатов и допускает их использование в различном количественном составе и различных сочетаниях. К примеру,

процесс извлечения целевого продукта в последовательно соединенных однотипных химических реакторах. Способ извлечения целевого продукта может различаться. В одном случае – это может быть направленная абсорбция, во втором случае – избирательная экстракция, в третьем – повышение концентрации в растворе, за счет связывания сопутствующих примесей.

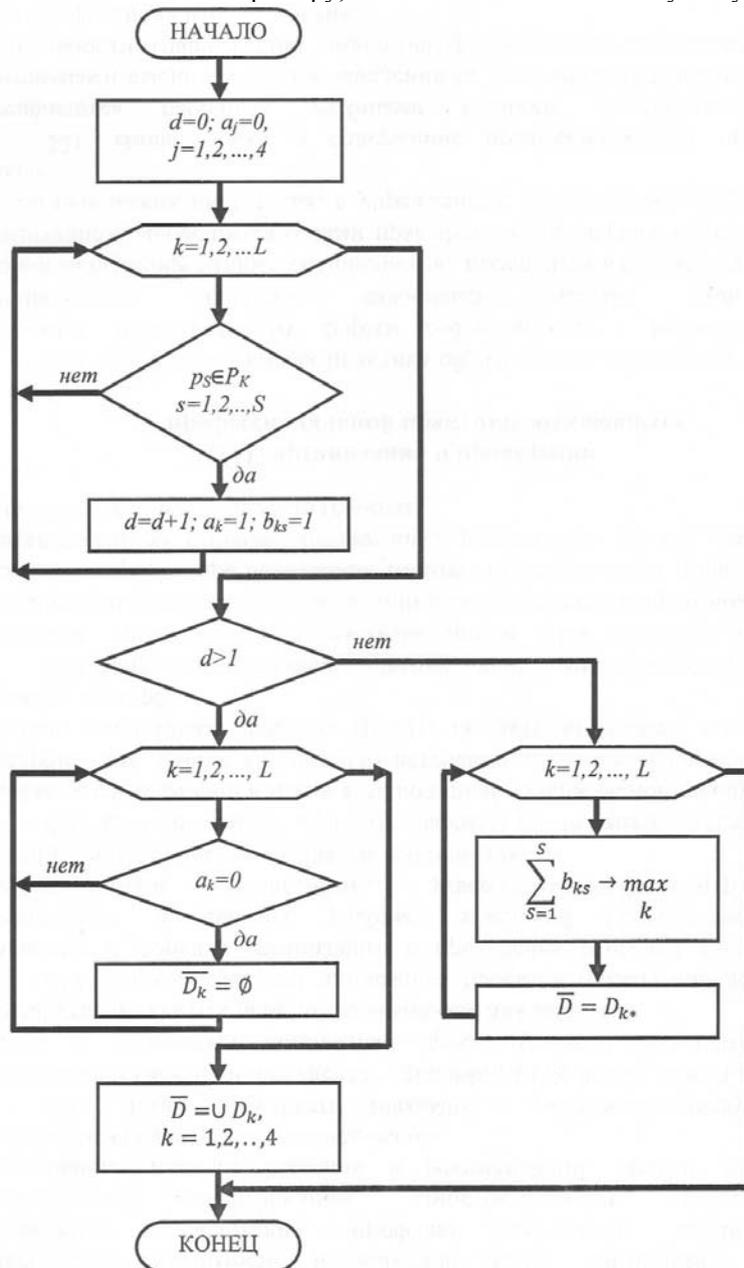


Рис. 2. Алгоритм идентификации ситуаций.

Для подобных технологических процессов в ряде случаев минимальная концентрация примесей, либо требуемая степень извлечения целевого продукта могут быть достигнуты уже на первых стадиях. Притом, что последующие стадии не оказывают существенного влияния на ход процесса и могут быть не задействованы. По мере изменения расхода и концентрации раствора на входе процесса количество задействованных стадий может изменяться как в сторо-

ну уменьшения, так и в сторону увеличения. Исходя из этого, выделение типовых ситуаций может связываться с концентрацией целевого продукта и подачей рабочего раствора на входе в каскад реакторов, а каждой ситуации ставиться в соответствие определенное число задействованных реакторов, подлежащих управлению.

Задача управления такой реакторной системой в общем виде может быть сформулирована следующим образом

$$C_N(u_i, i=1,2,\dots,N) \rightarrow \max_{u_i}$$

$$C_0 = C_{зад},$$

$$C_i \leq C^*,$$

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i(C_i, g_i, u_i) \quad i=1,2,\dots,N,$$

где  $C_N$  – концентрация продукта на выходе из последнего реактора;  $u_i$  – управляющее воздействие в  $i$ -м аппарате,  $C_{зад}$  – заданная входная концентрация;  $C_i$  – концентрация продукта в растворе на выходе  $i$ -го реактора;  $C^*$  – допустимые значения концентраций;  $g_i$  – расход реагента в  $i$ -м реакторе.

В наиболее простом случае, когда учитываются только типовые ситуации, задачу координации можно сформулировать следующим образом:

$$q, C_0 \in Q_1 \times C_0^1 \Rightarrow k=1; i=1;$$

$$q, C_0 \in Q_2 \times C_0^2 \Rightarrow k=2; i=1,2;$$

$$\dots$$

$$q, C_0 \in Q_N \times C_0^N \Rightarrow k=N; i=1,2,\dots,N.$$

где  $q$  – подача раствора на входе каскада реакторов,  $Q_i \times C_0^i, i=1,2,\dots,N$  – декартово произведение множеств значений для  $q$  и  $C_0$ , соответственно,  $i$  – число технологических стадий (реакторов каскада), задействованных в процессе и подлежащих управлению.

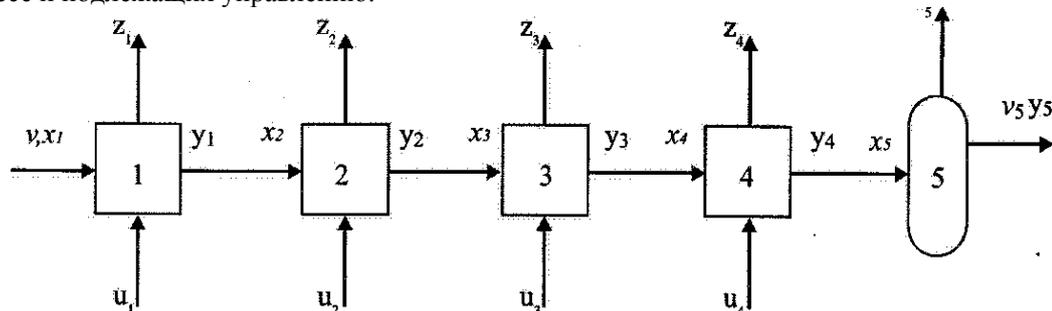


Рис. 3. Схема модельного процесса.

1,2,3,4 – проточные экстракторы; 5 – ректификационная колонна;  $v$  – нагрузка реакторной системы;  $x_i, y_i, i=1,2,3,4,5$  – входы и выходы технологических аппаратов;  $z_i$  – концентрация целевого продукта;  $v_5$  – выход по потоку обработанного раствора.

Результаты экспериментальных исследований показали, что такая систематизация учитываемых ситуаций, позволяет снижать затраты вычислительных ресурсов на 25% и 50%, вследствие сокращения количества обрабатываемых переменных и числа реализуемых вычислительных операций над ними. При этом решения частных задач отличаются от точных не более чем на 7%, что представляется вполне

Модифицированная или частная задача управления для  $k$ -й типовой ситуации будет иметь вид

$$C_k(u_i) \rightarrow \max_{u_i}$$

$$C_0 = C_{зад},$$

$$C_i \leq C^*,$$

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i(C_i, g_i, u_i),$$

$$i=1,2,\dots,k; k=1,2,\dots,N.$$

Экспериментальное исследование предложенного метода и алгоритма ситуационной декомпозиции проводилось методом имитационного моделирования. При этом решалась модификация известной [2] модельной задачи управления процессом многоступенчатой экстракции, схема которого представлена на рис. 3.

Для рассматриваемой задачи была применена процедура декомпозиции по трем типовым ситуациям для различных значений  $x_1$  и  $V$ . В ситуации 1 в процессе задействованы три из четырех реакторов, в ситуации 2 – два реактора, в ситуации 3 – все четыре реактора каскада. В результате задача (7) была сведена к задаче идентификации ситуаций, аналогичной задаче (8), и трем частным задачам управления вида задачи (9).

приемлемым для практики управления реальными технологическими процессами. А в отдельных случаях управление в условиях учитываемой ситуации даже дает более положительный эффект, чем полномасштабное управление.

Все это позволяет рекомендовать предложенный метод ситуационной декомпозиции для практического применения в системах управления сложными технологическими процессами.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ху Вен-Цен. Оптимальное управление на основе ситуационной декомпозиции / Ху Вен-Цен // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. Серия Технические науки. – 2008. – Т. 2, № 3 (13). – С. 50-54.
2. Володин, В. М. Об одном алгоритме декомпозиции в задачах оптимизации химико-технологических систем / В. М. Володин, Ху Вен-Цен // Теор. основы хим. технологии. – 1978. – Т. XII, № 6. – С. 889–895.

## Профессору кафедры Философии Ивановой Адель Алексеевне – 75 лет



Иванова Адель Алексеевна – доктор философских наук, профессор – работает в МИТХТ с 1987 года. В период с 1992 по 2005 гг. она была деканом созданного по её инициативе гуманитарного факультета, куда вошли кафедры философии, истории, иностранного языка и физической культуры, а с 1997г. по 2007г. возглавляла кафедру философии.

За это время под ее руководством произошли качественные изменения в работе кафедры философии и гуманитарного факультета в целом. Теоретические основы всех изменений в содержании преподавания философии широко обсуждались в центральной прессе и радиопередачах. Более 20 статей проф. Ивановой А.А., опубликованных в газетах «Московская правда», «Учительская газета», «Поиск», «Литературная Россия», «Вузовские вести», журналах - «Вестник высшего образования», «Высшее образование в России», «Культурология», не считая докладов, выступлений на совещаниях и конференциях, в том числе международных, заключали в себе материал, переосмысливающий понимание содержания, роли и назначения философии и ее преподавания в современном Вузе.

По инициативе проф. Ивановой А.А. на протяжении многих лет кафедрой философии проводились конференции «Гуманитарные чтения в МИТХТ». Затем они сменились постоянно действующим Теоретическим семинаром по повышению квалификации преподавателей при кафедре философии с привлечением преподавателей других кафедр как гуманитарного, так естественнонаучного и технического профиля. Эти нововведения позволяли вырабатывать концепцию постоянного совершенствования преподавания философии и других гуманитарных дисциплин в техническом вузе.

Таким образом, в результате реформы преподавания философии акцент был сделан на изучение первоисточников величайших представителей философской мысли в истории философии. Реализация этой концепции была связана с большой научной, методической и организационной работой по изданию «Хрестоматии по философии» под редакцией проф. А.А.Ивановой, содержание которой охватывает всю историю развития философской мысли, начиная от ее истоков до наших дней. В настоящее время на кафедре философии под руководством проф. Ивановой А.А. завершается работа над «Курсом лекций по философии». Преподавание гуманитарных дисциплин в МИТХТ стало непрерывным процессом, их взаимосвязь отражена в разработанном проф. Ивановой А.А. спецкурсе «Мировоззренческое единство гуманитарного знания» и написании Итоговой гуманитарной работы.

Большая заслуга принадлежит проф. Ивановой А.А. в подготовке уникального авторского курса «История и философия науки» для аспирантов, что позволяет проводить занятия на высоком научном и методическом уровне. Этой проблеме посвящена монография «Методологические проблемы философии науки (историко-философский аспект)», вышедшая в 2008 году.

Проф. Иванова А.А. является признанным специалистом в области русской философии, исследованию которой посвящены такие монографии, как «Становление русского философского самосознания». М., 1993; «Пути русского философского самосознания». М. 1993; «Философские открытия Ф.М.Достоевского». М., 1995; «Русская классическая философия. От Ф.М.Достоевского к И.А.Ильину». М., 1999. В целом проф. Иванова А.А. является автором более 170 публикаций.

Проф. Иванова А.А. всегда отстаивает принципиальную позицию, руководствуясь высокими нравственными ценностями, обладает несомненным авторитетом среди коллег и учащихся.

---

**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](http://www.mitht.ru)
  - Электронная версия журнала выходит с февраля 2006г.
  - 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.