5/2010 оқтябрь Научно-технический журнал

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

Учредитель МИТХТ им. М.В.Ломоносова

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

#### Редакционная коллегия:

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

СОДЕРЖАНИЕ	
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Л.И. Богуславский. Методы получения наночастиц и их размерно-	3
чувствительные физические параметры	5
лля процесса направленной кристаллизации CdZnTe.	13
А.С. Кашуба, А.В. Заблоцкий, Е.В. Коростылев, А.А. Кузин, Е.В. Пермикина,	
В.В. Арбенина. Исследование морфологии гетероэпитаксиальных структур на	19
основе фоточувствительного твердого раствора Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te методами	.,
электронно-зондового анализа А А Парсаев Е В Абхалимов Е Е Якимова Б Г Ершов Получение	
наночастиц серебра в водных растворах, содержащих карбонат-ионы	24
Е.А. Тюнина, Г.М. Кузьмичева, О. Захарко, А.Б. Дубовский.	
Влияние условий роста и послеростовой обработки на оптические свойства	27
кристаллов лангасита	
IEUPEINYECKNE ОСПОВВІ ХЛІТИЧЕСКОЙ ІЕХПОЛОГИИ 5.4. Артионов Юстф Ахнад Эльсадия Моханнад Термолицизминеский метол	
<i>в.А. Арутюнов, юсуф Алмео Эльсаоиг моламмео.</i> термодинамический метод расчета теплоты парообразования бинарных смесей	36
Б.А. Арутюнов, Юсуф Ахмед Эльсадиг Мохаммед, Е.В. Аушева.	
Температурная зависимость теплоты парообразования чистых углеводородов	40
и их ойнарных смесей <i>А.С. Барциблион, Y.A. Аль. Вадуае</i> . Метол изущения разниолейстрия	
соединений палладия с водоводом на поверхности носителя	43
С.Н. Городский, К. Новакович. Некоторые особенности концентрационных	47
колебаний в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена	4/
Л.А. Серафимов, Т.В. Челюскина, Е.А. Шаронова. Биазеотропия в трехфазных	52
И.Е.Эфрос, О.А. Никитюк, Д.В. Дмитриев, В.Р. Флид. Особенности	
каталитического циклоприсоединения акрилатов к норборнадиену. Кинетика	58
и механизм процесса	
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИИ	
Е.А. Иванова, Н.Г. Морозова, М.А. Маслов, Г.А. Серебренникова. Синтез	65
С.А. Окороченков, Е.А. Быстрова, Е.М. Павлова, Г.А. Желтухина, В.Е. Небольсин.	- 1
Синтез и биологические свойства коньюгатов гемина с незащищенными пептидами	71
В.Ю. Павлов, А.Е. Степанов. Синтез новых производных протопорфирина IX	82
СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСН	IOBE
А.С. Казакова, О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин. Кинетика окисления	88
О.Л. Омельченко, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, В.А. Тверской, А.В.	
Ванников. Исследование матричной полимеризации анилина в присутствии смесей	91
полимерных сульфокислот и свойств образующихся интерполимерных комплексов	
С.В. Цыганок, Н.М. Лихтерова. Влияние природных силикатов-серпентинов	96
	гий
А.В. Линдиман, Л.В. Шведова, Н.В. Тукумова, А.П. Куприяновская,	
А.В.Невский. Применение янтарной кислоты в процессе фитоэкстракции	102
свинца и кадмия из загрязненных почв	
I.А. Самоурскии. Эколого-экономические аспекты выоора технологии удаления аммиака (аммонийного азота) из волы, предназначенной для	106
локального питьевого водоснабжения	100
С.М. Сухорукова, Капитонова Л.Л. Учение В.И. Вернадского о биосфере –	111
основа современного эколого-экономического знания	111
МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ	
ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
<ul> <li>Э.м. карташов. эффект связанности в динамической термоупругости полимерных материалов</li> </ul>	116
А.Л. Матвеева, Е.С. Савин. Перенос тепла в цепи кристаллического полимера	119
Е.Г. Платонова, И.Ю. Пашинцева, С.С. Пашинцев, аспирант, В.Ф.	
Корнюшко. Системный анализ разработки анодных заземлителей из	124
электропроводных эластомеров при защите металлоконструкции от полземной коррозии	
ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБШЕНИЯ	

#### **)РМАЦи** )HHBIE UU цения М.Ю. Плетн ев. В фокусе — поверх B

М.Ю. Плетнев. В фокусе — поверхностно-активные вещества	127
В.И. Швец. Второй международный симпозиум «Биофарма – 2010. От науки к	128
промышленности»	120

# **Review** CONTENTS MI

MITHT		
	CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS	
	L.I. Boguslavsky. Methods of synthesis of nanoparticles and their dimension-	3
	sensitive physical parameters	5
	for vertical crystal growth of CdZnTe single-crystals	13
	A.C. Kashuba, A.V. Zablotsky, E.V. Korostylev, A.A. Kuzin, E.V. Permikina, V.V.	
5/2010	Arbenina. The study of morphology of heteroepytaxial structures on the basis of	19
5/2010	photosensitive layers $Cd_XHg_{1,X}Te$ by electron probe analysis methods	
	nanoparticles in water solutions of carbonate-ions	24
	E.A. Tyunina, G.M. Kuz'micheva, O. Zaharko, A.Б. Дубовский. Influence of growth	27
<b>D</b>	and postgrowth tretment on optical properties of langasite crystals	21
Редакция:	THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY	
Агаянц И.М.	B.A. Arutionov, Yosuf Ahmed Elsadig. Thermodynamic method of calculation of	36
	heat of steam formation for binary mixes	20
Семерня Л.Г.	<i>b.A. Arutionov, Tosuj Anmed Etsdalg, E.V. Ausneva.</i> Temperature dependence of heat of vaporization of pure hydrocarbons and their binary mixtures	40
Середина г.д.	A.S. Berenblyum, H.A. Al-Wadhaf. The study method of palladium compound	42
	interaction with hydrogen on a carrier surface	43
	S.N. Gorodsky, K. Novakovic. Some features of concentration oscillations in the	47
	LA Serafimov TV Chelvusking EA Sharonova Biazeotropy in three-phase	
	mixtures	52
Адрес редакции:	I.E. Efros, O.A. Nikityuk, D.V. Dmitriev, V.R. Flid. Catalytic cycloaddition of	58
119571, г. Москва,	acrylates to norbornadiene. Kinetics and mechanism	50
пр. Вернадского, 86,	CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND	
к. Л-119	BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES	
телефон: (495) 936-82-88	E.A. Ivanova, N.G. Morozova, M.A. Maslov, G.A. Serebrennikova. The	65
e-mail: vestnik@mitht.ru	synthesis of galactose-containing amphiphiles	
	S.A. Okorochenkov, E.A. Distrova, E.M. Faviova, G.A. Zhellukhina, V.E. Neoolsin. Synthesis and biological properties of hemin conjugates with upprotected pentides	71
	<i>V.Yu. Paylov, A.E. Stepanov, V.I. Shvets.</i> Synthesis of new derivatives of	
	protoporphyrin IX	82
	SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES	
<b>D</b>	A.S. Kazakova, O.V. Karmanova, Y.F. Shutilin. Kinetics of polyisoprene oxidation	88
	in the presence of active chemical additives	
10.10.20101. Формат 60.90/6.	V.A. Tverskov, A.V. Vannikov, Study of matrix polymerization of polyaniline in	
Бумага Офсетная.	the presence of mixtures of polymeric sulfonic acids and properties of formed	91
Печать офсетная	interpolymer complexes	
	S.V. Tsyganok, N.M.Likhterova. Effect of natural silicates-serpentinites on	96
Заказ №418	ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGI	CIES
Тираж 500 экз	4 V Lindiman I V Shvedova N V Tukumova A P Kuprivanovskava A V	ailo
	<i>Nevsky</i> . Succinic acid influence on migration properties of lead and cadmium in	88
	soil-plant system	
	G.Samburskiy. Ecological and-economic aspects of the choice of technology	91
	for ammonia removal from water intended for local drinking water supply	
Отпечатано с оригинал-макета в	contemporary ecologo-economic knowledge	96
«I EJINOIIF VITT»	INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS	
119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1	<i>E.M.Kartashov.</i> Dynamic thermoelasticity of polymers: connection effect	116
	A.L. Matveeava, E.S.Savin. Heat transfer in the circuit of a crystal polymer	119
	E.G. Platonova, I.J. Pashintseva, S.S. Pashintsev, V.F. Kornushko. System	
	analysis of the development of grounding anodes based on conductive	124
	elastomers and used to protect metal structures from underground corrosion	
	M Yu Pletney. In focus - surface-active materials	127
	<i>V.I. Shvets.</i> The 2-nd International symposium «Biopharma – 2010. From science to	120
	industry»	128

#### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

#### УДК 544.77

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ И ИХ РАЗМЕРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Л.И. Богуславский, ведущий научный сотрудник Центр коллективного пользования, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: lboguslav@gmail.com

Настоящий обзор посвящен методам получения наночастиц. Рассмотрены методы «мокрой» и «сухой» химии, соноэлектрохимический метод, получение наночастиц с использованием сверхкритического диоксида углерода, границы двух жидкостей и др. Обсуждается возможное влияние диссипативных процессов в среде, где рождаются наночастицы, на их физические параметры.

The varieties of the methods of nanoparicles synthesis are discussed in this review. Wet and dry chemistry processes, pulse sonoelectrochemistry, methods with use of supercritical  $CO_2$ , and far from equilibrium systems of two liquids are considered and compared. Possible role of dissipative phenomena during the processes of new nanoparticles creation is under special attention.

**Ключевые слова:** нано- и микрочастицы, соноэлектрохимия, граница двух жидкостей как источник наночастиц, диссипативные процессы, эффект Марангони, ячейки Бернара, антисольвент, суперкритический диоксид углерода.

Key words: nanoparticles and microparticles, sonoelectrochemistry, interface of two liquids as source of nanoparticles, dissipative processes, Marangoni effect, Bernard cells, antisolvent, supercritical carbon dioxide.

Наноразмерные объекты, или, как их называют наночастицы, находят все больший спрос в таких быстро развивающихся видах человеческой деятельности, как микроэлектроника [1], катализ [2–4], биосенсоры [5–7] и др. Особенности, возникающие с появлением наноразмеров, весьма важны, например, в микрофлюидике [8], Так, явление супергидрофобности напрямую связано с микрокривизной поверхности, образованной составленным из наночастиц поверхностным слоем [9, 10]. Это лишь некоторые примеры, призванные продемонстрировать актуальность темы.

Однако было бы ошибочно считать, что наука о наночастицах – крик моды последних 10 - 15 лет. Достаточно упомянуть, что некоторые направления в естественных науках практически с момента своего рождения в качестве объектов исследования имели системы, попадающие целиком или хотя бы по одному параметру в категорию нанообъектов. В ряду физикохимических дисциплин речь идет, конечно же, о коллоидной химии, а также электрохимии. В последнем случае граница раздела фаз и процессы в области двойного электрического слоя (наноразмерный объект в измерении, перпендикулярном межфазной границе) представляют собой главный предмет исследования. В «живых» системах нано- и микрообъекты не просто существуют, но и выполняют важнейшие функции, как-то: распознавания «свой – чужой» [11] или защиты от «чужих» [12]. Эти исследования «живых» систем наглядно демонстрируют, насколько экономной может быть живая природа в процессе миниатюризации устройств, выполняющих определенные функции.

Подводя итог, отметим, что исследования нано- и субмикрообъектов проводились вполне успешно и прежде, чем появилась приставка «нано». Тогда в чем же дело? Почему организуются новые журналы, где в разных комбинациях присутствует нано-приставка? Почему выделилось новое направление в технологии нанотехнология? Ответ однозначен: потому что настал момент консолидации уже полученных, но разбросанных по разным местам знаний, когда необходимо подняться на следующую ступеньку в познании, чтобы увидеть общую картину, которая даст очередной стимул и науке, и практике в особенности. Освоение накопленного научного задела и разработка новых направлений идет полным ходом [13]. Согласно прогнозам National Science Foundation (NSF; nsf.gov) мировой рынок товаров, связанных с нанотехнологиями, достигнет объема в \$1 триллион к 2015 г. В 2001 г. рынок составлял \$555.6 миллионов. Согласно источникам [14 – 16], в 2001 г. 74.2% приходилось на электронику и различные магнитные и оптоэлектронные устройства; биомедицинские, фармацевтические приложения, а также косметика составляли 16.1% от общего объема рынка; оставшиеся 9.7% приходилось на энергию, катализ и др. направления.

#### Практические способы получения нано-и микроразмерных материалов

Существует и постоянно расширяется спектр методов, которые используются для получения нано- и микрочастиц. В первую очередь, следует назвать прямые методы механохимического дробления, конденсацию из газовой фазы, плазмохимические методы. Сюда же можно добавить процессы конденсации при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение.

Способы, использующие водную среду для синтеза, удобны, благодаря способности воды к солюбилизации различных ионов и стабилизирующих молекул. К ним относятся восстановление ионов металлов с помощью электромагнитного излучения, сонохимии или химических восстановителей.

Понятно, что столь великое разнообразие методов получения наноматериалов побуждает ввести определенные принципы в их классификацию.

Если обратиться к истории, можно обнаружить, что первоначально специалисты в прикладной химии разделили всю совокупность существующих методов на wet chemistry (т.е. химию, использующую жидкие компоненты) и dry processes (т.е. процессы с применением плазменного разряда или использующие синтез нужного продукта или полупродукта в пламени [17, 18], а также вследствие испарения материала под действием лазера в очень коротком фемтосекундном диапазоне [19-21]). Отразить все имеющиеся способы производства нано- и микрочастиц – задача вряд ли реальная в рамках отведенного для настоящей работы объема. Поэтому был выбран другой путь: рассмотреть несколько широко используемых методов синтеза наночастиц и на их основе попытаться нащупать общие особенности процессов, при которых происходит рождение новой фазы.

Целесообразно начать со сравнения уже давно известных схем производства наноразмерных частиц диоксида титана «мокрым» и «сухим» методами.

Синтез наночастиц оксидов металлов. Деление на «сухой» и «мокрый» процессы проследим на примере синтеза наночастиц оксидов легких элементов в высоких степенях окисления (TiO<sub>2</sub>) и тяжелых элементов (Ce, Y). В ту же категорию «сухих» процессов попадает и синтез смешанных оксидов, составляющий основу различных керамик, которые теперь производятся «сухим» способом.

<u>Пример «мокрого» процесса.</u> Сульфатный процесс производства диоксида титана (wet chemistry) включает следующие ступени (рис. 1):

 обработка исходного материала (ильменит или рутил) концентрированной серной кислотой, сопровождающаяся образованием оксосульфата титана(IV) по реакции:

 $(FeTiO_3)_8 + H_2SO_4 \rightarrow$ 

$$\rightarrow (\text{TiOSO}_4) + (\text{FeSO}_4) + \text{H}_2\text{O}$$
(1)

• водное выщелачивание, при котором TiOSO<sub>4</sub> гидролизуется, согласно схеме:

 $(TiOSO_4) + 2H_2O \rightarrow (TiO(OH)_2) + H_2SO_4 \qquad (2)$ 

 прокаливание осадка с получением диоксида титана:

 $(TiO(OH)_2) \rightarrow TiO_2 + H_2O$  (3)

На этом химическую часть синтеза можно считать выполненной. Следующей, последней стадией является получение наночастиц из материала TiO<sub>2</sub>. Именно эта последняя стадия (рис. 1) отличает синтез наночастиц от традиционного синтеза в технологии получения оксидных материалов.



Рис. 1. Схема получения наноразмерных частиц диоксида титана из рутила или ильменита методами «мокрой» химии.

Заметим, что размер частиц, образующихся в результате «мокрого» процесса, находится в пределах 230–300 нм. Следует подчеркнуть также, что далеко не всегда процесс создания наночастиц завершает технологическую цепочку, как это изображено на схеме (рис. 1). Напротив, в некоторых случаях наночастицы появляются уже в начале технологического процесса. Для иллюстрации этого положения ниже будет рассмотрен «сухой» процесс производства того же TiO<sub>2</sub>.



Рис. 2. Схема получения наноразмерных частиц диоксида титана из рутила или ильменита методами «сухой» химии

<u>Пример «сухого» процесса.</u> На рис. 2 представлена примерная схема получения наночастиц TiO<sub>2</sub> «сухим» хлоридным методом.

Она включает синтез тетрахлорида титана и его очистку фракционной перегонкой с последующим окислением в кислородном пламени:

 $TiO_2 + 2Cl_2 + xC \rightarrow TiCl_4 + xCO/CO_2$ (4)

Процесс происходит при значительно более высоких температурах (dry chemistry), чем в предыдущем примере. В результате появляются более мелкие частицы с иной морфологией [22].

Чистый тетрахлорид, полученный, например, в результате реакции (4), в кислородном пламени преврашается в диоксид титана:

 $TiCl_4 + O_2 \rightarrow ccc + 2Cl_2 \tag{5}$ 

Подобную логику производства можно рекомендовать для получения наночастиц других оксидов, например, диоксида церия [23].

Основные тенденции в производстве наноматериалов. Производство оксидов, которое было начато еще до появления приставки «нано», превратилось в настоящее время в многомиллиардные бизнесы и к моменту публикации данных в 2004 г. имело оборот, по крайней мере, \$15 миллиардов в год [24]. Для продолжающегося вот уже по меньшей мере два десятилетия производства простых оксидов титана и кремния в настоящее время характерно сочетание «сухих» и «мокрых» процессов. В этом контексте исторически сложившаяся (разделение процессов классификация на «сухие» и «мокрые») представляется во многом устаревшей. Причина таких изменений, скорее всего, обусловлена ростом интереса к сложным многокомпонентным системам. Это особенно заметно в работах фармакологического направления [25]. Основная наблюдаемая здесь тенденция сводится к построению сложных производственных цепочек. Если такая тенденция сохранится и в будущем, экономическая целесообразность использования так называемой «микрофлюидной» техники, несомненно, будет возрастать [26].

Отметим, что схемы «сухого» синтеза существуют сейчас в самых разнообразных модификациях. Общий алгоритм процесса сводится к созданию неравновесной ситуации за счет градиента температуры, скорости потока, концентрации одного из компонентов. Эффект достигается за счет использования пламени в специальном реакторе, где продукт получается в виде аэрозоля [27, 28].

#### Другой взгляд на рождение нано- и микрочастиц

Даже неполный перечень способов получения нано- и микрочастиц, изложенный в предыдущем разделе, демонстрирует их широкий набор для создания наноматериалов с желаемыми свойствами. И, конечно же, разнообразие таких способов имеет тенденцию к разрастанию. Вполне закономерен вопрос: можно ли сформулировать некий общий, пусть имеющий пока только познавательный характер, подход, который хотя бы на качественном уровне обозначил основные критерии для «рождения» нано- и микрочастицы. Чтобы ответить на поставленный вопрос, имеет смысл вернуться к описанию «мокрого» процесса и обсудить, какие именно задачи решаются в ходе реализации представленной на рис. 1 схемы. Их две: во-первых, получение при помощи химических процессов самого материала - ТіО2 из подходящего сырья и, во-вторых, получение частиц требуемого размера. В схеме на рис. 1 завершающей операцией является механическое измельчение TiO<sub>2</sub>.

Если обратиться к альтернативному «сухому» процессу получения наночастиц TiO<sub>2</sub>, то мы увидим, что, как и в «мокром» процессе, задач здесь тоже две. Получение и очистка прекурсора диоксида титана – TiCl<sub>4</sub> делает возможным образование наночастиц TiO<sub>2</sub> при сгорании TiCl<sub>4</sub> в струе кислорода. Кинетическая энергия пламени разбивает жидкий прекурсор TiCl<sub>4</sub> на мельчайшие капельки, сгорающие до частичек конечного продукта – TiO<sub>2</sub>.

Таким образом, производство наночастиц включает задачу не только получения материала нужной химической и, добавим, кристаллической структуры, но и требуемого размера. Анасуществующих способов синтеза пиз наночастиц TiO<sub>2</sub> показал, что задача контроля за размером частиц может быть решена «в лоб», т.е. просто измельчением полупродукта до размера, нужного или другими, альтернативными методами.

Ниже будут рассмотрены иные методы и иные системы, которые оказались способными порождать нано- и микроструктуры. К настоящему моменту многие из этих разработок заняли основное место в производстве наноматериалов для высоких технологий.

1. Рост новой фазы в условиях ограниченного объема, заранее созданного специальной структурой. Попытки найти пути синтеза наночастиц с контролируемой формой и размером связаны с использованием обратных микроэмульсий. Здесь стоит обратить внимание на то, что микроэмульсия рассматривается как среда, несущая мириады нанореакторов, где выращиваются нанообъекты, не превышающие по своим размерам объем микроэмульсионной частицы.

Получение наночастиц меди и золота. С целью получения наночастиц меди были осуществлены попытки ограничить размеры реакционного объема, где осуществляется синтез, инкапсулированием реагентов, из которых предполагается получить желаемый продукт. Использовали традиционные методы коллоидной химии в водной фазе, использующие свойство соли меди и олеиновой кислоты образовывать в водной среде выше критической точки мицелообразования дисперсии, которые затем подвергали термическому разложению [29]. Наночастицы меди сферической формы и минимальным размером 1 – 2 нм, покрытые монослоем алкентиолата, готовили из раствора Си(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в присутствии бромида тетра-*н*-октиламмония и *н*-гексантиола с использованием NaBH<sub>4</sub> и триэтилборгидрида лития в качестве восстановителей [30].

Химическое восстановление ионов меди в смешанных обратных мицеллах с использованием поверхностно-активного компонента в системе вода-*изо*октан было осуществлено в работе Пилени с сотр. [31]. Обращает на себя внимание одна очень важная особенность, обнаруженная при синтезе металлических наночастиц: некоторые их свойства оказались не только размерно-чувствительными, но и зависящими от концентрации реагента, при участии которого эти частицы были получены.

Размерно-чувствительные свойства металлических наночастиц меди и золота. Установлено [31], что форма образующихся частиц зависит от концентрации восстановителя: при самых концентрациях восстановителя низких образующиеся частицы имеют сферическую форму, частицы, возникшие под действием более высоких концентраций восстановителя, могут иметь форму пентагона, куба, тетраэдра или даже удлиненные формы при еще более высоких концентрациях восстанавливающего агента. Фактически это означает, что параметры реакции восстановления частиц из прекурсора (неравновесный процесс) запомнены в геометриических формах продуктов этого процесса, протекающего внутри микрореакторов, образованных капельками микроэмульсии. Появление более крупных металлических частиц при нагревании связано с их коалесценцией [32, 33]. Точка плавления металлических частиц зависит от их диаметра, согласно выражению [34]:

 $(T_r - T_{\infty})/T_{\infty} = -4/\rho_s L2r[\gamma_s - \gamma_l(\rho_s/\rho_l)^{2/3}],$  (6) где  $T_r$  и  $T_{\infty}$  – температура плавления частиц металла радиуса г и температура плавления того же металла в объмной фазе, соответственно;  $\rho_s$  и  $\rho_l$  – плотность металла твердом и жидком состоянии, соответственно;  $\gamma_s$  и  $\gamma_l$  – поверхностная энергия металлической фазы, соответственно, в твердом и жидком состоянии; L – теплота плавления.

Очевидно, что температура плавления, которая является общепринятой константой, неизменной объемной характеристикой химических элементов, в том числе, золота и меди, остается таковой до тех пор, пока медь и золото не переведены в форму наночастиц. Физическая причина этого явления состоит в том, что необходимо учитывать вклад изменения поверхностной энергии наночастицы при фазовом переходе. Такой параметр, как деформируемость материала также оказался зависимым от размера наночастицы [35].

В заключение отметим одно из самых известных достижений в области исследования природы наночастиц – квантовые точки. Квантовые точки имеют оптические свойства, промежуточные между свойствами объемного материала и свойствами отдельных молекул. Впервые на данное явление обратили внимание советские физики Екимов и Онущенко [36]. Затем многие ученые продолжили и развили эти исследования [37, 38]. Сегодня указанное направление представляет собой весьма продвинутую область знаний, в которую вовлечены, в частности, специалисты в области коллоидной химии, занятые получением наночастиц металлов (Ag) и полупроводников (CdSe, CdS, ZnS и др.). оптики, изучающие их оптические свойства, биологи и медики, использующие их в качестве маркеров для диагностики.

2. Тонкие металлические порошки, получаемые соноэлектрохимическим методом. В то время, как действие ультразвука на химические реакции до сих пор является предметом обсуждения, применение ультразвука при электроосаждении металлов с целью производства мелкодисперсных порошков представляется достаточно перспективным.

Принцип метода несложен [39]: на соноэлектрод накладывается короткий импульс тока высокой плотности. В тот промежуток времени, когда происходит рождение новой фазы, на электрод не подается звуковая энергия - электрод «молчит»; на втором этапе, когда импульс тока закончился и электрод покрылся частицами осажденного металла, электрод начинает работать как ультразвуковой вибратор, забрасывая тонкие частицы в прилегающий раствор. Этот метод открыл возможность производить порошки высокой степени чистоты, которые могут быть выделены центрифугированием или фильтрацией. Понятно, что размер частиц и их форма разнятся в зависимости от длительности импульса, вызывающего электроосаждение, и состава раствора [40].

Соноэлектрохимию применяют для синтеза металлов, сплавов и полупроводниковых материалов. В табл. 1, составленной по данным работ [41, 42], приведены примеры удачных синтезов нанопорошков, полученных методом соноэлектрохимии.

Подводя краткий итог исследованиям в области импульсной соноэлектрохимии, приходится констатировать, что на сегодняшний день не существует четких критериев для получения час-

тиц с заданными размерами. Роль ультразвука в этом процессе остается открытой, ведь ипульсы тока электроосаждения и звуковые импульсы не совпадают по времени. Согласно принятой на сегодняшний день интерпретации, роль звуковой обработки сводится только к тому, чтобы освободить поверхность электрода для следующей партии вновь образующихся частиц.

Таблица 1. Тонкие<sup>\*</sup> металлические порошки, полученные соноэлектрохимическим методом.

Электролит Продукт		Структура частиц**
CuSO <sub>4</sub>	Cu	К
$ZnSO_4$	Zn	K
$CoCl_2$	Со	K
NiSO <sub>4</sub>	Ni	А
$CrO_3$ , $H_2SO_4$	Cr	K
AgNO <sub>3</sub>	Ag	K
$CoCl_2, H_3PO_3$	Co 92%, P 8%	А
CoCl <sub>2</sub> , NiSO <sub>4</sub> , NiCl <sub>2</sub>	Co 75%, Ni 25%	K
FeSO <sub>4</sub> , CoSO <sub>4</sub>	Fe–Co	А
FeSO <sub>4</sub> , NiSO <sub>4</sub>	Fe–Ni	А
FeSO <sub>4</sub> , oSO <sub>4</sub> , NiSO <sub>4</sub>	FeCoNi	А
$CdSO_4 + TeO_2$	CdTe	K

\*Размер частиц зависит от условий эксперимента. Типичный средний диаметр: от 10<sup>-2</sup> до 1 мкм.

\*\*К – кристаллическое состояние, А – аморфное.

3. Получение наночастиц из растворов прекурсоров, растворенных в двух разных фазах, при приведении их в контакт. Указанный метод получения наночастиц имеет несколько разновидностей, которые сходны в одном: наночастицы образуются на жидкой межфазной границе двух ионных проводников. Различаются только степень смешиваемости двух приводимых в контакт фаз. Следует разделение на полностью отметить, что смешивающиеся И жидости жидкости несмешивающиеся – весьма условно для систем, далеких от равновесия. В момент смешения, при максимальном неравновесии удается наблюдать образование межфазного натяжения при наличии градиента одного из параметров.

Ниже следует своеобразная развертка во времени процессов, возникающих при контакте двух компонентов системы, генерирующей частицы нано- и микродиапазонов.

В первый момент контакта двух жидкостей разной химической природы, каковыми являются вода и, например, тетрагидрофуран, между ними возникает межфазный переходный слой. Образовавшаяся двухфазная система неравновесна и существует ограниченный период времени, поскольку вода и тетрагидрофуран - смешивающиеся жидкости. Тем не менее межфазный слой значительным образом отличается от контактирующих объемных фаз [43]. Он характеризуется скачком потенциала, который может быть вызван наличием в переходном слое обладающих дипольным моментом частиц. которые всегда ориентированы определенным образом в межфазном слое. Время ориентации диполей, согласно теории Дебая, находится в пределах 10<sup>-6</sup> сек. При наличии ионов хотя бы в одной из

контактирующих фаз скачок потенциала вызывается имеющимися на границе раздела фаз ионами разного знака, которые подходят к межфазной границе на разные расстояния [44]. Таким образом, при контакте двух жидких фаз в первый момент устанавливается адсорбционный потенциал и лишь спустя некоторое время потенциал распределения [45].

Отметим, что еще в далеком 1949 г. Я.Б. Зельдович, используя аппарат термодинамики, показал, что межфазное натяжение должно неизбежно возникать при контакте двух смешивающихся жидкостей [46]. О более поздних публикациях на эти тему можно судить по работам Дэвиса [47] или Ролинсона [48]. К настоящему моменту существует довольно обширная литература, несоменно указывающая на существование этого параметра в неравновесных системах. Среди последних публикаций укажем прежде всего на цикл работ Дж.А. Поймана с сотр. [49, 50]

Контакт полностью смешивающихся жидкостей. Начнем со случая полностью смешивающихся электролитов, представляющих собой прекурсоры наночастиц сульфата бария.

При сливании растворов  $Ba(NO_3)_2$  в тетрагидрофуране (ТГФ) и  $Na_2SO_4$  в воде [51] поток ионов  $Ba^{2+}$  и  $NO_3^-$  направлен из ТГФ в воду, в то время как ионы  $Na^+$  и  $SO_4^{2-}$  движутся в обратном направлении: из воды в ТГФ. Следовательно, в области контакта двух сред образуется некий переходный слой, в котором возникают градиенты концентраций компонентов контактирующих фаз. Реакция образования нерастворимых частиц сульфата бария проходит на границе раздела двух жидких сред. В каждом отдельном эксперименте изменяли соотношение водной фазы и ТГФ [H<sub>2</sub>O/ТГФ], в то время как общие концентрации Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после сливания компонентов (фаза №1 и фаза №2) всегда оставались постоянными. Это давало возможность отнести наблюдаемые в эксперименте

изменения размеров образующихся наночастиц сульфата бария к единственному параметру – соотношению растворителей [H<sub>2</sub>O/TГФ], изменявшемуся от опыта к опыту.



Рис. 3. Схема образования нерастворимых частиц BaSO<sub>4</sub> в переходном слое на границе раздела двух жидких сред, фазы 1 и фазы 2: фаза 1 – водная, основной компонент фазы 1– **H**<sub>2</sub>**O**; фаза 2 – в основном состоит из **ТГФ**. Присутствие в фазе 2 воды (*H*<sub>2</sub>*O*) как примесного компонента обозначено курсивом.

Как показано на рис. 3, органический растворитель (ТГФ) уже содержал определенное количество воды и заданную концентрацию нитрата бария.

На первый взгляд, реакция образования нерастворимых частиц  $BaSO_4$  выглядит просто:  $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2NaNO_3$  (7)

Однако написанная таким образом реакция (7) не учитывает многих существенных подробностей, которые могут влиять на процесс образования наночастиц. Процесс рождения наночастицы в системе двух частично смешивающихся жидкостей – это далекий от равновесия процесс пересольватации ионов, при котором нерастворимые молекулы BaSO<sub>4</sub> образуются в переходном слое, где относительное соотношение воды к ТГФ является функцией координаты, перпендикулярной границе раздела, и меняется от точки к точке, причем изначально катион и анион находятся в разных фазах (рис. 3).



Рис. 4. Зависимость диаметра образующихся наночастиц  $BaSO_4,$  от объемного соотношения  $H_2O/T\Gamma\Phi$  в смешанной фазе  $T\Gamma\Phi+H_2O$  до введения  $Na_2SO_4$  в систему

На рис. 4 представлена зависимость диаметра образующихся наночастиц от соотношения  $H_2O/T\Gamma\Phi$  в смешанной фазе  $T\Gamma\Phi-H_2O$ . Как следует из рис. 4, увеличение доли воды в смеси, содержащей малополярный  $T\Gamma\Phi$ , приводит к более чем десятикратному уменьшению диаметра рождающихся наночастиц.

По оси абсцисс на рис. 4 отложено

отношение доли воды к доле  $T\Gamma\Phi$ , что фактически отражает рост полярности среды при увеличении содержания воды в смешанном растворителе. Поэтому неудивительно, что число молекул BaSO<sub>4</sub> в наночастице падает с ростом полярности среды: происходит уменьшение агрегации в соответствии с ниже приведенным уравнением: (8)

 $n[Ba(NO_3)_2 \leftrightarrow [Ba(NO_3)_2]_n]$ Равновесие этого процесса сдвинуто влево в сторону диссоциации агрегатов тем более, чем более полярной является среда переходного слоя (рис. 3), т.е. где соотношение H<sub>2</sub>O/TГФ выше.

Контакт между двумя несмешивающимися жидкостями. Если соприкасаются две несмешивающиеся жидкости и соблюдаются условия равовесия контактирующих фаз, характеристиками такой двухфазной системы служит межфазное натяжение и потенциал на границе раздела фаз. Они фактически отражают разницу в межмолекулярном взаимодействии различных типов молекул, из которых состоят соприкасающиеся фазы. Граница раздела несмешивающихся жидкостей может служить местом образования новой фазы [52]. В качестве примера можно привести образование на границе раздела толуола (с растворенным дитиокарбаматом свинца) и воды (с растворенным Na<sub>2</sub>S) редких пирамидальных кристаллов PbS с гранями {113} и базальной плоскостью {002}. Обычно же встречаются кристаллы с гранями{100} или {111}. Образующиеся на межфазной границе микропирамиды в основном монодисперсны и самопроизвольно образуют монослой, имеющий вид бледно-серого осадка. Поскольку считается, что при росте кристаллов в условиях, близких к равновесным, доминирует образование граней с наинизшей поверхностной энергией, появление такой необычной модификации, как {113}, свидетельствует о существовании на межфазной границе специальных условий, отличных от обычных.

Диссипативные процессы, возникающие при массопереносе между фазами. Градиент химических потенциалов вызывает массоперенос между фазами [53], и на границе раздела жидких фаз возникает процесс, связанный с выравниванием этих величин, что приводит к поверхностному течению жидкости. Такой процесс получил название эффект (конвекция) Марангони [54]. В ходе развития процесса смешения возникают конвективные ячейки Бернара, которые представляют собой квазизамкнутые конвективные состояния, которые разбивают пространство переходного слоя на конвективные ячейки за счет блокирующего эффекта тангенциально направленных потоков. Важно отметить, что упомянутые гидродинамические процессы определяются, в первую очередь, свободной энергией смешения жидкостей, пока доля растворенных молекул невелика по сравнению с долей молекул растворителей, участвующих в процессе смешения. Однако, как было показано Бассо и Рарби, даже граница жидкость/газ можен быть структурирована потоком молекул растворителя, устремленных в газовую фазы через межфазный слой [55].

Использование диссипативных структур в качестве микрореакторов с ограниченным объемом. Речь идет об еще одном важном инструменте для синтеза нано-и микрочастиц с возможностью управлять их размерами. Более того, инструмент этот весьма своеобразный: он использует явление самоорганизации гидродинамического потока в условиях, далеких от равновесия, т.е. в области границы раздела фаз и вблизи нее. Возможно, что размер нано-или микрочастиц определяется количеством материала прекуссора будущей наночастицы, который способна вместить такая конвективная ячейка. В каком-то смысле физические параметры образующихся наночастиц представляют собой память о событиях в переходном слое границе двух жидкостей, где происходил процесс их рождения.

Понимание гидродинамических процессов, протекающих в диссипативных структурах и сопряженных с массопереносом перпендикулярно «стенкам» конвективной ячейки, до сих пор является предметом дискуссий и у исследователей турбулентных процессов, и у специалистов по синергетике [56].

4. Использование сверхкритических жидкостей (CO<sub>2</sub> и др) для получения новой фазы в нано- и микродисперсной форме. Процесс получения новой фазы в нано- и микродисперсной форме основан на принципе, согласно которому разделение фаз происходит при изменении природы растворителя, в котором первоначально уже было растворено подлежащее осаждению соединение. Смешение газа или жидкости в суперкритическом состоянии с раствором соединения, подлежащего осаждению – процесс с участием антирастворителя (antisolvent process) было использовано для получения ультрамелких частицы [57]. Предложенный в 1989 г. Галлахером с сотр. [58], он был объяснен в рамках представлений об изменении общего объема жидкой фазы в результате «вдавливания» газа в растворитель, содержащей растворенные вещества.

Правило фаз и подход, основанный на анализе равновесных характеристик. Предложенное выше объяснение основано на использовании характеристик, справедливых для состояния равновесия, но «равновесный подход» дает возможность очертить только основные параметры процесса. Он оказывается действенным во всех тех случаях, когда в процессе смешения удается существенно понижать растворяющую силу модифицированного таким путем растворителя. Следующее выражение показывает расширение или сжатие относительного мольного объема жидкой фазы (ΔVm/Vm):

$$(\Delta Vm/Vm) = [V_{Lm}(T,P,x_1) - V_{m0}(T,P_0)]/V_{m0}(T,P_0),$$
(9)

где:  $V_Lm(T, P, x1)$  — мольный объм жидкой смеси;  $Vm_0(T, P_0)$  — общий объем чистого растворителя в присутствии  $x_1$  — мольной доли антирастворителя в растворе.

Давление, при котором наблюдается минимум кривой относительного расширения жидкой фазы, почти совпадает с давлением, при котором кривая мольной фракции нафталина идет почти вертикально вверх с уменьшением давления ниже определенной величины. Это означает, что почти все растворенное вещество, подлежащее осаждению, будет осаждаться в очень узком диапазоне давлений Успешное осуществление процесса приводит к выпадению растворенного вещества в осадок.

Технология суперкритических жидкостей чаще всего использует суперкритический диоксид углерода (SC CO<sub>2</sub>) в качестве антирастворителя при получении нано- и микрочастиц [59]. Среди основных достоинств этого метода следует отметить, прежде всего, минимальное количество примесей в конечном продукте, возможность в определенных пределах управлять размером частиц, а также распределением частиц по размеру. Получение частиц с использованием жидкостей в суперкритическом состоянии уже давно вошло в круг методов получения конечного продукта с требуемыми характеристиками. Если взять фармакологию, то сюда относятся процессы рекристаллизации лекарств [60], соосаждение лекарств с наполнителями [61], а также приобретающее все большее значение инкапсулирование лекарств в соответствующую «упаковку». Использование жидкостей в суперкритическом состоянии оказывается также действенным и при синтезе полимерных частиц [62].

Технологическая схема антисольвент-процесса на примере использования суперкритической СО<sub>2</sub> в качестве антисольвент-компонента. Различные модификации применения суперкритической СО<sub>2</sub> обсуждаются в ряде публикаций [63–68]. К числу преимуществ использования упомянутой методики относится возможность получения полиморфных форм лекарственных препаратов с заданными свойствами варьированием природы растворителя, условий кристаллизации, давления, температуры и скорости потока [64–69]. Особо следует остановиться на создании композитов, пригодных для медицинских или косметических приложений. Общий алгоритм получения таких материалов состоит в том, что сначала формируются частицы из полимерного материала, как правило, того, который идет на оболочку частицы, затем частицы пропитываются активным компонентом. Это есть путь для организации контролируемой доставки нужного ингредиента в организм пациента или в культивируемую среду совсем другой природы, например, в почву.

Роль гидродинамических явлений B формировании новой фазы в методе с использованием суперкритической СО<sub>2</sub>. Хотя в процессе получения твердой фазы участвуют только три компонента – органический растворитель с низким давлением паров, высоко летучий газ (антисольвент) и вновь рожденная твердая фаза, морфология получающихся кристаллов, распределение частиц по размерам и средний размер частиц весьма чувствительны к процедуре введения газа – антисольвента. Например, оказывается, что можно менять средний размер частиц за счет изменения скорости введения СО<sub>2</sub> в суперкритическом состоянии в систему, в которой растворено соединение, подлежащее выделению в в виде осадка. С увеличением скорости инжекции суперкритической СО<sub>2</sub> средний размер частиц уменьшается. Замечательно, что антисольвент-процесс позволяет также изменять форму частиц и даже кристаллическую структуру. Следует. их однако, отметить, что до сих пор влияние различных параметров на характеристики осажденной формы известны лишь в виде качественных критериев, и причины этих неопределенностей вполне объяснимы. Слишком много разных процессов являются «соавторами» конечного продукта: здесь и особенности фазовой диаграммы осаждаемого материала, и гидродинамические особенности процесса, зависящие от параметров турбулентного потока, от скорости смешения исходных компонентов. Сюда вовлечены и кинетика массопереноса прекурсоров синтезируемой новой фазы, и скорость нуклеации и роста частиц. В подавляющем большинстве случаев знание равновесных фазовых характеристик конечо же необходимо, но недостаточно для полного контроля над процессом, имеющим существенно неравновесный характер [70].

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications. A review / F. E. Kruis [et al.] // J. Aerosol Sci. – 1998. – Vol. 29. – P. 511–535.

2. Co-Pt nanoparticles and their catalytic properties in electro oxidation of CO and CH3OH studied by in situ FTIRS / O. S. Chen [et al.] // Phys Chem. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 10. – P. 3645–3654. – DOI:10.1039/b802047g.

3. High-throughput screening system for catalytic hydrogen-producing materials / T. F.Jarmillo [et al.] // J. Comb. Chem. – 2002. – Vol. 4. – P. 17–22.

4. Motility of catalytic nanoparticles through self-generated forces. / W. F. Paxton [et al.] // Chem. Eur. J. - 2005. – Vol. 11. – P. 6462–6470.

5. Wang, J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review / J. Wang // Electroanalysis. – 2005. – Vol. 17. – P. 7–14.

6. Patolsky, F. Nanowire-based biosensors / F. Patolsky, G. Zheng, C. M. Liebner // Anal. Chem - 2006. -

Vol. 78, № 13. – P. 4260—4269.

- 7. Schrand, A. M. Nanodiamond particles: properties and persprctives for bioapplications. /A. M. Schrand, S. A. Ciftan Hens, O. A. Shenderova // Critical Reviews in Solid State Materials Sciences. 2009. Vol. 34. P. 18–74.
- 8. Reactions in droplets in microfluidic channels / H. Song [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 7336–7356.

9. Wu, X. Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured Zn-O-based surfaces via a wetchemical route / X. Wu, L. Zheng, D. Wu. // Langmuir. – 2005. –Vol. 21. – P. 2665–2667.

10. Fabrication of patterned superhydrophobic polybenzoxazine hybrid surfaces / C. C. S.Liao [et al.] // Langmuir. - 2009. - Vol. 25. - P. 3359-3362.

11. Binding and condensation of plasmid DNA onto functionalized carbon nanotubes: Toward the construction of nanotube-based gene delivery vectors / R. Singh [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – Vol. 127. – P. 4388–4396.

12. Phagocytosis of Biocompatible Gold Nanoparticles / Z. Krpetic [et al.] // Langmuir. ASAP. – 2009. – DOI: 10.1021/Ia102758f.

13. Rittner, M. Nanoparticles – what's now, what's next? / V. Rittner // Chem. Eng. Prog. – 2003. – Vol. 99. – P. 39s-42s.

14. Energy consumption during nanoparticle production: How economic is dry synthesis? / N. Osterwalder [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – Vol. 8. – P. 1–9.

15. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses / S. Eliezer [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 44–66.

16. Flame synthesis of nanoparticles // H. K. Kammler [et al.] // Chem. Eng. Technol. – 2001. – Vol. 24 (6). – P. 583–596.

17. Kim, S. H. Ultrahigh surface area nanoporous silica particles via an aero-sol-gel process // S. H. Kim, B.Y.H. Liu, M. R. Zachariah // Langmuir. – 2004. – Vol. 20 7. – P. 2523–2526.

18. Zhu, W. H. Flame synthesis of nanosize powders. Effect of flame configuration and oxidant composition /W. H. Zhu, S. E. Pratsinis // Nanotechnology. – 1996. – Vol. 622. – P. 64–78.

19. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis / L. Madler [et al.] // J. Aerosol. Sci. – 2002. – Vol. 33. – P. 369–389.

20. Energy consumption during nanoparticle production: How economic is dry synthesis? / N. Osterwalder [et al.] // J. of Nanoparticles Research. – 2006. – Vol. 8. – P. 1–9.

21. Kammler, H. K. Flame synthesis of nanoparticles / H. K. Kammler, L. Madler, E. Pratsinis // Eng. Technol. - 2001. - Vol. 24. - P. 583-596.

22. Synthesis of nanoparticles with fermosecond laser pulses / S. Henis [et al.] // Phys. Rev. – 2004. – Vol. 69,  $N_{0}$  14. – P. 144119.

23. Reck, E. Titanium dioxide manufacture and life cycle analysis / E. Reck, M. Ricards // Technology. – 1999. – Vol. 28, № 3. – P. 149–157.

24. Madler, L. Flame-made ceria nanoparticles / L. Madler, W. J. Stark, S.E. Pratsinis // J. Mater. Res. – 2002. – Vol. 17. – P. 1356–1362.

25. http://www.int-nanovation.com/com/a-halberstadt.html

26. Synthesis and biofunctionalization of multifunctional magnetic Fe3O4@Y2O3:Eu nanocomposites / Zhi Ya My [et al.] // J. of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19. – P. 4695–4700.

27. Size-controlled synthesis of gold nanoparticles using a micro-mixing system / Yang S.-Y. [et al.] // Microfluid Nanofluid. – 2010. – Vol. 8. – P. 303–311.

28. Pratsinis, S.E. Frame aerosol synthesis of ceramic powders / S. E. Pratsinis // Prog. Energ. Combust. – 1998. – Vol. 24. – P. 197–219.

29. Stark, W. J. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles / W. J. Stark, S. E. Pratsinis // Powder Technol. – 2002. – Vol. 126. – P. 103–108.

30. Synthesis of Cu nanoparticles prepared by using thermal decomposition of Cu-oleate complex / Y. H. Kim [et al.] // Mol. Cryst. Liquid Cryst. - 2006. - Vol. 445. - P. 231-238.

31. Chen, S. Alkanethiolate-protected copper nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and solid-state morphological evolution / S. Chen, L. Sommers // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol. 105. – P. 8816–8820.

32. Anisotropic copper nanocrystals synthesized in supersaturated medium: nanocrystal growth / C. Salzmann [et al.] // Langmuir. – 2004. – Vol. 20. – P. 11772–11777.

33. Heating-induced evolution of thiolate-encapsulated gold nanoparticles: a strategy for size and shape manipulation / M. M. Maue [et all.] // Langmuir. -2000. -Vol. 16. -P. 490–497.

34. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles / D. Mott [et al.] // Langmuir. – 2007. – Vol 23. – P. 5740–5745.

35. Buffet, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffet, P. J. Borel // Phys. Rev. A. – 1976. – Vol. 13. – P. 2297–2298.

36. Ultrahigh stress and stain in hierarchically structured hollow nanoparticles / Z. W. Shan [et al.] // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 947–952.

37. Ekimov, A. I. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals / A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko // JETP Lett. – 1981. – Vol. 34. – P. 345–349.

38. Rozetti, R. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution / R. Rozetti, S. Nakahara, L. E. Brus // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol/ 79. – P. 1086–1088.

39. Alivisatos, A. P. Birth of nanoscience building block / A. P Alivisatos // ACS Nano. - 2008. - Vol. 2, № 8. - P. 1514-

1516.

40. Saez, V. Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles / V. Saez, T. J. Mason // Molecules. – 2009. – Vol. 14. – P. 4284–4299.

41. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods / J. Zhu [et al.] // Langmuir. - 2000. - Vol. 16. - P. 6396-6399.

42. Quantitative sonochemistry / T. Reisse [et al.] // Ultrasonics Sonochemistry. - 1996. - Vol. 3. - P. S147-S151.

43. Magnetic nanopowders: ultrasound assisted electrochemical preparation and properties / J. L. Deplancke [et al.] // Chemistry of Materials. – 2000. – Vol. 12. – P. 946–955

44. Богуславский, Л. И. Биоэлектрохимические явления и граница раздела фаз / Л. И. Богуславский. – М. : Наука, 1978. – 241 с.

45. Богуславский, Л. И. Исследование адсорбции тетраалкиламмониевых солей на границе раздела нитробензил/вода / Л. И. Богуславский, А. Н. Фрумкин, М. И. Гугешашвили // Электрохимия. – 1976. – Т. 12. – С. 799–802.

46. Zeldovich, Y. B. // 1949. - Vol. 23. - P. 931-935.

47. Davis, H. T. // Numerical Simulation in Oil Recovery. Volumes in Mathematics and its Applications. Berlin : Springer, 1988. – Vol. 11. – P. 19–29.

48. Rowlinson, J.S. Molecular Theory of Cappilarity / J. S. Rowlinson, B. Widom. - Oxford : Clarendon Press, 1982. - 352 p.

49. Evidence for existence of an effective interfacial tension between miscible fluids. 2. Dodecil acrilate-poly(dodecil acrilate) in a spinning drop tensiometer / B. Zoltovski [et al.] // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 5522–5531.

50. Evidence for the Existence of an Effective interfacial Tension between Miscible Liquids: Isobutyric Acid-Water and 1-Butanol-Water in a Spinning-Drop Tensiometer /J. A. Pojman [et al.] // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 2569–2577.

51. Разработка метода получения Pd- содержащих частиц для последующего синтеза электрокатализаторов / Э. А. Христич, В. К. Хлебников, Т. М. Буслаева, Л. И. Богуславский // <u>Вестник МИТХТ.</u> – <u>2010</u>. – <u>Т. 5</u>, <u>№ 1</u>. – С. 69–72.

52. Fan, D.Pyramidal lead sulfite crystallites with high energy {113} fasets / D. Fan, P. J. Thomas, P. O'Brien // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130. – P. 10892–10894.

53. of Marangoni instabilities on the fluid dynamic behavior of organic droplets /M. Wegener [et al.] // Int. J. of Heat and Mass Transfer.  $-2009. - N_{\odot} 52. - P. 2543-2551.$ 

54. Mass transfer enhancement through Marangoni instabilities during single drop formation / M. Wegener [et al.] // Int. J. of Heat and Mass Transfer.  $-2009. - N_{\odot} 52. - P. 2673-2677.$ 

55. Bassou, N. Role of Benard-Marangoni Instabilities during Solvent Evaporation in Polymer Surface Corrugation / N. Bassou, Y. Rharbi / Langmuir. – 2009. – Vol. 25, № 1. – P. 624–632.

56. Bodenschatz, E. Recent Developments in Rayleigh-Benard Convection / E. Bodenschatz, W. Pesch, G. Ahlers // Ann. Rev. Fluid Mech. – 2000. – Vol. 32. – P. 709–778.

57. Volume expansion in relation to the gas-antisolvent process / J. C. de la Fuente Badilla [et al.] // J. of Supercritical Fluids. – 2000. – Vol. 17. – P. 13–23.

58. Gas antisolvent recrystallization: new process to recristallize compounds insoluble in supercritical fluids / P. M. Gallagher [et al] // Supercritical Fluid Science and Technology : America Chemical Society Symposium

Series 406, Washington : ACS, K. P. Johnston and J. Penninger (Eds), 1989. – P. 334–354.
 Series 406, Washington : ACS, K. P. Johnston and J. Penninger (Eds), 1989. – P. 334–354.

/ E. Reverchon, I. De Marco, E. Torino // J. of Supercritical Fluids. – 2007. – Vol. 43. – P. 126–138.

60. Charbit, G. Methods of particles production / G. Charbit, E. Badens, O. Boutin // Supercritical Fluid Technology for Drug Product Development / P. York, U. B. Kompella, B. Y. Shekinov. – NY, 2004. – P. 159

61. Bioavailibility enhancement of an active substance by supercritical fluid antisolvent precipitation / V. Maierik [et al.] // J. of Supercritical Fluids. – 2007. – Vol. 40. – P. 101–110.

62. Yeo, S. D. Formation of polymer particles with supercritical fluids: a review / S. D. Yeo, E. Karin // J. of Supercritical Fluids. – 2005. – Vol. 34. – P. 287–308.

63. Roco, M. C. Converging technologies for improving human performance: Integrating from the nanoscale // M. C. Roco, W. S. Bainbridge // J. Nanopart. Res. – 2002. – Vol. 4 (4). – P. 281–295.

64. Kordikowski, A. Polymorph control of sulfathiazole in supercritical carbon dioxide / A. Kordikowski, B. Y.Shekunov, P. York // European J. of Pharmaceutical Research. – 2001. – Vol. 18. – P. 682–688.

65. Crystallization of pure anhydrous polymorphs of carbamazepine by solution enhanced dispersion with supercritical fluids (SEDS) / A. D. Edwards [et al.] // European J. of Pharmaceutical Sciences. – 2001. – Vol. 90. – P. 1115–1124.

66. Velaga, S. P. Carlfors, Stability and aerodynamic behaviour of glucocorticoid particles prepared by supercritical fluid process / S. P. Velaga, S. Bergh, J. Carlfors // European J. of Pharmaceutical Sciences. – 2004. – Vol. 21. – P. 501–509.

67. Encapsulation and co precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications / M. J. Cocero [et al.] // J. of Supercritical Fluid. – 2009. – Vol. 47. – P. 546–555.

68. Weerakody, R. Chitosan microspheres for encapsulation of  $\alpha$ -lipoic acid / R. Weerakody, P. Fagan, S. L. Kosaraju // Int. J. Pharmaceutics. – 2008. – Vol. 357. – P. 213–218.

60. Bodenschatz, E. Recent Developments in Rayleigh-Benard Convection / E. Bodenschatz, W. Pesch, G. Ahlers // Annual Review of Fluid Mechanics. – 2000. – Vol. 32. – P. 709–778.

70. Hydrodynamics of supercritical antisolvent precipitation: characterization and influence on particle morphology / E. Carretier [et al.] // Industrial Engineering Chemistry Research. – 2003. – Vol. 42. – P. 331–338.

#### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### УДК 517.958:536.24 ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ РАДИАЦИОННОГО ТЕПЛООБМЕНА ДЛЯ ПРОЦЕССА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ CdZnTe

*Л.Б. Берлинер, ведущий научный сотрудник, Л.А.Гвелесиани, аспирант кафедра Материалы микро-, опто- и наноэлектроники, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: <u>berliner.leonid@gmail.com</u>, <u>lgvelesiani@yandex.ru</u>* 

Предложен метод расчета радиационного теплообмена для процесса направленной кристаллизации. Метод основан на численном расчете тепловых потоков от стенок муфеля с заданной температурой к стенкам ампулы с определяемой температурой. Расчет проводили в два этапа: на первом этапе с помощью аналитических формул определяли вид угловых коэффициентов, на втором – рассчитывали тепловые потоки во множестве точек на стенках ампулы и штоке. Расчеты, проведенные для системы CdZnTe по предложенному нами алгоритму, хорошо согласуются с расчетами в интегральной среде разработки COMSOL Multiphysics 3.5.

A method for the computation of radiative heat transfer was suggested. It is based on numeric computation of heat flows from the muffle walls with a specified temperature to the ampoule walls with a temperature that needs to be estimated. The computation was realized in two steps. At the first step the form of view factors was determined with the use of analytic formulas. At the second step the heat flows were computed in the array of points on the ampoule and rod walls. Computations carried out for the CdZnTe system with the use of our algorithm are in good agreement with the computations carried out in the integrated development environment COMSOL Multiphysics 3.5.

Ключевые слова: твердые растворы CdZnTe, вертикальная направленная кристаллизация, угловые коэффициенты, радиационный теплообмен.

Key words: solid solutions CdZnTe, vertical crystal growth, view factors, radiative heat transfer.

Монокристаллы CdZnTe обладают неблагоприятными физико-химическими и тепловыми свойствами, как то: высокое парциальное давление паров кадмия, склонность к двойникованию, низкая теплопроводность и др., поэтому производство монокристаллов с требуемыми характеристиками представляет собой сложную технологическую задачу. Наиболее распространенными методами выращивания монокристаллов CdZnTe являются: традиционный метод Бриджмена, метод Бриджмена высокого давления, метод движущегося теплового поля [1-4]. С точки зрения математического моделирования все эти методы сводятся к моделированию вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) в запаянной кварцевой ампуле [1-8]. Математические модели ВНК представляют собой сложные системы уравнений в частных производных, учитывающие подвижную межфазную границу кристалл/расплав, свободую конвекцию в расплаве, диффузию, процессы теплообмена в системе кристалл/расплав-ампула. Важную роль в технологическом процессе ВНК твердых растворов CdZnTe играет процесс радиационного теплообмена между ампулой и нагревателем [2-4], точный расчет которого требует решения сложных интегральных уравнений [4, 5].

Целью данной работы является замена сложной системы интегральных уравнений радиационного теплообмена аналитическим решением и оценка точности и области применимости этого решения. Предлагается алгоритм расчета радиационного теплообмена с использованием угловых коэффициентов для геометрических конфигураций теплообмена, характерных для аппаратурного оформления процесса BHK на примере системы CdZnTe.

#### Алгоритм расчета радиационного теплообмена

На рис. 1 представлена установка для проведения процесса ВНК и температурный профиль на стенках муфеля, близкие по характеристикам к используемым в ОАО ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет».



Рис. 1. Установка и температура на стенках муфеля.

Предлагаемый алгоритм расчета радиационного теплообмена состоит из двух этапов: на первом этапе, исходя из расположения поверхностей, участвующих в теплообмене, определяется вид угловых коэффициентов; на втором этапе с использованием формул интерполяции получают выражение для эквивалентной температуры  $T_{eq}$ , учитывающей радиационное излучение от стенок муфеля и его торцов в каждую точку поверхности ампулы.

Рассмотрим первый этап. Здесь определяется вид угловых коэффициентов [4, 5], полученных ранее аналитически [4], в зависимости от расположения поверхностей, участвующих в теплообмене:

$$F_{c}(M,M') = -\frac{2}{\pi} \left( A \theta_{\max} + Barctg\left( \sqrt{\frac{a-b}{a+b}} tg \frac{\theta_{\max}}{2} \right) + C \frac{\sin \theta_{\max}}{a+b\cos \theta_{\max}} \right), A = \frac{b'b''}{b^{2}},$$

$$B = -2 \frac{a^{3}b'b'' - 2ab^{2}b'b'' - ab^{2}a'a'' + b^{3}b'a' + b^{3}a'b''}{b^{2} \left(a^{2} - b^{2}\right)^{\frac{3}{2}}}, C = \frac{abb'a'' + aba'b'' - a^{2}b'b'' - b^{2}a'a''}{b\left(a^{2} - b^{2}\right)^{\frac{3}{2}}},$$
(1)

где M – точка, лежащая на поверхности ампулы или штока; M' – точка, лежащая на поверхности муфеля; a, a', a'', b, b', b'',  $\theta_{\max}$  – параметры, зависящие от расположения поверхностей, участвующих в теплообмене. Значения этих параметров для всех возможных конфигураций расположения поверхностей в заданной геометрии (рис.1) приводятся в таблицах 1 – 4. Использованы следующие обозначения:  $R_a$  – радиус ампулы;  $H_a$  – высота ампулы;  $R_h$  – радиус муфеля;  $H_h$  – высота муфеля;  $R_{sh}$  – радиус штока;  $z_{h0}$  – длина штока;  $r_a$ ,  $z_a$  – координаты точки M на поверхности ампулы;  $r_h$ ,  $z_h$  – координаты точки M' на поверхности муфеля;  $z_{sh}$  – координата точки M на поверхности штока по оси z, при этом координата по оси r имеет постоянную величину  $R_{sh}$ .

Таблица 1. Теплообмен муфеля с боковой стенкой ампулы.

Параметр	Боковая стенка муфеля	Верхняя стенка муфеля	Нижняя стенка муфеля
<i>a</i> '	$-R_a$	$-R_a$	$-R_a$
<i>a</i> ''	$-R_h$	$z_a - H_h$	$-z_a$
а	$R_h^2 + R_a^2 + (z_h - z_a)^2$	$r_h^2 + R_a^2 + (H_h - z_a)^2$	$r_h^2 + R_a^2 + z_a^2$
<i>b</i> '	$R_h$	$r_h$	$r_h$
<i>b</i> ''	$R_a$	0	0
b	$-2R_aR_h$	$-2R_ar_h$	$-2R_ar_h$
$ heta_{ m max}$	$\arccos\left(\frac{R_a}{R_h}\right)$	$arctg\left(\frac{\sqrt{R_{h}^{2}-r_{h}^{2}}}{r_{h}}\right)$	$arctg\left(rac{\sqrt{R_{h}^{2}-r_{h}^{2}}}{r_{h}} ight)$

Таблица 2. Теплообмен муфеля с верхней стенкой ампулы.

Параметр	Верхняя стенка муфеля	Боковая стенка муфеля
<i>a</i> '	$H_h - (z_{h0} + H_a)$	$z_h - (z_{h0} + H_a)$
<i>a</i> ''	$z_{h0} + H_a - H_h$	$-R_h$
а	$r_h^2 + r_a^2 + (H_h - (z_{h0} + H_a))^2$	$R_h^2 + r_a^2 + (z_h - (z_{h0} + H_a))^2$
<i>b</i> '	0	0
<i>b</i> ''	0	$r_a$
b	$-2r_ar_h$	$-2r_aR_h$
$ heta_{ m max}$	Pi	Pi

Таблица 3. Теплообмен муфеля с нижней стенкой ампулы.

Параметр	Нижняя стенка муфеля	Боковая стенка муфеля
<i>a</i> '	$Z_{h0}$	$z_{h0} - z_{h}$
<i>a</i> ''	$- z_{h0}$	$-R_h$
а	$r_h^2 + r_a^2 + z_{h0}^2$	$R_h^2 + r_a^2 + (z_h - z_{h0})^2$
<i>b</i> '	0	0
<i>b</i> ''	0	$r_a$
b	$-2r_ar_h$	$-2r_aR_h$
θ	Pi	Pi

Параметр	Боковая стенка муфеля	Верхняя стенка муфеля	Нижняя стенка муфеля
<i>a</i> '	$-R_{sh}$	$-R_{sh}$	$-R_{sh}$
<i>a</i> ''	$-R_h$	$z_{sh} - H_h$	$-Z_{sh}$
а	$R_h^2 + R_{sh}^2 + (z_h - z_{sh})^2$	$r_h^2 + R_{sh}^2 + (H_h - Z_{sh})^2$	$r_h^2 + R_{sh}^2 + z_{sh}^2$
<i>b</i> '	$R_h$	$r_h$	$r_h$
<i>b</i> ''	$R_{_{sh}}$	0	0
b	$-2R_{sh}R_h$	$-2R_{sh}r_h$	$-2R_{sh}r_h$
$ heta_{ m max}$	$\arccos\left(\frac{R_{sh}}{R_{h}}\right)$	$arctg\left(\frac{\sqrt{R_{h}^{2}-r_{h}^{2}}}{r_{h}}\right)$	$arctg\left(rac{\sqrt{R_{h}^{2}-r_{h}^{2}}}{r_{h}} ight)$

В рамках предлагаемого алгоритма температуру на стенках муфеля считали заданной, а степень черноты муфеля – равной 1. Тогда интегральное уравнение радиационного теплообмена метода «сальдо» [4]:

$$\sigma T^{4}(M) - \frac{1}{\varepsilon} q(M) = \sigma \int F_{c}(M, M') T^{4}(M') r \, dl - \int F_{c}(M, M') \frac{1 - \varepsilon(M')}{\varepsilon(M')} q(M') r \, dl \,, \tag{2}$$

примет вид:

$$q(M) = \sigma \cdot \varepsilon \cdot \left(T^4(M) - T_{eq}^4\right), \tag{3}$$

$$T_{eq} = \sqrt[4]{F_c(M, M')T^4(M')r \, dl} \,.$$
(4)

здесь  $\varepsilon$  – степень черноты ампулы,  $\sigma = 5.6693 \cdot 10^{-12}$  Вт·см<sup>-2</sup>·К<sup>-4</sup> – постоянная Стефана-Больцмана, q – тепловой поток, Вт·см<sup>-2</sup>.

На втором этапе выражение (4) рассчитывали в конечном множестве точек на поверхности ампулы и, используя формулы кубической интерполяции, получали непрерывное выражение для  $T_{eq}$  в любой точке поверхности.

Таким образом, сложная задача расчета радиационного теплообмена (интегральное уравнение (2)) свелась к упрощенному аналитическому расчету по формулам (3) – (4).

Оценим погрешность предлагаемого алгоритма. Для этого рассмотрим глобальную тепловую задачу, включающую теплопроводность кристалла, расплава, ампулы и радиационный теплообмен между стенками ампулы и муфеля. Расчеты проведем для модельной системы CdZnTe в стационарном приближении без учета движения расплава и теплового эффекта на фронте кристаллизации.

#### Модельная глобальная тепловая задача

Тепловые процессы в элементах установки и рабочем объеме описываются уравнением теплопроводности:

$$\nabla \cdot (k \nabla T) = 0 \,,$$

где k –теплопроводность, Вт·см<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $\nabla$  – оператор Лапласа.

Граничные условия можно записать в следующем виде:

1) на внешних границах ампулы:

 $-(k\nabla T) = q;$ 

2) на внутренних границах ампула-расплав/кристалл задано условие непрерывности:

$$k_a \nabla T = k \nabla T ,$$

где  $k_a$  – теплопроводность ампулы;

3) вдоль оси r = 0 – условие осевой симметрии:

$$k\nabla T = 0$$
.

Теплопроводность CdZnTe считали функцией температуры:

$$k = \begin{cases} k_s, & T < T_m \\ k_m, & T > T_m \end{cases},$$

где  $k_s$ ,  $k_m$  – теплопроводность твердой и жидкой фазы CdZnTe, соответсвенно; а форму фронта кристаллизации определяли по изотерме плавления.

В расчетах использовали геометрические параметры установки (рис. 2), приведенные в табл. 5, а также теплофизические данные для CdZnTe, приведенные в табл. 6.

Таблица 5. Геометрические параметры установки.

		<u> </u>
Параметр	Значение	Описание
R <sub>a</sub>	25 мм	Радиус ампулы
Ha	80 мм	Высота ампулы
d	2.5 MM	Толщина стенки
ua	2.3 MM	ампулы
$R_h$	52.5 мм	Радиус муфеля
$H_h$	660 мм	Высота муфеля
$R_{sh}$	10 мм	Радиус штока
d.	2.5 мм	Толщина стенки
u <sub>sh</sub>	2.3 MM	штока

Для оценки погрешности предложенного нами алгоритма использовали интегральную среду разработки (ИСР) Comsol Multiphysics 3.5 [9].

		Таблица 6. Теплофизические характеристики [4]
Параметр	Значение	Описание
ks	$1.5 \cdot 10^{-2} Bm \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1}$	Теплопроводность кристалла
$\mathbf{k}_{\mathbf{m}}$	$3 \cdot 10^{-2} Bm \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1}$	Теплопроводность расплава
ka	$2.82 \cdot 10^{-2} Bm \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1}$	Теплопроводность ампулы
T <sub>m</sub>	1371 K	Температура кристаллизации

На рис. 2 показаны диалоговые окна настроек параметров численного расчета радиационного теплообмена в среде Comsol Multiphysics. В поле «Radiation type» устанавливали режим «Surface-to-surface» (поверхность к поверхности), задавали степень черноты поверхности  $\mathcal{E}$  и в поле  $T_{amb}$  указывали текущую температуру поверхности Т. В поле «Azimuthal sectors» указывали число секторов, на которые поворачивается меридиональная плоскость осесимметричного сечения (координаты r-z), для автоматического вычисления максимальных углов видимости  $\theta_{max}$ . Чем больше число этих секторов, тем больше времени требуется для решения. При этом оказалось, что расчет в среде Comsol Multiphysics при заданной степени черноты муфеля  $\mathcal{E} = 1$  совпадает с точным аналитическим решением по предложенному нами алгоритму.



Рис. 2. Диалоговые окна настроек параметров радиационного теплообмена в среде Comsol Multiphysics 3.5.



Рис. 3. Распределение температур (К) в ампуле: а) и с) без учета влияния штока; b) и d) с учетом влияния штока.

#### Результаты расчетов и их обсуждение

В результате решения глобальной тепловой задачи нами получены изотермы кристаллизации, температуры на поверхности ампулы для начального и конечного этапов процесса ВНК, которые найдены подбором величины  $z_{h0}$  – длины штока, с помощью которого осуществляется перемещение ампулы в рабочей области

муфеля. Исследовали влияние штока на форму межфазной поверхности кристалл/расплав при степени черноты муфеля  $\varepsilon = 1$ . С помощью среды Comsol Multiphysics рассчитывали температуры на поверхности ампулы при различных значениях  $\varepsilon$ .

На рис. З показаны распределения температур внутри ампулы на начальном и конечном этапах процесса ВНК с учетом и без учета штока. Влияние штока проявляется на начальном этапе процесса выращивания, т.к. непосредственно влияет на форму фронта кристаллизации. Здесь шток играет роль теплоотвода, снижающего температуру внутри ампулы, что приводит (как видно из рис. 3) к дополнительному прогибу изотерм внутри ампулы.



Рис. 4. Распределения температур на боковой стенке ампулы и на муфеле в «горячей» зоне  $(z_{h0}=47 \text{ см})$ .

На рис. 4. показаны рассчитанные распределения температур в «горячей» зоне на боковой стенке ампулы при разных Е температура на муфеле и эквивалентная температура. Разница между температурами на стенке ампулы, рассчитанными аналитически по предлагаемому алгоритму и с помощью среды Comsol Multiphysics при степенях черноты муфеля до значения 0.8, не превышает 0.25 К. Из рисунка видно, что температура на муфеле и эквивалентная температура различны. Следовательно, в этом случае недопустимо применение обычно используемой упрощенной формулы радиационного теплообмена:

$$q(M) = \sigma \cdot \varepsilon \cdot \left(T^4 - T_{amb}^4\right), \tag{5}$$

здесь  $T_{amb}$  – температура на муфеле в точке M', противоположной точке M на стенке ампулы (см. рис. 1).

Это связано с тем, что при расчете без использования угловых коэффициентов не учитывается влияние верхнего торца.

На рис. 5. показаны рассчитанные распределения температур в «холодной» зоне.

Разница между температурами на стенке

ампулы, рассчитанными аналитически и численно, не превышает 1 К.



Рис. 5. Распределения температур на боковой стенке ампулы и на муфеле в «холодной» зоне  $(z_{h0}=36 \text{ см}).$ 

Как видно из рис. 5, температура на муфеле и эквивалентная температура практически совпадают и потому в данном случае возможно применение упрощенной формулы радиационного теплообмена, вероятно, вследствие того, что ампула находится в «холодной» зоне на достаточном удалении от верхнего торца и его влияние незначительно.





На рис. 6 показаны рассчитанные распределения температур в «горячей» зоне на верхней и нижней стенках ампулы при разных  $\mathcal{E}$ .

Разница между температурами на стенке ампулы, рассчитанными аналитически и численно, не превышает 1.3 К в случае верхней стенки и 2 К – в случае нижней. Эквивалентная температура для верхней стенки ампулы (рис. 6а) превышает на ~3 К температуру на верхнем торце муфеля, которую задавали постоянной и равной 1417 К, по-видимому, за счет влияния более высокой температуры на боковой стенке муфеля (см. рис. 1). Эквивалентная температура для нижней стенки ампулы (рис. 6b) существенно выше температуры на нижнем торце муфеля, равной 1073 K, поскольку расстояние от нижнего торца муфеля до ампулы равно  $z_{h0}$ =47 см и велико влияние более нагретой боковой стенки муфеля.

Аналогичные результаты получены для температур на торцах ампулы в «холодной» зоне (рис. 7). При этом погрешность при изменении  $\varepsilon$  в пределах [0.8; 1] на верхнем торце не превышает 0.1 К и 1.25 К – на нижнем.



Рис. 7. Распределения температур в «холодной» зоне: а) на верхней стенке ампулы; b) на нижней стенке ампулы.

#### Заключение

Предлагаемый нами алгоритм расчета радиационного теплообмена в процессе ВНК учитывает влияние угловых коэффициентов, обладает достаточной вычислительной простотой вместо решения сложного уравнения интегрального радиационного теплообмена (2) расчет осуществляется по формулам (3) и (4) и дает незначительную погрешность в интервале  $\mathcal{E} \in [0.8; 1]$  в сравнении с расчетами в среде Comsol Multiphysics 3.5, решающей численно интегральное уравнение (2). Экономия вычислительных ресурсов и машинного времени позволит моделировать процесс ВНК во всей его сложности, учитывая движение расплава, движение межфазной границы кристалл/расплав, диффузионные процессы распределения примесей и реальный теплообмен с учетом конкретных технологических особенностей установки.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Датчики ионизирующего излучения на основе кристаллов CdTe и Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te / А. Д. Скачкова [и др.] // XXIX Сажинские чтения. – 2010. – С. 11–22.

2. Numeric simulation of vertical Bridgman growth of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  melts / V. M. Lakeenkov, V. B. Ufimtsev, N. I. Shmatov, Y. F. Schelkin // J. of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 197. – P. 443–448.

3. Interface shape control using localized heating during Bridgman growth / M. P. Volz [et al.] // J. of Crystal Growth. – 2009. – Vol. 311, № 8. – P. 2321–2326.

4. Гвелесиани, Л. А. Модель процесса вертикальной направленной кристаллизации монокристаллов Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te / Л. А. Гвелесиани // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 18–22.

5. Мешков, Е. И. Алгоритмы расчета и формирования матриц геометрических и обобщенных угловых коэффициентов излучения для рабочего пространства вращающейся печи / Е. И. Мешков, Т. Е. Герасименко, М. А. Ковалева // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2009. – № 5. – С. 55–60.

6. Оценка динамики температурного поля в рабочем объеме вертикальной установки Бриджмена при продольно-осевом перемещении ростового контейнера в процессе выращивания кристаллов / М. М. Филиппов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 104–109.

7. Алгоритм оценки мощностей нагревательных элементов в многозонной установке для выращивания кристаллов по Бриджмену / М. М. Филиппов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 110–112.

8. Cerny, R. Computational modeling of CdZnTe crystal growth from the melt / R. Cerny, A. Kalbac, P. Prikryl // Computational Materials Science. – 2000. – Vol. 17. – P.34–60.

9. Официальный сайт COMSOL Multiphysics [Электронный ресурс]. – режим доступа : http://www.comsol.com/products/multiphysics/. – 20.04.2010.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.86.681:538.973

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО АНАЛИЗА

\*А.С. Кашуба, ведущий инженер-технолог, \*\*А.В. Заблоцкий, научный сотрудник, \*\*Е.В. Коростылев, научный сотрудник, \*\*А.А. Кузин, научный сотрудник, Е.В. Пермикина, ведущий инженер, В.В. Арбенина, доцент кафедра Материалы микро-, опто- и наноэлектроники, МИТХТ им. М.В. Ломоносова \*ФГУП «НПО «Орион»,

\*\*Московский физико-технический институт e-mail: arbenina@mitht.ru

Представлены результаты исследования морфологии эпитаксиальных слоев Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках из арсенида галлия, ориентированных в плоскости (310). Особенности ростовых V—дефектов проанализированы с использованием методов электронно-зондовой микроскопии. Изучена их структура, ориентация, химический состав, причины возникновения и развития. Исследования выполнены с целью разработки методики технологического контроля процесса создания фоточувствительных многослойных гетероструктур на основе Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te.

Data of morphology of epitaxial layers Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, which has been grown on substrates GaAs (310) by MBE, have been presented. Peculiarities of growing V-defects have been studied by scanning electronic microscopy techniques and EDS. The structure, orientation, chemical composition of V-defects, causes of appearance and formation have been studied.

**Ключевые слова:** твердый раствор теллурида кадмия-ртути Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te (КРТ), молекулярнолучевая эпитаксия (МЛЭ), V-дефекты, эпитаксиальный слой (ЭС), гетероструктура (ГС), растровая электронная микроскопия (РЭМ), электронно-зондовый рентгеновский микроанализ (РМА).

**Key words:** solid solution cadmium telluride - mercury telluride Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, molecular beam epitaxy (MBE), V-defects, epitaxial layer, heterostructure, scanning electronic microscopy (SEM), electronic probe x-ray microanalysis (EPMA).

#### Введение

В настоящее время твердый раствор Cd<sub>X</sub>Hg<sub>1-X</sub>Te (КРТ) остается конкурентно способным полупроводниковым материалом для создания фотоприемников инфракрасного (ИК) спектрального диапазона. За последние годы число элементов фотодиодных «смотрящих» матриц ИК-приборов значительно увеличилось. Повышаются требования к однородности чувствительных элементов матриц в фокальной плоскости и, соответственно, к степени однородности состава и структурному совершенству эпитаксиальных слоев (ЭС) многослойных гетероструктур (ГС), на основе которых работают фотоприемники. В связи с этим растет потребность глубокого теоретического переосмысления механизмов образования ростовых дефектов в эпитаксиальных ГС.

Понимание причин возникновения и роста дефектов на поверхности ЭС, а также контроль их возникновения – важнейшая задача при выращивании эпитаксиальных слоев теллурида кадмия, а также для дальнейшей работы с ГС на основе этого материала [1–4]. Выявлено, что наибольшее влияние на однородность фоточувствительных характеристик элементов матриц в фокальной плоскости оказывают V– дефекты, формирующиеся в процессе роста ГС на подложках, поверхность которых совпадает с кристаллографическими плоскостями, отличными от (111) и (100). С использованием методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа нами были исследованы особенности ростовых V-дефектов, их структура, ориентация, элементный состав, причины возникновения и развития при выращивании эпитаксиальных ГС на основе КРТ.

#### Методики исследования

Исследование морфологии поверхности ЭС V-дефектов ростовых проводили И на многослойных полупроводниковых эпитаксиальных гетероструктурах на основе КРТ, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в лаборатории ИФП СО РАН. В процессе МЛЭ на подложках из арсенида галлия GaAs, поверхность которых совпадала с кристаллографической плоскостью (310), выращивали буферный слой из теллурида кадмия CdTe толщиной около 7 мкм и нижний варизонный слой толщиной 2.5 мкм, затем формировали фоточувствительный рабочий слой из твердого раствора  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (x = 0.22) толщиной 8 – 10 мкм. Для защиты узкозонного рабочего слоя на поверхность ЭС КРТ наносили одномикронный варизонный слой Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te c увеличением содержания CdTe от x = 0.22 до x = 0.34. В процессе роста контролировали толщину эпитаксиальных слоев эллипсометром, а также измеряли однородность состава по площади структуры ИК Фурье-спектрометром.

Первоначальное изучение морфологии поверхности эпитаксиальных ГС на основе Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te с целью выявления областей с наибольшим количеством различных дефектов проводили на оптическом микроскопе Leika-DM2500. На этом же приборе определяли поверхностную концентрацию V-дефектов. Детальное исследование морфологии дефектных областей поверхности ГС в совокупности с измерением линейных размеров V-дефектов осуществляли на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200, оснащенном детекторами истинно-вторичных (SE) и обратнорассеянных электронов (BSE) и приставкой с энергодисперсионным спектрометром (фирма EDAX) для рентгеновского микроанализа (EDS).

Подготовку образцов для исследования элементного состава ЭС в дефектных и прилегающих к ним бездефектных областях проводили на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 3D DualBeam, оснащенном ионной пушкой, при этом маркерами выделяли подготовленные для исследования V-дефекты на поверхности ГС КРТ. Формирование перпендикулярного профиля ГС, выращенной методом МЛЭ, осуществляли путем травления сфокусированным пучком ионов галлия Ga<sup>+</sup>, полученных из жидкометаллического источника (LMIS). С помощью сфокусированного ионного пучка выполняли вырезы прямоугольной формы под углом 51° к поверхности ГС для измерения толщины ЭС и исследования состава слоев методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа (РМА) в областях, содержащих V-дефект, и в бездефектных областях.

Элементный состав дефектной и бездефектной областей устанавливали методом РМА (установка Quanta 200, приставка EDS). Для проведения рентгеноспектрального микроанализа образец поворачивали на угол 39° для того, чтобы плоскость разреза располагалась перпендикулярно электронному пучку (энергия первичных электронов – 30 кэВ, диаметр электронного зонда ~ 1 мкм). Помимо количественного анализа ГС, сопоставляли рентгеновские спектры, зарегистрированные для каждого слоя КРТ в области, содержащей V-дефект, и в бездефектной области. С исследованных областей снимали также рентгеновские карты.

Чтобы выявить причины возникновения ростовых V-дефектов, применяли травление образцов в бромосодержащей травильной композиции [5], а затем исследовали возникающие на рабочей поверхности ГС фигуры травления.

#### Результаты и их обсуждение.

Микрофотография перпендикулярного профиля, сформированного на ГС  $Cd_xHg_{1-x}Te$  / CdTe / GaAs (310), представлена на рис. 1.

Толщины слоев гетероструктуры, определенные по электронно-микроскопическому изо-

бражению (рис. 1), составляют: толщина слоев  $Cd_xHg_{1-x}Te \sim 10.5$  мкм, толщина буферного слоя  $CdTe \sim 6.5$  мкм.





Рентгеновские спектры подложки и отдельных ЭС гетероструктуры Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te / CdTe / GaAs(310), зарегистрированные на энергодисперсионном спектрометре, представлены на рис. 2. и подтверждают, что состав ЭС соответствует заданным.



Рис. 2. Энергодисперсионные спектры ЭС гетероструктуры Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te / CdTe / GaAs(310), выполненные по перпендикулярному профилю ГС: 1 – подложка GaAs; 2 – буферный слой CdTe; 3 – фоточувствительный слой Cd<sub>0.22</sub>Hg<sub>0.78</sub>Te.

Установлено, что наиболее характерными ростовыми дефектами на поверхности узкозонного нелегированного рабочего слоя КРТ *p*типа проводимости, выращенного методом МЛЭ на подложках GaAs(310), являются Vдефекты. Они представляют собой макродефекты протяженностью от нескольких до десятков микрометров. Анализ электронно-микроскопи-

ческих изображений показал, что все Vдефекты имеют одинаковое строение: они состоят из ансамбля кристаллитов, поперечные размеры которых колеблются в пределах от 0.5 до 1.5 мкм, а высота – от 0.3 до 1.0 мкм. Кристаллографическое направление оси кристаллитов в общем случае отличается от направления роста гетероструктуры в целом (рис. 3).



Рис. 3. Микрофотографии V-дефектов, возникающих на поверхности ЭС Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te (310): а) х 30000, б-г) х 15000.

Поверхностная концентрация V-дефектов на исследуемых образцах составила  $\sim 1.7 \cdot 10^2$  шт./см<sup>2</sup>. В среднем суммарная площадь, занимаемая V-дефектами, равна ~2700 мкм<sup>2</sup>, что составляет 0.01% от площади образца. На поверхности эпитаксиальных ГС КРТ наиболее часто встречаются V-дефекты площадью 50 ÷ 75 мкм<sup>2</sup>.

Выполненные нами микроскопические исследования позволили обнаружить явление двойникования, наблюдавшееся и в других работах [6-8]. В результате двойникования монокристаллический эпитаксиальный слой КРТ оказывается разделенным на блоки, сопрягающиеся между собой по двойниковым дислокационным границам. Как показали наблюдения, V-дефекты часто сосуществуют с двойниками, и направленность кристаллитов V-дефекта зависит от ориентации поверхности двойника, с которым зарождается и развивается V-дефект (рис. 4). На рис. 4 справа изображен V-дефект на поверхности двойника, который изменил свою ориентацию («развернулся») по отношению к V-дефекту слева.

На изображениях в растровом электронном микроскопе видно, что для всех V-дефектов характерны поверхностные игловидные распо-

ложения кристаллитов, имеющие определенную направленность. Одинаковое строение V-дефектов и их сходное расположение на поверхности ЭС КРТ дали возможность предположить, что причины происхождения V-дефектов имеют общую природу.



Рис. 4. V-дефекты, расположенные по разные стороны от двойниковой границы ЭС КРТ (х 3400).

Известно, что условиями, при которых происходит зарождение кристаллитов, являются высокая плотность дислокаций в ЭС при низких температурах роста, а также недостаточная степень подготовки поверхности подложки перед процессом эпитаксии [6]. Дислокации могут наследоваться ЭС КРТ из подложки, а также зарождаться и развиваться в процессе эпитаксиального наращивания.

Для выяснения вопроса о причинах возникновения V-дефектов проводили травление эпитаксиального слоя КРТ в бромосодержащем травителе с последующей регистрацией внешнего вида кристаллитов V-дефекта после стравливания эпитаксиального слоя толщиной 1, 3, и 3.5 мкм, соответственно. После удаления ЭС КРТ толщиной 1 мкм поверхность кристаллитов сглаживалась, их объем уменьшался, а игловидные самые тонкие расположения кристаллитов полностью «исчезали». После снятия ЭС КРТ толщиной 3 – 3.5 мкм в области расположения V-дефекта появлялись скопления бугорков травления (рис. 5). Бугорки травления обычно образуются в местах выходов дислокаций на поверхность ЭС из-за сегрегации примеси в ядре дислокации, замедляющей скорость травления. Скопления бугорков травления однозначно продемонстрировали высокую плотность дислокаций в области зарождения и формирования V-дефекта (рис. 5).



Рис. 5. Внешний вид области расположения Vдефекта после травления: толщина снятого слоя КРТ 3.5 мкм ( x 4000).

Изучение перпендикулярных профилей ГС в областях, содержащих V-дефект, позволило заключить, что, как правило, V-дефекты зарождаются на дислокационных скоплениях, образовавшихся в процессе роста ЭС при сравнительно низких температурах, т.е. развиваются в процессе эпитаксиального наращивания. Внутри монокристаллического слоя КРТ дислокации в скоплении могут взаимодействовать между собой или образовывать дислокационные петли, если энергия скопления дислокаций превышает критическую. Принимая во внимание соотношение протяженности и толщины структуры (2 дюйма, т.е. 50800 мкм по отношению к 50 мкм, приблизительно 1000/1), и то, что типичная плотность дислокаций в ЭС КРТ на подложках GaAs составляет  $10^5 - 10^6$ см<sup>-2</sup>, образование дислокационных петель более энергетически выгодно. Отсюда можно предположить образование в ГС КРТ дислокационных кластеров, представляющих собой скопления дислокационных петель либо дислокаций смешанного типа. Если считать, что свободная энергия в центре скопления дислокаций достаточно велика, то это должно привести к созданию энергетического барьера для осаждающихся атомов, вследствие чего скорость роста ЭС в этой области будет понижаться. Возникающие упругие напряжения в центре дефекта могут уменьшаться за счет частичной деформации кристаллической решетки, образования и размножения дислокаций или развития ребристого рельефа поверхности ЭС. По мере увеличения дислокационного кластера энергетический барьер возрастает и делает процесс роста в центрах скопления дислокаций энергетически невыгодным. В этом случае процесс испарения будет доминировать над процессом роста, и в ЭС формируются пустоты, внутри которых образуются и разрастаются зародыши кристаллитов соответствующих размеров, что существенно снижает упругие напряжения в системе.

В процессе постэпитаксиального отжига игловидные кристаллиты продолжают зарождаться, разрастаются, и формируется множество разориентированных относительно поверхности ГС кристаллитов, которые составляют V-дефект.

Композиционный контраст, возникающий на микрофотографиях поверхности ЭС КРТ, сделанных во вторичных и отраженных электронах, дал основание предположить, что дефектная и бездефектная области ЭС КРТ могут различаться химическим (элементным) составом. Были предприняты попытки выполнить количественный анализ элементного состава ЭС вокруг и внутри V-дефекта спектрометрическим методом. Однако точному определению элементного состава внутри V-дефекта мешал сильно развитый рельеф поверхности дефектной области. Поэтому элементный состав дефектной и бездефектной областей определяли методом РМА на энергодисперсионном спектрометре по срезу ГС, выполненному перпендикулярно поверхности эпитаксиальной структу-Ha изображении, сделанном pы. R упругоотраженных электронах, видно (рис. 6), что часть V-дефекта, выходящая на поверхность образца, более темная, что свидетельствует о том, что область V-дефекта более пористая, чем бездефектная область. На рис. 6 показано расположение точек, в которых выполняли количественный анализ. Полученные данные приведены в табл. 1. Необходимая точность количественного анализа элементного состава достигалась применением для обработ-



Рис. 6. Микрофотография дефектной области в отраженных электронах с расположением точек, в которых проводился количественный анализ: т.1. – дефектная область, т.2. – бездефектная область.

ки результатов измерений метода ZAFкоррекции. В качестве эталонов использовали нелегированные кристаллы соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>: для Cd – CdTe, для Hg и Te – HgTe. Расчет проводили с помощью программы CITZAF, разработанной Национальным институтом технологий и стандартов (NIST).

Из анализа рентгеновских спектров и данных табл. 1 можно сделать вывод о том, что в области V-дефекта ртути содержится больше, чем в бездефектной области.

#### Заключение

Исследованы ростовые дефекты на поверхности полупроводниковых эпитаксиальных гетероструктур теллурида кадмия-ртути на подложках из арсенида галлия с ориентацией (310), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. На основании результатов исследований предложен генезис V-дефекта, рассмотрены особенности его строения, ориентации и элементного состава. Установлено, что одной из основных причин зарождения и образования Vдефектов являются скопления дислокаций в эпитаксиальных слоях КРТ – дислокационные кластеры, возникающие в условиях формирования слоев методом МЛЭ при низких температурах.

Таблица 1. Результаты количественного анализа состава дефектной и бездефектной областей методом РМА.

Элемент	Содержание компонентов в области с V-дефектом (т. 1), ат.%	Содержание компонентов в бездефектной области (т.2), ат.%
Ртуть	38.4	32.5
Кадмий	9.60	11.8
Теллур	50.0	50.0

Методом РМА на энергодисперсионном спектрометре выявлено повышенное содержание ртути в области V-дефекта по сравнению с бездефектной областью поверхности гетероструктур на основе КРТ. Электронно-зондовый анализ и исследование V-дефектов проведены с целью разработки методики технологического контроля процесса создания фоточувствительных многослойных гетероструктур на основе Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Исследование состояния поверхности CdTe / А. К. Гутаковский [и др.] // Поверхность. – 1988. – № 9. – С. 80–88.

2. Defect formation during growth of CdTe(111) and HgCdTe films by molecular beam epitaxy / I. V. Sabinina [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1992. – Vol. 117, № 1–4. – P. 238–243.

3. Defect formation during MBE growth of CdTe(111) / I. V. Sabinina [et al.] // Phys. stat. sol. (a). – 1991. – Vol. 126. – P. 181–188.

4. Фотолюминесценция пленок (111)CdTe, выращенных на (100) GaAs методом молекулярнолучевой эпитаксии / Е. А. Милохин [и др.] // Физика твердого тела. – 1991. – Т. 33. – С. 1155–1160.

5. Sabinina, I. V. Preparation of TEM samples from compound semiconductors by chemomechanical polishing / I. V. Sabinina, A. K. Gutakovsky // Ultramicroscopy. – 1992. – Vol. 45. – P. 411–415.

6. Twinning in CdTe (111) films on (100) GaAs substrates / S. A. Dvoretsky [et al // Inst. Phys. Conf. Ser. -1988. - Vol. 2, N 93. - P. 407–408.

7. Двойникование в пленках CdTe (111) на подложках GaAs(100) / В. И. Бударных [и др.] // Доклады АН. – 1989. – Т. 304, № 3. – С. 604–607.

8. Melt Growth of CdTe Crystals and Transmission Electron Microscopic Investigation of their Grain Boundaries / I. V. Sabinina [et al.] // Cryst. Res. Technol. – 1991. – Vol. 26, № 8. – P. 967–972.

#### УДК: 544.77.032.1

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОНАТ-ИОНЫ

А.А. Парсаев, студент, \*Е.В. Абхалимов, младший научный сотрудник, Е.Е. Якимова, доцент, <sup>\*</sup>Б.Г. Ершов, член-корреспондент РАН кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российская академия наук

e-mail: aleks-parsay@mail.ru

олучены наночастицы (НЧ) Ад в водных растворах, содержащих карбонат-ионы. Установлено, что СО3<sup>2-</sup> является эффективной стабилизирующей добавкой. Средний размер наночастиц составил (7.0 ± 2.5) нм. Наиболее стабильные НЧ получены при концентрации СО3<sup>2-</sup> 1×10<sup>3</sup> моль л<sup>-1</sup>.

Ag nanoparticles (NPs) in water solutions of carbonate-ions ( $CO_3^{2^\circ}$ ) were obtained. It was found that  $CO_3^{2^\circ}$  is an effective stabilizing additive. The most stable NPs were obtained at  $CO_3^{2^\circ}$  concentration equal  $1 \times 10^{3^\circ}$  mol·l<sup>1</sup>.

**Ключевые слова:** серебро, наночастицы, стабилизация, карбонат-ион, двойной электрический слой, оптические спектры.

Key words: silver, nanoparticles, stabilization, carbonate-ions, double electrical layer, optical spectra.

#### введение

К настоящему времени опубликовано значительное количество работ, посвященных получению наночастиц серебра в водных растворах в присутствии различных стабилизирующих добавок. Наиболее часто используют бис(2этилгексил)сульфосукцинат, поливинилпирролидон, различные тиолы, полиэтиленгликоль [1-3]. Роль стабилизаторов в процессе формирования наночастиц металлов и влияние стабилизаторов на размеры и свойства наночастиц рассмотрены в обзоре [4]. При использовании подобных стабилизирующих добавок реализуется сольватный или комбинированный включающий сольватный и электростатический - тип стабилизации. Однако работы, посвященные изучению стабилизации наночастиц, реализующих исключительно электростатический принцип защиты, практически отсутствуют. Преимущество подобного способа стабилизации наноагрегатов нам видится в том, что наночастицы не загрязнены органическими добавками, которые, в свою очередь, оказывают существенное влияние на свойства получаемых частин.

Цель данной работы – синтез наночастиц серебра в водных растворах, содержащих карбонат-ионы.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным служил водный раствор перхлората серебра AgClO<sub>4</sub> квалификация «осч», фирма Aldrich Chemical. Концентрация серебра в исследуемых растворах составляла обычно  $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В качестве восстановителя использовали раствор боргидрида натрия (квалификация «осч», фирма Aldrich Chemical) с концентрацией NaBH<sub>4</sub> 1·10<sup>-2</sup> моль/л: его готовили путем внесения соответствующей навески в охлажденную высокочистую деионизированную воду  $(0.15 \cdot 10^6 \text{ Om})$  при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки. В качестве стабилизирующей добавки и источника карбонат-ионов брали карбонат натрия квалификации «хч» (ГОСТ 83 – 97), концентрацию карбонат-ионов варьировали в интервале от  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Реакцию восстановления серебра осуществляли в специальной ячейке, снабженной кварцевой кюветой для оптических измерений. Объем исследуемых растворов обычно составлял 25 мл. Реакцию проводили на воздухе.

Оптические измерения выполняли на спектрофотометре Varian Cary 50. Размеры металлических наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Philips EM 301 с ускоряющим напряжением 100 кЭв. Подложкой служила медная сетка, покрытая методом термического осаждения тонкой углеродной пленкой. На подложку наносили исследуемый раствор с наночастицами и высушивали его под вакуумом. Фотографии наночастиц, полученные с помощью ПЭМ, обрабатывали на персональном компьютере с использованием программы Origin 7.5 компании Originlab и программы ImageJ компании Broken Symmetry Software.



Рис. 1. Оптические спектры поглощения наночастиц серебра в водном растворе: 1 –после восстановления ионов Ag<sup>+</sup> боргидридом; 2 – 5 мин спустя; 3 – 10 мин; 4 – 20 мин; 5 – 30 мин; 6 – 60 мин. Раствор: 1 · 10<sup>-4</sup> моль/л AgClO<sub>4</sub>, 5 · 10<sup>-3</sup> моль/л NaBH<sub>4</sub>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что боргидрид восстанавливает ионы серебра с образованием наночастиц [5]. Практически сразу после добавления в раствор боргидрида ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в электронном спектре поглощения реакционной смеси фиксируется узкая полоса с максимумом при 380 нм, характерная для плазмонного поглощения наночастиц серебра [6] (рис. 1). При этом можно утверждать, что процесс завершается полным восстановлением присутствующих в растворе ионов Ag<sup>+</sup>, поскольку рассчитанное значение коэффициента экстинкции ( $\varepsilon$ ) – (1.9±0.1)·10<sup>4</sup> моль·л<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> отвечает значению  $\varepsilon$  для наночастиц серебра размером примерно 3 – 6 нм.

Характер полученного спектра позволяет говорить об образовании сразу же после введения восстановителя монодисперсных наночастиц с размерами порядка 7 – 10 нм (данные ПЭМ приведены на рис. 2).

Образующиеся наночастицы не способны существовать продолжительное время. Как видно из рис. 1, уже спустя 5 мин после полного восстановления ионов серебра наблюдается уменьшение оптического поглощения. Снижение интенсивности поглощения и смещение максимума поглощения в область длинных волн (от 380 к 405 нм) свидетельствуют об укрупнении частиц. Таким образом, в отсутствии в растворе какой-либо стабилизирующей добавки происходит агрегация наночастиц серебра. Дальнейшие наблюдения за раствором показали, что время жизни наночастиц серебра в отсутствии стабилизирующей добавки составляет примерно 1 ч. При этом процесс агрегации завершается выпадением из раствора черного осадка металла. По-видимому, на начальном этапе образующиеся наночастицы металла стабилизируются ионами BH<sub>4</sub>, последующее разложение которых в воде приводит к потере устойчивости.





Рис. 2. Фотография ПЭМ и распределение по размерам наночастиц серебра, сформировавшихся спустя 30 мин после внесения в раствор 1·10<sup>-2</sup> моль/л NaBH<sub>4</sub>. Раствор: 1·10<sup>-4</sup> моль/л AgClO<sub>4</sub>, 1·10<sup>-3</sup> моль/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

На рис. З показаны оптические спектры поглощения наночастиц серебра, полученных в присутствии карбонат-ионов после последовательного добавления порций раствора NaBH<sub>4</sub>. Видно, что с увеличением концентрации боргидрида наблюдается рост поглощения и постепенный сдвиг полосы от 410 нм до 380 нм, а также уменьшение ее ширины. По нашему мнению, это объясняется тем, что на начальном этапе восстановления ионы серебра сорбируются на образующихся наночастицах. В результате на поверхности положительно заряженных наночастиц уменьшается плотность свободного электронного газа, и это приводит к сдвигу полосы поглощения в длинноволновую область и ее уширению. Дальнейшее добавление порций NaBH<sub>4</sub> сопровождается восстановлением ионов серебра в объеме раствора и на поверхности наночастиц. Интенсивность поглощения увеличивается, а полоса поглощения сдвигается в сторону коротких длин волн. В присутствии избытка NaBH<sub>4</sub> величина є достигает предельного значения (порядка  $2 \cdot 10^4$  моль  $\cdot n^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), а максимум - положения при 380 нм. Данный факт указывает на полное восстановление ионов серебра и «накачку» наночастиц электронами за счет разрядки на них ионов боргидрида, что

обеспечивает повышение электронной плотности на металлической частице, вызывает увеличение интенсивности полосы поглощения и ее «синее смещение». Ранее «накачка» электронов в наночастицы серебра была осуществлена путем разряда на них спиртовых радикалов, генерированных действием микросекундного импульса ускоренных электронов в растворе, содержащем спирт, при радиационно-химическом восстановлении ионов серебра в водном растворе в присутствии гетерополианионов  $PW_{11}O_{39}^{77}$  и  $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$  и при прямом заряжении наночастиц на катоде [7]. Она приводит к увеличению электронной плотности на частицах серебра на 6 – 9%.

Таким образом, в условиях избытка восстановителя при равномерном его распределении в объеме раствора происходит быстрое восстановление всех ионов серебра с образованием монодисперсной фазы наночастиц со средними размерами 7 – 10 нм (рис. 2). При этом агрегации наночастиц серебра препятствует снижение межфазного натяжения вследствие формирования двойного электрического слоя (ДЭС) на их поверхности. Появление электрического потенциала на межфазной поверхности обусловлено адсорбцией карбонат-ионов.

Исходя из выше изложенного, можно зак-

лючить, что присутствие в растворе карбонатионов позволяет реализовать электростати-



Рис. 3. Оптические спектры поглощения наночастиц серебра сразу после добавления в раствор NaBH<sub>4</sub>, (моль/л): 1 - 0;  $2 - 2 \cdot 10^{-6}$ ;  $3 - 4 \cdot 10^{-6}$ ;  $4 - 8 \cdot 10^{-6}$ ;  $5 - 1.2 \cdot 10^{-5}$ ;  $6 - 2 \cdot 10^{-5}$ ;  $7 - 2.8 \cdot 10^{-5}$ ;  $8 - 1 \cdot 10^{-4}$ ;  $9 - 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $10 - 5 \cdot 10^{-3}$  и  $11 - 1 \cdot 10^{-2}$ . Раствор:  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л AgClO<sub>4</sub>,  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Следует отметить, что при концентрации в NaBH<sub>4</sub> растворе, равной 5·10<sup>-4</sup> моль/л, величина оптической плотности (поглощения) наночастиц серебра составляет примерно 1.0 (рис. 3), что указывает на восстановление примерно половины присутствующих ионов серебра  $(5 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Это значит, что один ион Ag<sup>+</sup> восстанавливается одним ионом BH<sub>4</sub>. Полное восстановление ионов серебра достигается при существенном избытке восстановителя. Возможно, происходит изменение механизма восстановления ионов серебра в объеме раствора на менее эффективный механизм восстановления ИОНОВ серебра, сорбированных на наночастицах металла.

Изучение устойчивости полученных наночастиц серебра во времени при концентрации карбонат-ионов в пределах от 5.10<sup>-5</sup> моль/л до 1.10<sup>-2</sup> моль/л показало значительное увеличение времени их жизни до нескольких часов и даже суток по сравнению с наночастицами, полученными в отсутствие карбонат-ионов (рис. 4). Установлено, что наибольшей устойчивостью обладают наночастицы в присутствии примерно 1·10<sup>-3</sup> моль/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Снижение оптического поглощения наночастиц, особенно в первые сутки после их получения, скорее всего, свидетельствует не об агрегации частиц, а об изменении состояния их поверхности – разложение восстановителя сопровождается частичным окислением поверхностных атомов серебра и, как ческий механизм защиты и тем самым предотвратить агрегацию наночастиц серебра.



Рис. 4. Изменение спектров оптического поглощения наночастиц серебра при различном времени выдержки на воздухе: 1 – 2 ч; 2 – 1 сутки; 3 – 7 суток; 4 – 15 суток; 5 – 30 суток. Раствор: 1·10<sup>-4</sup> моль/л AgClO<sub>4</sub>, 1·10<sup>-3</sup> моль/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1·10<sup>-2</sup> моль/л NaBH<sub>4</sub>.

следствие, уменьшением интенсивности поглощения, смещением оптической полосы в длинноволновую область и ее уширением. Фактически имеет место эффект, противоположный наблюдаемому при восстановлении ионов серебра боргидридом (сравните рис. 2 и рис. 4).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сделан вывод, что эффективными стабилизаторами наноразмерных частиц могут выступать не только высокомолекулярные соединения (ВМС), но и неорганические анионы. Они формируют на поверхности синтезируемых наночастиц двойной электрический слой, приводящий к снижению межфазного натяжения и появлению электрического потенциала на межфазной поверхности, что, в свою очередь, ведет повышению агрегативной устойчивости. к Использование в нашей работе карбонат-ионов позволило реализовать электростатический тип стабилизации наночастиц. Важно подчеркнуть, что реализация подобного типа защиты важна в условиях, когда требуется получать наночастицы, не загрязненные ВМС. Присутствие карбонат-ионов не влияет на скорость восстановления ионов серебра, но существенно продлевает время их жизни. Максимальная устойчивость наночастиц серебра (месяц и более) наблюдается при концентрации карбонат-ионов 1·10<sup>-3</sup> моль/л.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Cason, J. P. Supercritical Fluid and Compressed Solvent Effects on Metallic Nanoparticle Synthesis in Reverse Micelles / J. P. Cason, K. Khambaswadkar, C. B. Roberts // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – Vol. 39. – P. 4749–4755.

4. Губин, С. П. Наночастицы благородных металлов / С. П. Губин, Г. Ю. Юрков, Н. А. Катаева. – М. : ООО «Азбука-2000». – 2006. – 155 с

- 5. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. М. : Изд. МГУ, 2003. 288 с.
- 6. Bohren, C. F. Absorption and Scattering of Light by Small Particles / C. F. Bohren, D. R. Huffman. NY : Willey, 1983. 541 p.
- 7. Spectro- electochemistry of Colloidal Silver / T. Ung [et al.] // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 1773–1782.

<sup>2.</sup> Formation of Silver Nanoparticles and Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Superlattice / S. He [et al.] // Langmuir. - 2001. - Vol. 17. - P. 1571-1575.

<sup>3.</sup> Chen, D.-H. Spontaneous Formation of Ag Nanoparticles in Dimethylacetamide Solution of Poly(ethylene glycol) / D.-H. Chen, Y.-W. Huang // J. Colloid Intarface Sci. – 2002. – Vol. 255. – P. 299–302.

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

#### УДК: 546.27:546.66

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА И ПОСЛЕРОСТОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЛАНГАСИТА

Е.А. Тюнина, научный сотрудник, Г.М. Кузьмичева, профессор, \*О. Захарко,

\*\*А.Б. Дубовский, старший научный сотрудник

кафедра Физики и химии твердого тела, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Laboratory for Neutron Scattering, ETZ Zurich & Paul Scherrer Institute, Switzerland

\*\* Центральный научно-исследовательский институт химии и механики, г. Москва,

Российская Федерация

e-mail: galkuz@mitht.ru

Рассмотрено влияние направления (<0001> и <01 1 1>) и атмосферы роста (Ar и Ar+O<sub>2</sub>), условий послеростовой обработки (отжиг в вакууме и на воздухе, УΦ- и γ – облучение) на оптические свойства кристаллов лангасита.

The effects of the following factors on the optical properties of langasite crystals was studied: the growth direction for crystals of stoichiometric composition (La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>) obtained in a growth atmosphere  $Ar+O_2$ ; growth atmosphere (Ar and  $Ar+O_2$ ) for crystals of stoichiometric composition; initial composition of crystals for the crystals obtained during the same conditions of growing and post-growth treatment (annealing in vacuum and in air, UV- and  $\gamma$  – irradiation).

**Ключевые слова:** лангасит, условия роста и послеростовой обработки, точечные дефекты, оптические свойства, спектры оптического пропускания

Key words: langasite, growth conditions and post-growth processing, defects, optical properties, optical transmission spectra.

#### введение

Кристаллы семейства лангасита – LGS (La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>, La<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>(GaSi)O<sub>14</sub>, La<sub>3</sub>Ga(1)Ga<sub>3</sub>(2)(GaSi)(3)O<sub>14</sub> –

(1), (2), (3) – соответственно, октаэдрическая, тетраэдрическая и тригонально-пирамидальная позиции для галлия, додекаэдрическая позиция для лантана; пр. гр. P321, Z = 1) [1] обладают уникальным сочетанием физических свойств, что позволяет использовать их для изготовления устройств на поверхностных и объемных акустических волнах, а также во всевозможных датчиках давления и детонации. Расширение возможности дальнейшего применения данного материала зависит от оптического и структурного качества кристаллов.

В настоящее время кристаллы лангасита выращивают в единичных случаях методом Бриджмена [2–4], а, в основном, методом Чохральского в Z- и Y54 °- направлениях из разных составов исходной шихты в кислородсодержащей или в нейтральной атмосферах с постростовой обработкой в вакууме или на воздухе [5–10]. Полученные кристаллы имеют разные виды и концентрации точечных дефектов, которые охарактеризованы дифракционными и оптическими методами, что позволило предложить соотнесение некоторых полос поглощения на спектрах оптического пропускания с конкретными точечными дефектами и их ассоциатами (табл. 1).

Вполне достоверно установлено, что окраска кристаллов возникает при использовании кислородсодержащей атмосферы или роста, или отжига [5–7, 9], либо при использовании  $\gamma$  –

облучения [8], а отсутствие окраски наблюдается при росте в атмосфере Аг или отжиге в вакууме [5, 7]. Если судить о структурном качестве кристаллов только с точки зрения вида и количества точечных дефектов (в данной работе мы не рассматриваем субструктуру кристаллов, т.е. общее структурное совершенство, дислокации, дефекты упаковки и т.д.), то наиболее качественным кристаллом является бесцветный кристалл с минимальным содержанием дефектов (табл. 1).

Изменение поглощения на волновом числе 40000 см<sup>-1</sup> предлагается применять для первичной оценки оптического качества кристалла [5, 7]: чем больше величина оптического пропускания, тем, естественно, лучше оптические свойства. Согласно [6], воздействие  $\gamma$  – облучения на оранжевый образец исходного состава La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> приводит к уменьшению оптического пропускания образца, а последующий отжиг при 300°С на воздухе или воздействие УФ – излучения в течение 3 – 4 ч увеличивают его пропускание [6].

В работе [11] полосы поглощения, находящиеся в диапазоне 21800 – 50000 см<sup>-1</sup>, связывают с вхождением ионов Ir<sup>4+</sup> и Ir<sup>3+</sup> (материал тигля) в октаэдрические позиции структуры лангасита –Ga(1). Однако в [7] отмечено, что, по данным атомно-электронной спектроскопии с индукционно-связной плазмой, в оранжевых кристаллах шихтовых составов La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>, La<sub>3</sub>Ga<sub>5.14</sub>Si<sub>0.86</sub>O<sub>14</sub> и La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>14</sub> эти ионы отсутствуют на уровне 1 ррт. Основываясь на этом, авторы работ [5, 7] делают вывод, что окраска лангасита обусловлена центрами окраски – ассоциатом (V<sub>0</sub><sup>••</sup>, 2e')<sup>x</sup>, причем при (V<sub>0</sub><sup>••</sup>, 2e')<sup>x</sup>

Таблица.	1.	Условия	роста к	ристаллов	LGS Mer	одо	м Чохраль	ского и	и основ	вные характе	ристики
			спект	ров оптич	еского п	ропу	скания до	и посл	е пост	ростовой об	работки.

Условия получения и результаты анализа	[5-7]			[8]	[9	9]	[10]	
Материал тигля		Ir			Pt	I	r	
Состав шихты		1	2	3		1		
Размер		d	~ 86		<i>d</i> ~ 25	<i>d</i> ~ 27	$d \sim 50$	
кристалла, мм		$l \sim 100$			$l \sim 25$	$l \sim 75$	$l \sim 100$	
Направление роста/ направления среза	<0001> / Z-cpe3	<01 1 1> / <i>Y54°</i> -cpe3	<000 Z-c	)1> / грез	Z-срез	<00	01>/Z-cpe3	
Атмосфера роста/ цвет	98-99 % Ar + 2-1 %O <sub>2</sub> / оранжевый	Ar/ бесцветный	98-99 % %O <sub>2</sub> /opa	Ar +2-1 анжевый	бесцветный	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> / бесцветный	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> / коричневый	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> / *
Область кристалла (рис. 1) Начало оптического пропускания образца, см <sup>-1</sup>	5 41000	1 40000	2 40500	2	41000		35000	
Полосы	35000	35000 /	35000 / V <sub>La</sub>	35000 / V <sub>La</sub>	35000	35000		
поглощения, см <sup>-1</sup> /	/ V <sub>La</sub> ""	$V_{La}^{\prime\prime\prime}$	31000 / (2V ~ 2V ~) <sup>x</sup>	31000 / (2)V ~ 2)V ~ )X	31000			31000
вид точечного дефекта	28500 / V <sub>o</sub> "		$(2v_{La}, 5v_{0})$ 26000 / $V_{0(2)}$	$(2V_{La}, 5V_{O})$	28500 25000			
	20800 /		20800 /	20800 /	20800		20800	
Атмосфера	Окраска		Окраска	окраска	етный			
отжига / цвет		вакуум / оссцветный						
Полосы поглощения, см <sup>-1</sup> /	35000 / V <sub>La</sub>		35000 / V <sub>La</sub> 31000 /	35000 / V <sub>La</sub> 31000 /	,			
вид точечного	28500 / Vo"		$(2V_{La}, 3V_{O})^{x}$	$(2V_{La}^{,,,,},3V_{O}^{,,,})^{x}$	5			
дефекта			26000 / V <sub>O(2)</sub>					
Атмосфера отжига / цвет				воздух / орана	жевый			
Полосы поглощения,				35000 / V <sub>La</sub>				
см <sup>-1</sup> / вид				$31000 / (2V_{La}, 3V_{O})^{x}$				
точечного лефекта				26000 / V <sub>O(2)</sub>				
, , , <sub>T</sub>				20800 / окраска				

Шихта:

1.  $La_3Ga_5SiO_{14}$ 

2. La<sub>3</sub>Ga<sub>5.14</sub>Si<sub>0.86</sub>O<sub>14</sub>

3. La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>14</sub>

\* согласно [6] полученные кристаллы имели бледно желто-зеленый или красновато-желтый цвет различных оттенков.

<Vo<sup>••</sup> – бесцветен (Vo<sup>••</sup> – кислородные вакансии). На сегодняшний день отсутствуют исчерпывающие данные о роли состава исходной шихты,

направления роста кристаллов и направления в кристаллах, выращенных и обработанных при одних и тех же остальных условиях, а также

различного вида воздействия на оптическое и структурное качество кристаллов. Это и явилось мотивацией настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы номинальных составов

La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> (кристалл–I и кристалл–II),

La<sub>3</sub>Ga<sub>5.14</sub>Si<sub>0.86</sub>O<sub>14</sub> (кристалл–**III**) и La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>14</sub> (кристалл–**IV**)

с диаметром 86 мм и длиной цилиндрической части 100 мм выращивали методом Чохральского на

ростовых установках «Кристалл–3М» (скорость роста: 1÷2 мм/час; скорость вращения: 1÷15 об/мин) в направлении <0001> (Z – кристаллы, шести-гранная огранка кристалла) и <01  $\overline{1}$  1> ( $Y54^{\circ}$ –кристаллы, цилиндрическая форма кристалла) в атмосфере роста 99–98% Ar +1–2% O<sub>2</sub> (окрашенные кристаллы) и Ar (бесцветные кристаллы) (табл. 2). На рис. 1 выделены области кристалла, из которых были взяты образцы для структурного исследования и изучения оптических свойств (табл. 2).

Таблица 2. Условия роста и постростовой обработки кристаллов лангасита.					
Образец	Направление	Срезы	Атмосфера роста / отжига	Цвет /	
	роста			цвет	
	Кристалл I и II (табл. 3, рис. 1-4)				
I-1	<i>Y54</i> °	<i>Y54</i> °- срез (рис. 2)	Ar	бесцветный	
I-2			99-98% Ar +1-2% O <sub>2</sub>		
II-Z	Z	Z – срез (рис.3)		оранжевый	
$\Pi_{-}V$		$V = cpe_2 (puc 3)$			
II-1 II-1		Z-срез (рис. 1–4) область 1	99-98% Ar $\pm 1-2\% \Omega_2$		
II-2		область 2	BakvvM	оранжевый /	
II-3		область 3	200199112	бесцветный	
II-4		область 4		,	
II-5		область 5			
II-6		область 6			
		Кристалл III (рис	. 1, 5-8)		
III- 1		Z-срез (рис. 1, 5):	99-98% Ar +1-2% O <sub>2</sub> /	оранжевый /	
		область 1	вакуум	бесцветный	
III- 2		область 2			
III-3	Z	область 3 (рис. 5 - 8)			
III-4		область 4			
III-5		область 5			
III-6		область 6			
Кристалл IV (рис. 1, 9-10)					
IV-1	Z	Z-срез (рис. 1, 9, а и б)	99-98% Ar + 1-2% O <sub>2</sub> /	оранжевый /	
		область 1	вакуум	бесцветный	
IV-2		область 2			
IV-3		область 3 (рис. 9, 10)			
IV-4		область 4			
IV-5		область 5			
IV-6		область б	00.000/ 1 1.00/ 0	0	
IV-'/		Y-срез (рис. 9, в)	99-98% Ar + 1-2% O <sub>2</sub>	оранжевый	
IV-8		Х-срез (рис. 9, в)			



Рис. 1. Схема областей кристаллов **II**, **III** и **IV**, из которых взяты образцы для исследования.

Съемку измельченных в порошок образцов проводили на установке HZG–4 (Ni – фильтр) и ДРОН–3М (графитовый плоский монохроматор): Cu $K_{\alpha}$  – излучение, вращение образца, время набора импульса 15 с, величина шага 0.02°, профиль линии аппроксимировали сверткой функций Гаусса и Лоренца. Качественный фазовый анализ образцов выполняли с использованием автоматизированной базы данных ICDD PDF–2. Присутствие примесных фаз не обнаружено в пределах чувствительности рентгенофазового анализа (~2 масс.%).

Таблица 3. Уточненные составы образцо	ов получены полнопрофильным методом	- ПМ (кристаллы І
	и II) и нейтронографическим методом –	НМ (кристалл III).

Образец	Начало оптического про- пускания образца, см <sup>-1</sup>	Цвет	Состав кристаллов
I-1 (рис. 2,а)	41000	бесцветный	$La_{3}Ga_{3}(Ga_{2.99(1)}\Box_{0.01})(Ga_{1.01}Si_{0.99(1)})(O_{13.98}\Box_{0.02})^{*}$
І-2 (рис. 2,б)	41500		La <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub> (Ga <sub>1.08</sub> Si <sub>0.92(2)</sub> )(O <sub>13.96</sub> □ <sub>0.04</sub> ) Вакансии в O(3)
II-Z (рис. 3,а)	41000		(La <sub>2.99(1)</sub> □ <sub>0.01</sub> )Ga <sub>4</sub> (Ga <sub>1.11</sub> Si <sub>0.89(1)</sub> )(O <sub>13.93</sub> □ <sub>0.07</sub> ) Вакансии в O(2)
II- <i>Y</i> (рис. 3,б)	41500	оранжевый	$(La_{2.99(1)}\Box_{0.01})Ga(Ga_{2.97(1)}\Box_{0.03})(Ga_{0.99(1)}Si_{1.01})(O_{13.95}\Box_{0.05})$ Вакансии в O(3)
III-1	41000	(	$La_{2.85(2)}\square_{0.15})(Ga_{0.95(2)}\square_{0.05})Ga_3(Ga_{1.15}Si_{0.85(5)})(O_{13.72(7)}\square_{0.28})$ Вакансии в O(1) и O(3)
III-5	41000	(	$La_{2.89(1)}\square_{0.11})(Ga_{0.98(4)}\square_{0.02})Ga_3(Ga_{1.06}Si_{0.94(2)})(O_{13.78(9)}\square_{0.22})$ Вакансии в O(1)

\* содержание кислорода рассчитано из условия электронейтральности.

Первичную обработку дифракционных порошковых данных осуществляли по программам PROFILE FITTING V 4.0 [12] и FullProf – 2007 [13, 14]. Параметры элементарной ячейки определяли по дифракционным отражениям в интервале  $2\theta$  10 – 115° и уточняли МНК по программам Dicvol04 [15] и POWDER. Все расчеты по уточнению состава и структуры измельченных в порошок пластин (табл. 2) проводили по программе DBWS – 9411 [16]. Методология обработки дифракционных данных и этапы уточнения структуры и состава детально описаны в работе [17].

Нейтронографическое изучение монокристаллов с размерами  $3 \times 3.5 \times 4.5$  мм (кристалл III–1) и  $2.3 \times 3.5 \times 4.5$  мм (кристалл III–5) выполняли при комнатной температуре ( $\lambda$ =1.18 Å;  $\omega$ -сканирование). Шаг и время сканирования подбирали в интервале  $0.05 - 0.065^{\circ}$  и 4 - 10 мин/отражение в зависимости от качества кристаллов и угла рассеяния. Ряд дифракционных отражений кристалла III–1 и, в основном, кристалла III–5 были расщеплены. Эти расшепленные рефлексы при обработке экспериментальных данных мы суммировали и рассматривали как одиночные рефлексы.

Кристаллическую структуру всех кристаллов уточняли полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с использованием комплекса программ SHELXL97 [18]. Методология обработки нейтроноструктурных данных этих образцов детально описана в работе [19].

Количественный рентгеноспектральный микроанализ образцов выполняли на приборе Quanta 400 (фирма Philips). Использовали Si–Li детектор с ультратонким окном, что позволило проводить количественный анализ элементов с атомным номером N  $\geq$  4. Ошибка измерения 0.7 – 3.5%. Анализ не выявил присутствия ионов Ir в исследованных кристаллах.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентген- и нейтроноструктур-

ного анализа совместно с результатами оптических исследований и литературных данных позволили соотнести полосы оптического пропускания с конкретным видом точечных дефектов, а в ряде случаев дал возможность оценить их содержание (табл. 3).

**La**<sub>3</sub>**Ga**<sub>5</sub>**SiO**<sub>14</sub>. Кристаллы I–1 и I–2, выращенные из одного и того же состава шихты и в одном направлении <01  $\overline{1}$  1>, но в разной атмосфере, отличаются составом и полосами поглощения (табл. 3, рис. 2).

У бесцветного кристалла I–1 отсутствует полоса, ответственная за окраску (20800 см<sup>-1</sup>), зато присутствует полоса (35000 см<sup>-1</sup>), связанная с вакансиями в позиции лантана –  $V_{La}$ . У окрашенного кристалла дополнительно появляются полосы (20800 и 28500 см<sup>-1</sup>), характерные, соответственно, для окрашенных кристаллов и для кристаллов с кислородными вакансиями в позиции O(3) –  $V_{O(3)}$ , согласно данным рентгеноструктурного анализа (табл. 3). Нами подтверждено, что лучшее оптическое и структурное качество наблюдается у бесцветного образца I–1 кристалла I (табл. 2 и 3, рис. 2), полученного в атмосфере Ar.

Составы образцов Z и Y срезов Z-кристалла II отличаются соотношением Ga:Si (Ga>Si в II-Z и Ga=Si в II-Y) и видами точечных дефектов: в образце II-Y обнаружены вакансии в тетраэдрической позиции Ga(2), отсутствующие в II-Z-образце (табл. 3). Анализ результатов рентгеноструктурного изучения состава кристаллов II-Z и II-Y подтверждает связь полосы поглощения 26000 см<sup>-1</sup> с кислородными вакансиями в позиции O(2) – V<sub>O(2)</sub>" (табл. 1) для образца II-Z и позволяют соотнести полосу 28500 см<sup>-1</sup> с V<sub>O(3)</sub>" – вакансиями в позиции O(3), найденными в образце II-Y.

Сравнивая составы и спектры оптического пропускания образцов I-2 и II-Z (табл. 3, рис. 2 и 3), выращенных в одной и той же атмосфере, но по разным направлениям, можно конс-

татировать большую дефектность образца II-Z по сравнению с образцом I-2, а сопоставляя друг с другом образцы разных срезов кристалла Z (рис. 3), можно заключить, что более дефектным является образец Y-среза, чем Z-среза.



Рис. 2. Спектры оптического пропускания частей кристалла I: I–1 (а), I–2 (б).



Рис. 3. Спектры оптического пропускания образцов **II**-*Z* и **II**-*Y*.



Рис. 4. Спектры оптического пропускания разных частей кристалла II (области 1-6): до отжига (*a*) и после отжига в вакууме (б).

На рис. 4 приведены спектры оптического пропускания кристалла **II**, выращенного по направлению Z в атмосфере 99–98% Ar +1-2% O<sub>2</sub>, до и после отжига в вакууме.

Как видно из рис. 4, при переходе от низа к середине кристалла как на периферийной (образцы ІІ-6, ІІ-4), так и в центральной части этого кристалла (образцы II-5, II-3) уменьшается концентрация V<sub>La</sub>, а при переходе от середины к верху наблюдается их увеличение (образцы II-4, II-2 и образцы II-3, II-1). Обратный ход изменения концентрации V<sub>O(3)</sub>" найден в центральной части кристалла в тех же рассматриваемых направлениях (рис. 4, а), при этом на периферии (образцы II-6, II-4, II-2) концентрация  $V_{O(3)}$ " не меняется, но в этой части найдено наибольшее содержание V<sub>La</sub> и V<sub>O(3)</sub>. (рис. 4, а). При отжиге этих образцов при 1000°С в вакууме в течение 4 ч концентрация V<sub>La</sub> и V<sub>O(3)</sub>" уменьшается, полоса поглощения, отвечающая за окраску пропадает, а оптическое пропускание образцов увеличивается (рис. 4, б).



Рис. 5. Спектры оптического пропускания разных частей кристалла III (области 1–6): до отжига (*a*) и после отжига в вакууме (б).

La<sub>3</sub>Ga<sub>5.14</sub>Si<sub>0.86</sub>O<sub>14.</sub> На рис. 5 представлены спектры оптического пропускания тех же самых областей кристалла III до и после отжига в вакууме при 1000°С в течение 4 ч, что и для кристалла II (рис. 4). Нами найдено, что кристалл III характеризуется большим многообразием точечных дефектов по сравнению с кристаллом II. Однако в отличие от кристалла II, в центре и на периферии кристалла III при переходе от верха и низа к середине (соответственно, образцы III-1, III-3 и образцы III-3, III-**5**) (рис. 1) увеличивается содержание  $V_{La}$  (наименьшее количество вверху) (рис. 5, а) и слабосвязанных бивакансий  $(2V_{La}, 3V_{O})^{x}$  (полоса 31000 см<sup>-1</sup>), последние отсутствовали в кристалле II. Замечено, что в середине кристалла отсутствуют кислородные вакансии, присутствующие в верхней (в наибольшем количестве) и нижней частях кристалла. В образцах III-1 и III-5 (верх и низ центра кристалла) найдены кислородные вакансии в позиции O(3) - V<sub>O(3)</sub> (полоса 28500 см<sup>-1</sup>). Полосу при 25000 см<sup>-1</sup> мы связали с вакансиями в позиции  $O(1) - V_{O(1)}$ , основываясь на данных работы [5], в которой предполагалось, что полосы поглощения в спектрах оптического пропускания 28500, 26000 и 25000 см<sup>-1</sup> обусловлены вакансиями в кислородных позициях. В образцах III–2, III–3, III–4 и III–6 есть вакансии в позиции  $O(2) - V_{O(2)}$ , которые соотнесены с полосой 26000 см<sup>-1</sup> (рис. 5, а).

Наибольшее содержание  $V_{La}$  наблюдается в середине кристалла (образцы III–3 и III–4), а наибольшее содержание дефектов ( $2V_{La}$ ,  $3V_0$ )<sup>x</sup> найдено для образцов III–3, III–4 и III–6. Для кристалла III наиболее дефектной оказалась середина кристалла, а наименее дефектным – верх кристалла (III–1 и III–2) и центр низа кристалла (III–5). По данным нейтроноструктурного анализа (табл. 3) в образцах III–1 и III–5 присутствуют вакансии в позициях La и, соответственно, в кислородных позициях O(1) и O(3) и O(1), что согласуется со спектрами оптического пропускания этих образцов (рис. 6).



Рис. 6. Спектры оптического пропускания разных образцов III-1 и III-5.

После отжига в вакууме всех частей кристалла III уменьшается концентрация  $V_{La}$  и  $(2V_{La}, 3V_0)^x$  и исчезает полоса поглощения, отвечающая за окраску кристаллов, при этом уменьшается содержание кислородных вакансий  $V_{0(3)}$  и  $V_{0(1)}$  (образцы III–1, III–5), а количество кислородных вакансий  $V_{0(2)}$  или уменьшается (образцы III–4 и III–6), или они исчезают (образец III–2 и III–3), что сопровождается увеличением пропускаемой способности кристаллов (рис. 5, б).

На бесцветный образец **Ш–3** после отжига в вакууме при 1000°С воздействовали  $\gamma$  – облучением с дозами от  $3 \cdot 10^3$  до  $1 \cdot 10^4$  кл/кг, что привело к его окрашиванию в светло-оранжевый цвет. При этом увеличилась концентрация  $V_{La}$  и ( $2V_{La}$ ,  $3V_0$ )<sup>x</sup>, обнаружены кислородные вакансии  $V_{O(2)}$  (полоса поглощения 26000 см<sup>-1</sup> слабо выражена), а величина пропускания образца при этом уменьшилась (рис. 7).



Рис. 7. Спектры оптического пропускания образца III–3: исходный образец (1), после отжига в вакууме (2), после γ – облучения: 3·10<sup>3</sup> кл/кг (3), 1·10<sup>4</sup> кл/кг (4), 3·10<sup>4</sup> кл/кг (5), 1·10<sup>5</sup> кл/кг (6), 1·10<sup>6</sup> кл/кг (7), 1·10<sup>7</sup> кл/кг (8).

При дозах облучения от  $1 \cdot 10^4$  до  $3 \cdot 10^4$  кл/кг произошло резкое увеличение содержания дефектов  $V_{La}$ ,  $(2V_{La}, 3V_0)^x$ ,  $V_{O(2)}$  с приобретением кристаллом оранжевой окраски. С увеличением дозы от  $3 \cdot 10^4$  до  $1 \cdot 10^6$  кл/кг окраска кристалла усилилась до темно-оранжевой, наблюдался дальнейший рост концентрации  $V_{La}$  и  $(2V_{La}, 3V_0)^x$  и появление  $V_{O(3)}$ , а при  $1 \cdot 10^7$  кл/кг – окраска кристалла стала темно-бурой с наихудшим пропусканием. Увеличением дозы  $\gamma$  – облучения сопровождалось увеличением интенсивности полосы 20800 см<sup>-1</sup>, отвечающей за окраску данных образцов (рис. 7).



Рис. 8. Спектры оптического пропускания образца III– 3: исходный образец (1), после отжига в вакууме и γ – облучения дозой 1·10<sup>7</sup> кл/кг (2), после γ – облучения дозой 1·10<sup>7</sup> кл/кг с последующим отжигом на воздухе при 100°С в течение 30 ч (3), при 120°С в течение 1 ч (4), при 250°С в течение 1 ч (5).

Образец III-3 темно-бурового цвета (рис. 8,

кривая 1) после отжига в вакууме при 1000°С и  $\gamma$  – облучения дозой  $1 \cdot 10^7$  кл/кг (рис. 8, кривая 2) – присутствие точечных дефектов вида  $V_{La}$ ,  $(2V_{La}, 3V_0)^x$ ,  $V_{O(2)}$  и  $V_{O(3)}$  – с последующим отжигом на воздухе при 100°С (рис. 8, кривая 3) – резко уменьшается концентрации  $V_{La}$ ,  $(2V_{La}, 3V_0)^x$  и незначительно  $V_{O(2)}$ , пропадают  $V_{O(3)}$  – при 120°С в течение 1 ч (рис. 8, кривая 4) – дальнейшее уменьшение  $V_{La}$ , пропадает  $(2V_{La}, 3V_0)^x$ , незначительно изменяется  $V_{O(2)}$  – и при 250°С в течение 1 ч (рис. 8, кривая 5) – уменьшение концентрации  $V_{O(2)}$ , резко уменьшается интенсивность полосы 20800 см<sup>-1</sup> – становится оранжевым с улучшением оптического пропускания.



Рис. 9. Спектры оптического пропускания образца III– 3: отжиг на воздухе (а): исходный III–3 образец (1), после отжига в вакууме (2) с последующим отжигом на воздухе при 300°С, в течение1 ч (3), при 400°С в течение 1 ч (4) и воздействие УФ (б): исходный оранжевый образец (1), после воздействия УФ (2).

После отжига в вакууме образец отжигали на воздухе (рис. 9, а), что привело к увеличению концентрации  $V_{La}$ ,  $(2V_{La}, 3V_0)^x$  и  $V_{0(2)}$  и усилению окраски кристалла. Воздействие УФ (рис.

9, б) на оранжевый образец приводит к ослаблению окраски (уменьшение интенсивности полосы 20800 см<sup>-1</sup>), при этом незначительно увеличивается концентрация  $(2V_{La}, 3V_0)^x$  и уменьшается концентрация  $V_{0(2)}$ .



Рис. 10. Спектры оптического пропускания кристалла IV (областей 1–6, *Z*–срезов): до отжига (а) и после отжига в вакууме (б) и кристаллов IV–7 (*Y*–срез) и IV–8 (*X*–срез) (в).

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

Таким образом, увеличение дозы  $\gamma$  – облучения усиливает окраску кристалла, увеличивает содержание точечных дефектов  $V_{La}$ , ( $2V_{La}$ ,  $3V_0$ )<sup>\*</sup>,  $V_{0(2)}$ . Это способствует появлению  $V_{0(3)}$ , что сопровождается уменьшением оптического пропускания образцов. Последующий отжиг на воздухе ослабляет окраску, уменьшает количество точечных дефектов и улучшает оптические свойства. Аналогичный эффект зафиксирован при действии УФ–излучения [6].

La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>O<sub>14</sub>. На рис. 10 представлены спектры оптического пропускания аналогичных кристаллам II (рис. 4) и III (рис. 5) областей кристалла IV до и после отжига в вакууме при 1000°С в течение 4 ч. В Z-срезах образцов кристалла IV (рис. 10, а) отсутствуют V<sub>O(3)</sub>" и V<sub>0(1)</sub>, в отличие образцов Z-среза кристаллов II (рис. 4, а) (полоса, обусловленная присутствием **V<sub>0(3)</sub>**, и полоса 28500см<sup>-1</sup>) и III (рис. 5, а) (наблюдаются три полосы, отвечающие за V<sub>0(3)</sub>", V<sub>0(2)</sub>" и V<sub>0(1)</sub>"). В областях 41000-34000 и 26000-20000 см<sup>-1</sup> Z-срезы кристалла IV имеют большую пропускаемую способность, чем Z срезы аналогичных областей кристаллов II и III, а областях 34000-26000 и 20000-15000 см<sup>-1</sup> наоборот.

Во всех образцах Z-среза кристалла IV наблюдаются  $V_{O(2)}$ , а в образцах IV–7 (Y–срез) и IV–8 (X–срез) появляются  $V_{O(3)}$ , при этом пропадают  $V_{O(2)}$  (рис. 10, в). Отжиг в вакууме (рис. 10, б) и  $\gamma$  – облучение (рис. 11) образцов кристалла IV оказывает такое же воздействие, как и на образцы кристалла III.



Рис. 11. Спектры оптического пропускания образца IV–3: исходный образец (1), после γ – облучения 3·10<sup>3</sup> кл/кг (2), 1·10<sup>4</sup> кл/кг (3), 3·10<sup>4</sup> кл/кг (4), 1•10<sup>5</sup> кл/кг (5), 1·10<sup>6</sup> кл/кг (6), 1·10<sup>7</sup> кл/кг (7).

Итак, в результате проведенной работы установлено, что область пропускания *Y54°* кристаллов стехиометрического состава, выращенных в атмосфере роста Ar+O<sub>2</sub>, больше, чем для *Z*-кристаллов, причем увеличение содержания галлия в составе шихты уменьшает дефектность кристалла и улучшает оптическое пропускание *Z*-среза, *Z*-кристалла. К такому же результату приводит и частичное замещение Si на Ge. Рост в Ar и отжиг в вакууме обесцвечивает кристалл и улучшает оптическое пропускание образцов, чему способствует и воздействие УФ–излучения, уменьшающее, кроме того, и концентрацию точечных дефектов. В то же время воздействие  $\gamma$ – облучения увеличивает дефектность и ухудшает пропускание образцов, а последующий отжиг на воздухе приводит к обратному эффекту.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Модифицированные редкоземелльные галлаты со структурой Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub> / Б. В. Милль, А. В. Буташин, Г. Г. Ходжабагян, Е. Л. Белоконева, Н. В. Белов // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 264, № 6. – С. 1385–1389.

2.Growth of langasite via Bridgman technique along [0001],  $[2\overline{1}\ \overline{1}\ 0]$  and  $[01\overline{1}\ 1]$  for piezoelectric applications / S. Uda, H. Inaba, J. Harada, K. Hoshikawa // J. of Crystal Growth. – 2004. – Vol. 271. – P. 229–237.

3. Single crystal growth of langasite ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ ) by via the vertical Bridgman (VB) method in air and in an Ar atmosphere / T. Taishi [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 304. – P. 4–8.

4. Growth of langasite ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ ) crystals by vertical Bridgman (VB) method in air and in an Ar atmosphere for applications to pressure sensors / T. Taishi [et al.] // Abstr. 15<sup>th</sup> Intern. Conf. on Crystal Growth, Salt Lake City, Utah, USA, 12 – 17 August 2007. – P. 100.

5.Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита – La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> / Е. Н. Доморощина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.

6.Changes in defects under external influence in langasite crystals / A. Dubovsky, E. Domoroshina, G. Kuz'micheva, G. Semenkovich // Proc. IEEE International Frequency Control Symposium and Exhibition. – 2004. – P. 642–645.

7. Доморощина Е.Н. Исследование состава, строения и свойств кристаллов семейства лангасита в зависимости от условий выращивания : автореф. дис . . . канд. хим. наук : 02.00.21 / Доморощина Елена Николаевна. – М., 2005. – 24 с.

8.Влияние γ – облучения на оптические и механические свойства лангасита / В. И. Бурков [и др.] // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 722–725.

9.Growth, properties and application as an electrooptic Q-switch of langasite crystal / H. Kong [et al.] // J. of Crystal growth. – 2003. – Vol. 254. – P. 360–367.

10. Circular dichroism spectra of langasite family crystals in the range of electronic transitions of structure defects / V. I. Burkov [et al] // Crystallography reports. – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 843–846.

11. Оптическая и ЭПР-спектроскопия примесных центров в кристаллах лангасита / А. В. Буташин [и др.] // XIII Нац. конф. по росту кристаллов : тез. докл. конф., М., Россия, 17 – 22 ноября 2008. – М., 2008. – С. 532.

12. Журов, В. В. Программа PROFIT уточнения кристаллической структуры по порошковым данным / В. В. Журов, С. А Иванов // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 239–243.

13. Филонова, Е. А. Элементы структурного анализа. Метод FULLPROF как один из методов обработки дифракционных данных. Методические указания для студентов химического факультета / Е. А. Филонова, А. Н. Пирогов. – Екатеринбург, 2005. – 35 с.

14. Филонова, Е. А. Элементы структурного анализа. Часть 2. Рекомендации к использованию метода Ритвельда для обработки дифракционных данных. Методические указания для студентов химического факультета / Е. А. Филонова. – Екатеринбург, 2006. – 32 с.

15. Boultif, A. Powder pattern indexing with the dichotomy method / A. Boultif, D. Louer // J. of Appl. Cryst. -2004. - Vol. 37. - P. 724-731.

16. Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns / R. A. Young [et al] // User's guide to program DBWS-9411. – 30 March 1995.

17. Влияние состава на упругие свойства лангасита / А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, Е. Н. Доморощина, Г. М. Кузьмичева, В. Б.Рыбаков // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 601–607.

18. Sheldrick, G. M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. – University of Gottingen, Germany. – 1997.

19. Нейтронографическое и рентгенографическое изучение кристаллов лангасита / Г. М. Кузьмичева, О. Захарко, Е. А. Тюнина, В. Б. Рыбаков, Е. Н. Доморощина, А. Б. Дубовский // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 6. – С. 989–994.

УДК 621.56

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Б.А. Арутюнов, профессор, Юсуф Ахмед Эльсадиг Мохаммед, аспирант кафедра Процессы и аппараты химической технологии им. Н.И. Гельперина МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: arutiunov33@mail.ru

R статье приводятся результаты расчета теплоты бинарных смесей на основе разработанного термодинамического анализа процесса перехода жидкость-пар.

LII narticle results and calculations of heat of binary mixes on the basis of the developed thermodynamic analysis of process of transition a liquid- vapor are presented.

Ключевые слова: теплота парообразования, термодинамический метод, бинарные смеси. Key words: heat of steam formation, thermodynamic method, binary mixtures.

Существующие методы расчета теплоты парообразования смеси различных веществ, предусматривающие знания огромного количества дополнительной информации о свойствах компонентов смеси, отличаются большой сложностью [1, 2].

В настоящей работе предлагается простой термодинамический метод, позволяющий определить теплоту парообразования смеси при ограниченном количестве информации об индивидуальных свойствах компонентов.

Имеется двухкомпонентная смесь. Исследование проводится с помощью H-T диаграммы по двум схемам расчета, схема теплоты парообразования по упрощенной методике представлена на рис. 1.

Сущность метода основана на предположении о том, что процесс парообразования смеси происходит при постоянной температуре  $T_{_{KCM}}$ , определяемой известными способами.



Рис. 1. Процесс парообразования двухкомпоненетой смеси при T=const.

Пусть при T<sub>ксм</sub> в процессе подвода теплоты в количестве *r*<sub>см</sub> (теплота парообразования смеси)

смесь переходит в парообразное состояние, т.е. предполагается, что переход насыщенной жидкости в сухой пар смеси происходит при  $T_{\hat{e}\hat{n}\hat{i}}$  =const и x=const.

В реальных процессах парообразования при T=const концентрации компонентов изменяются, и этот процесс считается неравновесным. Но процесс парообразования при T=const и x=const можно осуществить регулированием давления в системе.

Рассмотрим состояния компонентов смеси в точках начала и конца кипения. В состоянии 1 НКК является перегретой жидкостью относительно равновесной температуры кипения  $T_{s1} < T_{kcm}$  при давлении р ( $T_{s1}$  – температура кипения НКК). Второй компонент в точке 1 является недогретой жидкостью, так как  $T_{kcm} < T_{s2}$  ( $T_{s2}$  – температура кипения ВКК). В состоянии 2 НКК представляет собой перегретый пар  $T_{s1} < T_{kcm}$ , а ВКК является переохлажденным паром, так как  $T_{kcm} < T_{s2}$ . В силу того, что в процессе парообразования  $r_{cm} = \Delta H_{1-2}$ , то она не должна зависеть от того каким путем осуществляется пороцесс перехода жидкости в пар.

Это означает, что переход из состояния 1 в состояние 2 можно осуществить раздельно для каждого компонента процессами 1-3-4-2 и 1-5-6-2. Процесс 1-3-4-2 соответствует процессу перехода НКК из состояния 1 в 2, а 1-5-6-2 соответствует процессу перехода ВКК из состояния 1 в 2. Тогда теплоту парообразования смеси можно определить как сумму изменений энтальпии каждого компонента при переходе из состояния 1 в 2 с учетом их концентраций.

$$\Delta H_{1-2cM} = x \Delta H_{1342}^{HKK} + (1-x) \Delta H_{1562}^{BKK}.$$
 (1)

Остается теперь определить правую часть уравнения (1). Здесь необходимо сделать следующие допущения: будем считать, что при смещении сухих паров НКК и ВКК тепловые эффекты смещения отсутствуют, что в прин-
ципе соответствует реальности; энтальпия пара компонентов смеси не зависит от давлений.

С учетом выдвинутых предложений необходимо преобразовать уравнение (1). В результате можно записать, что

$$\Delta H_{cM} = x \left( H_2^{HKK} - H_1^{HKK} \right) + \left( H_2^{BKK} - H_1^{BKK} \right) (1 - x) .$$
(2)

Но

$$x\left(\mathrm{H}_{2}^{HKK} - \mathrm{H}_{1}^{HKK}\right) = xC_{pHKK}^{\mathcal{H}}\left(\mathrm{T}_{s1}^{HKK} - \mathrm{T}_{cm}\right) + xr^{\mathrm{HKK}} + C_{pHKK}^{n}\left(\mathrm{T}_{cm} - \mathrm{T}_{s1}^{HKK}\right),$$
(3)

а

$$(1-x)\left(H_{2}^{BKK} - H_{1}^{BKK}\right) =$$

$$= (1-x)C_{pBKK}^{\mathcal{K}}\left(T_{s2}^{BKK} - T_{cM}\right) + (1-x)r^{BKK} +$$

$$+ (1-x)C_{pBKK}^{n}\left(T_{cM} - T_{s2}^{BKK}\right).$$
(4)

Температура кипения смеси определялась по уравнению:

$$\Gamma_{\kappa c M} = \sum_{1}^{n} \Phi_{i} T_{Si}$$

$$(5)$$

$$\Phi_i = \frac{y_i \sqrt{ki}}{\sum\limits_{i=1}^{n} y_i \sqrt{ki}} \,. \tag{5a}$$

Заменив в уравнении (2) первый и второй члены правой части на (3) и (4), получим:

$$\Delta H_{cM} = xr_1 + (1 - x)r_2 - xC_{pHKK}^{\mathcal{H}}(T_{\kappa cM} - T_{s1}^{\Pi KK}) + xC_{pHKK}^n(T_{\kappa cM} - T_{s2}^{BKK}) + (1 - x)C_{pBKK}^{\mathcal{H}}(T_{s2}^{BKK} - T_{\kappa cM}) - (6)$$

$$-(1-x)C_{pHKK}^{n}\left(T_{s1}^{HKK}-T_{\kappa c M}\right)$$

Или

$$\Delta H_{cM} = xr_1 + (1-x)r_2 - x\Delta C_{p1}(T_{\kappa cM} - T_{s1}^{HKK}) + (1-x)C_{p2}(T_{s2}^{BKK} - T_{\kappa cM})$$
(7)

где  $\Delta C_{p1} = C_{pHKK}^{\infty} - C_{pHKK}^{n}$  – разность средних теплоемкостей жидкости и пара НКК в интервале температур  $T_{\kappa cm} \div T_{s1}^{HKK}$ ,  $\Delta C_{p2} = C_{pBKK}^{\infty} - C_{pBKK}^{n}$  – разность средних теплоемкостей жидкости и пара ВКК в интервале температур  $T_{\kappa cm} \div T_{s2}^{BKK}$ .

Полученный результат позволяет рассчитать теплоту парообразования смеси по известным значениям теплоемкостей и теплот парообразования компонентов [3–5]. По уравнению (7) были определены теплоты парообразования различных смесей: около 50. Результаты расчета для некоторых смесей представлены в табл. 1-4. Результаты расчета по уравнению (7) были сопоставлены с расчетами по программе ПРО-2 для смесей различных углеводородов: насыщенных, изомеров, ненасыщенных, циклических соединений, спиртов. Сопоставление показало, что наблюдается хорошее совпадение результатов, полученных по уравнению (7) с расчетами по ПРО-2. Откло-

Таблица. 1 Сопоставление расчетных значений  $r_{cM}$  пентан – октан, полученных с использо-ванием уравнения (7) и программы UNIFAC в зависимости от концентрации компонентов смеси при p=0.1 МПа.

Χ	T <sub>c</sub>	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{pacy}}$	$\Delta \mathbf{H}_{unifac}$	σ, %
0	125.7	303.5	303.5	0
0.1	108.5	313.4	312.8	0.19182
0.2	96.6	319.8	319.1	0.21937
0.3	85.7	326.2	325.1	0.33836
0.4	75.2	332.6	331.2	0.42271
0.5	65.2	338.8	337.3	0.44471
0.6	56.4	344.4	342.9	0.43745
0.7	49.2	349.4	347.8	0.46003
0.8	43.6	352.9	351.8	0.31268
0.9	39.3	356	355	0.28169
1	36.5	357.4	357.4	0

Таблица. 2 Сопоставление расчетных значений *r*<sub>см</sub> валериановый альдегид – толуол, полученных с использованием уравнения (7) и программы UNIFAC в зависимости от концентрации компонентов смеси при p=0.1 МПа.

Χ	T <sub>c</sub>	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{pacy}}$	$\Delta \mathbf{H}_{unifac}$	σ, ٪
0	110.6	363.6	363.6	0
0.1	110	366.7	366.5	0.05457
0.2	108.4	370.5	370.2	0.081037
0.3	107.7	373.8	373.3	0.133941
0.4	107	377	376.5	0.132802
0.5	106.3	380.3	379.8	0.131648
0.6	104.9	384.1	383.6	0.130344
0.7	104.3	387.3	386.8	0.129266
0.8	104.4	390	389.7	0.076982
0.9	103.2	393.7	393.5	0.050826
1	102.5	397	397	0

Таблица 3. Сопоставление расчетных значений *r*<sub>см</sub> пропиловый спирт – бутиловый спирт.

полученных с использованием уравнения (7) и программы UNIFAC в зависимости от концентрации компонентов смеси при p=0.1 МПа.

Χ	Tc	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{pacy}}$	$\Delta \mathbf{H}_{unifac}$	σ,%
0	117.6	583.2	583.2	0
0.1	115	595.2	593.4	0.3033
0.2	112.5	606.5	603.8	0.4471
0.3	110	618.9	615.1	0.6177
0.4	107.5	631.7	627.3	0.7014
0.5	105	645.1	640.7	0.6867
0.6	102.5	659.6	655.5	0.6254
0.7	100	674.9	672.1	0.4166
0.8	97	693.3	693.3	0
0.9	117.6	583.2	583.2	0
1	115	595.2	593.4	0.3033

нение составило около 1.0%. Сопоставление результатов с другими программами значительно хуже, иногда превышало 10%. Это связано с тем, что исходные данные по *r* компонентов в этих программах отличались от наших и ПРО-2.

Таблица 4. Сопоставление расчетных значений *r*<sub>см</sub> пенетен-1 – гексан. полученных с использова-

нием уравнения (7) и программы UNIFAC в зависимости от концентрации компонентов смеси при p=0.1 МПа.

X	Tc	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{pacy}}$	$\Delta \mathbf{H}_{unifac}$	σ, %
0	68.7	334.1	334.1	0
0.1	65.5	336.1	335.9	0.0595
0.2	62.1	338.4	338.1	0.0887
0.3	58.7	340.7	340.3	0.1175
0.4	55.0	343.1	342.7	0.1167
0.5	51.3	345.7	345.3	0.1158
0.6	47.4	348.4	348.1	0.0862
0.7	43.3	351.4	351.1	0.0854
0.8	39.1	354.4	354.3	0.0282
0.9	34.6	358.0	357.9	0.0279
1	30	361.5	361.5	0

Вторая схема расчета теплоты парообразования является более строгой с точки зрения процесса фазового перехода двухкомпонентных смесей. В этом случае необходимо учесть, что при постоянном давлении и x=const процесс парообразования зеотропных смесей происходит в некотором интервале температур  $T_1 \div T_2$  согласно диаграмме равновесия T(x, y).



Рис. 2. Процесс парообразования двухкомпоненетой смеси при p=const.

Здесь также выдвигается допущение о равенстве нулю теплоты смешения паров компонентов. Тогда методику расчета теплоты парообразования для рассматриваемого случая перехода жидкой смеси в пар можно построить на следующей схеме, представленной в H-T диаграмме на рис. 3.

Теплота парообразования  $\Delta H_{12}$  исследуемой смеси в процессе 1-2, согласно схеме на рис. 3, можно определить как сумму изменений

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

энтальпий каждого компонента в отдельности с учетом их концентраций: для НКК изменение энтальпии в процессе 1432, а для ВКК – в процессе 1562. Исследуем, в каком состоянии находятся НКК и ВКК в точках 1 и 2. В состоянии 1 НКК является перегретой жидкостью, так как  $T_{s1} < T_1$ , а в состоянии 2 он является перегретым паром, так как  $T_{s1} < T_2$ . Что касается ВКК, то он в состоянии 1 является недогретой жидкостью относительно равновесной температуры  $T_{s1}$ , так как  $T_{s2} > T_1$ , а в состоянии 2 пар ВКК является переохлажденным относительно  $T_{s2}$ . Процессы 4-3 и 5-6 – это процессы парообразования чистых компонентов.



Рис. 3. Процесс парообразования двухкомпоненетой смеси при p=const.

Тогда определение теплоты парообразования в процессе 1-2 может быть заменено согласно схеме:

$$\Delta H_{cM} = x C_{p1}^{\mathcal{H}} (T_{s1} - T_1) + x r_1 + x C_{p1}^{n} (T_2 - T_{s1}) + + (1 - x) \overline{C}_{p2}^{\mathcal{H}} (T_{s2} - T_1) + (1 - x) r_2 + + (1 - x) \overline{C}_{p2}^{n} (T_2 - T_{s2})$$
(8)

Расчеты теплоты парообразования по уравнению (8) приводятся в табл. 5-8. Там же для сравнения приводятся расчетные данные, полученные по формуле (7) и рассчитанные по программам ПРО-2. Как видно из таблиц расхождения в  $\Delta H_{\tilde{n}i}$ , определенному по уравнению (8) и по уравнению (7), а так же по программа ПРО-2 не более 1%.

Сопоставление расчетных значений  $\Delta H_{\tilde{n}\tilde{l}}$  по первой и второй схеме показали высокую сходимость результатов – погрешность не более 1%.

В заключении можно констатировать, что разработан простой термодинамический метод расчета  $\Delta H_{cm}$  для двухкомпонентных смесей, состоящих из алкановых, алкеновых циклических углеводородов, спиртов.

Таблица 7. Сопоставление расчетных значений *r*<sub>см</sub> пропиловый спирт – бутиловый спирт,

полученных с использованием уравнения (8) и
программы UNIFAC в зависимости от
концентрации компонентов смеси при р=0.1
МПа

Χ	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{pacy}}$	$\Delta \mathbf{H}_{unifac}$	σ٪
0		117.6	583.2	583.2	0.00
0.1	115.5	117	597.1	595.7	0.23
0.2	113	115.3	610.4	607.8	0.43
0.3	110.3	113	623.1	619.8	0.53
0.4	108.3	111.5	634.4	630.4	0.63
0.5	106	110	647.8	643.6	0.65
0.6	103.8	108	659.4	655.2	0.64
0.7	102.5	105.5	667	663.4	0.54
0.8	100.5	103.5	677.6	674.9	0.40
0.9	98.5	100.5	686.8	685.2	0.23
1	97		693.3	693.3	0.00

Таблица 8. Сопоставление расчетных значений

*r*<sub>см</sub> 1-пентен – гексан, полученных с использованием уравнения (8) и программы UNIFAC в зависимости от концентрации компонентов смеси при р=0.1 МПа.

смеси при р=0.1 МІ								
Х	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{pacy}}$	$\Delta \mathbf{H}_{unifac}$	σ, %			
0		68.7	334.1	334.1	0.00			
0.1	63	67	344.4	344.5	-0.03			
0.2	57	64	353.1	353.5	-0.11			
0.3	52	61.5	360.2	360.5	-0.08			
0.4	48	58	363.3	363.8	-0.14			
0.5	44	55	367.5	367.8	-0.08			
0.6	41	52	369.2	369.5	-0.08			
0.7	37.5	47	369.5	369.7	-0.05			
0.8	35	43.5	369.6	369.9	-0.08			
0.9	33	37	364.8	364.8	0.00			
1	30		361.5	361.5	0.00			

Таблица 5. Сопоставление расчетных значений  $r_{cM}$  пентан – октан, полученных с использованием уравнения (8) и программы UNIFAC в зависимости от концентрации компонентов смеси при p=0.1 МПа.

Х	T <sub>1</sub>	$T_2$	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{pacy}}$	$\Delta \mathbf{H}_{unifac}$	σ, ٪
0		125.7	303.5	303.5	0.00
0.1	102	122	353.8	355.3	-0.42
0.2	85	118	385.7	388.1	-0.62
0.3	74	114	402.3	405.6	-0.82
0.4	64	110	417.6	420.4	-0.67
0.5	57	105	423.5	426.3	-0.66
0.6	52	98	421.6	424.1	-0.59
0.7	48	92	419.7	421.5	-0.43
0.8	42	82	416.3	417.5	-0.29
0.9	38	69	404.3	404.6	-0.07
1	36.5		357.4	357.4	0.00

Таблица 6. Сопоставление расчетных значений  $r_{cu}$  валериановый альдегид – толуол, получен-

ных с использованием уравнения (8) и программы UNIFAC в зависимости от концентрации компонентов смеси при p=0.1 МПа.

Χ	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{pacy}}$	$\Delta \mathbf{H}_{unifac}$	σ, ٪
0		110.6	363.6	363.6	0.00
0.1	110.48	110.5	366.4	366.2	0.05
0.2	110.05	110.1	369.5	369.1	0.11
0.3	109.65	109.7	372.4	372	0.11
0.4	109.35	109.4	375	375	0.00
0.5	109	109.1	378.4	378	0.11
0.6	108.65	108.7	380.8	380.9	-0.03
0.7	108.45	108.5	384.3	383.8	0.13
0.8	108.05	108.15	387.3	387.1	0.05
0.9	107.82	107.85	390.2	390	0.05
1	102.5		297	397	0.00

#### Обозначения:

 $T_{\kappa c m}$  – температура кипения смеси;  $T_{s1}$ ,  $T_{s2}$  – температура кипения компонентов 1 и 2;  $r_{cm}$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  – теплоты парообразования смеси и компонентов 1 и 2;  $C_{pHKK}^n$ ,  $C_{pHKK}^{\infty}$  – средние теплоемкости НКК для пара и жидкости в интервале температур  $T_{s1}^{HKK} \div T_{\kappa c m}$ ;  $C_{pBKK}^n$ ,  $C_{pBKK}^{\infty}$  – средние теплоемкости ВКК для пара и жидкости в интервале температур  $T_{s1}^{HKK} \div T_{s2}$ ;  $H_1^{HKK}$ ,  $H_2^{MKK}$  – средние теплоемкости ВКК для пара и жидкости в интервале температур  $T_{\kappa c m} \div T_{s2}$ ;  $H_1^{HKK}$ ,  $H_2^{HKK}$  – энтальпии НКК в состояниях 1 и 2;  $H_1^{BKK}$ ,  $H_2^{BKK}$  – энтальпии ВКК в состояниях 1 и 2;  $\Delta H_{cm}$  – разность энтальпии смеси в состояниях 1 и 2; x – концентрация НКК; НКК – низкокипящий компонент; ВКК – высококипящий компонент.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.

2. Бретшнайдер, С. Свойства газов и жидкостей / С. Бретшнайдер. – М.-Л. : Химия, 1966. – 536 с.

3. Варгафтик, Н. Б. Справочник термодинамическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. – М. : Изд-во Наука, 1972. – 720 с.

4. Татевский, В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физикохимических свойствах / В. М. Татевский. – М. : Изд.МГУ, 1953. – 320 с.

5. Yonglove, B. A. Termophysical Propeties of Metane, Ethane, Propane, Butane, isobutene / B. A. Yonglove, J. F. Ely // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – Vol. № 4. – P. 577–797.

УДК 621.56

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЧИСТЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Б.А. Арутюнов, профессор, Юсуф Ахмед Эльсадиг Мохаммед, аспирант,

Е.В. Аушева, студент

кафедра Процессы и аппараты химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: arutiunov33@mail.ru

В статье приводятся результаты в приведенной форме представления экспериментальных В данных теплоты парообразования в зависимости от приведенной температуры (плотности) для индивидуальных органических веществ и их смесей.

In this article the results of experimental data for heats of steam formation depending on temperature (density) for individual organic substances and mixtures are presented

**Ключевые слова:** теплота парообразования, бинарные смеси, углеводороды, температурная зависимость.

Key words: heats of steam formation, binary mixtures, hydrocarbons, temperature dependence.

Для построения обобщенной зависимости приведенной теплоты парообразования от приведенной плотности использован метод, разработанный в работе [1], основой которого является термодинамический анализ процесса фазового перехода жидкость-пар, позволивший найти в этой области фундаментальную точку, выбранную в качестве масштабного состояния, отвечающего абсолютному минимуму свободной энергии. Обработка экспериментальных данных о теплоте парообразования в приведенной форме проводилась в виде:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\frac{\rho'}{\rho'_m}\right) \tag{1}$$

Результаты обработки в виде (1) приводятся на рис. 1 для индивидуальных углеводородов. Как видно из рис. 1, наблюдается хорошее согласование экспериментальных данных разных авторов для различных индивидуальных веществ [2–4].

Результаты обработки в виде (1) для бинарных смесей органических веществ также показали хорошее совпадение с данными, полученными расчетным путем с помощью программы ПРО-2.

Полученные результаты были апроксимированы в виде полиномов, которые имеют следующий вид:

- для индивидуальных веществ

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -0.924 \left(\frac{\rho}{\rho_m}\right)^2 + 3.263 \left(\frac{\rho}{\rho_m'}\right) - 1.33, \quad (2)$$

- для бинарных смесей

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -0.224 \left(\frac{\rho'}{\rho'_{mcc}}\right)^2 + 1.964 \left(\frac{\rho'}{\rho'_{mcc}}\right) - 0.74 \quad (3)$$

Погрешность  $\Delta H_m$  и  $\Delta H_{mcc}$  по формулам

(3) и (4) не превышает 3%. Для определения масштабов приведения для искомой величины и аргументов требуются температурные зави-



Рис. 1. Зависимость  $\Delta H / \Delta H_m$  от приведенной плотности  $\rho' / \rho'_m$  для чистых веществ.

симости  $\rho'(T)$ ,  $\rho''(T)$ ,  $\overline{\rho}'_{CM}(T)$ ,  $\overline{\rho}''_{CM}(T)$ . В работе [1] показано, что существует связь между  $T_m$  (температурой в точке минимума свободной энергии) и критической температурой  $T_k$  в виде:

$$T_m \cong 0.76T_k \tag{4}$$

Расхождения  $T_m$  для различных индивидуальных веществ и их бинарных смесей, определенные по уравнению (4) и по экспериментальным данным, не превышает 3%, что меньше погрешности определения  $T_k$ .

Т<sub>ксс</sub> были рассчитаны по формуле:

$$\Gamma_{kcc} = \sum \Phi_i T_{ki} \tag{5}$$

где

$$\Phi_i = \frac{y_i v_{ki}}{\sum\limits_{1}^{n} y_i v_{ki}} \,. \tag{6}$$

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

Таким образом, наличие связи между  $T_m$  и  $T_k$  существенно сокращает объем необходимой информации. Что касается масштаба для искомой величины  $\Delta H_m$ , то здесь необходимо располагать одним значением  $\Delta H$  при заданном значении  $T(\rho)$ , чтобы определить  $\Delta H_m$  по уравнениям (2) и (3). Для этого можно воспользоваться любым из методов [1], разработанных для определения  $\Delta H$  индивидуальных веществ при давлении 0.1 МПа. Для определения  $\Delta H_{mcc}$  при давлении 0.1 МПа, можно также воспользоваться методом, разработанным авторами этой статьи [4].





Учитывая то обстоятельство, что измерения свойств веществ проводятся в зависимости от Т или Р, для упрощения расчетных операций, была предпринята попытка замены приведенной переменной  $\frac{\rho'}{\rho'_m}$  на  $\frac{T}{T_m}$ . Результаты обработки экспериментальных данных о теплоте парообразования для индивидуальных веществ:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = f\left(\frac{T}{T_m}\right) \tag{7}$$

приводятся на рис. 2. Аналогичные результаты были получены и для бинарных смесей.

Результаты обработки были аппроксимированы и имеют вид:

- для индивидуальных веществ:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -1.958 \left(\frac{T}{T_m}\right)^2 + 2.671 \left(\frac{T}{T_m}\right) + 0.295 \qquad (8)$$

для бинарных смесей:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = -1.516 \left(\frac{T}{T_{mcc}}\right)^2 + 1.758 \left(\frac{T}{T_{mcc}}\right) + 0.76.$$
(9)

Иллюстрация применимости разработанного метода представлена в виде табл. 1 и 2 для теплот парообразования индивидуальных веществ и бинарных смесей.

**Обозначения:**  $\Delta H$ ,  $\Delta H_m$  – теплота парообразования вещества;  $\Delta H_{cs}$ ,  $\Delta H_{mcc}$  – теплота парообразования смеси;  $\rho'$ ,  $\rho'_m$  – плотность вещества;  $\rho'_{CM}$ ,  $\rho'_{mcc}$  – плотность смеси;  $T_{\kappa cM}$  – температура кипения смеси; Т – текущая температура кипения;  $T_m$  – температура в точке минимума свободной энергии;  $v_{ki}$  – критический объем *i*-го компонента;  $y_i$  – мольная доля *i*го компонента в смеси.

T (	1	D			~		T	
Гаодина		Расчетные	значения	теплоты	Tanoon	пазования и		лпя метана
таолица	1.	I de le mbre	Juna lounn	Tennorbi	nupooo	pusobulinn n	- m≁	unn morana.

Т, К	Р, Па	v′, м <sup>3</sup> /кг	v", м <sup>3</sup> /кг	∆Н, кДж/кг	L, кДж/кг	ρ΄/ρ΄ <sub>m</sub>	$\Delta H/\Delta H_m$	T/T <sub>m</sub>	T/T <sub>k</sub>
110	87.89	0.002345	0.6287	514.5	55.05034	1.150107	1.194013	0.758621	0.577276
115	132.4	0.002385	0.4316	505.3	56.82807	1.130818	1.172662	0.793103	0.603516
120	192	0.002427	0.3065	494.8	58.38202	1.111248	1.148294	0.827586	0.629756
125	269,1	0.002472	0.2243	483.6	59.69391	1.091019	1.122302	0.862069	0.655996
130	367.1	0.002521	0.1681	471.6	60.78405	1.069814	1.094453	0.896552	0.682236
135	489.5	0.002575	0.1282	458.8	61.49344	1.047379	1.064748	0.931034	0.708475
140	637.5	0.002633	0.09971	445.3	61.88659	1.024307	1.033418	0.965517	0.734715
145	813.6	0.002697	0.07878	430.9	61.90113	1	1	1	0.760955
150	1033	0.00277	0.06223	414.9	61.42218	0.973646	0.962868	1.034483	0.787195
155	1288	0.002851	0.04977	396.9	60.43167	0.945984	0.921095	1.068966	0.813435
160	1588	0.002947	0.03996	376.2	58.77664	0.915168	0.873056	1.103448	0.839675
165	1938	0.003061	0.03214	352.3	56.3551	0.881085	0.817591	1.137931	0.865914
170	2338	0.003202	0.02593	324.9	53.13806	0.842286	0.754003	1.172414	0.892154
175	2788	0.003394	0.02093	291.3	48.89037	0.794638	0.676027	1.206897	0.918394
180	3288	0.003678	0.01691	247.8	43.50682	0.733279	0.575075	1.241379	0.944634

Т, <b>К</b>	Р, Па	ρ΄, м <sup>3</sup> /кг	ρ", $m^3/\kappa \Gamma$	Н`, кДж∕кг	h, кДж/кг	L, кДж/кг	$\rho \textrm{'}/\rho_m$	$\Delta H/\Delta H_m$	$T/T_m$	$T/T_K$
300	251.839	7.993	638.182	60.329	425.451	31.113	1.120	1.179	0.822	0.611
310	374.679	11.508	628.512	83.560	441.027	31.962	1.103	1.154	0.849	0.632
320	541.156	16.101	618.591	107.240	456.784	32.735	1.085	1.129	0.877	0.652
330	761.209	21.962	608.393	131.395	472.716	33.409	1.067	1.102	0.904	0.672
340	1045.690	29.283	597.888	156.000	488.800	33.961	1.049	1.075	0.932	0.693
350	1406.233	38.254	587.041	181.200	505.100	34.365	1.030	1.046	0.959	0.713
355	1618.840	43.418	581.475	194.000	513.300	34.501	1.020	1.031	0.973	0.723
356	1664.150	44.508	580.350	196.600	514.900	34.522	1.018	1.028	0.975	0.725
357	1710.418	45.617	579.220	199.200	516.500	34.542	1.016	1.025	0.978	0.728
358	1757.658	46.746	578.086	201.800	518.200	34.560	1.014	1.022	0.981	0.730
359	1805.883	47.895	576.949	204.300	519.800	34.575	1.012	1.019	0.984	0.732
360	1855.105	49.063	575.806	206.900	521.500	34.589	1.010	1.016	0.986	0.734
361	1905.338	50.252	574.660	209.500	523.100	34.600	1.008	1.013	0.989	0.736
362	1956.595	51.462	573.508	212.200	524.800	34.609	1.006	1.009	0.992	0.738
363	2008.888	52.692	572.353	214.800	526.400	34.615	1.004	1.006	0.995	0.740
364	2062.000	53.942	571.193	217.400	528.000	34.616	1.002	1.003	0.997	0.742
365	2116.635	55.213	570.028	220.000	529.700	34.623	1.000	1.000	1.000	0.744
366	2172.116	56.506	568.858	222.400	531.300	34.622	0.998	0.997	1.003	0.746
367	2228.686	57.819	567.684	225.300	533.000	34.620	0.996	0.994	1.005	0.748
368	2286.357	59.154	566.505	227.900	534.600	34.615	0.994	0.990	1.008	0.750
369	2345.143	60.511	565.321	230.600	536.300	34.607	0.992	0.987	1.011	0.752
370	2405.058	61.889	564.131	233.200	538.000	34.598	0.990	0.984	1.014	0.754
371	2466.114	63.289	562.937	235.892	539.606	34.585	0.988	0.981	1.016	0.756
372	2528.324	64.711	561.738	238.600	541.300	34.570	0.985	0.977	1.019	0.758
374	2656.262	67.622	559.324	243.900	544.600	34.532	0.981	0.971	1.025	0.762
375	2722.016	69.112	558.108	246.600	546.200	34.508	0.979	0.967	1.027	0.764
380	3069.163	76.900	551.948	260.100	554.500	34.350	0.968	0.951	1.041	0.774
390	3860.659	94.252	539.171	287.600	571.000	33.801	0.946	0.915	1.068	0.795
395	4308.326	103.849	532.524	301.500	579.200	33.396	0.934	0.897	1.082	0.805
400	4792.805	114.083	525.683	315.600	587.300	32.894	0.922	0.877	1.096	0.815
410	5878.734	136.518	511.328	343.886	603.004	31.565	0.897	0.837	1.123	0.836
420	7131.329	161.664	495.877	372.539	617.937	29.731	0.870	0.792	1.151	0.856
430	8563.105	189.607	478.980	401.546	631.774	27.285	0.840	0.743	1.178	0.876
440	10186.112	220.418	460.032	430.920	643.977	24.071	0.807	0.688	1.205	0.897
450	12011.845	254.149	437.820	460.671	653.505	19.827	0.768	0.623	1.233	0.917
460	14051.169	290.835	408.948	490.810	657.652	13.954	0.717	0.539	1.260	0.937

Таблица 2. Расчетные значения теплоты парообразования и T<sub>m</sub> для смеси н-пентан(0.5)-*н*-гексан(0.5).

# ЛИТЕРАТУРА:

1. Арутюнов, Б. А. Исследования термодинамических свойств веществ при фазовых переходах жидкость-пар / Б. А. Арутюнов, А. Б. Арутюнов // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 2 – С. 37–41.

2. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.

3. Варгафтик, Н. Б. Справочник термодинамическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. – М. : Изд-во Наука, 1972. – 720 с.

4. Татевский, В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физикохимических свойствах / В. М.Татевский. – М.: Изд.МГУ, 1953. – 320 с.

5. Yonglove, B. A. Termophysical Propeties of Metane, Ethane, Propane, Butane, isobutene / B. A.Yonglove, J. F. Ely // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – Vol. № 4. – P. 577–797.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УЛК 546.98 544.478.34 546.11

# МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ С ВОДОРОДОМ НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ

А.С. Беренблюм, профессор, Х.А. Аль-Вадхав, аспирант кафедра Физической химии, им. Я.К.Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ayb@go.ru

Разработан метод изучения взаимодействия исходных соединений палладия (например, ацетата или хлорида) на носителе с молекулярным водородом. Он основан на поглощении выделяющейся в реакции соответствующей кислоты и количественном ее определении. Создана специальная установка, дающая возможность изучать кинетику таких реакции. Метод позволяет изучать механизм формирования металлических центров на поверхности гетерогенных катализаторов A method was developed to study the initial palladium compounds (e.g. acetate or chloride) interaction with

molecular hydrogen on a carrier surface. It is based on absorption of the corresponding acid evolved in the course of the reaction and its quantitative determination. A special apparatus was created enabling to study the kinetics of such reactions. The method allows investigating the metal centers formation on a heterogeneous catalyst surface.

Ключевые слова: метод, реакционная способность, поверхность, катализ, палладий, восстановление водородом. Key words: method, reactivity, surface, catalysis, palladium, reduction by hydrogen.

Нанесенные палладиевые катализаторы нашли широкое применение в промышленном органическом синтезе, и, прежде всего, в процессах включающих гидрирование непредельных соединений, дегидрирование, изомеризацию, гидрогенолиз и т.д. [1, 2]. Последние десятилетия особое внимание уделяется разработке научных основ приготовления таких катализаторов, и в частности особенностям их синтеза, исследованиям строения и физикохимических свойств [3, 4].

распространенных Одним ИЗ самых способов получения металлических катализаторов, в том числе палладиевых, является нанесение исходных соединений на носители с последующим их восстановлением [5]. Несмотря на обилие публикаций и огромное число патентов ряд вопросов по синтезу палладиевых катализаторов остается недостаточно изученными. Это касается, в частности, кинетики и механизма восстановления соединений паладия на поверхности носителей. Такие знания необходимы для правильного выбора исходных соединений для синтеза катализаторов, получения катализаторов с высокой дисперсностью металла и т.д.

При изучении восстановления исходных соединений авторы сталкиваются с трудностями, которые обычно возникают при исследовании реакций на поверхности твердого тела, например, как следить за превращениями этих соединений и, следовательно, за кинетикой процесса.

Целью настоящей работы явилась разработка метода и установки для изучения взаимодействия соединений палладия на поверхности носителя с водородом, который нередко используется как восстановитель при приготовлении нанесенных металлических катализаторов [6, 7].

## Экспериментальная часть

Были использованы следующие реактивы: ацетат и хлорид палладия марки «ч» без дополнительной очистки, ацетон марки «ОСЧ», водород газообразный марки А чистота 99.99%, азот газообразный особой чистоты 1 сорт чистота 99.999%. Титрование осуществлялось с использованием бюретки объемом 10 мл, цена деления 0.05 мл.

В качестве носителя применялся углерод марки «Vulcan XC-72», который перед синтезом отжигался в кислороде при температуре 450°С в течение 4 часов.

Палладиевые катализаторы готовились следующим образом. К 500 мг углеродного носителя добавили 50 мл ацетона (для нанесения ацетата палладия) или воды (для нанесения хлористого палладия). Полученную смесь тщательно перемешивали с помощью ультразвука при комнатной температуре в течение 20 мин для образования однородной суспензии. После этого приливали заранее приготовленный раствор расчетного количества ацетата палладия в 15 мл ацетона или хлористого палладия в подкисленной воде (мольное отношение HCl/PdCl<sub>2</sub>=2). Полученную смесь перемешивали в течение 15 мин, затем при слабом нагревании упаривали растворитель досуха в роторном испарителе. Образец, содержащий хлоридный комплекс, кроме того сушили 1 час при температуре 130°С.

## Результаты и их обсуждение

Реакция соединений палладия (II) с водородом протекает в соответствии со следующим уравнением:

 $L_nPdX_2 + H_2 \rightarrow Pd + 2HX + nL$ 

где X – анион одноосновной кислоты, L– лиганд.

Предлагаемый нами метод основан на том, что в ходе восстановления водородом

соединения палладия определяется количество кислоты, образующейся по этой реакции. При этом полагается, что вся кислота будет количественно десорбирована потоком газа.

Для реализации этой идеи была изготовлена установка, схема которой приведена на рис. 1.

Установка представляет собой стеклянный реактор диаметром 3 мм со встроенным внизу стеклянным фильтром для удерживания исследуемого образца. Реактор с образцом помещаются в изотермическую зону печи, оснащенную термопарой и измерителем температуры. Ошибка в измерении температуры составляла ±1°С. Через реактор пропускался водород или, если необходимо, азот, скорость потока которых измерялась с помощью ротаметра. Выходящий из реактора газ проходил через водный раствор NaOH для поглощения образующейся по реакции кислоты. Мольное соотношение выделяющейся кислоты (в расчете на 100% восстановление ацетата палладия до металлического Pd) и щелочи составляло 1:2. Обратным титрованием (использовался 0.01N раствор HCl, в качестве индикатора-фенолфталеин) определяли количество образовавшейся кислоты.



 4 – реактор, 5 – фильтр, 6 – термопара, 7 – печь реактора,
 8 – измеритель температуры, 9 – поглотительная емкость со щелочью

#### Рис. 1. Схема установки.

Метод был опробован на соединениях палладия, содержащих карбоксильный (ацетат) и галогенидный (хлорид) анионы, которые были нанесены на углерод марки «Vulcan XC-72».

Очевидно, что в результате восстановления ацетата палладия образуется уксусная кислота, которая должна быть десорбирована с образца потоком водорода. Казалось необходимым изучить протекание процесса десорбции во времени. Эти исследования проводились на 0.1 г образца, содержащем 9.1% Pd, при температуре 50°С и различном времени. Вначале через образец пропускали водород 15 мин со скоростью 0.72 л/ч. Как показало титрование, количество поглощенной раствором едкого натра уксусной кислоты соответствует Y равному 6%, где Y – доля образовавшейся в реакции с водородом уксусной кислоты от количества уксусной кислоты, которая могла бы образоваться при 100% восстановления ацетата палладия в металлический Pd в исследуемом образце.

Затем ток водорода был заменен на ток азота. Таким образом, восстановление ацетата палладия было прекращено, и протекала лишь десорбция уксусной кислоты. Полученные данные при температуре 50°С и токе азота 0.72 л/ч приведены на рис. 2.

Видно, что за 1 час продувания азотом дополнительно десорбируется уксусная кислота, соответствующая У равному 34%. После 2-3 часов десорбция уксусной кислоты при 50°С полностью прекращается. Специальными опытами было показано, что, если восстановления водородом проводить в течение 3 часов и более, то десорбция уксусной кислоты полностью завершается, и нет необходимости в дополнительной продувке азотом. Интересно отметить, что если образцы после восстановления водородом не продувать азотом, то они на воздухе самовозгораются. Очевидно, что, если опыты по восстановлению проводить при температурах более 50°С и скорости подачи газа 0.72 л/ч, десорбция будет протекать скорее, и суммарное время продувки образца газом (водород и, если необходимо, азот) также не будет превышать 3 часа.



Рис. 2. Зависимость десорбции уксусной кислоты азотом от времени, (50°С).

Исходя из полученных результатов для обеспечения полноты десорбции уксусной кислоты с поверхности исследуемых образцов необходимо, чтобы ток газа (водорода или водорода, а затем азота) проходил через реактор не менее 3 часов.

Было исследовано влияние скорости потока водорода на протекание реакции восстановления. На рис. 3 показана зависимость величины Y от скорости потока (время опыта 3 ч, 50°C).

Видно, что при относительно небольших скоростях (r) потока H<sub>2</sub> величина конверсии зависит от г. Однако при величине г более 0.55 л/ч конверсия уже не зависит от нее. Таким образом, можно полагать, что при этом вклад внешней диффузии несущественен.



Рис. 3. Зависимость величины Y от скорости потока H<sub>2</sub> ( время опыта 3 ч).

Полученные данные позволили нам оценить погрешность измерений количества уксусной кислоты, выделяющейся в реакции.

В табл. 1 приведены расчетные данные погрешностей определения уксусной кислоты для 0.1 г образцов с содержанием палладия от 9.1 до 0.5%. Вилно. что регулируя объемы поглотительного раствора (от 10 до 30 мл) и отбираемой для титрования аликвоты можно изучать кинетику реакции восстановления с погрешностью не превышающей ±7% для образцов, содержащих 1% палладия и более. Если нужно изучать образцы с меньшим палладия, содержанием возникает необходимость увеличивать количество исследуемого образца.

Таблица 1.	Расчетные данни	ые погрешностей	определения	уксусной	кислоты,	выделяю	щейся	при
			восста	новлении	ацетата п	алладия в	одород	юм.

						1111
Концентрация Pd на носителе	ВеличинаҮ	Количество выделяющейся кислоты, моль	Объем щелочного поглотителя, мл	Отбираемая аликвота, мл	$\Delta \operatorname{HCl}^*,$ мл	Погрешность, %
9.1	100	$0.15 \times 10^{-3}$	30	5	2.5	±1
9.1	20	$0.30 \times 10^{-4}$	30	5	0.5	$\pm 5$
9.1	10	$0.15 \times 10^{-4}$	30	5	0.25	$\pm 10$
9.1	5	0.75x10 <sup>-5</sup>	10	10	0.75	±3.3
4	20	$0.144 \times 10^{-4}$	15	15	1.44	±1.7
2	20	$0.72 \times 10^{-5}$	15	15	0.72	$\pm 3.5$
1	20	0.36x10 <sup>-5</sup>	15	15	0.36	±6.9
0.5	20	$0.18 \times 10^{-5}$	30	30	0.18	±13.9

\* Разница между объемом HCl, идущей на титрование раствора NaOH, до опыта и после него.

С использованием разработанного метода была исследована зависимость конверсии ацетатионов в реакции с  $H_2$  от температуры (концентрация Pd в образце равна 9.1%, 3 ч) На рис. 4 показана эта зависимость на 5 сериях образцов, каждая из которых получена в разных синтезах (всего 12 образцов). Представленные данные показывают высокую воспроизводимость полученных результатов. ления соединений палладия водородом на поверхности носителя. Полученная кинетическая кривая (содержание палладия в образце 9.1%, температура восстановления 50°С) показана на рис. 5.





Следовательно, предлагаемый метод позволяет изучать кинетику реакции восстанов-



(содержание палладия в образце 9.1%, температура восстановления 50°С).

Было проведено восстановление хлористого палладия, нанесенного на уголь, водородом. Установлено, что при температуре 120°С за 3 часа конверсия составляла 95%.

Таким образом, предложенный метод

открывает возможность изучения кинетики и механизма формирования активных центров на поверхности катализаторов при восстановлении исходных соединений палладия водородом.

#### Выводы

1. Разработан метод изучения взаимодействия соединений палладия с водородом на поверхности носителей. Он позволяет изучать реакционную способность различных исходных соединений по отношению к водороду, а также кинетику и механизм их восстановления. Такие данные являются очень важными для оптимизации путей синтеза эффективных катализаторов.

2. Метод характеризуется низкой величиной погрешности измерений и хорошей воспроизводимостью при небольших навесках (0.1–0.2 г) исследуемых образцов.

3. Предлагаемый метод, несомненно, может быть использован и для изучения взаимодействия соединений других металлов с водородом, содержащих ацидолиганды и образующих в результате реакции относительно легкокипящие кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. William, H. J. Catalysis in organic synthesis / H. J. William. – NY : Acad. Press, 1980. – 314 p.

2. Maitlis, P. M. The organic chemistry of palladium/ P. M. Maitlis. – NY : Acad. Press, 1974. – Vol. 2. – 216 p.

3. Семиколенов, В. А. Современные подходы к приготовлению катализаторов "палладий на угле"/ В. А. Семиколенов // успехи химии. – 1992. – Т. 61, № 2. – С. 320–331

4. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных катализаторов / А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // Российский химический журнал. – 2006. – Т. L, № 4. – С. 140-153.

5. Toebes, M. L. Synthesis of supported palladium catalysts / M. L. Toebes, J. A. van Dillen, K. P. de Jong // J. of Molecular Catalysis A : Chemical. – 2001. – Vol. 173. – P. 75–98.

6. The synthesis of structured Pd/C hydrogenation catalysts by the chemical vapor deposition of Pd(allyl)Cp onto functionalized carbon nanotubes anchored to vapor grown carbon microfibers / W. Xia [et al.] // Catalysis Today. -2005. - Vol. 102-103. - P. 34-39.

7. Sung, Hwa Jhung. Effect of Preparation Conditions on the Hydrogenation Activity and Metal Dispersion of Pt/C and Pd/C Catalysts / Hwa Jhung Sung // Bull. Korean Chem. Soc. – 2005. – Vol. 26,  $N_{\odot}$  4. – P. 563–568.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.431.8

# НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

С.Н. Городский, старший научный сотрудник, \*К. Новакович, доцент Центр Коллективного Пользования, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Школа химического инжиниринга и современных материалов университета Ньюкасла,

Великобритания

e-mail: gorodsky@yandex.ru

Всинной статье описаны некоторые режимы концентрационных колебаний в гомогенной системе ВКI-PdI<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH. Описываемые режимы реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена в этой системе имеют некоторые характерные особенности. Дальнейшие исследования должны выявить причины возникновения этих особых режимов, а также помочь глубже понять механизм возникновения концентрационных колебаний в реакциях карбонилирования непредельных соединений.

Some modes of concentration oscillations in the homogeneous system  $KI-PdI_2-CO-O_2-CH_3OH$  are described in this paper. Described modes of phenylacetylene oxidative carbonylation reaction in this system have some distinctive features. The further studies would reveal the reasons of these special modes and help one to understand in more details the mechanism of concentration oscillations of unsaturated compounds occurring in the carbonylation reactions.

**Ключевые слова:** колебательные реакции, металлокомплексный катализ, реакции окислительного карбонилирования, фенилацетилен.

*Key words:* oscillation reactions, catalysis by metal complexes, oxidative carbonylation reactions, phenylacetylene.

#### Введение

В течение ряда лет на кафедре XTOOC МИТХТ имени М. В. Ломоносова проводилось систематическое изучение реакций окислительного карбонилирования непредельных соединений в спиртовых растворах галогенидов палладия, протекающих в колебательном режиме. Насколько нам известно, это первые примеры колебательных процессов в металлокомплексных гомогенных системах [1,2]. Наиболее полно была исследована реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена, протекающая в метанольных растворах иодида палладия (1).

 $C_{6}H_{5}C \equiv CH + 2CO + 2CH_{3}OH + \frac{1}{2}O_{2} \rightarrow CH_{3}OOC(C_{6}H_{5}) = CHCOOCH_{3}(E, Z) + H_{2}O \quad (1)$   $(Cat. - PdI_{2}, KI, T = 25^{\circ}C, P_{ofinee} = 0.1 \text{ MIIa})$ 

Эта реакция является многомаршрутным процессом, позволяющим в мягких условиях  $(T = 25^{\circ}C, P_{raзов} = 0.1 MПа)$  получать в одну стадию сложные соединения - метиловые эфифенилмалеиновой и фенилфумаровой ры кислот. Эксперименты, проводимые по методике описанной в [3, 4], позволили выявить основные особенности протекания колебаний в данной системе. Были определены диапазоны концентраций веществ и составы газовых смесей, при которых эти колебания наблюдаются; была предложена математическая модель данного процесса и проведены численные эксперименты, в результате которых удалось получить качественное описание наблюдаемых экспериментальных явлений.

Но кроме общих черт, которыми обладают картины колебаний исследованной системы в

разных условиях, некоторые опыты позволили нам выявить такие особенности поведения процесса, которые были нетривиальными и никак не вытекали из общих представлений. На первом этапе они казались досадными исключениями, но поскольку они воспроизводились при повторных экспериментах, мы были не в праве просто отбросить их, не принимать во внимание. Полученные результаты явились основой для выдвижения дополнительных гипотез и более глубокого осмысления механизма протекающих процессов. Достигнутые результаты будут рассмотрены в данной работе.

#### Экспериментальная часть

Эксперименты по изучению концентрационных колебаний на кафедре ХТООС проводились в закрытой системе. В ходе экспериментов измерялись параметры системы, связанные с концентрациями реагентов, участвующих в реакции. Это – разность потенциалов платинового и хлорсеребряного электродов ( $E_{Pt}$ ), кислотность среды (pH) и количество поглощаемых в ходе реакции газов ( $V_{газов}$ ). В ходе экспериментов достигалась неплохая воспроизводимость картины колебаний (рис. 1), тем более удовлетворительную, если учитывать чрезвычайно высокую чувствительность такой сложной системы к внешним воздействиям.

Наши коллеги из университета города Ньюкасла (Великобритания) проводили эксперименты в реакторе-калориметре большого объема (450 мл) HEL SIMULAR<sup>TM</sup>. Реактор представлял собой литровый стеклянный сосуд, снабженный стеклянной рубашкой для термостатирования системы. Перемешивание осуществлялось с помощью механической мешалки, система высокоточного температурного контроля включала в себя внешнюю охлаждающую систему и помещенный внутрь реактора электрический нагреватель. Реактор был оснащен контроллером скорости газов, температурным датчиком (Pt 100) и pH-электродом. Давление в закрытой реакционной системе поддерживалось равным атмосферному. Все реагенты были приобретены в компании «Сигма Олдрич» и использовались без дополнительной очистки; в экспериментах вместо кислорода использовался воздух. Результаты экспериментов по изучению колебательных феноменов в данной системе были опубликованы в работах [5 – 8]



Рис. 1 Результаты опыта по окислительному карбонилированию фенилацетилена (ФА): изменение потенциала платинового электрода (а), кислотности среды (б) и количества поглощенных газов (в). ([KI]<sub>0</sub> = 0,4 M; [PdI<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.01 M; [ΦА]<sub>0</sub> = 0.1 M; [CO]<sub>0</sub> : [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3:2; Р<sub>общее</sub> = 0.1 МПа).

#### Обсуждение результатов

Проводимые нами кинетические исследования позволили выявить ряд отличий в поведении системы от ее поведения в условиях, принятых нами за стандартные (рис.1) – то есть в тех условиях, в которых чаще всего удавалось получать регулярные колебания. Некоторые изменения течения процесса были вполне предсказуемы, отвечали химизму реакции и укла-

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

дывались в предложенную нами математическую модель. К таким изменениям могут быть отнесены эффекты затухания колебаний при уменьшении концентраций реагентов, входящих в систему (KI, PdI<sub>2</sub>, фенилацетилена, CO, O<sub>2</sub>); увеличение периода колебаний при понижении температуры; увеличение их частоты при уменьшении содержания кислорода в смеси реакционных газов (Puc.2); корреляция между амплитудой колебаний и значениями величин E<sub>Pt</sub> и pH в начальный момент времени.



Рис. 2. Опыт по окислительному карбонилированию ФА с изменением состава газовой смеси в ходе реакции от 17 % O<sub>2</sub> до 3% O<sub>2</sub>. ([KI]<sub>0</sub> = 0,4 M; [PdI<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.01 M; [ФА]<sub>0</sub> = 0.1 M; [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 25%; P<sub>общее</sub> = 0.1 МПа).

Другие особенности развития колебаний были неожиданны для исследователей. Так, можно было предполагать, что после окончания колебаний и при последующем добавлении новой порции фенилацетилена, колебания могут возобновиться. И действительно, такой эффект был отмечен на большом числе экспериментов (рис. 3)



Рис. 3. Влияние добавки ФА после окончания первой серии колебаний ([KI]<sub>0</sub> = 0,4 M; [PdI<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.01 M;  $[\Phi A]_0 = 0.1$  M;  $[CO]_0$ :  $[O_2]_0 = 3.2$ ;  $P_{oбщее} = 0.1$  МПа).

Неожиданным было то, что первая серия колебаний заканчивалась при конверсии фенилацетилена, равной 70 - 75 %. То есть в системе содержалось еще до 30 % первоначально введенного субстрата, все остальные условия для продолжения колебаний имелись (это подтверждается тем, что при добавлении фенилацетилена колебания все-таки начинались снова), однако колебания почему-то плавно затухали. Причина этого непонятна до сих пор.

Колебания в стандартном опыте по окислительному карбонилированию фенилацетиле-

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

на начинается после индукционного периода, протекающего без колебаний и продолжающегося обычно от 20 до 40 минут. Мы предполагаем, что в это время в системе накапливается соединение одновалентного палладия Pd<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, являющееся истинным катализатором процесса карбонилирования. Для проверки этой гипотезы мы провели опыты со специально синтезированными комплексами палладия -Cs<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>I<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>I<sub>4</sub> [9, 10]. В обоих случаях индукционный период отсутствовал, колебания начинались сразу. Но если сравнить картину развития колебаний в этих опытах, мы увидим явные различия (рис. 4 а, б). Цезиевый комплекс дает затухающие колебания, калиевый развивающиеся, а затем затухающие. При попытке объяснения этих различий естественно было выдвинуть гипотезу о различном влиянии катиона ( $Cs^+$  или  $K^+$ ), входящего в комплекс. Но механизм подобного влияния еще не ясен, для этого требуются дальнейшие исследования.



Рис. 4 Опыт по окислительному карбонилированию ФА с различными катализаторами (a)  $Cs_2Pd_2I_4$ ; (б)  $K_2Pd_2I_4$ ; ([KI]<sub>0</sub> = 0,4 M; [Pd<sup>+1</sup>]<sub>0</sub> = 0,02 M; [ФА]<sub>0</sub> = 0,1 M; [CO]<sub>0</sub>: [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3:2; Р<sub>общее</sub> = 1 атм)

Реакционная система может находиться в одном из состояний – окисленном (с высоким значением  $E_{Pt}$ ) или восстановленном (с низким значением  $E_{Pt}$ ) (рис. 5а). Можно было бы ожидать, что добавка окислителя, например,  $I_2$  или  $H_2O_2$  приведет к переходу системы в окисленное состояние. Такие эксперименты были проведены, и действительно подтвердили наши предположения. Добавление микроколичеств  $I_2$  (0.00008 М) приводило к повышению значений  $E_{Pt}$  и выходу системы из колебательного режима. Для того чтобы сис-

тема вернулась в колебательную область, приходилось вносить некое количество основания (ацетата натрия) (рис. 5б). Тот же эффект наблюдался и при добавлении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: система переходила в окисленное состояние. При этом наблюдалось увеличение периода колебаний после ввода каждой такой добавки (рис. 5в), чего не наблюдалось в случае введения I<sub>2</sub>.



Рис. 5. Влияние добавок окислителей -  $I_2$  (б) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (в) - на протекание реакции окислительного карбонилирования ФА (а). ([KI]<sub>0</sub> = 0.4 M; [PdI<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.01 M; [ФА]<sub>0</sub> = 0.1 M;

 $[CO]_0: [O_2]_0 = 3:2; P_{offmee} = 0.1 \text{ MIIa}; [I_2]_0 = 0.00008\text{M};$  $[H_2O_2]_0 = 0.021\text{M}).$ 



Рис. 6 Влияние добавки  $H_2O_2$ , внесенной до начала опыта, на развитие колебаний в реакции окислительного карбонилироания ФА. ([KI]<sub>0</sub> = 0,4 M; [PdI<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.01 M; [ФА]<sub>0</sub> = 0.1 M; [CO]<sub>0</sub>: [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3:2;  $P_{oбще} = 0.1 \text{ МПа}; [H_2O_2]_0 = 0.021 \text{ M}$ ).

Еще более удивительное влияние оказывал пероксид водорода, введенный не в процессе опыта, а до его начала, вместе с остальными реагентами (рис. 6). В этом случае система выходила на режим колебаний нетривиальным образом – через хаотические колебания, и только затем наблюдались регулярные колебания без увеличения их периода.



Интересные эффекты наблюдались и при уменьшении начальной концентрации PdI<sub>2</sub>. Вначале наблюдается вполне закономерное увеличение периода колебаний. Но при дальнейшем уменьшении [PdI<sub>2</sub>]<sub>0</sub>, например, до величины 0,00024 М, начинают проявляться ранее не наблюдаемые эффекты. Во-первых, колебания не наступают в течение долгого периода (от нескольких часов до нескольких суток). Потом начинаются колебания, имеющие хаотическую составляющую. Некоторое время спустя система входит в режим регулярных колебаний, в котором колебания сохраняют свои амплитуду и частоту в течение продолжительного времени. Заканчиваются же такие эксперименты серией «перемежающихся» колебаний, с чередованием колебаний с большими амплитудой и периодом, и колебаний с малыми амплитудой и периодом (рис. 7).

Причины такого сложного поведения было

бы очень важно понять. Подобные перемежающиеся колебания наблюдались и в опытах наших английских коллег из Школы химического инжиниринга и современных материалов университета Ньюкасла. В их экспериментах, проводимых в открытой системе окислительного карбонилирования фенилацетилена, также наблюдалось чередование колебаний с большими и малыми амплитудами и периодами.

Кроме того, ими был экспериментально продемонстрирован очень интересный феномен: уменьшение температуры реакционной системы приводило к увеличению периода и амплитуды колебаний. (Эксперименты проводились в диапазоне 10 – 40°С). Вполне возможно, что колебания проявляются и при более низких температурах, однако зафиксировать их не удалось в связи с ограничениями, накладываемыми используемой аппаратурой. Пример колебаний с большой амплитудой приведен на рис. 8.



Рис. 8. Колебания значений рН большой амплитуды в реакции окислительного карбонилирования ФА при T = 10°C. ([KI]<sub>0</sub> = 0,5 M; [PdI<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0,0026 M; [ФА]<sub>0</sub> = 0,125M; [NaOAc]<sub>0</sub> = 0,0031M; V<sub>СНЗОН</sub> = 450 мл скорость потоков газов: CO = 50 мл/мин; воздух = 50 мл/мин).

Довольно необычен эффект, наблюдаемый при добавлении метанола в реакционную систему после его частичного расходования в ходе реакции. При внесении свежей порции метанола, колебания скачкообразно увеличивают свою амплитуду (рис. 9). Этот эффект воспроизводиться на большом числе опытов и может быть объяснен влиянием небольших количеств воды, вносимых вместе с метанолом, однако данное предположение требует дополнительной проверки.

Наши дальнейшие совместные работы будут направлены на выявление деталей механизма окислительного карбонилирования фенилацетилена и других непредельных соединений. Этому должны помочь наши объединенные усилия над осмыслением экспериментов, проводимых в разных лабораториях с использованием разных методологических подходов и разной аппаратуры.



Рис. 9. Влияние добавки метанола на амплитуду колебаний в реакции окислительного карбонилирования ФА в открытой системе ([KI]<sub>0</sub> = 0.5 M; [PdI<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.0026M; [ФА]<sub>0</sub> = 0.125 M; V <sub>СНЗОН начальный</sub> = 450 мл; V <sub>СНЗОН добавленный</sub> = 50 мл; T = 40<sup>0</sup>C; скорости потоков газов: CO = 50мл/мин; воздух = 50мл/мин) Заключение

В данной работе в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена были обна-

ружены некоторые колебательные режимы, отличающиеся по ряду признаков от стандартной картины колебаний. Наличие таких режимов свидетельствует о том, что механизм возникновения концентрационных колебаний в данной системе понят еще далеко не полностью и требует дальнейших исследований, которые планируются нами впоследствии. Привлечение к работе наших английских коллег сможет принести, как мы надеемся, новые ценные данные, которые будут способствовать углублению наших знаний о механизме колебательных явлений в металлокомплексном катализе.

Данные исследования выполняются при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-01072). К. Новакович выражает благодарность Научному совету Великобритании по инженерным и физическим наукам (EPSRC) за финансовую поддержку ее исследований (грант № ЕР/Н003908/1).

# ЛИТЕРАТУРА.

1. Гомогенная каталитическая колебательная реакция карбалкоксилирования ацетилена в спиртово-диметилсульфоксидных растворах комплексов палладия / Г. М. Шуляковский, О. Н. Темкин, Н. В. Быканова, А. Н. Ныркова // Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели жидкофазных реакций. – Черноголовка, 1985. – С. 112–119.

2. Malashkevich, A. V. New Oscillating Reaction in Catalysis by Metal Complexes: A Mechanism of Alkyne Oxidative Carbonylation / A. V. Malashkevich, L. G. Bruk, O. N. Temkin // J. Phys. Chem., A. – 1997. – Vol. 101, № 51. – P. 9825–9827.

3. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний: І. Концентрационные пределы появления автоколебаний в процессе карбонилирования фенилацетилена и возможные механизмы процесса/ С. Н. Городский, А. Н. Захаров, А. В. Кулик, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 280–293.

4. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний. Влияние природы субстратов на динамическое поведение реакционной системы / С. Н. Городский, Е. С. Каленова, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Изв. АН. Серия химическая. – 2003. – № 7. – С. 1452–1461.

5. Achieving pH and Qr Oscillations in a Palladium Catalysed Phenylacetylene Oxidative Carbonylation Reaction Using an Automated Reactor System /K. Novakovic [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2007. – Vol. 435. – P. 142–147

6. The influence of oscillations on product selectivity during the palladium-catalysed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction/ K. Novakovic [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 10. – P. 749–753.

7. Product identification and distribution from the oscillatory versus non-oscillatory palladium(II) iodide-catalysed oxidative carbonylation of phenylacetylene / C. Grosjean, K. Novakovic, S. K. Scott, A. Whiting, M. J. Willis, A. R. Wright // J. Mol. Cat. A. -2008. - Vol. 284. - P. 33–39.

8. The influence of reaction temperature on the oscillatory behaviour in the palladium-catalysed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction / K. Novakovic [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. -2009. - Vol. 11. - P. 9044-9049.

9. Брук, Л. Г. Методы выдвижения и дискриминации гипотетических механизмов каталитических реакций как основа разработки технологий карбонилирования алкинов : дисс... док. хим. наук : 05. 17. 04 / Брук Лев Грирорьевич. – М., 1996. –317 с.

10. Кулик, А. В. Функции *n*-хинонов в каталитических процессах окислительного карбонилирования : дисс... канд. хим. наук : 05.17.04 / Кулик Александр Викторович. – М., 2004. – 166 с.

УДК 541.123

# БИАЗЕОТРОПИЯ В ТРЕХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Л.А. Серафимов, профессор, Т.В. Челюскина, доцент,

Е.А. Шаронова, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: Umka@krishtop.ru

ассмотрена эволюция диаграмм биазеотропной трехфазной смеси метил-трет-бутиловый эфир – вода при повышенном давлении.

Evolution of diagrams of biazeotropic three-phase mixture methyl tert-butyl ether – water at high pressure was considered.

**Ключевые слова:** биазеотропия, тангенциальная азеотропия, трехкомпонентная смесь, бинарная смесь, избыточная функция Гиббса, легколетучий компонент, тяжелолетучий компонент.

Key words: biazeotropy, tangential azeotropy, three-component mixture, binary mixture, superfluous function of Gibbs, easily volatile component, hardly volatile component.

Термодинамика не накладывает никаких ограничений на число азеотропов в системе. В настоящее время известно несколько двухфазных бинарных биазеотропных систем [1–4], предсказано [5, 6] и подтверждено вычислительным экспериментом [7, 8] наличие двух тройных систем с двумя тройными азеотропами; кроме того, известна одна бинарная триазеотропная система [9]. Для описания таких систем используются уравнения локальных составов типа Вильсона или NRTL [10].

В работе [11] рассмотрена избыточная функция Гиббса  $g^E$  и показано, что биазеотропные системы могут возникать с помощью двух механизмов. Первый из них предусматривает примыкание области отрицательных отклонений от закона Рауля к точке тяжелолетучего компонента, а области положительных отклонений - к точке легколетучего компонента. В этом случае образование биазеотропных систем осуществляется в две стадии, каждая из которых включает образование граничного тангенциального азеотропа. Если же область отрицательного отклонения примыкает к легколетучему компоненту, то биазеотропная система образуется путем возникновения и распада внутреннего тангенциального азеотропа (ВТА). Рассмотренные механизмы приведены на рис. 1. В работах [5, 12, 13] был подробно рассмотрен механизм образования биазеотропных систем через стадию возникновения внутреннего тангенциального азеотропа.



Рис. 1. Возникновение биазеотропии в бинарных двухфазных системах. а, е – вид избыточной функции Гиббса; б, в, г, д, ж, з, и – стадии образования биазеотропии на диаграммах равновесия жидкость – пар.

К выявлению перечня диаграмм биазеотропных смесей можно подходить, используя два метода. Первый из них предусматривает создание непротиворечивого геометрического образа, исходя из принятого или полученного каким-то путем числа и типов особых точек. Второй путь предусматривает использование уравнений локальных составов.

Первый путь использовали Шрейнемакерс [14], затем Рейндерс и Минье [15]. Гуриков положил в основу выявления различных типов диаграмм трехкомпонентных смесей полученное им правило азеотропии, определив, тем самым, число особых точек и возможные их типы, а затем из условий непротиворечивости геометрического образа диаграмм открытого равновесного испарения предложил новый, по сравнению с перечнем диаграмм Шрейнемакерса, перечень диаграмм трехкомпонентных смесей [16]. При этом Гуриков указал на нереализуемость диаграмм, предложенных в [15]. Впоследствии [17] было установлено, что диаграммы, приведенные в [15], относятся к тонким структурам, содержащим тангенциальный азеотроп второй кратности. Отнесение азеотропов этого типа к устойчивым особым точкам, как это сделано в работе [15], было ошибкой. Эта ошибка была повторена в работе [18], а подробное ее рассмотрение было сделано в работах [17, 19].

Использование уравнений локальных составов, в частности уравнения Вильсона, для реализации диаграмм трехкомпонентных смесей было проведено в работе [20]. Учитывая, что ряд типов, предложенных в работе [21], не воспроизводился, авторы [20] предложили новую классификацию, исключив все не воспроизведенные ими типы диаграмм. Это решение, как показано в работе [22], было грубой ошибкой. Дело в том, что ряд типов моноазеотропных смесей, а именно они не были воспроизведены, реализуются преобразованием типов из множества диаграмм биазеотропных смесей.

Исчерпывающую классификацию автору работы [21] удалось дать, создав специальную методику реализации типов диаграмм трехкомпонентных смесей [21, 23]. Таким образом, любой из путей, рассмотренных выше, необходимо использовать, опираясь на термодинамику гетерогенных равновесий. Формальный подход к этому вопросу чреват ошибками.

Возможности уравнений локальных составов исследовались в работах [24, 25]. В том числе изучались параметрические пространства этих уравнений. Было выяснено воспроизведение с их использованием не только избыточной функции Гиббса  $\Delta g^{E}$ , но и величины  $\Delta h^{E}$  и  $\Delta s^{E}$ , а также  $\Delta c_{p}^{E}$  [26]. В указанных работах были оценены предсказательные возможности рассмотренных уравнений. С помощью результатов [24, 25] можно выяснить принадлежность диаграммы фазового равновесия исследуемой бинарной смеси к одному из шести секторов на плоскости избыточных функций, описываемых уравнением [26]:

$$\Delta h^E = \Delta g^E + T \Delta s^E \tag{1}$$

В частности, для уравнения NRTL, с помощью которого можно описать трехфазную бинарную смесь жидкость-жидкость-пар,  $\Delta g^{E}$ ,  $\Delta h^{E}$  и  $\Delta s^{E}$  представлены уравнениями [24]:

$$\Delta g^{E} = RTx_{1}x_{2}\left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_{1} + x_{2}G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_{2} + x_{1}G_{12}}\right] \quad (2)$$

или

$$\Delta g^{E} = -\frac{RT}{\alpha} x_{1} x_{2} \left[ \frac{G_{21} \ln G_{21}}{x_{1} + x_{2} G_{21}} + \frac{G_{12} \ln G_{12}}{x_{2} + x_{1} G_{12}} \right]$$
(2a)

(6)

$$\Delta h^{E} = RTx_{1}x_{2}\left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_{1} + x_{2}G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_{2} + x_{1}G_{12}} - \alpha\left(\frac{x_{1}\tau_{21}^{2}G_{21}}{(x_{1} + x_{2}G_{21})^{2}} + \frac{x_{2}\tau_{12}^{2}G_{12}}{(x_{2} + x_{1}G_{12})^{2}}\right)\right]$$
(3)

или

$$\Delta h^{E} = -\frac{RT}{\alpha} x_{1} x_{2} \left[ \frac{G_{21} \ln G_{21}}{x_{1} + x_{2} G_{21}} + \frac{G_{12} \ln G_{12}}{x_{2} + x_{1} G_{12}} + \frac{x_{1} (\ln G_{21})^{2} G_{21}}{(x_{1} + x_{2} G_{21})^{2}} + \frac{x_{2} G_{12} (\ln G_{12})^{2}}{(x_{2} + x_{1} G_{12})^{2}} \right]$$
(3a)

$$\Delta s^{E} = -R\alpha x_{1}x_{2}\left[\frac{x_{1}\tau_{21}G_{21}}{\left(x_{1}+x_{2}G_{21}\right)^{2}} + \frac{x_{2}\tau_{12}G_{12}}{\left(x_{2}+x_{1}G_{12}\right)^{2}}\right]$$
(4)

или

$$\Delta s^{E} = -\frac{R}{\alpha} x_{1} x_{2} \left[ \frac{x_{1} (\ln G_{21})^{2} G_{21}}{(x_{1} + x_{2} G_{21})^{2}} + \frac{x_{2} G_{12} (\ln G_{12})^{2}}{(x_{2} + x_{1} G_{12})^{2}} \right]$$
(4a)

где  $\alpha$ ,  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$  – параметры уравнения NRTL;  $G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$ ,  $G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$ . Уравнения (3) и (4) получены с помощью  $\left(\begin{array}{c} \partial \alpha^{E} \end{array}\right)$ 

уравнений:

$$\left(\frac{\partial g^{E}}{\partial T}\right)_{px} = -s^{E} \tag{5} \qquad \left(\frac{\partial g^{L}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{px} =$$

Основным результатом перечисленных выше работ является тот факт, что подмножества моноазеотропных и биазеотропных двухфазных систем представляют собой единое множество с взаимными переходами друг в друга отдельных диаграмм этих двух подмножеств. Последнее убедительно продемонстрировано в работах [5, 13, 27].

Настоящая статья посвящена исследованию биазеотропных трехфазных систем на примере бинарных и трехкомпонентных смесей. Выявление и, особенно, перечисление диаграмм биазеотропных трехфазных смесей представляет довольно трудную задачу, поскольку с увеличением как числа азеотропов, так и числа фаз резко расширяется количество возможных конфигураций диаграмм бинарных смесей, и тем более тройных. По-видимому, в будущем это число будет подсчитано с помощью специальных алгоритмов и программ с привлечением электронно-вычислительных машин. На сегодня мы ограничимся лишь примерами бинарной трехфазной биазеотропной смеси и непротиворечивой диаграммой состояния, в которой имеются трехфазные и четырехфазные области и реализуются два тройных гетероазеотропа.

На рис. 2 представлен непротиворечивый механизм возникновения (распада) внутреннего тангенциального азеотропа в трехфазной бинарной смеси при изменении давления.



Рис. 2. Возникновение биазеотропии в трехфазной бинарной смеси. а, г – расслаивающаяся смесь; б, д – образование внутреннего тангенциального азеотропа; в, е – биазеотропная смесь, содержащая гетеро - и гомоазеотропы.

Из рис. 1 (ж, з, и) и рис. 2 видно, что механизмы образования ВТА в двухфазной и трехфазной системах идентичны. В самом деле, вначале смесь является зеотропной и имеет область расслоения жидкости на две фазы. Затем область двухфазной жидкости расширяется и на диаграмме y = f(x) достигает диагонали. В этом случае состав одной из жидких фаз соответствует внутреннему тангенциальному азеотропу, так как, действительно, здесь состав этой фазы равен составу паровой фазы. При дальнейшем изменении давления тангенциальный азеотроп распадается на гетероазеотроп с минимумом температуры кипения и гомогенный азеотроп с максимумом температуры кипения.

Необходимо также отметить, что биазеотропные трехфазные системы подчиняются правилу азеотропии в соответствии с работами [28–31], в которых термодинамико-топологический анализ (ТТА) был распространен на многофазные моноазеотропные системы.

Для бинарных систем в этом случае правило азеотропии имеет вид:

$$\sum 2(N_2^+ - N_2^-) + N_1^+ - N_1^- = 0, \qquad (7)$$

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

то есть, для рассматриваемой системы, представленной на рисунке 2e, имеем:  $N_2^+ = 1$ ,  $N_2^- = 1$ ,  $N_1^- = 1$ ,  $N_1^- = 1$ , при этом общая сумма распадается на две, каждая из которых равна нулю, то есть:

 $N_2^+ - N_2^- = 0 \quad \text{i} \quad N_1^+ - N_1^- = 0.$  (8)

Таблица 1. Эволюция фазовой диаграммы смеси метил-трет-бутиловый эфир – вода в зависимости от давления.

N⁰	Давление, атм.	Характеристика диаграммы	$\mathbf{x}^{\mathrm{I}}$	$\mathbf{x}^{\mathrm{II}}$	$x_{Az} = x^{II}$	$x_{\Gamma Az}$	X <sub>Az</sub>
1	2	три фазы, зеотропная смесь	0.0064	0.500	-	-	-
2	5.93	три фазы, наличие внут- реннего тангенциального азеотропа	0.0062	-	0.273	-	-
3	6.1	три фазы, биазеотропная смесь	0.0063	0.269	-	0.262	0.350

На рис. З представлена зависимость величины функции Гиббса  $g^E$  от состава исследуемой смеси. Как видно, график, приведенный на этом рисунке, соответствует кривой на рис. 1е. Согласно работе [26] рассматриваемая диаграмма на плоскости энергетического баланса принадлежит двум секторам, третьему и четвертому, примыкающим к прямой  $g^E=0$ . В этом случае на зависимости  $g^E=\varphi(x)_P$  имеется состав, при котором смесь ведет себя как идеальная, то есть  $g^E=0$  и  $H = T\Delta S$ .



Рис. 3. Зависимость избыточной энергии Гиббса g<sup>E</sup> от состава жидкой фазы смеси метил-*трет*бутиловый эфир – вода. x<sub>1</sub> – концентрация метил*трет*-бутилового эфира в жидкой фазе.

На рис. 4 приведена непротиворечивая диаграмма состояния трехкомпонентной смеси, имеющей три трехфазных области, одну четырехфазную область. Эта система содержит три бинарных гетероазеотропа (два седловых и один узловой) и два тройных гетероазеотропа (один седловой в трехфазной области и один узловой в четырехфазной области). В табл. 2 приведены типы и число особых точек этой системы.



Рис. 4. Возможная диаграмма состояния трехкомпонентной смеси, содержащей три бинарных и два тройных гетероазеотропа.

Таблица 2. Типы и число особых точек многофазной системы.

$N_1$	$N_2$	C <sub>2</sub>	$N_3$	C <sub>3</sub>
3	1	2	1	1

Правило азеотропии в этом случае имеет вид:  $2(N_3 - C_3) + (N_2 - C_2) + N_1 = 2$ . Используя табл. 2, подставляем число особых точек и получаем: 2(1-1) + (1-2) + 3 = 2.

Ход дистилляционных линий двухфазного аналога рассмотренной выше диаграммы приведен на рис. 5.

Необходимо подчеркнуть, что моно-, би- и триазеотропные смеси представлены для каждого числа компонентов единым множеством, которое распадается на несколько подмножеств, а именно:

 подмножество двухфазных моноазеотропных смесей;

 подмножество многофазных моноазеотропных смесей;

 подмножество двухфазных биазеотропных смесей;

4) подмножество многофазных биазеотропных смесей;

5) подмножество двухфазных триазеотропных смесей;

6) подмножество многофазных триазеотропных смесей.

Все элементы перечисленных подмножеств связаны определенными переходами друг в друга при изменении внешних условий. Такого рода переходы пока изучены лишь для двухфазных подмножеств моно- и биазеотропии в двухфазных трехкомпонентных смесях [13, 27].



Рис. 5. Двухфазный аналог диаграммы состояния, приведенной на рис. 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00976-а).

#### Условные обозначения:

x, y – концентрация компонента в жидкой и паровой фазах; P – давление; T – температура;  $\alpha, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  – параметры уравнения NRTL; R – универсальная газовая постоянная;  $\Delta g^E$  – избыточная энергия Гиббса;  $\Delta s^E$  – избыточная энтропия;  $\Delta h^E$  – избыточная энтальпия;  $N_I, N_2, N_3$  – число узлов компонентности 1, 2, 3;  $C_I, C_2, C_3$  – число седел компонентности 1, 2, 3; n – число компонентов;  $x_{Az}$  – концентрация гомогенного азеотропа в жидкой фазе;  $x^I$  – концентрация компонента в жидкой фазе в конце области расслоения;  $x^{II}$  – концентрация компонента в жидкой фазе.

#### Нижние индексы:

1, 2, 3 – компонентность; I, II – принадлежность к жидким равновесным фазам; i, j – компоненты. **ЛИТЕРАТУРА:** 

1. Gaw, W. J. Thermodynamic Properties of Binary Systems containing Hexafluorobenzene / W. J. Gaw, F. L. Swinton // Trans. Faraday Soc. – 1968. – Vol. 64, № 8. – P. 2023–2034.

2. Srivastava, R. Total Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary System of Diethyl amine with Acetone, Acetonitrile and Methanol / R. Srivastava, B. D. Smith // J. Chem. Eng. Data. – 1985. – Vol. 30,  $N_{2}$  3. – P. 308–313.

3. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота – бутилпропионат / Т. М. Кушнер [и др.] // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 3. – С. 832–836.

4. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота - бутилбутират / Т. М. Кушнер [и др.] // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63, № 1. – С. 171–176.

5. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм парожидкостного равновесия в тройных системах с двумя тройными азеотропами / Л. А. Серафимов, Т. М Кушнер, Т. В. Челюскина // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. – С.-Петербург : Изд. СпбГУ, 1996. – С. 26–55.

6. Кушнер, Т. М. Термодинамико-топологический анализ диаграмм равновесия паржидкость в тройных системах с двумя тройными азеотропами / Т. М. Кушнер, Т. В Челюскина, Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73, № 3. – С. 426–434.

7. Челюскина, Т. В. Диаграммы парожидкостного равновесия в системе бензолперфторбензол-метилпропионат с двумя тройными азеотропами / Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер // Журн. физ. химии. – 2001. – Т.75, № 7. – С. 1324–1330.

8. Челюскина, Т. В. Диаграмма парожидкостного равновесия в системе бензолперфторбензол-трет-амиловый спирт с двумя тройными азеотропами / Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 2. – С. 369–373.

9. Нисельсон, Л. А. О равновесии жидкость – пар в системе сера – фосфор, имеющей три экстремальные точки / Л. А. Нисельсон, Г. В. Астахова // Докл. АН СССР. – 1970. – Т. 192, № 6. – С. 1311–1312.

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

10. Митюшкина, И. А. Математическое моделирование парожидкостного равновесия в бинарных биазеотропных системах / И. А. Митюшкина, Т. В. Челюскина, А. К. Фролкова // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 6. – С. 68–74.

11. Серафимов, Л. А. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе / Л. А. Серафимов, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 272–277.

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

13. Челюскина, Т. В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами: автореф. дис...канд. тех. наук: 05.17.04 / Челюскина Татьяна Владимировна. – М., 2001. – 25 с.

14. Schreinemakers, F. A. H. Cristaux mixters dans des systemes ternaries / F. A. H. Schreinemakers // Ces. Archies (2). – 1906. – Vol. 11. – P. 53.

15. Reinders, W. S. Vapor-liquid equilibria in ternary systems. I. The course of the distillation lines / W. S. Reinders, C. H. Minjer // Rec. trav. chim. – 1940. – Vol. 59. – P. 207–230.

16. Гуриков, Ю. В. Некоторые вопросы структуры диаграмм двухфазного равновесия жидкость-пар тройных гомогенных растворов / Ю. В. Гуриков // Журн. физ. химии. – 1958. – Т. 32, № 9 – С. 1980–1996.

17. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VIII. Общие закономерности тангенциальной азеотропии / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. 45, № 5. – С. 1140–1144.

18. Doherty, M. F. On the dynamics of distillation processes. III. The topological structure of ternary residue curve maps / M. F. Doherty, I. D. Perkins // Chem. Eng. Sciens. – 1979. – Vol. 34. – P. 1401–1414.

19. Серафимов, Л. А. Сложные особые точки диаграмм векторных полей нод трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, Т. В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 6. – С.634–643.

20. Бабурина, Л. В. Исследование классификации диаграмм жидкость-пар гомоазеотропных систем / Л. В. Бабурина, В. М. Платонов, М. Г. Слинько // Теор. основы хим. технологии. – 1988. – Т. 22, № 4. – С. 535–542.

21. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: автореф. дис...докт. техн. наук: 05.343 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1967. – 44 с.

22. Переходы в областях К-упорядоченности трехкомпонентных систем с тройным азеотропом / И. Б. Жванецкий, С. А. Решетов, В. Ю. Слученков, Е. В. Орлова // Журн. физ. химии. – 1990. – Т.64, № 8. – С. 2186–2190.

23. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 4. – С. 1021–1027.

24. 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.

25. 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.

26. Раева, В. М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов / В. М. Раева, А.К. Фролкова, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 611–617.

27. Серафимов, Л. А. Тангенциальная азеотропия в бинарных составляющих трехкомпонентных азеотропных смесей / Л. А. Серафимов, В. М. Раева, Л. И. Черных // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 35–42.

28. Жаров, В. Т. Термодинамико-топологическое исследование открытых фазовых процессов и нелокальных закономерностей диаграмм фазового равновесия в гетерогенных системах различного типа: автореф. дис... докт. хим. наук / Жаров Владимир Тимофеевич. – ЛГУ, 1969. – 22 с.

29. Тимофеев, В. С. Свойства диаграмм фазового равновесия жидкость-пар гетероазеотропных смесей / В. С. Тимофеев, В. В. Береговых, Л. А. Серафимов // Физикохимические основы ректификации. – М., – 1970. – С. 30–39.

30. Тимофеев, В. С. Физико-химические основы технологии разделения гетероазеотропных многокомпонентных смесей: автореф. дис...докт. техн. наук: 05.17.04 / Тимофеев Владимир Савельевич. – М., 1974. – 65 с.

31. Береговых, В. В. Физико-химические основы и теоретические принципы разработки технологии многостадийных химических производств: автореф. дис...докт. техн. наук: 05.17.04 / Береговых Валерий Васильевич. – М., 1986. – 48 с.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 541.128:542.952:541.124:547.257.4.-368:547.952.3

# ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АКРИЛАТОВ К НОРБОРНАДИЕНУ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

И. Е.Эфрос, аспирант, О. А. Никитюк, студент, Д. В. Дмитриев, старший научный сотрудник, В. Р. Флид, заведующий кафедрой кафедра Физической химии, им. Я.К.Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ilya-efros@yandex.ru.

Канарияния и процесса. [2+2+2]-циклоприсоединения акрилатов к порборнадиену в присутствии каталитической системы на основе бис(η<sup>3</sup>-аллил)никеля. Установлен вид кинетических уравнений для скоростей образования всех изомерных продуктов. Определены термодинамические параметры. Новые данные подтверждают предложенный ранее механизм процесса.

Kinetics of [2+2+2]-cycloaddition of acrylates to norbornadiene in the presence of  $\eta^3$ -bis(allyl) nickel was studied. The thermodynamic parameters were determined. Kinetics equations for all of the isomer reaction products were found. The data obtained agree with the formerly proposed mechanism.

Ключевые слова: катализ, циклоприсоединение, акрилат, кинетика, механизм.

Key words: catalysis, cycloaddition, acrylate, kinetics, mechanism.

#### Введение

[2+2+2]-циклоприсоединения Реакции с участием бицикло[2.2.1]гептадиена-2,5 (норборнадиена, НБД) (I) и олефинов (реакция содимеризации), катализируемые комплексами переходных металлов, интересны, благодаря своим исключительным синтетическим возможностям. Двойная связь в олефине, участвующая в этих превращениях, как правило, активирована электроноакцепторным заместителем (X) [1, 2]. Особенности координации НБД и активированных олефинов на атомах переходных металлов предопределяют многомаршрутность таких процессов [3]. Первостепенную важность при этом имеют проблемы изомерии.

В литературе практически отсутствуют сведения о кинетике и механизме подобных реакций. Упоминаются лишь попытки кинетического исследования циклоприсоединения эфиров акриловой кислоты (S) к норборнадиену и к квадрициклану (валентному изомеру НБД) в присутствии Ni(0) [3]. Авторы показали, что при использовании обоих субстратов в реакционной среде образуется общий интермедиат, приводящий к образованию одних и тех же продуктов. В работе было выдвинуто предположение о линейном характере зависимости скорости реакции от концентрации НБД, однако кинетические константы и точные значения порядков определены не были.

В работе [4] проведено ЯМР исследование циклоприсоединения метилвинилкетона к НБД и к его 7-замещенным производным в присутствии фосфиновых комплексов Ni(0). Установлен первый порядок по НБД, однако предложенный механизм не вполне объясняет особенности стереоселективности в этой реакции.

Ранее нами показано, что в присутствии

бис( $\eta^3$ -аллил)никеля НБД реагирует со сложными эфирами акриловой кислоты с образованием соответствующих продуктов [2+2+2]-циклоприсоединения акрилата к НБД, содимеров, эндо- и экзо- строения (IIa, IIб) и гомодимеров НБД (III – V) [5, 6]. Показано, что электроноакцепторная сила заместителя в олефине влияет на соотношение содимеров и гомодимеров НБД. Обнаружена зависимость соотношения стереоизомеров от пространственных особенностей заместителя при двойной связи олефина.

В данной статье будут представлены результаты кинетических исследований реакции [2+2+2]- циклоприсоединения акрилатов к НБД.

# Экспериментальная часть

НБД и акрилаты перегоняли при пониженном давлении непосредственно перед использованием. Растворитель – толуол, квалификации «осч», очищали стандартными методами и хранили над металлическим натрием. Бис(η<sup>3</sup>аллил)никель получали по методике [7].

Методика проведения реакции циклоприсоединения заключалась в следующем: в вакуумируемый статический реактор объемом 10 мл, снабженный устройством для отбора проб, помещали рассчитанные навески исходных веществ и растворитель. В процессе троекратного замораживания до температуры жидкого азота и последующего размораживания удаляли растворенный кислород и, затем, в вакууме переносили навеску бис( $\eta^3$ -аллил)никеля. Реактор заполняли высокочистым аргоном с остаточным содержанием кислорода менее  $10^4$  % об. и термостатировали. Реакцию проводили в диапазоне температур 30 – 70 °С.

Кинетику процесса изучали путем отбора проб реакционного раствора через определенные промежутки времени. Количественный состав определяли с помощью газовой хроматографии на приборе «Кристалл 2000 М», ПИД, колонки ZB-5, HP-50 с использованием *н*-гексана в качестве внутреннего стандарта.

Обработка экспериментальных кинетических данных проводилась с использованием программного обеспечения DynaFit версия 3.28.061 (<u>www.biokin.com</u>) [8]. Полные кинетические кривые обрабатывались методом нелинейного регрессионного анализа в рамках нескольких моделей механизма реакции. Отличительной особенностью данной программы является возможность одновременной обработки нескольких кинетических кривых в рамках одной или нескольких моделей одновременно, а также отсутствие необходимости аналитического решения системы дифференциальных уравнений для скоростей элементарных стадий реакции.

Для каждого из предложенных механизмов решали обратную кинетическую задачу для описания полных кинетических кривых при различных начальных концентрациях реагентов. Далее моделировали прямую кинетическую задачу с использованием усредненных констант и сопоставляли значения расчетных концентраций  $C_i^{calc}$  с экспериментальными  $C_i^{exp}$ . Производили отбор модели, у которой остаточная сумма отклонений была минимальной в соответствии с формулой приведенной ниже:

$$R,\% = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{\left|C_{i}^{\exp} - C_{i}^{calc}\right|}{C_{i}^{\exp}}}{n}$$

#### Результаты и обсуждение

Бис( $\eta^3$ -аллил)никель использовался в качестве предшественника катализатора в реакции [2+2+2]-циклоприсоединения ряда акрилатов (метилакрилата, этилакрилата, *н*-бутилакрилата, *тилакрилата*) к НБД. Как описано ранее [5, 6] в его присутствии взаимодействие протекает в соответствии со схемой реакции 1.



Схема 1. Взаимодействие сложных эфиров акриловой кислоты и НБД.

сматривался.

Реакция имеет индукционный период (5 – 15 мин), связанный с формированием истинной каталитической системы, в ходе которого образуются продукты стехиометрического аллилирования НБД [9]. В наших расчетах этот период не рас-

Типичные кинетические кривые для реакции циклоприсоединения акрилата к НБД, на примере системы НБД – *трет*-бутилакрилат



Рис. 1. Изменение концентраций реагентов и продуктов циклопрсоедиения ТБА к НБД. (Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=0.142 моль/л, 50°С, толуол).

В ходе анализа кинетических кривых установленно, что соотношения между гомодимерами НБД (III/IV/V) и циклоаддуктами (IIa/IIб) не изменяются в ходе эксперимента, в том числе при варьировании начальных концентраций реагентов (рис. 2, 3). Данные за-



Рис. 2. Зависимость соотношения концентраций гомодимеров НБД III/IV, IV/V и циклоаддуктов IIa/IIб от времени. (Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=0.142 моль/л, 50°C)

С учетом механизма исследуемой реакции, приведенного в работах [5, 6], предложены три формальные кинетические модели, включающие различные ключевые интермедиаты, участвующие в формировании продуктов: Ni(HБД)<sub>2</sub> (модель 1); Ni(HБД)<sub>2</sub> и Ni(HБД)S (модели 2 и 3). В моделях 1 и 3 скорость висимости наблюдаются для всего ряда исследованных субстратов. Это позволило существенно упростить кинетические модели и принимать во внимание только суммарные изменения концентраций по отдельным группам продуктов.



Рис. 3. Зависимость соотношения концентраций гомодимеров НБД III/IV, IV/V и циклоаддуктов IIa/IIб от отношения концентраций реагентов.

(Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=0.142 моль/л, 50°С).

образования гомодимеров НБД описывается первым порядком по НБД, а содимеров – первым порядком по олефину. В модели 2 кинетические уравнения скорости образования гомодимеров НБД и продуктов [2+2+2]-циклоприсоединения S к НБД описываются первым порядком по НБД.

<u>Модель 1</u>	<u>Модель 2</u>	<u>Модель 3</u>
Ni(HБД) <sub>2</sub> + HБД → Ni(HБД) + D	Ni(HБД) <sub>2</sub> + HБД → Ni(HБД) + D	Ni(HБД) <sub>2</sub> + HБД → Ni(HБД) + D
Ni(HБД) <sub>2</sub> + S → Ni(HБД) + P	Ni(НБД)S + НБД → Ni(НБД) + P	Ni(HБД)S + S → NiS + P
Ni(НБД) + НБД → Ni(НБД) <sub>2</sub>	Ni(НБД) + НБД → Ni(НБД) <sub>2</sub>	Ni(НБД) + НБД → Ni(НБД) <sub>2</sub>
	Ni(НБД) + S → Ni(НБД)S	NiS + НБД → Ni(НБД)S

где S – акрилат; Р – содимеры; D – гомодимеры.

Решая обратную кинетическую задачу для описания кинетических кривых в опытах с различными начальными концентрациями реагентов и катализатора, установлено, что только модели 1 и 3 удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости для полного набора субстратов. В то же время модель 2 не способна адекватно описать зависимости для ряда акрилатов.

Кинетические уравнения для моделей 1 и 3 имеют следующий вид:

$$W_{\text{dim}} = k_{\text{dim}}^{obs} \cdot C_{Ni} \cdot C_{H \cup J}$$
$$W_{[2+2+2]} = k_{[2+2+2]}^{obs} \cdot C_{Ni} \cdot C_{S}$$

Отдать предпочтение какой-либо из моделей можно только с помощью дополнительной информации о возможном составе ключевых интермедиатов. Ранее нами установлено [6], что в конкурентной реакции НБД с двумя акрилатами (этилакрилатом и *н*-бутилакрилатром, метилакрилатом и *трет*-бутилакрилатом) наблюдается одновременное образование гомодимеров НБД и содимеров с каждым из акрилатов в отдельности. Стереоселективность при содимеризации и соотношение продуктов при гомодимеризации НБД остаются такими же, как и в индивидуальных реакциях. Данные факты указывают на то, что ключевой интермедиат реакции содимеризации содержит только одну молекулу акрилата, а образование димеров НБД происходит исключительно из гомолигандных комплексов Ni, не содержащих молекул S.

Таким образом, модель 1 наиболее полно отвечает наблюдаемым экспериментальным фактам. Основной интермедиат представляет собой Ni(HБД)<sub>2</sub>, который ранее был обнаружен в процессах гомодимеризации НБД [10, 11]. Далее в результате присоединения молекул субстратов формируются комплексы Ni(HБД)<sub>3</sub>, Ni(HБД)<sub>2</sub>S, из которых впоследствии образуются гомодимеры HБД либо [2+2+2]-циклоаддукты, соответственно.

Значения констант скорости второго порядка для образования продуктов в рамках модели 1 при различных температурах представлены в табл. 1.

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

TT 🗲 1	n	0	_	•		
	<b>CODIACIAMOCTI</b>	211211211414 VOLLCT211	r evonoetu oo	magonpatitud mi	NOTWITTOD O	T TAMBANGTUNI I
таолица і		эпачении констан.		иазорания нь	υσανκισό σ	I ICMICDALVDD.

Cuformor	Соотношение	k·10 <sup>4</sup> , л/(моль·с)			
Cyberpar	продуктов IIa/IIб, $\%$ $*$	30°C	50°C	70°C	
метилакрилат	48/52	$3.2 \pm 10\%$	$11 \pm 7\%$	$29 \pm 9\%$	
этилакрилат	49/51	$3.0 \pm 7\%$	$9.2 \pm 7\%$	$24 \pm 9\%$	
<i>н</i> -бутилакрилат	51/49	$1.5 \pm 10\%$	$6.5 \pm 5\%$	$16 \pm 4\%$	
<i>трет-</i> бутилакрилат	56/44	$0.9 \pm 5\%$	$3.0 \pm 7\%$	$9.7 \pm 5\%$	
НБД**	78/18/4**	$0.9 \pm 9\%$	$3.4 \pm 7\%$	$12 \pm 10\%$	

\* погрешность определения соотношения стереоизомеров не превышает 0.5 %.

<sup>\*\*</sup>указано соотношение димеров НБД (III, IV, V) для реакции в присутствии акрилата. В случае индивидуальной димеризации НБД состав и соотношение димеров НБД иной [10, 11].

Найденные значения констант скоростей образования гомодимеров НБД (III-V) в присутствии различных акрилатов совпадают, при этом константы образования циклоаддуктов (IIa, IIб) варьируются в широких пределах. Это может указывать на то, что модель вполне адекватно описывает наблюдаемые явления.

Константы скорости образования индивидуальных продуктов могут быть вычислены как произведения найденной константы скорости группы стереоизомеров на долю каждого из них (табл. 1). Соотношение продуктов внутри каждой из групп стереоизомеров практически не зависит от температуры. Из табл. 1 видно, что с уменьшением электроноакцепторной силы заместителя константа скорости реакции содимеризации снижается, и в случае с *трет*-бутилакрилатом становится такой же, как и для гомодимеризации НБД.

Полученные кинетические данные хорошо согласуются с приведенным ранее механизмом процесса циклоприсоединения акрилатов к НБД [5, 6] (рис. 4, схема 2).



Рис. 4. Схема механизма взаимодействия НБД с акрилатами в присутствии комплексов никеля (0).

$$\begin{split} \text{Ni}(\text{NBD})_2 + \text{NBD} & \underbrace{k_1}_{k_1} \quad \text{Ni}(\text{NBD})_3 & \text{Ni}(\text{NBD})_2 S & \underbrace{k_7}_{k_7} \quad \text{Ni}^{M2}(\text{NBD})_2 S \\ \text{Ni}(\text{NBD})_3 & \underbrace{k_2}_{k_2} \quad \text{Ni}^{M1}(\text{NBD})_3 & \text{Ni}^{M1}(\text{NBD})_3 & \underbrace{k_8}_{k_7} \quad \text{Ni}(\text{NBD}) + D_{\text{III}} \\ \text{Ni}(\text{NBD})_3 & \underbrace{k_2}_{k_2} \quad \text{Ni}^{M2}(\text{NBD})_3 & \text{Ni}^{M2}(\text{NBD})_3 & \underbrace{\text{Ni}^{M2}(\text{NBD})_3 & \underbrace{k_9}_{k_3} \quad \text{Ni}(\text{NBD}) + D_{\text{IV}} \\ \text{Ni}(\text{NBD})_3 & \underbrace{k_4}_{k_4} \quad \text{Ni}^{M3}(\text{NBD})_3 & \text{Ni}^{M3}(\text{NBD})_3 & \underbrace{\text{Ni}^{M3}(\text{NBD})_3 & \underbrace{k_{10}}_{k_{10}} \quad \text{Ni}(\text{NBD}) + D_{\text{V}} \\ \text{Ni}(\text{NBD})_2 + S & \underbrace{k_5}_{k_{-5}} \quad \text{Ni}(\text{NBD})_2 S & \underbrace{\text{Ni}^{M1}(\text{NBD})_2 S & \underbrace{k_{11}}_{k_{-6}} \quad \text{Ni}(\text{NBD}) + P_{\text{IIa}} \\ \text{Ni}(\text{NBD})_2 S & \underbrace{k_6}_{k_6} & \underbrace{\text{Ni}^{M1}(\text{NBD})_2 S & \underbrace{\text{Ni}^{M2}(\text{NBD})_2 S & \underbrace{\text{Ni}^{M2}(\text{NBD})_2 S & \underbrace{\text{Ni}(\text{NBD}) + P_{\text{IIb}}} \\ \text{Ni}(\text{NBD}) + \text{NBD} & \underbrace{k_{13}}_{k_{-5}} \quad \text{Ni}(\text{NBD})_2 \end{split}$$

Введя следующие обозначения:  $D_{III}$ ,  $D_{IV}$ ,  $D_V$  – гомодимеры НБД (III – V);  $P_{IIa}$ ,  $P_{II6}$  – продукты [2+2+2]-циклоприсоединения акрилата к НБД (IIa, II6); Ni<sup>M1</sup>(NBD)<sub>3</sub>, Ni<sup>M2</sup>(NBD)<sub>3</sub>, Ni<sup>M3</sup>(NBD)<sub>3</sub> – металлоциклические интермедиаты XX – XXII; Ni<sup>M1</sup>(NBD)<sub>2</sub>S, Ni<sup>M2</sup>(NBD)<sub>2</sub>S – металлоцикличес-

кие интермедиаты VIII – XIX; механизм можно представить в виде совокупности следующих реакций (схема 2). В условиях квазистационарного приближения выражения для скорости образования продуктов после несложного математического преобразования имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{D_{III}}}{dt} &= k_8 C_{Ni^{M1}(HEQ)_3} = \frac{k_8 k_2 C_{Ni(HEQ)_3}}{k_{-2} + k_8} = \frac{k_1 C_{Ni(HEQ)_2} C_{HEQ}}{\frac{k_{-2} + k_8}{k_8 k_2} \left(\frac{k_8 k_2}{k_{-2} + k_8} + \frac{k_3 k_9}{k_{-3} + k_9} + \frac{k_4 k_{10}}{k_{-4} + k_{10}} + k_{-1}\right)}{\frac{dC_{D_{II'}}}{dt}} = k_9 C_{Ni^{M2}(HEQ)_3} = \frac{k_9 k_3 C_{Ni(HEQ)_3}}{k_{-3} + k_9} = \frac{k_1 C_{Ni(HEQ)_2} C_{HEQ}}{\frac{k_{-3} + k_9}{k_9 k_3} \left(\frac{k_8 k_2}{k_{-2} + k_8} + \frac{k_3 k_9}{k_{-3} + k_9} + \frac{k_4 k_{10}}{k_{-4} + k_{10}} + k_{-1}\right)}{\frac{dC_{D_{II'}}}{dt}} = k_{10} C_{Ni^{M3}(HEQ)_3} = \frac{k_{10} k_4 C_{Ni(HEQ)_3}}{k_{-4} + k_{10}} = \frac{k_1 C_{Ni(HEQ)_2} C_{HEQ}}{\frac{k_{-4} + k_{10}}{k_{10} k_4} \left(\frac{k_8 k_2}{k_{-2} + k_8} + \frac{k_3 k_9}{k_{-3} + k_9} + \frac{k_4 k_{10}}{k_{-4} + k_{10}} + k_{-1}\right)}{\frac{dC_{P_{III}}}{dt}} = k_{11} C_{Ni^{M1}(HEQ)_2 S} = \frac{k_{11} k_6 C_{Ni(HEQ)_2 S}}{k_{-6} + k_{11}} = \frac{k_5 C_{Ni(HEQ)_2} C_S}{\frac{k_{-6} + k_{11}}{k_{11} k_6} \left(\frac{k_6 k_{11}}{k_{-6} + k_{11}} + \frac{k_7 k_{12}}{k_{-7} + k_{12}} + k_{-5}\right)}}{\frac{dC_{P_{III}}}{k_{-7} + k_{12}} = \frac{k_5 C_{Ni(HEQ)_2} C_S}{\frac{k_{-7} + k_{12}}{k_{12} k_7} \left(\frac{k_6 k_{11}}{k_{-6} + k_{11}} + \frac{k_7 k_{12}}{k_{-7} + k_{12}} + k_{-5}\right)} \end{aligned}$$

Введя обозначения для наблюдаемой константы образования димеров НБД и содимеров,

получим следующие выражения для скоростей гомодимеризации и содимеризации:

$$\frac{dC_{D_i}}{dt} = k_{D_i}^{obs} C_{Ni(HE\mathcal{A})_2} C_{HE\mathcal{A}}$$

$$\frac{dC_{P_i}}{dt} = k_{P_i}^{obs} C_{Ni(HE\mathcal{A})_2} C_S$$

Таким образом, суммарная скорость образования димеров НБД описывается кинетическим уравнением первого порядка по НБД, а суммарная скорость образования содимеров уравнением первого порядка по акрилату:

$$\frac{dC_{D}}{dt} = \frac{dC_{D_{III}}}{dt} + \frac{dC_{D_{IV}}}{dt} + \frac{dC_{D_{V}}}{dt} = k_{\dim}^{obs} C_{Ni(HEA)_{2}} C_{HEA}$$
$$\frac{dC_{P}}{dt} = \frac{dC_{P_{IIa}}}{dt} + \frac{dC_{P_{II6}}}{dt} k_{[2+2+2]}^{obs} C_{Ni(HEA)_{2}} C_{HEA}$$

На основе полученных данных рассчитаны активационные параметры для всего ряда субстратов (табл. 2).

Таблица 2. Значения активационных параметров для [2+2+2]-циклоприсоединения акрилатов к НБД.

Субстрат	Продукт	Е <sub>а</sub> , кДж/моль <sup>*</sup>	$A \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	ΔН <sup>≠</sup> , кДж/моль <sup>*</sup>	∆S <sup>≠</sup> , Дж/(моль•К)
	III		9.5		-145
НБД	IV	58.5	0.20	56.5	-152
	V		0.02		-170
метилакрилат	II a	47.0	0.27	15 5	-168
FF	IJб	47.9	0.30	45.5	-168
этилакрилат	II a	11.8	0.78	12.3	-179
I I I I I	IJб	44.8	0.81	42.5	-178
<i>н</i> -бутилакрилат	II a	51.5	0.60	40.0	-162
	IJб	31.3	0.60	49.0	-162
<i>трет-</i> бутилакрилат	II a	50.7	0.28	18 2	-168
The state of the s	IJб	50.7	0.28	48.2	-170

\* в таблице приведены усредненные значения, погрешность определения 10 – 15 %.

Из приведенных данных видно, что энергии активации и энтальпии активации для всего ряда акрилатов, при использовании толуола в качестве растворителя, имеют близкие значения. Это указывает на то, что продукты формируются из одинаковых по строению комплексов (VII).



Значения  $E_a$  для всех гомодимеров НБД близки, что обусловливается формированием общего интермедиата (VI), приводящего к образованию III – V. Кроме того,  $\Delta H^{\neq}$  для этих продуктов также близки, то есть энтальпийный фактор не влияет на их соотношение. В зависимости от направления распада VI возможно образование как пента-, так и гексациклических гомодимеров НБД, что существенно отражается

на энтропийном факторе процесса. Наиболее предпочтительным является образование [2+2]гомодимера III, так как остающаяся в результате элиминирования продукта частица стабилизируется хелатно-координированной молекулой НБД. Кроме того, полученные значения активационных параметров для димеров НБД удовлетворительно соотносятся с ранее полученными значениями, найденными для реакции гомодимеризации НБД в отсутствии акрилатов [11].

Таким образом, в данной работе впервые проведено комплексное кинетическое исследование реакции [2+2+2]-циклоприсоединения сложных эфиров акриловой кислоты к НБД, определены константы скорости реакции для всех продуктов с различными акрилатами, установлены значения активационных параметров реакции, подтвержден предложенный ранее механизм реакции.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг. ГК №П2451 от 19.11.2009

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Lautens, M. Transition Metal-Mediated Cycloaddition Reactions / M. Lautens, W. Klute, W. Tam // Chem. Rew. – 1996. – Vol. 96. – P. 49–92.

2. Nickel (0) catalyzed reaction of quadricyclane with electron deficient olefins / R. Noyori [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97. – P. 812–819.

3. Ni-catalysed [2+2+2] (Homo-Diels-Alder) and [2+2] cycloadditions of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienes / M. Lautens [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117. – P. 10276–10291.

4. Gugelchuk, M. M. Kinetic and modeling studies on the nickel-catalyzed Homo-Diels-Alder addition of 7-substituted norbornadienes / M. M. Gugelchuk, A. L. Doherty-Kirby // J. Org. Chem. – 1996. – Vol. 61, №10. – P. 3490–3495.

5. Дмитриев, Д. В. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборнадиена в присутствии комплексов никеля. Сообщение 4. Вопросы региоселективности в реакции содимеризации норборнадиена с активированными олефинами / Д. В. Дмитриев, О. С. Манулик, В. Р. Флид // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – С. 181–187.

6. Эфрос, И. Е. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборнадиена в присутствии комплексов никеля. Сообщение 7. Проблемы регио- и стереоселективности в процессах циклоприсоединения активированных олефинов к норборнадиену / И. Е. Эфрос, Д. В. Дмитриев, В. Р. Флид // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – С. 391–395.

7. Allyl-Transition Metal Systems / G. Wilke [et al.] // Angew. Chem. Intern. Ed. – 1966. – Vol. 5. – P. 151–164.

8. Kuzmic, P. Program DYNAFIT for the Analysis of Enzyme Kinetic Data: Application to HIV Proteinase / P. Kuzmic // Anal. Biochem. – 1996. – Vol. 237. – P. 260–273.

9. Евстигнеева, Е. М. Нетрадиционное аллилирование производных норборнена и норборнадиена: стехиометрия и катализ / Е. М. Евстигнеева, В. Р. Флид // Известия АН. Сер. химическая. – 2008. – № 4. – С. 823–830

10. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборна-2,5-диена в присутствии комплексов никеля. Циклическая [2π+2π]-димеризация норборна-2,5-диена. Выбор модели / В. Р.Флид, О. С.Манулик, А. А. Григорьев, А. П. Белов // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – С. 56–61.

11. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборна-2,5-диена в присутствии комплексов никеля. Сообщение 2. Циклическая димеризация норборнадиена-2,5. Кинетика и механизм процесса / В. Р. Флид, О. С. Манулик, А. А. Григорьев, А. П. Белов // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – С. 658–666.

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

УДК: 547.455.627:547.426.2'268.17:547.922:547.233.4

# СИНТЕЗ ГАЛАКТОЗОСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛОВ

Е.А. Иванова, аспирант, Н.Г. Морозова, доцент, М.А. Маслов, доцент,

Г.А. Серебренникова, профессор

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

e-mail: ngmoroz@mail.ru

писан синтез галактозосодержащих амфифилов на основе тетрадеканола, холестерина и 1,2ди-О-тетрадецилглицерина как компонентов адресных липосомальных систем доставки лекарственных средств в клетки печени.

The synthesis of galactose-containing amphiphiles based on tetradecanol, cholesterol or 1,2-di-Otetradecylglycerol has been described. The compounds synthesized can be used as components of liposomal targeted carries for therapeutics delivery into liver cells.

Ключевые слова: амфифилы, галактоза, липосомы, адресная доставка. Key words: amphiphiles, galactose, liposomes, target delivery.

Синтетические гликолипиды (неогликолипиды) благодаря своей доступности заменяют природные гликолипиды при моделировании биохимических процессов, основанных на углевод-опосредованных взаимодействиях, например, межклеточном узнавании или клеточной адгезии [1], а также широко используются в фундаментальных и прикладных областях молекулярной биологии и биологической химии. Кроме того, синтетические гликолипиды находят широкое применение в нанотехнологии при создании новых чувствительных биоаффинных методов анализа [2], а также микрочипов для обнаружения бактериальных токсинов и белков клеточной адгезии [3]. На основе наночастиц, модифицированных остатками углеводов, получают водорастворимые и стабильные контрастные агенты для магнитной резонансной томографии [4] и различные биометки [5]. Неионные углеводсодержащие детергенты широко востребованы в биологии и медицине в качестве «мягких» солюбилизаторов, так как биогенное углеводное звено существенно понижает токсичность амфифила по сравнению с заряженными детергентами.

В последние годы углеводсодержащие липиды находят применение в адресной доставке лекарственных средств, так как обеспечивают специфическое связывание остатков сахаров с углевод-узнающими рецепна поверхности клеток-мишеней. торами Например, в новой области медицины - генной терапии, на основе синтетических неогликолипидов созданы эффективные нацеленные системы доставки «терапевтических» генов к клеткам печени [6, 7]. Помимо этого, наличие углеводных фрагментов повышает коллоидную стабильность систем доставки в сыворотке крови и уменьшает токсичность транспортных систем [8].

Целью настоящей работы явился синтез ряда галактолипидов, отличающихся природой

гидрофобного домена, представленного одной или двумя тетрадецильными цепочками (остаток тетрадеканола или дитетрадецилглицерина) и холестерином (с жестким стероидным остовом). Это позволит в дальнейшем отобрать лучший из них по встраиванию в липосомальный контейнер для доставки лекарственного средства.

При создании неогалактолипидов необходимо учитывать тип связывания гидрофобного и гидрофильного доменов, который определяет их стабильность в биологических системах, а, следовательно, и токсичность. Устойчивые липиды с простой эфирной связью более токсичны для клеток по сравнению с ацильными липидами, которые легко гидролизуются в клетке эндогенными эстеразами. Уретановый линкер обеспечивает более удачное соотношение между стабильностью и токсичностью амфифила. Для сборки структурных фрагментов в единую молекулу нами использовались уретановая и гликозидная связи, которые обладают различной стабильностью в физиологических условиях. Для разнесения в пространстве гидрофобного домена и галактозильного остатка использовалась гексаметиленовая спейсерная группа. Известно, что среди спейсерных групп, содержащих от 2 до 10 СН<sub>2</sub>групп, наибольшей трансфицирующей активностью обладают соединения с 6 метиленовыми звеньями [9]. Полиметиленовые спейсерные группы большей длины значительно повышают гидрофобность молекулы, что изменяет структуру липидных агрегатов.

Работу по созданию галактозосодержащих липидов можно подразделить на два этапа:

1) синтез гидрофобных предшественников (схема 1);

2) введение галактозильного остатка и получение целевых неогалактолипидов (схема 2).

Связывание гидрофобного и гидрофильного доменов проводилось через гексаметиленовый спейсер уретанового типа. Для введения

спейсерной группы тетрадеканол (1а), диглицерид (1b) и холестерин (1c) обрабатывали избытком карбонилдиимидазола в присутствии триэтиламина в среде безводного хлористого метилена (схема 1).



Схема 1. Получение гидрофобных предшественников **За-с**.

Количество карбонилдиимидазола варыровалось от 1.3 до 3 молярных эквивалентов в зависимости от реакционной способности исходных соединений **1а-с**. После выделения были получены устойчивые имидазолиды **2а-с**, которые использовались на следующей стадии без дополнительной очистки.

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

Далее проводилось присоединение спейсерной группы к активированной гидрофобной составляющей (схема 1). Для всех гидрофобных составляющих были использованы сходные условия проведения реакции: процесс осуществлялся при 1.5-кратном (для 2а и 2с) либо при 2-кратном (для 2b) избытке 6-аминогексанола в среде хлористого метилена при кипении. Наблюдаемые отличия состояли в продолжительности реакции. В случае имидазолида 2а для полной трансформации исходного соединения потребовалось 13.5 ч, в случае соединения 2b – 19 ч, а в случае имидазолида 2c - 7.5 ч. Образовавшиеся продукты За-с выделяли колоночной хроматографией на силикагеле. Выходы соединенияй За-с составили 78, 43 и 69%, соответственно, а структура полученных соединений была подтверждена с помощью данных <sup>1</sup>Н- и <sup>13</sup>С-ЯМР-спектроскопии и массспектрометрии. Так, <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектры соединений За-с содержали сигналы протонов группы CH<sub>2</sub>NH при 3.15 м.д, протона NH при 4.45-4.84 м.д, а также протонов группы CH<sub>2</sub>OH при ~3.60 м.д.

Вторым этапом синтеза явилось введение галактозильного остатка в ходе реакции гликозилирования полученных ранее гидрофобных предшественников **За-с** по терминальной ОН-группе (схема 2).



Схема 2. Получение неогалактолипидов 5а-с.

Гликозилирование соединений **За-с** 2,3,4,6тетра-O-ацетил- $\alpha$ -D-галактозилбромидом проводили в условиях одного из вариантов метода Кенигса–Кнорра в аппарате Сокслета, используя в качестве промотора CdCO<sub>3</sub>. Так как длительное проведение процесса гликозилирования нежелательно в силу обогащения реакционной массы термодинамически более устойчивым  $\alpha$ -гликозидом, для сокращения времени использовался 1.5-3.0-кратный избыток  $\alpha$ -ацетобромгалактозы. Реакционные массы во всех случаях помимо основного продукта гликозилирования содержали различные количества побочных продуктов реакции, обладающих различной хроматографической подвижностью. Хроматографическое разделение смеси продуктов реакции позволило выделить несколько соединений, структура которых была установлена с помощью спектроскопии ЯМР. Так, соединениям с наибольшей хроматографической подвижностью была приписана структура ацетильных производных спиртовых составляющих (рис. 1), так как в <sup>1</sup>Н-ЯМР спектре присутствовал сигнал в виде синглета ( $\delta_{\rm H}$  2.02 м.д.) с интегральной интенсивностью в три протона, а остальные сигналы были идентичны сигналам протонов соединения За-с.



Рис. 1. Структура ацетильных производных спиртовых составляющих **За-с.** 

Основные фракции содержали целевые  $\beta$ -гликозиды **4а-с**, выход которых варьировался от 46 до 70%. Аномерная конфигурация  $\beta$ -гликозидов **4а-с** была установлена с помощью спектроскопии ЯМР. В <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектрах были выявлены сигналы протонов при аномерных центрах в виде дублетов с химическим сдвигом ~4.38 м.д. и КССВ  $J_{1,2}$  8.0 Гц, что указывает на  $\beta$ -конфигурацию гликозидной связи. В <sup>13</sup>С-ЯМР спектрах сигналы аномерных атомов углерода имеют химический сдвиг 101.20-101.53 м.д., что также подтверждает  $\beta$ -конфигурацию гликозидной связи.

<sup>1</sup>Н-ЯМР-спектры минорных компонентов с большей хроматографической подвижностью, чем у  $\beta$ -гликозидов **4a** и **4c**, указали на  $\alpha$ -галактозидную природу.  $\alpha$ -Аномеры были выделены с выходами около 3%. При гликозилировании соединения **3b** также образовывался соответствующий  $\alpha$ -аномер, но выделить его в чистом виде не удалось.

Кроме того, в реакционной смеси были обнаружены соединения, обладающие меньшей хроматографической подвижностью, чем целевые гликозиды **4а-с**, которые, как мы предположили, относятся к 2-гидроксигликозидам. Обработка этих соединений уксусным ангидридом в среде пиридина дала продукты, идентичные по своей хроматографической подвижности целевым гликозидам **4a** и **4c**. После дополнительного ацетилирования и колоночной хроматографии на силикагеле были выделены целевые β-гликозиды **4a** и **4c** с выходами 30 и 33%, соответственно.

Последним этапом синтеза неогалактолипидов явилось дезацетилирование соединений 4а-с, которое осуществляли 0.1 н. раствором метилата натрия в метаноле. Удаление ацетильных защит протекало в течение 40 мин (в случае тетрадецильного производного) и 1 ч (в случае диглицеридного и холестеринового производных). После нейтрализации реакционной массы ионообменной смолой целевые нейтральные галактолипиды 5а-с выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Выход соединений 5а, 5b и 5с составил 76, 76 и 80%, соответственно.

Структуры соединений **5а-с** были подтверждены с помощью <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектрах неогалактолипидов **5а-с** отсутствуют сигналы протонов ацетильных групп, протоны галактозного остатка сдвигаются в область сильного поля, а остальные сигналы сохраняют свое положение.

#### Экспериментальная часть

В работе были использованы перегнанные растворители и реагенты отечественного (Химмед, Реахим) и зарубежного (Merck, Fluka, Aldrich, Acros) производства. 1,2-Ди-О-тетрадецил-*rac*-глицерин и 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-*D*-галактопиранозилбромид получали согласно ранее разработанным методикам [10, 11]. Хлористый метилен, триэтиламин кипятили над гидридом кальция и перегоняли непосредственно перед реакцией. Бензол кипятили над натрием и перегоняли непосредственно перед реакцией. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck) в системах: петролейный эфир этилацетат, 6:1 (А), толуол - этилацетат, 4:1 (Б), петролейный эфир - этилацетат, 1 : 1 (В), толуол - этилацетат, 2 : 1 (Г), хлороформ метанол, 80 : 1 (Д), 40 : 1 (Е), 20 : 1 (Ж), 14 : 1 (3), толуол - ацетон, 1 : 2 (И). Обнаружение пятен на хроматограммах проводили раствором фосформолибденовая кислота - церий (IV) сульфат с последующим прогреванием. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Kieselgel 60 (0.040 - 0.063 мм); Kieselgel 60 (0.063 - 0.200 мм). Спектры <sup>1</sup>Н- и <sup>13</sup>С-ЯМР регистрировали на импульсном Фурьеспектрометре «Bruker DPX-300» в CDCl<sub>3</sub>, смеси  $CDCl_3 - CD_3OD$ , DMSO- $d_6$  и Py- $d_5$  (внутренний стандарт тетраметилсилан). Значения химических сдвигов (б) приведены в миллионных долях (м.д.), константы спин-спинового взаимодействия (J) в герцах (Гц). Масс-спектры получали на время-пролетном масс-спектрометре «Bruker Ultraflex» (Германия) методом матриксной лазерно-десорбционной ионизации с использованием в качестве матрицы 2, 5дигидроксибензойной кислоты. Углы оптического вращения измеряли на фотоэлектрическом спектрополяриметре «Digytor Yasco DIP 360» (Япония). Температуру плавления определяли на приборе «Boetius» (Германия).

Тетрадециловый эфир имидазолкарбоновой кислоты (2а). К раствору 1.00 г (4.664 ммоль) соединения 1а в 20 мл безводного хлористого метилена добавили 2.269 г (13.993 ммоль) карбонилдиимидазола и 1.30 мл (9.329 ммоль) безводного триэтиламина. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 11 ч. Затем промывали 3% водн. HCl, водой до pH 7, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, упаривали. Получили (техн.) 1.658 г (100%) соединения 2а,  $R_f$  0.36 (Ж). Вещество без дополнительной очистки использовали на следующей стадии.

Тетрадецил-*N*-(6-гидроксигексил)-карбамат (3а). К раствору 1.658 г (5.374 ммоль) соединения 2b в 35 мл безводного хлористого метилена добавили 0.945 г (8.061 ммоль) 6аминогексан-1-ола. Реакционную смесь кипятили в течение 13.5 ч, затем промывали 3% водн. HCl, водой до pH 7, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью хлороформ метанол, 20:1. Получили 1.503 г (78%) соединения **3b**, т. пл. 85-90°С, R<sub>f</sub> 0.42 (Ж). Массспектр, *m/z*: 380.127 [M+Na]<sup>+</sup>. Вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>3</sub>: 380.570 [M+Na]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: 0.81 (т, 3 Н, Ј 6.9, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>), 1.14-1.36 (м, 26 Н, (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.48-1.59 (м, 6 H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.09 (т, 2 H, J 7.1, NCH<sub>2</sub>), 3.57 (т, 2 H, J 6.4, CH<sub>2</sub>OH), 3.97 (т, 2 H, J 6.8, CH<sub>2</sub>O), 4.38-4.84 (м, 1 H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С: 13.85, 22.44, 25.10, 25.66, 26.17, 28.85, 29.07, 29.11, 29.41, 31.668, 32.35, 40.57, 62.46, 63.76, 70.39, 71.56, 72.21, 117.21, 134.06, 156.69

Тетрадецил-*N*-[6-(2,3,4,6-тетра-*О*-ацетил-**В-***D*-галактопиранозилокси)гексил]карбамат (4а). Смесь 1.031 г (2.933 ммоль) соединения За и 1.007 г (5.439 ммоль) прокаленного карбоната кадмия в 85 мл безводного бензола нагрели до кипения при перемешивании в аппарате Сокслета. После 2-х-кратного обращения растворителя (через стаканчик с прокаленным гранулированным силикагелем) в течение часа добавляли по каплям раствор 2.391 г (5.814 ммоль) 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-галактопиранозилбромида в 10 мл безводного бензола. Реакционную смесь кипятили 7.5 ч, фильтровали через Celite 545<sup>®</sup>, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью толуол - этилацетат, 9:1, постепенно повышая полярность до 1:1. Получили 0.851 г (46%) соединения 4а,  $[\alpha]_D^{32}$  -1.78 (*c* 1.0, CHCl<sub>3</sub>),  $R_f$  0.53 (Г). Масс-спектр, *m/z*: 710.368 [M+Na]<sup>+</sup>. Вычислено для C<sub>35</sub>H<sub>61</sub>NNaO<sub>12</sub>: 710.409 [M+Na]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР<sup>1</sup>Н: 0.8 (т, 3 H, *J* 7.0, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.15-1.32 (м, 26 Н, (СН<sub>2</sub>)<sub>11</sub>, (СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.34-1.58 (м, 6 Н, 2 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91, 1.97, 1.98, 2.08 (4 c, 12 Н, 4 СОСН<sub>3</sub>), 3.04-3.12 (м, 2 Н, NCH<sub>2</sub>), 3.40 (дт, 1 H, J 6.8, 9.6, ОСН<sub>а</sub>Н), 3.78-3.86 (м, 2 H, OCH<sub>b</sub>H, H-5 Gal), 3.93-4.01 (T, 2 H, J 6.7, OCH<sub>2</sub>), 4.05 (дд, 1 Н, J 6.9, 11.2, На-6 Gal), 4.13 (дд, 1 Н, J 6.6, 11.2, H<sub>b</sub>-6 Gal), 4.38 (д, 1 H, J 7.9, H-1 Gal), 4.57-4.64 (м, 1 Н, NH), 4.95 (дд. 1 Н, *J* 3.4, 10.5, H-3 Gal), 5.13 (дд, 1 H, J 7.9, 10.5, H-2 Gal), 5.32 (дд, 1 H, J 1.0, 3.4, H-4 Gal). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С: 14.07, 20.54, 20.62, 20.71, 22.62, 25.45, 25.80, 26.35, 28.99, 29.32, 29.28, 29.48, 29.52, 29.58, 29.60, 29.61, 29.89, 31.84, 40.75, 61.19, 64.83, 66.97, 68.82, 70.01, 70.46, 70.85, 101.24, 156.78, 169.35, 170.39, 170.78.

**Тетрадецил-***N***-**[6-(β-*D*-галактопиранозилокси)гексил]карбамат (5а). К раствору 0.387 г (0.563 ммоль) соединения 4а в 50 мл метанола добавили 5.12 мл 0.1 н. раствора метилата натрия в метаноле и выдерживали 40 мин при 25°С. Реакционную смесь нейтрализовали ионообменной смолой Dowex 50W×8, фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью толуол - ацетон, 1:2, постепенно повышая полярность до 1:4. Получили 0.206 г (76%) соединения **5а**,  $[\alpha]_D^{23}$  -7.30 (с 1.0, СНСІ<sub>3</sub>-СН<sub>3</sub>ОН, 1:1). Rf 0.22 (Б). Масс-спектр, m/z: 542.414 [M+Na]<sup>+</sup>. Вычислено для С<sub>27</sub>Н<sub>53</sub>NNaO<sub>8</sub>: 542.367 [M+Na]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (Ру-*d*<sub>5</sub>): 0.79 (т, 3 H, J 6.9, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.09-1.33 (м, 26 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.40-1.66 (м, 6 Н, ОСН2СН2, NCH2CH2), 3.21-3.33 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.54 (дт, 1 H, J 6.4, 9.4, OCH<sub>a</sub>H), 3.94-4.07 (м, 2 H, ОСН<sub>b</sub>H, H-5 Gal); 4.12 (дд, 1 H, J 3.5, 9.6, H-3 Gal), 4.21 (т. 2 H, J 6.6, OCH<sub>2</sub>), 4.36-4.46 (м. 3 H, H-2 Gal, H-6 Gal), 4.36-4.40 (м, 1 H, H-4 Gal), 4.69 (д, 1 H, J 7.6, H-1 Gal). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С: 13.27, 22.17, 25.13, 25.43, 26.03, 28.64, 28.84, 28.87, 29.09, 29.17, 29.28, 31.47, 40.21, 60.89, 64.50, 68.57, 69.33, 71.05, 73.37, 74.63, 103.16, 157.50.

rac-[2,3-Ди(тетрадецилокси)проп-1-ил]имидазол-1-карбоксилат (2b). К раствору 1.00 г (2.063 ммоль) соединения 1b в 30 мл безводного хлористого метилена добавили 0.435 г (2.681 ммоль) CDI и 0.43 мл (3.094 ммоль) безводного триэтиламина. Реакционную смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение 9 ч. Затем промывали 3% водн. HCl, водой до pH 7, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, упаривали. Получили (техн.) 1.192 г (99%) соединения **2b**,  $R_f$  0.29 (A). Вещество без дополнительной очистки использовали на следующей стадии.

rac-2,3-Ди(тетрадецилокси)проп-1-ил-N-(6-гидроксигексил)карбамат (3b). К раствору 1.192 г (2.059 ммоль) соединения 2b в 30 мл безводного хлористого метилена добавили 0.483 г (4.118 ммоль) 6-аминогексан-1-ола. Реакционную смесь кипятили в течение 19 ч, затем промывали 3% водн. HCl, водой до pH 7.0, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью петролейный эфир – этилацетат, 3:1. Получили 0.564 г (43%) соединения 3b, т. пл. 54-56°С, R<sub>f</sub> 0.68 (В). Найдено, %: С 72.60; Н 12.17; N 2.13. С<sub>38</sub>Н<sub>77</sub>NO<sub>5</sub> Вычислено (%): С 72.67; Н 12.36; N 2.23. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: 0.85 (т. 6 Н, *J* 6.6, 2 СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>), 1.20-1.40 (M, 48 H, 2 (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- $(CH_2)_2OH),$ 1.42-1.58 (М, 8 H, 3 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.15 (дт, 2 H, J 6.3, J 6.7, NHCH<sub>2</sub>), 3.37-3.64 (M, 9 H, OCH2CHCH2, 2 OCH2CH2, CH2OH), 4.06 (дд, 1 H, J 5.4, J 11.5) и 4.17 (дд, 1 H, J 4.0, J 11.5, CH<sub>2</sub>OC(O)), 4.62-4.77 (м, 1 H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 14.49, 23.07, 25.69, 26.42, 26.48, 26.78, 29.75, 29.88, 30.03, 30.08, 30.35, 30.39, 32.30, 32.96, 41.24, 63.12, 64.58, 70.79, 70.97, 72.16, 77.24, 156.84.

*гас*-2,3-Ди(тетрадецилокси)проп-1-ил-*N*-[6-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-β-*D*-галактопиранозилокси)гексил]карбамат (4b). Смесь 0.186 г (0.295 ммоль) соединения **3b** и 0.156 г (0.886 ммоль) прокаленного карбоната кадмия в 45 мл безводного бензола нагрели до кипения при перемешивании в аппарате Сокслета. После 5-кратного обращения растворителя (через стаканчик с прокаленным гранулированным силикагелем) в течение часа добавляли по каплям раствор 0.352 г (0.886 ммоль) 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-α-*D*-галактопиранозилбромида

в 25 мл безводного бензола. Через 18 ч реакционную смесь фильтровали через Celite 545<sup>®</sup>, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью толуол – этилацетат, 10:1, постепенно повышая полярность до 6:1. Получили 0.193 г (70%) соединения 4b,  $[\alpha]_D^{23}$ -2.12 (с 1.0, СНСІ<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> 0,49 (Б). Масс-спектр, [М+К]<sup>+</sup>. Вычислено 996.594 m/z: для С<sub>52</sub>H<sub>95</sub>NKO<sub>14</sub>: 996.773 [M+K]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: 0.81 (т, 6 Н, Ј 6.9, 2 СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>), 1.11-1.33 (м, 48 Н, 2 (СН<sub>2</sub>)<sub>11</sub>, (СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.34-1.61 (м, 8 Н, 3 ОСН<sub>2</sub>С<u>Н</u><sub>2</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.94, 1.98, 1.99, 2.08 (4c, 12 H, 4 СОСН<sub>3</sub>), 3.00-3.17 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>NH), 3.33-3.59 (м, 8 H, С<u>H</u><sub>2</sub>С<u>H</u>CH<sub>2</sub>, 2 ОС<u>H</u><sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, ОСH<sub>a</sub>H), 3.76-3.87 (м, 2 H, ОСН<sub>b</sub>H, H-5 Gal), 3.98-4.17 (м, 4H, H-6 Gal, CH<sub>2</sub>OC(O)), 4.38 (д, 1 H, J 7.9, H-1 Gal), 4.65-4.74 (м, 1 H, NH), 4.94 (дд, 1 H, J 3.4, 10.5, H-3 Gal), 5.14 (дд, 1 H, J 7.9, 10.5, H-2 Gal), 5.32 (дд, 1 H, J 1.1, 3.4, H-4 Gal). CIERTO SIMP <sup>13</sup>C: 14.30, 20.79, 20.87, 20.95, 22.86, 25.69, 26.20, 26.25, 26.61, 29.47, 29.53, 29.66, 29.82, 29.86, 30.07, 30.15, 32.09, 41.09, 61.40, 64.32, 67.18, 69.04, 70.26, 70.53, 70.71, 71.08, 71.93, 76.99, 101.50, 156.55, 169.57, 170.39, 170.78.

гас-2,3-Ди(тетрадецилокси)проп-1-ил-N-[6-(β-**D**-галактопиранозилокси)гексил]-карбамат (5b). К раствору 0.148 г (0.206 ммоль) соединения 4b в 13 мл метанола добавили 1.5 мл 0.1 н. раствора метилата натрия в метаноле и выдерживали 1 ч при 25°С. Реакционную массу нейтрализовали ионообменной смолой Dowex 50W×8, фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью хлороформ – метанол, 20:1. Получили 0.112 г (76%) соединения **5b**,  $[\alpha]_D^{20}$  -4.28 (*c* 1.0, CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH, 1:1), R<sub>f</sub> 0.31 (3). Macc-спектр, *m/z*: 812.527 [M+Na]<sup>+</sup>. Вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>87</sub>NNaO<sub>10</sub>: 812.623 [M+Na]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: 0.81 (т. 6Н, J 6.5, 2СН<sub>3</sub>); 1,08-1.37 (м, 48Н, (СН<sub>2</sub>)<sub>11</sub>, (СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 1.38-1.69 (м, 8Н, 3ОСН<sub>2</sub> С<u>H</u><sub>2</sub>, NHCH<sub>2</sub>C<u>H</u><sub>2</sub>); 2.98-3.17 (м, 2H, C<u>H</u><sub>2</sub>NH); 3.34-3.64 (м, 8H, CH<sub>2</sub>(O)CH(O), 2 CH<sub>2</sub>O, H-2 Gal), (м, 4 H, ОСН<sub>2</sub>, H-3, H-5 Gal), 4.36-4.46 (м, 3 H, H-2 Gal, H-6 Gal), 3.96-4.00 (м, 1 H, H-4 Gal), 4.07 (дд, 1 H, J 5.4, 11.5, OCH<sub>a</sub>H-Gro), 4.11 (дд, 1 H, J 4.0, 11.5, OCH<sub>b</sub>H-Gro), 4.18 (д. 1 H, J7.4, H-1 Gal), 4.85-4. (м. 1 H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С: 14.30, 25.60, 26.21, 26.26, 26.56, 29.54, 29.70, 29.84, 29.88, 30.16, 32.09, 41.04, 61.47, 64.32, 69.10, 70.27, 70.63, 70.76, 71.44, 71.96, 73.69, 74.31, 77.02, 103.43, 156.72.

Холестен-5-ен-3β-ил-имидазол-1-карбамат

(2с). К раствору 2.0 г (3.879 ммоль) холестерина 1с в 30 мл безводного хлористого метилена добавили 0.946 г (5.819 ммоль) CDI и 0.81 мл (5.819 ммоль) безводного триэтиламина. Реакционную смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение 11 ч. Затем промывали 3% водн. HCl, водой до рН 7.0, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Получили (техн.) 2.503 г (100%) соединения 2с,  $R_f$  0.7 (Е). Вещество без дополнительной очистки использовали на следующей стадии.

Холестен-5-ен-3β-ил-*N*-(6-гидроксигексил)карбамат (3с). К раствору 2.496 г (5.191 ммоль) соединения 2с в 20 мл безводного хлористого метилена добавили 0.913 г (7.787 ммоль) 6-аминогексан-1-ола. Реакционную смесь кипятили в течение 7.5 ч, затем промывали 3% водн. HCl, водой до pH 7.0, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, растворитель Остаток удаляли В вакууме. хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью петролейный эфир - этилацетат, 10:1. Получили 1.908 г (69%) соединения **3с**, т. пл. 186-188°С, *R*<sub>f</sub> 0,28 (Д). Найдено, %: С 76.96, Н 11.22, N 2.57 С<sub>35</sub>Н<sub>61</sub>NO<sub>3</sub> Вычислено, %: С 77.69, Н 11.30, N 2.58. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: 0.61 (с, 3 H, C(13)Me), 0.79 (д. 3 Н. J 6.5, С(25)Ме), 0.80 (д. 3 Н. J 6.5, С(25)Ме), 0.85 (д, 3 H, J 6.5, С(20)Ме), 0.94 (с, 3 H, C(10)Me), 0.98-1.57 (м, 27 Н, протоны Chol, NHCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.68-2.00 (м, 7 Н, протоны Chol), 2.13-2.35 (м, 2 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.03-3.16 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.57 (т, 2 H, J 6.4, С<u>Н</u><sub>2</sub>ОН), 4.34-4.49 (м, 1 H, H(3)), 5.27-5.34 (м, 1 Н, Н(6)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С: 12.03, 18.89, 19.51, 21.21, 22.73, 22.99, 24.00, 24.46, 25.48, 26.57, 28.19, 28.35, 28.41, 30.19, 32.06, 35.97, 36.36, 36.73, 37.17, 38.76, 39.69, 39.91, 40.87, 42.49, 50.18, 56.30, 56.86, 62.90, 74.39, 122.64, 140.03, 156.40.

Холестен-5-ен-3β-ил-N-[6-(2,3,4,6-тетра-Оацетил-β-D-галактопиранозилокси)-гексил]карбамат (4с). Смесь 0.980 г (1.907 ммоль) соединения 3с и 0.924 г (5.359 ммоль) прокаленного карбоната кадмия в 40 мл безводного бензола нагрели до кипения при перемешивании в аппарате Сокслета. После 2-хкратного обращения растворителя (через стаканчик с прокаленным гранулированным силикагелем) в течение 75 мин добавляли по каплям раствор 1.404 г (3.414 ммоль) 2,3,4,6тетра-*О*-ацетил-α-*D*-галактопиранозилбромида в 15 мл безводного бензола и кипятили 9 ч. Реакционную смесь фильтровали через Celite 545<sup>®</sup>, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью толуол – этилацетат, 10:1, постепенно повышая полярность до 2:1. Получили 0.702 г (44%) соединения 4с,  $[\alpha]_D^{32}$ -12.1 (*c* 1.0, CHCl<sub>3</sub>), *R<sub>f</sub>* 0,56 (Γ). Macc-cпектр, 882.547  $[M+Na]^+$ . m/z: Вычислено для С<sub>48</sub>H<sub>77</sub>NNaO<sub>12</sub>: 882.534 [M+Na]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР

<sup>1</sup>Н: 0.61 (с, 3 Н, С(13)Ме), 0.74 и 0.76 (оба д, по 3 Н, Ј 6.5, 2 С(25)Ме), 0.83 (д, 3 Н, Ј 6.5, С(20)Ме), 0.91 (с, 3 Н, С(10)Ме), 0.92-1.57 (м, 27 Н, протоны Chol, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.91, 1.98, 1.99, 2.08 (4с, 12 Н, 4 СОСН<sub>3</sub>), 2.12-2.34 (м, 2 Н, Н<sub>2</sub>С(4)), 3.02-3.12 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>NH), 3.40 (дт, 1 H, J 6.3, 7.0, ОСН<sub>а</sub>Н), 3.77-3.88 (м, 2 H, ОСН<sub>b</sub>H, H-5 Gal), 4.01-4.18 (м, 2 H, H-6 Gal), 4.38 (д, 1 H, J 7.9, H-1 Gal), 4.36-4.49 (м, 1 H, H(3) Chol), 4.50-4.60 (м, 1 H, NH); 4.95 (дд. 1 H, J 3.4, 10.5, H-3 Gal), 5.13 (дд, 1 H, J 7.9, 10.5, H-2 Gal), 5.27-5.33 (м, 2 H, H(6) Chol, H-4 Gal). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С: 11.92, 12.03, 17.33, 18.79, 18.93, 20.66, 20.73, 20.83, 22.62, 22.87, 23.88, 25.57, 26.48, 27.85, 28.05, 28.26, 29.37, 29.96, 31.95, 35.77, 35.84, 36.06, 36.23, 38.29, 38.73, 39.55, 40.87, 50.05, 61.36, 67.17, 69.04, 70.11, 70.65, 71.02, 101.38, 156.20, 169.49, 170.26, 170.38, 170.50.

# Холестен-5-ен-3β-ил-*N*-[6-(β-*D*-галакто-

пиранозилокси)гексил]карбамат (5с). К раствору 0.286 г (0.332 ммоль) соединения 4с в 10 мл метанола добавили 0.92 мл 0.1 н. раствора метилата натрия в метаноле и выдерживали 1 ч при 25°С. Реакционную массу нейтрализовали ионообменной смолой Dowex 50W×8,

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью толуол – ацетон, 1:2, постепенно повышая полярность до 1:4. Получили 0.146 г (80%) соединения **9с**,  $[\alpha]_D^{32}$ -21.35 (c 1.0 CHCl<sub>3</sub> – MeOH, 10:0.2),  $R_f$  0.16 (Б). Масс-спектр, *m/z*: 714.369 [M+Na]<sup>+</sup>. Вычислено для C<sub>40</sub>H<sub>69</sub>NNaO<sub>8</sub>: 714.492 [M+Na]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: 0.61 (с. 3 Н. С(13)Ме), 0.74 и 0.76 (оба д. по 3 Н. *J* 6.5, 2 C(25)Me), 0.83 (д. 3 H, J 6.5, C(20)Me), 0.91 (с. 3 H, C(10)Me), 0.92-1.57 (м, 27 H, протоны Chol, NCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 2.36-2.64 (м, 1 H, H<sub>2</sub>C(4)), 3.26-3.39 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>NH), 3.58 (дт, 1 H, J 6.6, 9.1, OCH<sub>2</sub>H), 3.98-4.09 (м, 2 H, OCH<sub>b</sub>H, H-5 Gal), 4.15 (дд, 1 H, J 3.5, 9.4, H-3 Gal), 4.40-4.49 (м, 2 H, H-6 Gal, H-2 Gal), 4.53-4.58 (м, 1 H, H-4 Gal), 4.72 (д, 1 H, J 7.8, H-1 Gal), 4.78-4.91 (м, 1 H, H(3) Chol), 5.33-5.38 (м, 1 H, H(6) Chol).

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

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Lindhorst, T. Artificial multivalent sugar ligands to understand and manipulate carbohydrate-protein interaction / T. Lindhorst // Top. Curr. Chem. – 2002. – Vol. 218. – P. 201–235.

2. Carbohydrate-encapsulated gold nanoparticles for rapid target-protein identification and binding epitope mapping/ Y. Chen [et al.] // ChemBioChem. – 2005. – Vol. 6. – P. 1169–1173.

3. Synthesis of polyanionic glycopolymers for the facile assembly of glycosyl arrays / H. Uzawa [et al.] // Tetrahedron. -2005. -Vol. 61. -P. 5895–5905.

4. Gold nanoparticles with different capping systems: an electronic and structural XAS analysis / C. Lopez-Cartes [et al.] / J. Phys. Chem. – 2005. – Vol. 109. – P. 8761–8766.

5. Targeting cell surface receptors with ligand-conjugated nanocrystals / S. Rosental [et al.] // J. Am. Chem. Soc. - 2002. - Vol. 124. - P.4586-4594.

6. New synthetic glycolipids for targeted gene transfer: synthesis, formulation in lipoplexes and specific interaction with lectin / M. Carriere [et al.] // Drug Delivery. – 2004. – Vol. 11. – P. 351–363.

7. Synthesis and formulation of neoglycolipids for the functionalization of liposomes and lipoplexes / E. Perouzel [et al.] // Bioconjugate Chem. – 2003. – Vol. 14. – P. 884–898.

8. Cationic glycolipids with cyclic and open galactose head groups for the selective targeting of genes to mouse liver / R. Mukthavaram [et al.] // Biomaterials. – 2009. – Vol. 30. – P. 2369–2384.

9. Oligomethylene spacer length dependent interaction of synthetic galactolipids incorporated in phospholipid layers with ricin / H. Tamiaki [et al.] // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2006. – Vol. 53. – P. 87–93.

10. Preparation and applications of 2-bromoethyl glycosides: synthesis of spacer-arm glycosides and agglutination inhibitors/ J. Dahmen [et al/] // Carbohyd. Res. – 1982. – Vol. 111. – P. 1–4.

11. Синтез 1,2-ди-*О*-алкилглицеринов с использованием аллильной защитной группы / М. В. Аникин, И. П. Ушакова, Г. А. Серебренникова, Р. П. Евстигнеева // Черкассы, 1987. – Деп. ОНИИТЭИХим, № 915-хп87.

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Раздел 1.01 УДК 547.963.4:547.964:577.156

# СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЪЮГАТОВ ГЕМИНА С НЕЗАЩИЩЕННЫМИ ПЕПТИДАМИ

С.А. Окороченков, аспирант, Е.А. Быстрова, студент,

Е.М. Павлова, студент, Г.А. Желтухина, ведущий научный сотрудник,

\*В.Е. Небольсин, генеральный директор

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

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

**\*ООО** «Фарминтерпрайсез» e-mail: laboratory211@yandex.ru

Синтезированы 3- и 13-членные аргининсодержащие пептиды – RGD и [<sup>®</sup>Ala]-индолицидин. Получены монозамещенные производные гемина, модифицированные остатками пептидов RGD, [<sup>®</sup>Ala]-индолицидина и грамицидина S. Показана биоцидная активность и низкая токсичность полученных конъюгатов.

Arginine-containing peptides consisted of 3- and 13- amino acids residues, namely RGD and [<sup>5</sup>Ala]indolicidine were synthetized. Monosubstituted hemin derivatives modificated by RGD, [<sup>5</sup>Ala]-indolicidine and gramicidine S were obtained. Biocide activity and low toxicity of obtained conjugates was shown.

Ключевые слова: гемин, антимикробные пептиды, биоцидная активность

Key words: hemin, antimicrobial peptides, biocide activity

#### Введение

В связи с развитием резистентности к существующим препаратам у патогенных для человека вирусов и микроорганизмов, представляется актуальным поиск новых антимикробных агентов. В последнее время особое внимание уделяется дизайну новых антимикробных агентов на основе антимикробных пептидов (АМП) [1]. Резистентность к АМП у микроорганизмов развивается довольно редко [2], по-видимому, вследствие того, что основным механизмом действия АМП является деструкция липидной мембраны бактерий, микроскопических грибов и вирусов [3]. По этой причине антимикробные пептиды рассматриваются как перспективный класс новых антибиотиков [4]. Антимикробные пептиды эндогенного происхождения являются частью самой древней системы защиты организмов от патогенов. Они обнаружены практически у всех живых организмов, от бактерий до человека [5].

Антимикробные пептиды, как правило, являются амфифильными соединениями с выраженными гидрофильными и гидрофобными участками. За редкими исключениями, молекулы АМП содержат несколько остатков лизина и/или аргинина и при физиологических значениях pH имеют значительный положительный заряд [3].

Наиболее важным фактором селективности действия АМП на бактерии, вирусы и эукариотические клетки является различие в составе и строении мембран [3]. Внешняя поверхность эукариотической мембраны состоит из цвиттерионных фосфолипидов, в то время как мембраны бактериальных клеток содержат большое количество отрицательно заряженных фосфолипидов как на внутренней, так и на внешней поверхности липидного бислоя. Кислотный характер внешней стороны прокариотической мембраны обуславливает ее взаимодействие преимущественно с положительно заряженными АМП [5]. Кроме того, гибель клеток под действием АМП может происходить и по другим причинам, например, в результате взаимодействия антимикробных пептидов с внутриклеточными мишенями [6]. По схожим механизмам АМП воздействуют и на мембраны вирусов, приводя к их дезактивации [3].

Основными препятствиями к применению АМП в клинической практике являются их сравнительно высокая стоимость, чувствительность к действию протеолитических ферментов, а также присущий многим АМП гемолитический эффект [1]. По-видимому, вследствие этого на рынке пока отсутствуют препараты на основе АМП, состоящие исключительно из аминокислот *L*-ряда. Большинство АМП отсеиваются на ранних стадиях клинических испытаний.

В последнее время всё большее внимание уделяется различным стратегиям дизайна модифицированных АМП [7, 8], лишенных перечисленных выше недостатков. Впрочем, пока ни один из предложенных подходов не привел к их преодолению.

Известно, что гемин обладает некоторой бактерицидной активностью в отношении *S. aureus*, однако, использование гемина в качестве антибактериального средства затруднено вследствие его малой эффективности (МИК 100 мкМ, МБК 200 мкМ), нерастворимости в воде, гемолитической активности, а также кратковременности антибактериального эффекта [9]. Кроме того, показано, что пептидные производные гемина (ПГ) обладают разнообразными видами биологической активности, в частности, нуклеолитической в отношении плазмидной ДНК [10], а также способны ингибировать протеиназу ВИЧ и

оказывать вследствие этого противовирусное анти-ВИЧ-действие [11].

С целью повышения эффективности действия, снижения токсичности и приобретения новых полезных свойств, в частности, водорастворимости и устойчивости к протеолизу, в настоящей работе осуществлена конъюгация природных соединений двух классов – гемина и антимикробных пептидов и их фрагментов.

## Результаты и их обсуждение Синтез пептидных конъюгатов гемина

Для присоединения к гемину нами были выбраны следующие пептиды: применяющийся в клинической практике для лечения наружных инфекций циклический пептид грамицидин S, линейный антимикробный пептид [<sup>5</sup>Ala]-индолицидин, высокоактивный в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также пептид Arg-Gly-Asp (RGD), являющийся фрагментом антимикробных пептидов семейства цекропинов [12], многих белков бактерий и фибронектина поверхности клеток млекопитающих [13]. Недостатками грамицидина S и [<sup>5</sup>Ala]-индолицидина является их гемолитическая активность [14, 15].

Присоединение остатка гемина к грамицидину S было осуществлено двумя способами – действием 6(7)-моно-N-окси-5-норборнен-2,3дикарбоксимидного эфира гемина (HemONb) (2) на грамицидин S (1) или путем активации карбоксильных групп гемина 3 ди-*трет*бутилпирокарбонатом (Вос<sub>2</sub>О) в присутствии пиридина с последующим ацилированием грамицидина S полученным активированным комплексом (схема 1).



Схема 1

Второй подход оказался предпочтительнее, поскольку при его использовании был достигнут больший выход целевого продукта 4. Кроме того, при ацилировании грамицидина S HemONb, судя по данным масс-спектрометрии, протекают побочные реакции, а именно ацилирование второй аминогруппы грамицидина S остатком гемина, а также образование полимерных продуктов, обусловленное наличием в исходном норборненовом эфире гемина **2** примеси 6,7-бис-N-окси-5-норборнен-2,3-дикарбоксимидного эфира гемина. При активации карбоксильных групп гемина Вос<sub>2</sub>О в присутствии пиридина образования продуктов сополимеризации гемина и грамицидина S не наблюдалось.


Схема 2. Схема твердофазного синтеза пептида [Ala<sup>°</sup>]-индолицидина (**P** – Ринк-амидный полимер).

Пептид [<sup>5</sup>Ala]-индолицидин 5 был синтезирован твердофазным методом по стандартной Fmoc-стратегии на Ринк-амидном полимере (схема 2). Активация карбоксильного компонента осуществлялась диизопропилкарбодиимидом (DIC) в присутствии 1-гидроксибензотриазола (HOBt) в качестве нуклеофильной добавки. Защита боковых функциональных групп аминокислот была выбрана с учетом их конечного деблокирования трифторуксусной кислотой. Для защиты гуанидиновых групп остатков аргинина использовали 2,2,4,6,7пентаметилдигидробензофуран-5-сульфонильную группу (Pbf), для защиты индольных групп триптофана – трет-бутилоксикарбонильную группу (Вос).

Очистку аналога индолицидина [Ala<sup>5</sup>]Ind проводили с помощью ВЭЖХ на обращенной фазе. Его чистота составила 98%. Пептид индивидуален по данным аналитической ВЭЖХ (рис. 1), а его молекулярная масса, по данным масс-спектрометрии, соответствовала расчетной.

Ацилирование [<sup>5</sup>Ala]-индолицидина HemONb гладко протекает в диметилформамиде в присутствии триэтиламина с образованием конъюгата 6 (схема 3). Наибольшую трудность в синтезе конъюгата 6 представляет отделение продукта от примеси гемина, содержащейся в исходном HemONb. После удаления растворителя в вакууме целевой продукт отделяли от гемина экстракцией метанолом из сухого остатка реакционной смеси.



Рис. 1. Аналитическая ВЭЖХ-хроматограмма пептида [Ala<sup>5</sup>]Ind (условия см. Экспериментальную часть).

Синтез входящего в состав коньюгата 14 трипептида Arg-Gly-Asp (11) с более высоким выходом, по более простой и экономически целесообразной методике, нежели предложенные к настоящему времени, представляет самостоятельный научный интерес. Исторически первый способ синтеза Arg-Gly-Asp [16] предполагал получение целевого пептида по схеме [1+2] с использованием  $N^{\alpha}, N^{\omega}$ -ди-(бензилоксикарбо-

нил)аргинина и дибензилового эфира аспарагиновой кислоты. Недостатком метода является применение в качестве исходного реагента указанного производного аргинина. Известно, что в таком соединении гуанидиновая группа аргинина защищена недостаточно, что может приводить к образованию побочных продуктов в синтезах с его использованием [17].



Выход целевого трипептида Arg-Gly-Asp, полученного способом [16], был сравнительно низким и составил 21%, считая на исходный реагент. Известен другой способ синтеза трипептида Arg-Gly-Asp в растворе по схеме [2+1] с использованием исходных реагентов Z-Arg(NO<sub>2</sub>)-OH, H-Gly-OEt и H-Asp(OBzl)-OBzl [18]. Данный подход позволил повысить суммарный выход целевого пептида до 41%. В то же время, существенным недостатком этого метода является использование N<sup>60</sup>-нитропроизводного аргинина, отличающегося неполным блокированием гуанидиновой функции аргинина нитрогруппой. Кроме того, известно, что отщепление гидрогенолизом N<sup>6</sup>нитрогруппы не всегда бывает удовлетворительным [17]. Предусмотренное в данной схеме синтеза омыление Z-Arg(NO<sub>2</sub>)-Gly-OEt представляет собой нежелательное жесткое воздействие на дипептид, которое может приводить к рацемизации и частичной деструкции пептидной связи. Применение переносного гидрирования в присутствии палладиевой черни удлиняет и удорожает стадию конечного деблокирования целевого трипептида

## Arg-Gly-Asp.

Ключевой проблемой синтеза пептида 11 является присоединение глицина к N<sup>α</sup>, N<sup>ω</sup>-защищенному производному аргинина. Свободный глицин нерастворим в органических растворителях, а применение эфиров глицина предполагает нежелательное жесткое воздействие на пептид при их отщеплении. Эта проблема нами была решена применением бис-(N,O)-триметилсилильного производного глицина 7 (схема 4), получаемого с количественным выходом действием на глицин бис-(N,O)-триметилсилилацетамида (BSA) в хлористом метилене при слабом нагревании. Присоединение N<sup>α</sup>,N<sup>ω</sup>,N<sup>ω</sup>-три-(бензилоксикарбонил)аргинина к соединению 7 было с высоким выходом осуществлено метолом смешанных ангилрилов с использованием этилхлорформиата. При этом наличие триметилсилильной группы на аминогруппе не препятствует ашилированию последней активированным производным N<sup>°</sup>, N<sup>°</sup>, N<sup>°</sup>-три-(бензилоксикарбонил)аргинина [19]. Снятие TMS-защиты с С-конца полученного дипентида осуществляется действием метанола и протекает с количественным выходом.



#### Схема 4

Таким образом, предложенный нами способ позволяет повысить выход целевого продукта трипептида 11 до 67%, упростить процесс, в частности, исключить стадию омыления дипептида, уменьшить время гидрогенолиза и сделать процесс более экономически целесообразным в результате замены палладиевой черни на 10% палладий на угле. Двухстадийное снятие боковых защитных групп, Z и <sup>t</sup>Bu, хотя и увеличивает количество стадий процесса, является необходимой мерой, поскольку в случае применения для блокирования карбоксильных групп аспарагиновой кислоты защитных групп, удаляемых каталитическим гидрированием, полностью защищенный трипептид будет нерастворим в содержащих воду смесях, применяемых для каталитического гидрогенолиза.

Синтез конъюгата 14 представляет известные затруднения вследствие нерастворимости в органических растворителях трипептида 11. Эта проблема, а также проблема защиты карбоксильных групп трипептида 11 была решена получением растворимого в диметилформамиде триметилсилильного производного пептида 12 действием BSA. Как известно, наличие триметилсилильной группы на аминогруппе не препятствует ацилированию последней Nоксисукцинимидным эфиром карбоксильного компонента [20]. При этом, образования продукта присоединения пептида Arg-Gly-Asp по двум карбоксильным группам гемина не происходило, возможно, вследствие высокой пространственной затрудненности силилированного пептида. Непрореагировавший N-оксисукцинимидный эфир, по-видимому, омыляется при переводе вещества в водную фазу действием 0.1 М раствора карбоната натрия.

# Исследование биологической активности пептидных конъюгатов гемина *in vitro*

Нами была исследована антибактериальная и вирулицидная активность синтезированных соединений 4, 6 и 14 в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* 209P, *Enterococcus faecalis* BKM B-871, *Micrococcus luteus* BKM Ac-2230 и *Bacillus subtilis* BKM B-501 (табл. 1), а также вирулицидная активность в отношении вируса гриппа A/Aichi/2/68 (H3N2) (табл. 2).

Как видно из табл.1, присоединение остатка гемина к N-концевой аминогруппе [Ala<sup>5</sup>]-

индолицидина (соединение 6) и к γ-аминогруппе орнитина, входящего в состав грамицидина S (соединение 4), приводит к выраженному снижению антибактериальной активности соответствующих конъюгатов по сравнению с немодифицированными пептидами.

Гаолица 1. Антиоактериальная активность пептидных производных темина								
Соединение	Staphylococcus aureus 209P		Enterococcus faecalis BKM B-871		Micrococcus luteus BKM Ac-2230		Bacillus subtilis PAO1	
	МИК,	МБК,	МИК,	МБК,	МИК,	МБК,	МИК,	МБК,
	мкМ	мкМ	мкМ	мкМ	мкМ	мкМ	мкМ	мкМ
4	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
6	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
14	12.5	50	100	>200	50	200	12.5	25
Гемин	100	200	1000	>1000	12.5	25	12.5	50
Грамицидин S*	3.3	3.3	1.6	3.3	6.5	6.5	1.6	3.3
[Ala <sup>5</sup> ]Ind**	6.0	_***	-	-	-	-	-	-

\* Данные [21], **\*\***Данные [14], **\*\*\*** Данные отсутствуют.

Таблица 2. Вирулицидная активность синтезированных соединений в отношении вируса гриппа A/Aichi/2/68 (H3N2). Исхолный титр вируса 4.0 lg

	Исходный титр вируса 4.0 Із					
Coorrespondence	10-4	M	$10^{-5} \mathrm{M}$			
Соединение	0.5 ч	1ч	0.5 ч	1ч		
4	4.0	2.0	4.0	3.0		
6	4.0	4.0	4.0	4.0		
14	4.0	4.0	4.0	4.0		
Гемин	4.0	4.0	4.0	4.0		

Известно, что активность грамицидина S в отношении бактерий крайне чувствительна к модификациям аминогрупп остатка орнитина, которые, как правило, приводят к снижению антибактериальной активности [21], при этом данные о введении в молекулу грамицидина S остатков порфиринов в литературе отсутствуют. Падение антимикробной активности конъюгата гемина с [Ala<sup>5</sup>]-индолицидином **6**  может объясняться изменением конформации этого пептида в липидной мембране в результате присоединения гемина. С другой стороны, конъюгат гемина с коротким пептидом RGD продемонстрировал более высокую антибактериальную активность, нежели сам гемин, при отсутствии антимикробной активности у пептида RGD.

Как известно [23], некоторые производные гемина обладают вирулицидной активностью, поэтому нами было предпринято исследование активности синтезированных соединений в отношении вируса гриппа H3N2. В результате оказалось, что соединение 4 обладает выраженной вирулицидной активностью, хотя ни гемин, ни грамицидин S не обладают активностью в отношении вируса гриппа. В то же время, соединения 6 и 13 оказались неактивны в отношении вируса H3N2.

	в отношении	в отношении лейкоцитов и эритроцитов человека			
	Гибель лейкоцитов	Гемолиз эритроцитов			
	в присутствии вещества в	присутствии вещества в			
Соединение	концентрации 1 мМ, %	концентрации 100 мкМ, %			
4	14±2	2±2			
6	6±0.3	0			
13	8.6±0.4	4±0.2			
Гемин	$40 \pm 2$	20±4			
Грамицидин S	_*	100			
[Ala <sup>5</sup> ]Ind	_*	100**			

\* Данные отсутствуют

\*\* Данные [14]

С целью изучения влияния присоединения остатка гемина на токсичность и гемолитическую активность АМП, нами было изучено действие полученных конъюгатов на лейкоциты и эритроциты человека. При этом оказалось, что все синтезированные конъюгаты демонстрируют значительно меньшую токсичность в отношении лейкоцитов, нежели входящие в их состав антимикробные пептиды и гемин (табл. 3).

Таблица 3. Токсическая активность синтезированных соединений

## Выводы

Исходя из вышеизложенного, нами был сделан вывод о том, что конъюгация АМП с гемином приводит к изменению профиля биологической активности АМП. Так, конъюгат гемина с пептидом RGD продемонстрировал заметную антимикробную активность, несвойственную этому пептиду и заметно превосходящую антимикробную активность гемина; модификация грамицидина S гемином привела к появлению выраженной вирулицидной активности полученного конъюгата, при том, что данный вид активности для грамицидина S не описан. В то же время, модификация гемином АМП приводит к радикальному снижению токсичности в отношении лейкоцитов. Таким образом, для поиска высокоэффективных и нетоксичных биоцидных агентов представляется целесообразным дальнейший синтез и исследование АМП, модифицированных гемином.

# Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислоты и их производные *L*-ряда фирмы «Васhem» (Германия), «Reanal» (Венгрия), грамицидин S (Красфарма, Россия), DIC, трифторукусная кислота, HOBt, 1,2-этандитиол, Et<sub>3</sub>N, 4метилпиперидин, (Fluka, Германия), этилхлорформиат, Boc<sub>2</sub>O, BSA, Pd/C (Sigma, Германия). В качестве носителей для пептидного синтеза применялся 4-(2',4'-диметоксифенилфлуоренилметоксикарбониламинометил)феноксиамидный (Ринк-амидный) полимер, сшитый дивинилбензолом (1%) (Iris Biotech, Германия), содержащий 0.1 ммоль/г активных аминогрупп.

Все растворители безводные, за исключением тех, которые использовались для экстракции из водных растворов. Индивидуальность полученных соединений проверяли методом ТСХ на пластинах Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck, Германия) в системах: хлороформ-метаноламмиак, 5:3:0.5 (1), хлороформ – метанол, 9:1 (2), хлороформ – метанол, 4:1 (3), метанол – уксусная кислота – вода, 4:1:1 (4). Хроматограммы проявляли хлортолидиновым реактивом, нингидрином или УФ-светом.

Масс-спектры высокого разрешения получали на время-пролетном масс-спектрометре «Ultraflex» («Bruker», Германия) методом матриксной лазерно-десорбционной ионизации (TOF MALDI), в качестве матрицы использовалась 2,5-дигидроксибензойная кислота.

ИК-спектры регистрировали на Фурьеспектрометре «Magna 750» («Nicolet», США).

Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре «Jasco» модель UV/VS 7800 (Япония).

Аналитическую ВЭЖХ осуществляли на хроматографе Gilson 305 (Gilson, Франция) в условиях: колонка Luna 5u (4.6 x 250 мм), обращенная фаза C5, средний диаметр пор сорбента 5 мкм (Phenomenex, CША) в градиенте ацетонитрила в 0.1% раствора TFA в воде от 30 до 50%, 1%/мин, скорость потока 0.5 мл/мин, детекция при 220 нм (5). Препаративную ВЭЖХ осуществляли в условиях: колонка Luna 10u (25 x 250 мм), обращенная фаза C5, средний диаметр пор сорбента 10 мкм (Phenomenex, США)

в градиенте ацетонитрила в 0.1% растворе TFA в воде от 30 до 50%, 1%/мин, скорость потока 8 мл/мин, детекция при 254 нм (6).

Исследования антибактериальной активности ПГ, а также влияния ПГ на лейкоциты и эритроциты человека проводились в ИБХ им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН. Изучение вирулицидной активности ПГ проводилось в НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского РАМН.

6(7)-Моно-N-окси-5-норборнен-2,3-дикарбоксиимидный эфир протогемина IX (2). К раствору 0.35 г (0.54 ммоль) протогемина IX в 4.5 мл DMF прибавляли 0.1 г (0.54 ммоль) Nгидрокси-5-норборнен-2,3-дикарбоксиимида. К раствору при охлаждении до -10°C И перемешивании прибавляли по каплям В течение 6 ч раствор 0.11 г (0.54 ммоль) дициклогексилкарбодиимида (DCC) в 2 мл DMF. Реакционную смесь оставляли на 16 ч при 0°С, затем перемешивали 3 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок дициклогексилмочевины (DCU) отделяли фильтрованием. Продукт трижды промывали диэтиловым эфиром. В осадке получали смесь соединений с R<sub>f (осн. моно-норборненовый эфир протогемина IX)</sub> 0.3, R<sub>f (минор.</sub> протогемин IX) 0.1, Rf (следов., бис-норборненовый эфир протогемина IX) 0.65 (1).

**6(7)-Моно-[цикло-(Orn-Leu-D-Phe-Pro-Val)**<sub>2</sub>]-протогемин (IX) (4). К раствору 50 мг (0.077 ммоль) гемина **3** в 0.5 мл сухого DMF прибавляли 1 мл пиридина и 25.3 мг (0.116 ммоль) Вос<sub>2</sub>О и перемешивали 15 мин при комнатной температуре. Одновременно к суспензии 93.5 мг (0.077 ммоль) дихлоргидрата грамицидина S (1) в 0.5 мл DMF прибавляли 22 мкл (0.154 ммоль) триэтиламина и перемешивали 2 мин.

К полученному смешанному ангидриду гемина прибавляли раствор аминосвободного грамицидина S и перемешивали З ч. Растворитель удаляли в вакууме при температуре 30°С. Остаток растворяли в хлороформе. Остаток очищали на колонке ( $30 \times 2$  см) с силикагелем Kieselgel 60 (Merck, Германия), элюировали смесью CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 12:1. Выход 36 мг (27%). Масс-спектр, m/z: 1757.5 [M]<sup>+</sup> (вычислено 1757.2). Электронный спектр, CHCl<sub>3</sub>-MeOH (4:1),  $\lambda_{max}$ , нм, ( $\varepsilon$ ·10<sup>-3</sup>): 400.0 (92.2), 492 (1.06), 600 (0.60). ИК-спектр, таблетка KBr, v, см<sup>-1</sup>: 1738 (CO сл.эф.), 1645 (амид I), 1527 (амид II).

[Ala<sup>5</sup>]-Индолицидин (5) Синтез осуществляли, исходя из 250 мг Ринк-амидного полимера с содержанием аминогрупп 0.1 ммоль/г. Методика присоединения первой аминокислоты к Ринк-амидному полимеру аналогична методике присоединения последующих аминокислот.

Для наращивания пептидной цепи использовали следующие операции для каждого синтетического цикла (присоединения одной аминокислоты):

1. Инкубация пептидил-полимера с 20% 4метилпиперидином в DMF - 2×10 мин.

2. Промывка DMF - 8×2 мин.

3. Конденсация с 10 экв. (по отношению к количеству активных аминогрупп на полимере) Fmoc-аминокислоты в присутствии 0.001 экв. индикатора бромфенолового синего, 12 экв. HOBt и 10 экв. DIC.

4. Промывка DMF 5×1 мин.

Объем одной промывки 2 мл/100 мг полимера.

Содержание непрореагировавших аминогрупп контролировали визуально по окрашиванию рН-зависимого индикатора бромфенолового синего, который при уменьшении рН среды меняет окраску с синей на желтую.

При отщеплении пептида от Ринк-амидного на С-конце образуется полимера амид. Отщепление от полимера с одновременным деблокированием боковых функциональных смесью TFA-H<sub>2</sub>O-EDT, групп проводили 95:2.5:2.5. Суспензию перемешивали в течение 2 ч. Раствор пептида в TFA отфильтровывали от полимера. Продукт осаждали охлажденным диэтиловым эфиром (из расчета 10-12-ти-кратного избытка эфира по объему), отфильтровывали и промывали дважды эфиром для отделения остатков скэвенджеров и побочных продуктов деблокирования. После этого пептид лиофилизовали из смеси H<sub>2</sub>O-t-BuOH, 1:5. Пептид выделяли методом офВЭЖХ в условиях (6). Выход 12 мг (75% в расчете на исходную аминокислоту на полимере). Масс-спектр, *m/z*: 1849.17 [M<sup>+</sup>] (вычислено 1849.52). ВЭЖХ (5): индивидуальный пик, время удерживания 15.5 мин

6(7)-Моно-{[Ala<sup>5</sup>]Ind}-протогемин (IX) (6). К 0.006 г (0.0028 ммоль) [Ala<sup>5</sup>]Ind 5 приливали 0.32 мл (0.0028 ммоль) 6(7)-моно-N-окси-5норборнен-2,3-дикарбоксимидного эфира протогемина IX (2) в DMF, прибавляли 1.2 мкл (0.0084 ммоль) Et<sub>3</sub>N до pH 7.5 и перемешивали 24 ч. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ в системе (3). Из реакционной смеси прибавлением 3 мл диэтилового эфира осаждали целевой продукт с примесями гемина и ОNb-эфира гемина (Rf 0.2, 0.4 и 0.8 (3) соответственно). Раствор декантировали. К осадку приливали 3 мл МеОН, выпавший темно-коричневый осадок гемина и ONb-эфира гемина отделяли центрифугированием. Супернатант отделяли, растворитель удаляли в вакууме. Твердый остаток, содержащий целевое вещество и гемин, растворяли в бутаноле и промывали 0.5 N раствором HCl, насыщенным раствором NaCl и трижды водой. Органический слой фильтровали, растворитель удаляли в вакууме. Выход 6.4 мг (80.2%). R<sub>f</sub> 0.2 (3). Электронный спектр, MeOH,  $\lambda_{max}$ , нм ( $\varepsilon \times 10^{-3}$ ,

М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>): 400.6 (19.9), 493.4 (2.15), 599.0 (1.06). Масс-спектр, *m/z*: 2447.46 [M]<sup>+</sup> (вычислено 2446.5). ИК-спектр, таблетка KBr, v, см<sup>-1</sup>: 1634 (амид I), 1565 (амид II).

# H-Arg-Gly-Asp·CH<sub>3</sub>COOH·CF<sub>3</sub>COOH (11) а) Трибензилоксикарбонил-аргинил-

**глицин (8).** Смесь 0.043 г (0.573 ммоль) глицина, 0.4 мл (1.6 ммоль) бис-(O,N-триметилсилил)ацетамида (BSA) в 1 мл безводного хлористого метилена интенсивно перемешивали без доступа воздуха при 40°C до полного растворения глицина. Одновременно к раствору 0.3 г (0.52 ммоль) Z-Arg(Z)2-OH и 80 мкл (0.6 ммоль) триэтиламина в 2 мл безводного хлористого метилена, охлажденному до -15°C, прибавляли 55 мкл (0.57 ммоль) этилхлорформиата и смесь перемешивали при -15°C в течение 15 мин. К образовавшемуся смешанному ангидриду прибавляли полученный ранее бис-(триметилсилил)глицин, и реакционную смесь перемешивали при -15°С 1.5 ч. Растворитель удаляли в вакууме. Остаток растворяли в этилацетате, промывали 10% водным раствором лимонной кислоты и водой. Органический слой сушили сульфатом натрия и этилацетат удаляли в вакууме. Выход 0.224 г (78%). R<sub>f</sub> 0.25 (1). Масс-спектр, *m/z*: 634.8 [M]<sup>+</sup> (вычислено 633.2). ИК-спектр, таблетка КВг, v, см<sup>-1</sup>: 1637 (амид I), 1540 (амид II), 1747 (СООН). Элементный анализ: найдено, %: С 60.48; Н 5.56; N 10.67, вычислено, %: С 60.66; Н 5.57; N 11.05. <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектр (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.42-1.53 (4H, м, β-CH<sub>2</sub>, Arg, ε-CH<sub>2</sub>, Arg), 2.42 (2H, п, J=4.5 Гц, у-CH<sub>2</sub>, Arg), 3.80 (2H, c, CH<sub>2</sub>, Gly), 3.97 (1H, т. J=6 Γι, α- CH, Arg), 4.92 (2H, c, α-CH<sub>2</sub>, Cbz), 4.96 (2H, c, α-CH<sub>2</sub>, Z), 5.14 (2H, c, α-CH<sub>2</sub>, Z), 7.24 (15Н, м, аром. Z).

# **б)** Трибензилоксикарбонил-аргинилглицил-ди-(О-*трет*-бутил)-аспарагиновая кислота (9). К раствору 0.2 г (0.32 ммоль) Ν<sup>α</sup>-

трибензилоксикарбонил-аргинил-глицина в 1 мл безводного хлороформа прибавляли при -10°С 45 мкл (0.32 ммоль) триэтиламина и 30 мкл (0.32 ммоль) этилхлорформиата. Через 15 мин в реакционную смесь вносили 90 мг (0.32 ди-(О-трет-бутил)ммоль) гидрохлорида аспарагиновой кислоты в 1 мл DMF, содержащего 45 мкл (0.32 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивали 2 ч. Осадок солей удаляли фильтрованием, растворитель удаляли вакууме. Остаток растворяли в этилацетате и промывали водой. Органический слой сушили сульфатом натрия, этилацетат удаляли в вакууме, продукт кристаллизовали из смеси этилацетат-петролейный эфир, 1:1. Выход 0.27 г (98%).  $R_f 0.8$  (2). Macc-спектр, m/z: 879.4  $[M]^+$ (вычислено 879.9). ИК-спектр, таблетка KBr, v, см<sup>-1</sup>: 1644 (амид I), 1539 (амид II), 1722 (СО сл. эфир). Элементный анализ: найдено, %: С 60.55; Н 6.58; N 8.85, вычислено, %: С 61.38; Н 6.56; N 9.26. <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектр (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 1.34 (9Н,

с, *трет*-бутил), 1.37 (9H, с, *трет*-бутил), 1.64-1.71 (4H, м, β-CH<sub>2</sub>, Arg, ε-CH<sub>2</sub>, Arg), 2.69 (2H, д, J=5.4 Гц, β-CH<sub>2</sub>, Asp), 3.43 (2H, п, J=4.5 Гц, γ-CH<sub>2</sub>, Arg), 3.95 (1H, т, J=7.2 Гц, α-CH, Asp), 4.56 (1H, т, J=8.1 Гц, α- CH, Arg), 5.04 (2H, с, α-CH<sub>2</sub>, Z), 5.11 (2H, с, α-CH<sub>2</sub>, Z), 5.16 (2H, с, α-CH<sub>2</sub>, Z), 6.24 (2H, с, CH<sub>2</sub>, Gly), 7.3 (15H, м, аром. Z).

в) Деблокирование боковых функций трипептида Arg-Gly-Asp

1) Удаление трет-бутильных защитных групп остатка аспарагиновой кислоты

К 0.2 г (0.23 ммоль) пептида **9** приливали 2 мл смеси ТFA-H<sub>2</sub>O, 95:5. Раствор перемешивали 4 ч. Продукт осаждали 10-ти-кратным избытком охлажденного безводного диэтилового эфира, отфильтровывали и промывали дважды эфиром. Выход 0.17 г (98%). R<sub>f</sub> 0.4 (2).

2) Удаление N<sup>a</sup>-N<sup>G</sup>-Z-защитных группы остатка аргинина

К 0.15 г (0.2 ммоль) трибензилоксикарбонил-Arg-Gly-Asp приливали 8 мл смеси метанол-уксусная кислота-вода, 6:1:1. К раствору прибавляли 0.1 г 20% палладия на активированном угле и гидрировали при комнатной температуре 1 ч, контролируя ход реакции TCX в системе (4). После окончания реакции катализатор отфильтровывали, промывали водой, растворитель удаляли в вакууме при 40<sup>0</sup>С. Выход 0.06 г (87%).  $R_f$  0.4 (4). Массспектр, *m/z*: 347.0 [M]<sup>+</sup> (вычислено 347.6). ВЭЖХ (5): время удерживания 6.83 мин.

6(7)-Бис-N-оксисукцинимидный эфир протогемина IX (13). К раствору 0.5 г (0.77 ммоль) протогемина IX (2) в 10 мл DMF прибавляли 0.444 г (3.85 ммоль) N-гидроксисукцинимида и 0.79 г (3.85 ммоль) DCC. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при  $0^{\circ}$ С. затем 16 ч при комнатной температуре. При этом продукт частично выпадал в осадок. Осадок, содержащий продукт и DCU отделяли фильтрованием, продукт экстрагировали из осадка 8 мл DMSO. Фильтрат и экстракт объединяли и концентрировали в вакууме до объема 5 мл, выпавший осадок DCU отделяли фильтрованием, после чего продукт осаждали 40 мл диэтилового эфира. Осадок отделяли центрифугированием и промывали диэтиловым эфиром 3×40 мл, после чего высушивали в эксикаторе. Выход 0.554 г (85%). Rf 0.6 (2). ИКспектр, таблетка КВг, v, см<sup>-1</sup>: 1735 (СО сл.эф.). Масс-спектр, *m/z*: 810.4 [M]<sup>+</sup> (вычислено 810.9).

**6(7)-Моно-(Arg-Gly-Asp)-протогемин (IX)** (14). К суспензии 0.02 г (0.038 ммоль) H-Arg-Gly-Asp·CH<sub>3</sub>COOH·CF<sub>3</sub>COOH в 0.5 мл DMF добавляли 5 мкл (0.038 ммоль) триэтиламина и перемешивали 2 мин. Затем добавляли 62 мкл (0.251 ммоль) BSA и перемешивали при комнатной температуре 30 мин. В реакционную смесь вносили 0.032 г (0.038 ммоль) 6,7-бис-Nоксисукцинимидного эфира протогемина IX (13) и реакционную смесь перемешивали 6 ч. Растворитель удаляли в вакууме, осадок растворяли в метаноле для десилилирования карбоксильных групп трипептида, затем разбавляли 0.1 М раствором карбоната натрия и отфильтровывали выпадающий осадок, фильтрат подкисляли соляной кислотой до нейтральной реакции и экстрагировали целевой продукт этилацетатом. Выход 0.02 г (62%). Масс-спектр, m/z: 981.3 [M]<sup>+</sup> (вычислено 981.8). Электронный спектр, CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 4:1,  $\lambda_{max}$ , нм ( $\varepsilon$ ·10<sup>-3</sup>): 403.0 (86.2), 485 (2.03), 608 (0.42). ИК-спектр, таблетка KBr, v, см<sup>-1</sup>: 1741 (СО сл.эф.), 1646 (амид I), 1525 (амид II).

Определение минимальной ингибирующей концентрации (МИК). Для определения антимикробной активности веществ были использованы штаммы Bacillus subtilis BKM B-501. Staphylococcus aureus 209P. Enterococcus faecalis BKM B-871, Micrococcus luteus BKM Всероссийской Ac-2230 (получены ИЗ коллекции микроорганизмов Института биохимии и физиологии микроорганизмов РАН). Бактерии выращивали в жидкой среде МН при 37°С, 100% влажности и перемеши-Для тестирования вании. использовали культуру в экспоненциальной фазе роста. Суспензию бактерий разбавляли средой МН до  $5 \times 10^4 - 1 \times 10^5$ КОЕ/мл И переносили R стерильный 96-луночный планшет по 100 мкл ЛУНКУ. Затем к клеткам добавляли на исследуемые соединения, растворенные в воде или в DMSO и делали серийные двукратные разведения этих соединений в лунках планшета. Максимальная концентрация веществ в серии составляла 10<sup>-4</sup> М, минимальная – 1.6×10<sup>-6</sup> М. Исследование антибактериальной активности выполняли в 3 повторах для каждого соединения, а результат усредняли. Ингибирование роста бактерий оценивали через 20 ч инкубации клеток с веществами по оптической плотности, измеряемой в каждой лунке при длине волны 595 нм. За минимальную ингибирующую концентрацию принимали то наибольшее разведение, при котором оптическое поглощение культуры не увеличивалось за период инкубации.

Определение минимальной бактерицидной концентрации (МБК). Для определения МБК среду из лунок, в которых концентрация исследуемого соединения равнялась МИК, МИК×2 и МИК×4, переносили на чашки Петри с агаризованной средой МН (15 г/л агара) и равномерно растирали по площади чашек стерильными шпателями. Чашки инкубировали 2 сут. МБК определяли как наименьшую концентрацию исследуемого соединения, при которой не наблюдается роста колоний.

Исследование цитотоксической активности в отношении лейкоцитов человека. Суммарную фракцию лейкоцитов выделяли из крови человека методом свободной седиментации, для чего использовали свежеотобранную венозную кровь здорового донора. Концентрацию лейкоцитов и эритроцитов в суспензии определяли подсчетом в камере Горяева, после чего суспензию доводили средой RPMI-1640 (без фенолового красного, с добавлением 10% фетальной телячьей сывотки и 20 мМ Lглутамина, далее – полная среда) до концентрации лейкоцитов (1.0±0.1)×10<sup>6</sup> клеток/мл. При этом концентрация эритроцитов в используемой для измерений суспензии клеток крови не превышала 30% от концентрации лейкоцитов. Клетки инкубировали с исследуемыми соединениями 3 ч (37°С, 5% СО<sub>2</sub>, 100% влажность). Гибель лейкоцитов оценивали при помощи флуоресцентной микроскопии. Для выявления мертвых и живых клеток использовали окрашивание йодистым пропидием (проникает только в ядра мертвых клеток) и Hoechst 33342 (окрашивает все ядра). Клетки инкубировали в планшетах 15 мин одновременно с йодистым пропидием и Hoechst 33342 37°С, 5% СО<sub>2</sub>), а затем планшеты помещали под микроскоп для анализа. Долю погибших клеток определяли по флуоресцентным изображениям клеток в синей (Hoechst 33342) и красной (йодистый пропидий) областях спектра, полученным при помощи флуоресцентного микроскопа Axio Observer (Zeiss, Германия) с 10× объективом («Plan-Neofluar» 10×/0.3). С помощью цифровой фотокамеры регистрировали три типа изображений клеток: а) в проходящем белом свете; б) флуоресцентное изображение в синей области спектра с ультрафиолетовым возбуждением; в) флуоресцентное изображение в красной области спектра с возбуждением зеленым светом. Фотографировали не менее 4 полей зрения на лунку в разных ее областях. Результат анализа усредняли по 1000-1500 клеток для каждой концентрации исследуемых соединений.

Методика определения гемолитической активности. Для определения гемолитической активности соединений кровь (100 мкл) отбирали из пальца здорового донора в пробирку, содержащую 0.9 мл среды RPMI-1640 (без фенолового красного) и гепарин (10 ед/мл). Клетки осаждали центрифугированием в течение 5 мин при 200×g и переносили в 10 мл полной среды. Плотность эритроцитов в суспензии определяли подсчетом в камере Горяева с помощью микроскопа «Микмед-2» (ЛОМО, Россия) и разбавляли полной средой до  $(2\pm0.2)\times10^7$  клеток/мл.

Методом последовательных разведений с шагом в 2 раза готовили серии растворов соединений в полной среде (максимальная концентрация 200 мкМ, минимальная – 1.6 мкМ, объем 75 мкл). К приготовленным растворам быстро добавляли 75 мкл суспензии эритроцитов с плотностью (2±0.2)×10<sup>7</sup> клеток/мл. Все образцы (кроме положительного контроля) инкубировали в течение 3 ч при температуре 37°С, 5% СО<sub>2</sub>, 100% влажности и перемешивании со скоростью 150 об/мин. Затем все образцы центрифугировали в течение 5 мин при 2700×g. В лунки 96-луночного планшета переносили по 130 мкл супернатанта из каждого образца. После чего с помощью фотометрического анализатора «Униплан» (Пикон, Россия) измеряли оптическую плотность в лунках планшета на длине волны 414 нм. Выход гемоглобина (ВГ) рассчитывали в процентах по оптической плотности (А) на длине волны 414 нм, используя формулу:

 $B\Gamma = [(A_{3B} - A_3) - (A_B - A_c)] \times 100/(A_{100} - A_3)$ 

где  $A_{_{3B}}$  – поглощение супернатанта с эритроцитами после инкубации с исследуемым веществом в изучаемой концентрации,  $A_3$  – поглощение супернатанта эритроцитов до добавления исследуемого соединения,  $A_B$  – поглощение исследуемого вещества в изучаемой концентрации в среде,  $A_c$  – поглощение среды,  $A_{100}$  – поглощение супернатанта образца с лизированными на 100% эритроцитами. Доля вышедшего гемоглобина равна доле лизированных эритроцитов при условии, что лизис происходит полностью, то есть при лизисе из эритроцита выходит весь содержащийся в нем гемоглобин.

Исследование гемолитической активности выполняли в 2 повторах для каждого соединения, а результат усредняли.

Исследование вирулицидного действия на интактные вирионы вируса гриппа A/Aichi/2/68 (H3N2). Вируссодержащую жидкость с титром вируса 4.0 lg инкубировали при комнатной температуре в присутствии и в отсутствие препаратов. Экспозицию вируса гриппа с препаратами проводили в течение часа. Вирусодержащий материал инкубировали в присутствии препарата в исследуемой концентрации и определяли величину снижения инфекционного титра вируса по сравнению с контролем – вирусом, инкубируемым в тех же условиях, но без препарата. Инфекционный титр вируса определяли путем заражения культур клеток. Перед инфицированием клетки дважды промывали средой Eagle без сыворотки для снижения неспецифической реакции. Инфицирование проводили 10-кратными разведениями проб вирусов с препаратами и без них на среде Eagle с добавлением трипсина (TPCK treated, Sigma). Адсорбцию вирусов проводили в течение 40-60 мин при 37°С. Несорбировавшийся вирус удаляли 3-х-кратной промывкой средой Eagle без сыворотки. Контроли вирусов и клеток культивировали в клеткам среде Eagle. Далее планшеты инкубировали в термостате в течение 48-72 ч при 37°С. Учет результатов проводили по определению гемагглютинирующей активности вируса гриппа в надосадочной жидкости в реакции гемагглютинации с человеческими эритроцитами 0 (1) группы.

Авторы благодарят сотрудников ИБХ РАН д.б.н. Феофанова В.А. за помощь в проведении биоиспытаний и н.с. Егорову Н.С. за помощь в проведении твердофазного синтеза пептида [<sup>5</sup>Ala]-индолицидина.

Работа выполнена при поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» 2.1.1/2889.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Giuliani, A. Antimicrobial peptides: an overview of a promising class of therapeutics / A. Giuliani, G. Pirri, S. F. Nicoletto // Centr. Europ. J. Biol. – 2007. – Vol. 2, № 1. – P. 1–33.

2. Melo, M. N. Omiganan pentahydrochloride in the front line of clinical applications of antimicrobial peptides / M. N. Melo, D. Dugourd, M. A. Castanho // Recent Patents Anti-Infect. Drug Disc. – 2006. - Vol. 1, № 2. – P. 201–207.

3. Jenssen, H. Peptide antimicrobial agents / H. Jenssen, P. Hamill, R. E. W. Hancock // Clin. Microbiol. Rev. – 2006. – Vol. 19, № 3. – P. 491–511.

4. Yeaman, M. R. Mechanisms of antimicrobial peptide action and resistance / M.R. Yeaman, N. Y. Yount // Pharmacol. Rev. – 2003. – Vol. 55, № 1. – P. 27–55.

5. Powers, J.-P. S. The relationship between peptide structure and antibacterial activity / J.-P. S. Powers, R. E. W. Hancock // Peptides. – 2003. – Vol. 24. – P. 1681–1691.

6. Chemical modifications of short antimicrobial peptides from insects and vertebrates to fight multi-drug resistant bacteria / D. Knappe, A. Nimptsch, A. Jr. Kolobov [et al.] // Adv. Exp. Med. Biol. – 2009. – Vol. 611. – P. 395–396.

7. Wessolowski, A. Antimicrobial activity of arginine- and tryptophan-rich hexapeptides: the effects of aromatic clusters, D-amino acid substitution and cyclization / A. Wessolowski, M. Bienert, M. Dathe // J. Pept. Res. – 2004. – Vol. 64. – P. 159–169.

8. Cyclization increases the antimicrobial activity and selectivity of arginine- and tryptophan-containing hexapeptides / M. Dathe, H. Nikolenko, J. Klose [et al.] // Biochemistry. – 2004. – Vol. 43, № 28. – P. 9140–9150.

9. Characterization of hemin antibacterial action on *Staphylococcus aureus* / Y. Nitzan, H. Ladan, S. Gozansky, Z. Malik // FEMS Microbiol. Lett. – 1987. – Vol. 48, № 3. – P. 401–406.

10. Синтез и структурно-функциональные исследования в ряду искуственных нуклеаз на основе конъюгатов гемина с пептидными фрагментами фактора дифференцировки клеток HLDF / Г. А. Желтухина, Т. Н. Лобанова, В. Е. Небольсин, М. О. Галлямов, С. М. Драницына, И. А Костанян // Биоорган. химия. – 2006. – Т. 32, № 2. – С. 198–210.

11. Пат. 2238950 РФ, МПК<sup>7</sup> С07К14/805, С07D487/22, А61К31/40, А61К38/41, А61Р31/18. Производные гемина и их фармацевтически приемлемые соли, способ получения, применение и фармацевтическая композиция / Р. П. Евстигнеева, Г. А. Желтухина, Т. В. Зарубина, В. Е. Небольсин, Д. Н. Носик, Н. Н. Носик; заявитель и патентообладатель Небольсин Владимир Евгеньевич. - № 2002111028/04; заявл. 25.04.2002; опубл. 27.10.2004, бюл. 35 – 23 с.

12. Kastin, A. J. Handbook of biologically active peptides / A. J. Kastin // London: Elsevier, Academic Press, 2006. – 576 p.

13. The novel fibronectin binding motif and key residues of micobacteria / N. Naito, N. Ohara, S. Matsumoto, T. Yamada // J. Biol. Chem. – 1998. – Vol. 273. – P. 2905–2909.

14. Взаимосвязь структура–активность в ряду аналогов антибактериального пептида индолицидина. І. Синтез и биологическая активность аналогов с увеличенной амфипатичностью и повышенным общим положительным зарядом молекулы / М. П. Смирнова, В. М. Шпень, Ю. В. Тяготин, Н. И. Колодкин // Биоорган. химия. – 2004. – Т. 30, № 5. – С. 458–465.

15. Synthesis and biological evaluation of gramicidin S dimers / G. M. Grotenbreg, M. D. Witte, P. A. V. van Hooft [et al.] // Org. Biomol. Chem. – 2005. – Vol. 3. – P. 233–238.

16. Пат. GB2207922A, Великобритания, МПК <sup>7</sup> C07K5/08 ; A61K37/02 ; C07K5/08 ; C07K99:00. Tripeptides with pharmacological properties / Brunetti B., Prada M.; заявитель и патентообладатель ELLEM IND FARMACEUTICA - № 8818447 ; заявл. 4.04.1987 ; опубл. 15.02.1989, бюл. 14 - 48 с.

17. Дж. Гринштейн. Химия аминокислот и пептидов, пер. с англ. / Дж. Гринштейн, М. Виниц – М : Мир, 1965. – 586 с.

18. Optimized conventional synthesis of "RGD" and "RGDS" peptides and their sarcosine mimics as integrin GP IIb/IIIa anta-gonists / M. Abo-Ghalia, S. Abd El-Rahman, A. El-Kafrawy, A. Kalomuch.// Amino Acids. – 2003. – Vol. 24. – P. 405–411.

19. Birkofer, L. Di Und Tripeptide und ihre Verwendung zu Peptidsynthesen / L. Birkofer, A. Ritter, P. Neuhausen // Liebigs Ann.Chem. – 1962. – Vol. 659. – P. 190–199.

20. Применение реакции силилирования в синтезе пептидов на основе α-лизина / Е. П. Крысин, В. Н. Карельский, А. А. Антонов, Э. Д. Глинка // Химия природ. соединений. – 1978. – Т. 4. – С. 482–485.

21. Rambhav, G. N. Gramicidin-S: Structure–activity relationship / G. N. Rambhav, S. Rambhav // J. Biosci. – 1985. – Vol. 7, № 3 & 4. – P. 323–329.

22.  $\beta$ -Turn modified gramicidin S analogues containing arylated sugar amino acids display antimicrobial and hemolytic activity comparable to the natural product / G. M. Grotenbreg, A. E. M. Buizert, A. L. Llamas-Saiz [et al.] / J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 7559–7565.

23. Synthetic hemine-derivatives as virulecide agents and a base for their rational designing / G. A. Zheltukhina, N. N. Nossik, S. L. Zheltukhin, V. E. Nebolsin // J. Porphyrins and Phthalocyanins. – 2008. – Vol. 12. – P. 793.

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 547.930, 547.759, 547.799

# СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРОТОПОРФИРИНА ІХ

В.Ю. Павлов, аспирант, А.Е. Степанов, ведущий научный сотрудник,

В.И. Швец, заведующий кафедрой

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

e-mail: vyupavlov@rambler.ru

Продолжение поиска новых высокоактивных субстанций, перспективных для лечения онкологических и приводных других видов распространенных заболеваний человека, осуществлен синтез производных протопорфирина IX, содержащих бензодиазепиновый заместитель. Обнаружено, что использование в гетероциклическом синтезе порфиринов, содержащих ацетилацетонатные заместители, приводит в мягких условиях региоселективного синтеза бензодиазепинового гетероцикла, помимо образования порфиринбензодиазепинов, к кетонному расщеплению ацетилацетонатного остатка.

In the course of searching new highly active substances which are prospective for treating tumors and some other types of widespread diseases the synthesis of protoporphyrin IX bearing the benzodiazepine residue, was performed. It was found that the use of porphyrins containing acetylacetonate residues in the heterocyclic synthesis leads to ketone splitting of the acetylacetonate moiety under the mild conditions of regioselective synthesis of benzodiazepine in addition to the formation of porphyrin-benzodiazepines.

Ключевые слова: протопорфирин IX, фотодинамическая терапия, фотосенсибилизатор. Key words: protoporphyrin IX, photodynamic therapy, photosensitizer.

Синтез новых высокоактивных субстанций, которые могли бы служить основой для создания медицинских препаратов, предназначенных для лечения тяжелых распространенных заболеваний человека (онкология, вирусные инфекции, иммунные расстройства и др.), является актуальным и перспективным направлением научного поиска биомедицинского комплекса наук. Это направление, а также конструирование новых субмикронных транспортных систем для лекарственных субстанций, служит предметом систематического изучения на кафедре биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова [1].

Интересной и многообещающей для медицинского использования группой биологически активных молекул являются производные природных порфиринов. Так, уникальное сочетание в производных протопорфирина IX фотофизических свойств, низкой системной токсичности и аффинности к гиперпролиферирующим тканям обуславливает перспективность их использования в качестве эффективных фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) злокачественных новообразований, глазных болезней, а также в кардиологии, косметологии, урологии, гинекологии и других областях медицины [2-7]. В нашей стране интенсивные исследования в данной области в течение ряда лет проводятся в группах профессоров А.Ф. Миронова в МИТХТ им. М.В. Ломоносова [2] и Г.В. Пономарева в НИИ БМХ им. В.Н. Ореховича РАМН [8].

Важным требованием, предъявляемым к ФС для ФДТ, является их способность к избирательному накоплению в пораженных тканях, так как недостаточная селективность приводит к низкой эффективности лечения и значительной чувствительности кожи к дневному свету. Основная сложность в направленном синтезе и отборе ФС, обладающих достаточной тропностью к пораженным тканям, обусловлена отсутствием четкой информации о механизме накопления ФС [9].

Одно из перспективных направлений в повышении тропности ФС к пораженным тканям состоит в направленной модификации периферических заместителей в производных протопорфирина IX [3-7, 10-11]. Недавно был разработан региоселективный метод введения гетероциклических заместителей в производные природных порфиринов, заключающийся в последовательном введении по периферии тетрапиррольного макроцикла ацетилацетонатного остатка и гетероциклического синтеза [12-14].

В связи с этим, цель настоящей работы состояла в дальнейшем развитии синтетического потенциала ацетилацетонатных производных протопорфирина IX в гетероциклическом синтезе на примере исследования конденсации наиболее доступного ацетилацетонатного производного **1** [15-17] с рядом классических гетероциклизующих реагентов.

Порфирин 2 – синтетический предшественник ацетилацетонатного производного 1 – получен с выходом более 70% [14] выдерживанием коммерчески доступных порфиринов 3-4 в насыщенном растворе бромоводорода в уксусной кислоте с последующей обработкой образующегося пербромида 5 абсолютным метанолом [18] (схема 1). Производное 1 синтезировано с высоким суммарным выходом 79% [19] нагреванием порфирина 2 в течение 2.5 при 110°C с ацетилацетоном и ацетатом цинка с последующей кратковременной обработкой цинкового комплекса 6 6 N соляной кислотой [14-17]. Данные <sup>1</sup>Н-ЯМР и электронных спектров поглощения производных 1-2 соответствовали опубликованным ранее [15-17], в масс-спектрах наблюдали пики, соответствующие  $[MH]^+$  порфиринов **1-2**, причем их интенсивность была максимальна [19].



**3:** M=[FeCl]<sup>2+</sup>, X=N, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Vinyl; **4:** M=2H, X=N\*HCl, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH(OH)CH<sub>3</sub>; **5:** X=N\*HBr А: HBr/AcOH (*d*=1.44, 24 ч); В: MeOH (24 ч); С: ацетилацетон/ацетат цинка/110⁰С/2 ч 30 мин; D: 6 N соляная кислота/2 мин

Схема 1. Синтез диметилового эфира 3,8-ди-(1-метил-2-ацетил-3-оксобутил)дейтеропорфирина IX.

В ходе работы подробно исследовано взаимодействие производного 1 с классическими гетероциклизующими реагентами – гидроксиламином, 1,2-диаминобензолом и амидинами. Оказалось, что проведение превращений в условиях эффективного синтеза изоксазолов, бензодиазепинов и пиримидинов [20-21] на основе 3алкилпентан-2,4-дионов в случае производного протопорфирина IX 1 не продуктивно – во всех случаях наблюдалась неспецифическая деструкция исходного порфирина [19].

По всей видимости, отсутствие среди продуктов реакции целевых бензодиазепинов и амидинов обусловлено преимущественной модификацией пропионовых остатков в условиях реакции. Поэтому было сделано предположение, что при блокировании нуклеофильного центра в сложноэфирной группе за счет ее трансформации в пространственно затрудненный *трет*-бутоксикарбонильный заместитель удастся добиться направленного синтеза целевых порфирин-гетероциклов [19].

Для синтеза ди-*трет*-бутилового эфира 7 сложноэфирные группы порфирина 2 были подвергнуты гидролизу в 25% соляной кислоте при комнатной температуре в течение 5 ч [22]. Производное 8 активировали оксалилхлоридом и затем кипятили с *трет*-бутиловым спиртом [23]; после хроматографической очистки выход ди-*трет*-бутилового эфира 9 составил 80%. Далее производное 9 конденсировали с ацетилацетоном в условиях метода, использованного в случае тетраметилового гематопорфирина IX 2, и в результате, после деметаллирования цинкового комплекса 10, с выходом 82% был получен целевой порфирин 7 (схема 2).

Порфирины 7, 9-10 охарактеризованы совокупностью данных <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и электронных спектров поглощения. В масс-спектрах имелись пики, соответствующие  $[MH]^+$  порфиринов 7, 9-10, причем их интенсивность была максимальна [19]: электронные спектры поглощения практически идентичны таковым для диметиловых эфиров 1-2. Наличие В производных 7, 9-10 трет-бутильных заместителей подтверждено данными <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектров, сигналы протонов которых зарегистрированы в виде синглетов при 1.41-1.46 м.д.



А: 25%-я соляная кислота, 5 ч; В: оксалилхлорид, далее *t*-BuOH; С: ацетилацетон/ацетат цинка/110<sup>0</sup>С/2 ч 30 мин; D: 6 N соляная кислота/2 мин Схема 2. Синтез ди-*трет*-бутилового эфира 3.8-ди-(1-метил-2-ацетил-3-оксобутил)дейтеропорфирина IX.

Попытки синтезировать пиримидины конденсацией "защищённого" производного 7 реакцией с амидинами с использованием EtONa в EtOH не привели к желаемому результату, хотя в аналогичных условиях "обычные" β-дикарбонильные соединения образуют пиримидины с хорошими выходами [20].

Неожиданный результат был получен при попытке получения производного 11 в мягких

условиях эффективного синтеза "обычных" бензодиазепинов [21] (схема 3).

После выдерживания порфирина 7 с 1,2диаминобензолом в присутствии AcOH при 43°C с последующей хроматографической очисткой выделено две фракции, причём более полярная из них содержала два трудноразделимых компонента. Согласно данным масс-спектрометрического анализа этих фракций, веществу в более подвижной фракции соответствовал молекулярный ион с *m/z* 791.3, а менее подвижной - 905.4, причём иона с *m/z* 

1019.3, то есть рассчитанного для целевого порфирин-бензодиазепина 11, не было зарегистрировано в спектрах этих фракций [19].



А: 1,2-диаминобензол/АсОН/43<sup>0</sup>С (5 ч)

Схема 3. Синтез порфирин-бензодиазепинов на основе ди-*трет*-бутилового эфира 3,8-ди-(1-метил-2-ацетил-3-оксобутил)дейтеропорфирина IX.

Можно предположить, что молекулярный ион с m/z 791.3 соответствует продукту 12 кетонного расщепления обоих ацетилацетонатных остатков исходного порфирина, а молекулярный ион с m/z 905.4 - смеси изомеров 13-14, в которых один из ацетилацетонатных остатков трансформирован в бензодиазепин, а другой подвергся кетонному расщеплению (схема 3).

Сопоставление <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектра раствора вещества с m/z 791.3 с известными данными для направленно полученного продукта **15** кетонного расщепления порфирина **1** [17, 24] (рис. 1) показало их практически полную идентичность за исключением того, что в случае производного **12** сигналы протонов  $CO_2CH_3$ -групп замещены на сигнал протонов  $CO_2^tC_4H_9$ -групп (синглет при 1.44 м.д.). Выход дикетопроизводного **12** составил 32%.

Данные <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектров подтвердили предположение о том, что фракция, содержащая соединения с *m/z* 905.4, является смесью изомерных монокетомонобензодиазепиновых производных **13-14**. В <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектре этой фракции форма и положение сигналов протонов заместителей [3- и 8-(1-метил-3-оксобутил)] и



тетрапиррольного макроцикла мало отличаются от таковых для соответствующих протонов в спектре дикетона 12. Согласно данным интегральных интенсивностей, производные 13-14 в смеси находятся в эквимолярном соотношении, что свидетельствует об одинаковой скорости кетонного расщепления по положениям 3 и 8. Выход изомерных монобензодиазепиновых производных 13-14 составил 41%.

Характеристическая особенность <sup>1</sup>Н-ЯМРспектров производных **13-14** – наличие двух типов сигналов равной интенсивности (синглеты при 2.68 и 2.67 м.д. и мультиплет при 1.94-1.92 м.д.) от протонов метильных групп бензодиазепинового фрагмента. Вероятно, различие в форме и сдвиге сигналов протонов метильных групп обусловлено различным электронным окружением – одна из групп направлена в сторону от тетрапиррольного макроцикла, а другая находится под влиянием его кольцевого тока. Неэквивалентность протонов метильных групп объемных заместителей производных природных порфиринов была также продемонстрирована в ряде предшествующих работ [15-17].

Наличие в производных **13-14** *экзо*-бензодиазепинового хромофорного заместителя детектируется методом электронной спектроскопии: электронные спектры являются суперпозицией спектров порфириновых и бензодиазепиновых фрагментов. Это обстоятельство свидетельствует об отсутствии существенных взаимодействий между хромофорами в основном состоянии.

Таким образом, показано, что по способности вступать в гетероциклический синтез ацетилацетонатные заместители производных протопорфирина IX значительно отличаются от «обычных» 3-алкилпентан-2,4-дионов, и это обусловлено стерическим и электронным влиянием уникального тетрапиррольного макроцикла. На примере синтеза порфиринбензодиазепиновых диад продемонстрирована перспективность использования ацетилацетонатного заместителя производных протопорфирина IX в качестве удобного строительного блока для конструирования тетрапиррол-гетероциклических ансамблей.

## Экспериментальная часть

В работе использовали протогемин IX, дигидрохлорид гематопорфирина IX, оксалилхлорид, *трет*-бутанол и 1,2-диаминобензол (Sigma), а также ацетат цинка, ацетилацетон, гидрокарбонат натрия, уксусную и соляную кислоту, органические растворители и осушающие агенты отечественного производства.

Хлороформ и хлористый метилен перегоняли над пятиокисью фосфора, диэтиловый эфир, бензол и пиридин - над гидроксидом натрия. Перегнанные растворители хранили над молекулярными ситами 4Å. Ацетилацетон перегоняли непосредственно перед использованием. Применяли петролейный эфир с т. кип. 40-70°С.

Контроль за выделением и очисткой полученных порфиринов осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии (TCX) на пластинках Kieselgel 60  $F_{254}$  (Merck) с толщиной слоя силикагеля 0.25 мм в системе хлористый метилен – ацетон, 20:1. Препаративную TCX проводили на пластинах Kieselgel 60  $F_{254}$  (Merck) с толщиной слоя силикагеля 2 мм. Колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле 0.040-0.063 мм и щелочной окиси алюминия 0.040-0.230 мм (Merck).

Масс-спектры получены на приборе

Finnigan MAT LCQ методом ионизации в электроспрее. Спектры <sup>1</sup>Н-ЯМР регистрировали в дейтерохлороформе на приборах Brucker AMX-III и Varian VXR-400 (рабочая частота 400 МГц). Электронные спектры записаны на спектрофотометре Hewlett-Packard 8453 для растворов образцов в хлороформе.

Ди-трет-бутиловый эфир 3,8-ди-(1-метоксиэтил)дейтеропорфирина ІХ (9). 150 мг (0.2291 ммоль) диэфира 2 выдерживали 5 ч в 100 мл 25% соляной кислоты. Добавляли 20% водный раствор гидроксида натрия до полного осаждения дикислоты, которую отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме над пятиокисью фосфора. Затем дикислоту 8 суспендировали в 20 мл хлористого метилена, доводили до кипения, по каплям добавляли 1 мл оксалилхлорида и кипятили 20 мин. Упаривали досуха в вакууме, добавляли 10 мл хлористого метилена, доводили до кипения и прибавляли 10 мл трет-бутанола. Кипятили 1 ч, охлаждали и упаривали досуха в вакууме. Остаток растворяли в 50 мл хлористого метилена и добавляли 50 мл 5% водного раствора гидрокарбоната натрия. Органическую фазу сушили сульфатом натрия и хроматографировали на окиси алюминия в системе хлористый метилен - ацетон, 20:1. Остаток осаждали из системы хлористый метилен – петролейный эфир. Выход порфирина 9: 135 мг (80%). Электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (є): 400 (1.62×10<sup>5</sup>), 501 (1.51  $\times 10^{4}$ ), 532 (1.08 $\times 10^{4}$ ), 570 (8 $\times 10^{4}$ ), 623 (5.2 $\times 10^{3}$ ). Спектр <sup>1</sup>Н-ЯМР, δ, м.д.: 10.32 с, 10.30 с, 10.18 с, 10.04 с (4H, 4×*мезо*-H), 6.09 к (2H, 2×C<u>H</u>-Me, *J*= 6.8 Гц), 4.46-4.39 два перекр. т (4H, 2× CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 3.71 c, 3.69 c, 3.67 c, 3.65 c, 3.62 с, 3.61 с (18Н, 4×С<u>Н</u><sub>3</sub>-кольца, 2× СH(OCH<sub>3</sub>)), 3.34-3.29 два перекр. т (4H, 2× СН<sub>2</sub>С<u>Н</u><sub>2</sub>СО<sub>2</sub><sup>*t*</sup>С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>), 2.31 д, 2.29 д (6Н, 2×СН-CH<sub>3</sub>), 1.46 c (18H,  $2 \times CH_2 CH_2 CO_2^{t} C_4 H_9$ ), -3.56 уш. с (2H, 2×NH). Масс-спектр, *m/z* (I<sub>отн.</sub>, %): 739.1 (100)  $[MH]^+$ .

Ди-трет-бутиловый эфир 3,8-ди-(2-ацетил-1-метил-3-оксобутил)дейтеропорфирина **IX (7).** Нагревали 100 мг (0.1353 ммоль) порфирина 9 и 1.66 г (7.600 ммоль) ацетата цинка в 25 мл ацетилацетона в течение 2.5 ч при 110°С. Ацетилацетон удаляли в вакууме масляного насоса. К остатку последовательно добавляли 25 мл хлористого метилена, 25 мл 6 N соляной кислоты и встряхивали 2 мин. Далее приливали 100 мл воды и отбрасывали водную фазу. Органический слой промывали 100 мл 5% водного раствора гидрокарбоната натрия, 2×50 мл воды, сушили сульфатом натрия и хроматографировали на окиси алюминия в системе хлороформ - метанол, 100:1. Остаток осаждали из системы хлористый метилен - петролейный эфир. Выход производного 7: 97 мг (82%).

Электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм (є): 402 (1.58  $\times 10^{5}$ ), 500 (1.41 $\times 10^{4}$ ), 532 (1.18 $\times 10^{4}$ ), 570 (8.4) ×10<sup>3</sup>), 622 (4.9×10<sup>3</sup>). Спектр <sup>1</sup>Н-ЯМР, б, м.д.: 10.40 с, 10.19 с, 10.11 с, 10.08 с (4Н, 4×мезо-Н), 5.58-5.26 м (4H, 2×С<u>Н</u>(СН<sub>3</sub>)СНАс<sub>2</sub> и 2× СН(СН<sub>3</sub>)СНАс<sub>2</sub>), 4.45-4.38 два перекр. т (4H, 2×  $CH_2CH_2CO_2{}^tC_4H_9$ ), 3.68 c, 3.66 c, 3.62 c, 3.57 c (12H, 4×CH<sub>3</sub>-кольца), 3.26-3.19 два перекр. т СH(CH<sub>3</sub>)CH[C(O)C<u>H</u><sub>3</sub>][C(O)CH<sub>3</sub>]), 2.11-2.00 м (6H, 2×CH(CH<sub>3</sub>)CHAc<sub>2</sub>), 1.55-1.46 м (6H, 2× CH(CH<sub>3</sub>)CH[C(O)CH<sub>3</sub>][C(O)CH<sub>3</sub>]), 1.41 c (18H,  $2 \times CH_2 CH_2 CO_2' C_4 H_9$ , - 3.51 ym. c (2H, 2×NH). Масс-спектр, *m/z* (І<sub>отн.</sub>, %): 875.3 (92) [*MH*]<sup>+</sup>.

#### Конденсация ди-трет-бутилового эфира 3,8-ди-(2-ацетил-1-метил-3-оксобутил)дейтеропорфирина IX (7) с 1,2-диаминобензолом

При интенсивном перемешивании нагревали в течение 5 ч при 43°С 63.9 мг (0.0864 ммоль) порфирина 7, 18.7 мг (0.1728 ммоль) 1,2-диаминобензола в 10 мл бензола в присутствии 1 капли АсОН. Промывали 50 мл воды, сушили сульфатом натрия и хроматографировали на пластине с силикагелем в системе хлороформ – диэтиловый эфир – пиридин, 100:3:1. Остаток осаждали из системы хлористый метилен – петролейный эфир.

Ди-трет-бутиловый эфир 3,8-ди-(1-метил-3-оксобутил)дейтеропорфирина IX (12). Выход порфирина 12: 22 мг (32%). Электронный спектр, λ<sub>макс.</sub>, нм (ε): 401 (1.64×10<sup>5</sup>), 499  $(1.36 \times 10^4)$ , 534  $(1.27 \times 10^4)$ , 568  $(8.9 \times 10^3)$ , 621 (5.1×10<sup>3</sup>). Спектр <sup>1</sup>Н-ЯМР, δ, м.д.: 10.24 с, 10.22 с, 10.10 с, 10.08 с (4H, 4×мезо-H), 5.31-5.15 м (2H, 2×С<u>H</u>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Ac), 4.43-4.35 два перекр. т (4H,  $2 \times CH_2 CH_2 CO_2^t C_4 H_9$ ), 3.81-3.65 M (4H,  $2 \times$ CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Ac), 3.66 c, 3.65 c, 3.64 c, 3.63 c (12H, 4×CH<sub>3</sub>-кольца), 3.32-3.25 два перекр. т (4H, 2×CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.13-2.10 два д (6H, 2×СН(СН<sub>3</sub>)СН<sub>2</sub>Ас, J=5.7 Гц, J=6.5 Гц), 2.09 с (6H, 2×CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>), 1.44 c (18H, 4×

 $CH_2CH_2CO_2{}^tC_4H_9$ , -3.59 yiii. c (2H, 2×NH). Масс-спектр, *m/z* (І<sub>отн.</sub>, %): 791.3 (98) [*MH*]<sup>+</sup>.

Ди-трет-бутиловый эфир 3-[1-метил-(2,4-диметил-3Н-1,5-бензодиазепин-3-ил)этил]-8-(1-метил-3-оксобутил)дейтеропорфирина IX (13) и 8-[1-метил-(2,4-диметил-3H-1,5-бензодиазепин-3-ил)этил]-3-(1-метил-3оксобутил)дейтеропорфирина IX (14). Выход смеси изомерных порфиринов 13-14: 32 мг (41%). Электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (ε): 218  $(2.31 \times 10^4)$ , 263  $(5.9 \times 10^3)$ , 403  $(1.56 \times 10^5)$ , 500  $(1.43 \times 10^4)$ , 536  $(1.31 \times 10^4)$ , 570  $(9.4 \times 10^3)$ , 622 (4.7×10<sup>3</sup>). Спектр <sup>1</sup>Н-ЯМР, б, м.д.: 10.54 с, 10.48 c, 10.36 c, 10.34 c, 10.18 c, 10.16 c, 10.15 c, 10.10 с (8H, 8×мезо-H), 7.46-7.23 м (8H, фенильные протоны), 5.33-5.11 м (2H, 2×CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Ac), 4.78-4.71 м (2H, 2×CH(CH<sub>3</sub>)-3*H*-бензодиазепин), 4.48-4.38 м (8H, 4×CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 3.84-3.62 м (4H, 2×CH(CH<sub>3</sub>)C<u>H</u><sub>2</sub>Ac), 3.70 с, 3.69 с, 3.68 с, 3.67 c, 3.65 c, 3.64 c, 3.63 c, 3.62 c (24H, 8×CH<sub>3</sub>кольца), 3.59-3.49 м (2Н, 2×CH(CH<sub>3</sub>)-3Hбензодиазепин), 3.38-3.30 М (8H,  $4\times$ СH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.15-2.11 два д (6H, 2× СH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Ac, J=5.8 Гц, J=6.3 Гц), 2.10 с (6H, 2×CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>), 2.68 c, 2.67 c (6H, 2× СН<sub>3</sub> бензодиазепинового заместителя), 1.94-1.92 м (6H, 2×CH<sub>3</sub> бензодиазепинового заместителя), 1.67-1.61 м (6H, 2×CH(CH<sub>3</sub>)-3*H*-бензодиазепин), 1.52 c, 1.51 c (36H,  $4 \times CH_2CH_2CO_2^{t}C_4H_9$ ), -3.49 уш. с, −3.61 уш. с (4H, 4×NH). Масс-спектр, *m/z* (I<sub>отн.</sub>, %): 905.4 (100) [*MH*]<sup>+</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках проекта № 2.1.1.2715 аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы, 2009-2010 гг.» Федерального образованию агентства no Российской Федерации, также частичной а nnu финансовой поддержке ООО «Руснанофарм».

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. От липосом семидесятых к нанобиотехнологии 21 века / В. И. Швец, А. П. Каплун, Ю. М. Краснопольский, А. Е. Степанов, В. П. Чехонин // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 11-12. – C. 52–66.

2. Миронов, А. Ф. Фотодинамическая терапия рака – новый эффективный метод диагностики и лечения злокачественных опухолей / А. Ф. Миронов // Соросовский образовательный журнал. -1996. -- № 8. - C. 32-40.

3. Sternberg, E. D. Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy / E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner // Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54. – P. 4151–4202.

4. Mody, T. D. Pharmaceutical development and medical applications of porphyrin-type macrocycles / T. D. Mody // J. Porphyrins & Phthalocyanines. - 2000. - Vol. 4. - P. 362-367.

5. Pandey, R. K. Recent advances in photodynamic therapy / R. K. Pandey // J. Porphyrins & Phthalocyanines. - 2000. - Vol. 4. - P. 368-373.

6. MacDonald, I. Basic principles of photodynamic therapy / I. MacDonald, T. J. Dougherty // J. Porphyrins & Phthalocyanines. – 2001. – Vol. 5. – P. 105–129.

7. Павлов, В. Ю. Современные аспекты химии протопорфирина IX / В. Ю. Павлов // Журн. орг. химии. - 2007. - Т. 43. - С. 1-28.

8. Новый способ фотохимической деструкции новообразованных сосудов роговицы

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

(экспериментальное исследование) / В. Г. Копаева, Ю. В. Андреев, Г. М. Сухин, Т. И. Ронкина, В. Я. Кишкина, Г. Ф. Качалина, В. И. Васин, Г. В. Пономарев, Г. В. Кириллова, В. Ю. Ковтун // Офтальмохирургия. – 1993. – № 3. – С. 50–57.

9. Berlin, K. Are porphyrin mixtures favorable photodynamic anticancer drugs? A model study with combinatorial libraries of tetraphenylporphyrins / K. Berlin, R.K. Jain, C. Richert // Biotechnology and Bioengineering (Combinatorial Chemistry). – 1998. – Vol. 61. – P. 107–118.

10. Решетников, А. В. Водорастворимые тетрапиррольные фотосенсибилизаторы для фотодинами-ческой терапии рака / А. В. Решетников, В. И. Швец, Г. В. Пономарев // Успехи химии порфиринов. СПб. : НИИ Химии СПбГУ, 1999. – Т. 2. – С. 70–110.

11. Vallés, M. A. HpD and second generation photosensitisers for the photodynamic therapy of cancer / M. A. Vallés // Afinidad. – 1993. – Vol. 50. – P. 469–479.

12. Синтез пиразол-порфиринов и пиразол-хлоринов циклизацией периферических βдикетонатных групп порфиринов и хлоринов с фенилгидразинами / Г. В. Пономарев, В. Ю. Павлов, И. О. Константинов, В. П. Тимофеев, Б. Г. Кимель // Журн. орг. химии. – 2003. – Т. 39. – С. 1751– 1752.

13. Синтез новых производных протопорфирина IX и хлорофилла *а* / В. Ю. Павлов, И. О. Константинов, Г. В. Пономарёв, В. П. Тимофеев, Б. Г. Кимель // Журн. орг. химии. – 2005. – Т. 41. – С. 1859–1868.

14. Павлов, В. Ю. Новые методы введения фармакогенных заместителей в производные протопорфирина IX и хлорофилла *а* / В. Ю. Павлов // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – 2006. – 24 с.

15. Пономарёв, Г. В. Синтез новых производных дейтеропорфирина-IX взаимодействием тетраэфиров гематопорфирина-IX с ацетилацетоном в присутствии ацетата цинка / Γ. В. Пономарёв, Г. В. Кириллова, А. М. Шульга // Химия гетероцикл. соединений. – 1991. – Т. 27. – С. 1564–1565.

16. Пономарёв, Г. В. Взаимодействие порфиринов, содержащих гидрокси(алкокси)этильные или алкоксиметильные заместители, с нуклеофилами в присутствии ацетата цинка – новый перспективный метод модификации порфиринов по периферии макроцикла / Г. В. Пономарёв, Г. В. Кириллова, Д. В. Яшунский // Химия гетероцикл. соединений. – 2000. – Т. 36. – С. 1197–1208.

17. Порфирины. 39. Синтез и химические превращения порфиринов и хлоринов с 2-ацетил-1метил-3-оксобутильными заместителями / А. В. Решетников, Т. А. Бабушкина, Г. В. Кириллова, Г. В. Пономарев // Химия гетероцикл. соединений. – 2001. – Т. 37. – С. 213–223.

18. Кириллова, Г. В. Способ получения 2,4-ди-(α-алкоксиэтил)-6,7-ди-(2-карбалкоксиэтил)-1,3,5,8-тетраметилпорфиринов / Г. В. Кириллова, В. Г. Яшунский, Т. А. Бабушкина, Г. В. Пономарёв // А. с. 857138 СССР.

19. Павлов, В. Ю. Новые методы введения фармакогенных заместителей в производные протопорфирина IX и хлорофилла *а* / В. Ю. Павлов // Дис. ... канд. хим. наук. – 2006. – 160 с.

20. Kübel, B. Einfache Synthese von 4-(Heteroarylmethyl)phenolen und deren Acylierung / B. Kübel // Lieb. Ann. – 1980. – P. 1392–1401.

21. Drewes, S. E. Reactions of 1,2-diaminobenzene with 1,3-diketones / S. E. Drewes, U. J. Upfold // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. – 1977. – P. 1901–1905.

22. Brunner, H. Benzoporphyrins and acetylene-substituted porphyrins as improved photosensitizers in the photodynamic tumor therapy with porphyrin platinum conjugates / H. Brunner, K.-M. Schellerer // Monatsh. Chem. – 2002. – Vol. 133. – P. 679–705.

23. DiNello, R. K. Reactions of protoporphyrin with tetracyanoethylene / R. K. DiNello, D. Dolphin // J. Org. Chem. – 1980. – Vol. 45. – P. 5196–5204.

24. Карнаух, И. М. Масс-спектры порфиринов, содержащих остатки β-дикетонов / И. М. Карнаух, А. С. Московкин, Г. В. Пономарёв // Химия гетероцикл. соединений. – 1993. – Т. 29. – С. 1478–1483.

#### УДК: 678.5:66.063

# КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК

А.С. Казакова, аспирант, О.В. Карманова, доцент, Ю.Ф. Шутилин, заведующий кафедрой кафедра Технологии переработки полимеров Воронежская государственная технологическая академия e-mail: kastpp@inbox.ru

роведен анализ изменения структуры и свойств пленок полиизопрена, содержащих химически активные добавки (противостарители, антискорчинги) с последующим прогревом образцов.

Analysis of changes in the structure and properties of polyisoprene films was carried out. The samples contained chemically active additives (antioxidants, antiscorchings) and were subsequenly warmed up.

*Ключевые слова:* полиизопрен, структура и свойства, стабилизация, термофлуктуация, характеристическая вязкость

Key words: polyisoprene, structure and properties, stabilisation, thermofluctuation, characteristical viscosity.

Проблеме защиты от старения эластомерных систем уделялось и уделяется большое внимание [1–5], так как она тесно связана с эксплуатационной долговечностью изделий, ограничиваемой в большинстве случаев старением резины.

Полиизопрены в силу особенностей своего строения обладают высокой склонностью к деструкции [3]. Такое изменение их структуры, согласно подходу к окислению каучуков [4, 5], обусловлено термофлуктуационными актами [6], вследствие разрывов ослабленных межмономерных (дефектных) или раскрытия двойных связей макромолекул. Подобные акты способствуют деструкции полимера и процессу взаимодействия образовавшихся активных термофлуктуационных радикалов co своим окружением, например, с низкомолекулярными соединениями [4,5].

В работе предложено использование в качестве таких добавок к полиизопрену противостарителей, антискорчингов и их комбинаций, которые применяются как компоненты, ослабляющие действие внешних факторов на структуру каучуков и резин. Выбраны два типичных противостарителя [7]: *N*-Изопропил-*N*-фенил-*n*фенилендиамин (Диафен ФП) и 2,6-ди-третбутил-4-метилфенол (Агидол 1), подавляющих процесс окисления за счет взаимодействия со свободными радикалами [2, 3]. Предложено использование недорогого антискорчинга фталевого ангидрида, достаточно легко распадающегося на радикалы и сглаживающего негативные последствия технологических операций при 60 – 120°С [8]. На практике зачастую используют смеси антиоксидантов [1-4] для защиты резин от комплексного старения или использования синергических эффектов.

Известны синергические системы на основе производных *n*-фенилендиаминов и пространственно-затрудненных фенолов [9], но не рассмотрено влияние термоокислительных процессов на структуру полимеров в присутствии антискорчингов и/или их комбинации с противостарителями. В связи с этим представляет практический интерес изучение ингибированного окисления каучуков при различных (20°С и 100°С) температурах, близких к таковым температурам хранения (эксплуатации) – 20°С и переработки – 100°С, а также сравнение кинетики окисления исходного полиизопрена и полиизопрена, заправленного противостарителями, антискорчингом и комбинацией противостарителя и антискорчинга.

Полиизопрен предварительно подвергался очистке от находящихся в нем противостарителей и примесей, путем переосаждения из 3 %-ного толуольного раствора этиловым спиртом, с дальнейшей сушкой до полного удаления растворителя.

1 %-ные растворы каучука СКИ-3 в толуоле с заданным количеством исследуемых добавок отливали в виде пленок толщиной 20 мкм на обычных предметных стеклах; выдерживали в термостате в режиме непрерывной термообработки в течение 0.1 - 45 ч при 100°С и при 20°С 1 – 40 сут. с периодическим отбором проб на испытание.

Изменение молекулярной массы пленок полиизопрена оценивали по характеристической вязкости (ГОСТ 18249-72) его толуольных растворов при 30°С. Микроструктуру цепей полиизопренов изучали методом ИК-спектроскопии на приборе «ФСМ 1201» в диапазоне частот 4000-400 см<sup>-1</sup>. Количество –С=О групп рассчитывали по спектрам с помощью программного пакета OMNIC v7.3.

Анализ изменения характеристической вязкости, представленный на рис. 1, показал наличие при 20°С индукционного периода ( $\tau_n^1$ ), продолжительностью ~ 1 сут., с последующим монотонным спадом характеристической вязкости и выходом на плато после ~ 20 сут. после достижения экстраполяционного времени ( $\tau_k^1$ ).

Учитывая, что внешние факторы в полимерах вызывают два конкурирующих процесса – структурирование и деструкцию [2–5], можно предположить, что в индукционном периоде деструкция от внешних воздействий компенсируется структурированием, и поэтому снижения характеристической вязкости не наблюдается. При дальнейшей выдержке образцов монотонный спад характеристической вязкости (рис. 1) обусловлен преобладанием деструкции полиизопрена.



Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости СКИ-3 от времени окисления в сутках при 20°С (1) и в часах при 100°С (2).

При повышении температуры до 100°С индукционный период сохраняется, но уменьшается до 0.1 ч, после чего наблюдается резкий спад характеристической вязкости в течение 1 ч (рис. 1), связанный с межмономерным разрывом макроцепей по слабым связям [3, 5], а не с присоединением кислорода (см. рис. 2,б). Далее наблюдается некоторое увеличение характеристической вязкости вплоть до 4 ч прогрева, после чего наступает повторный спад характеристической вязкости, сопровождающийся заметным присоединением кислорода (см. рис. 2,б). Испытания СКИ-3 пришлось ограничить временем 15 ч, поскольку при прогреве пленок до 17 ч они потеряли растворимость, что обозначено на кривой 2 рис. 1 знаком «×».



Рис. 2. Зависимости изменения характеристической вязкости образцов СКИ-3 от времени испытания в сутках при 20°С (а), в часах при 100°С (б) и оптической плотности по группам –С=О (1′ - 5′) от длительности прогрева при 100°С (б)

1 – без добавок, 2 – фталевый ангидрид – 0.25 мас. ч.; 3 – Агидол 1 – 0.25 мас. ч.; 4 – Диафен ФП – 0.25 мас. ч.; 5 – фталевый ангидрид + Диафен ФП 1:1 – 0.25 мас. ч.

Исследования пленок при 20°С показали, что добавление противостарителей и антискорчингов в полиизопрен не привело к существенному изменению вида кривых его окисления (рис. 2, а), хотя отмечено, что в присутствии фталевого ангидрида в начале окисления практически не наблюдается индукционного периода. Несмотря на то, что Агидол 1 традиционно используется [1–4] в качестве антиоксиданта, эксперимент показал (рис. 2, а), что его введение в каучук приводит к большему снижению характеристической вязкости в сравнении с исходным полиизопреном и образцами с Диафеном ФП. В свою очередь, Диафен ФП при 20°С обеспечивает лучшую стабилизацию молекулярной массы, поскольку абсолютное значение показателя [η] у образцов СКИ-3 + Диафен ФП (рис. 2, а) выше, чем у исследуемых образцов-пленок с фталевым ангидридом и Агидолом 1. Применение комбинации противостарителя и антискорчинга (рис. 2, а) в полиизопрене при 20°С обусловливает при сохранении индукционного периода повторное снижение характеристической вязкости. Кроме того, использование комбинации фталевого ангидрида и Диафена ФП, по сравнению с другими исследуемыми веществами, обеспечивает наилучшую стабилизацию молекулярной массы полиизопрена, особенно в конце цикла испытания.

При повышении температуры до 100°С (рис. 2, б) фталевый ангидрид и Диафен ФП не влияют на изменение вида кривых характеристической вязкости образцов-пленок. Введение Агидола 1 не приводит к существенному снижению молекулярной массы в течение первых 4 ч, и смесь Диафена ФП с фталевым ангидридом в течение первых 7 ч термообработки. Отмечено, что Диафен ФП из всех применяемых добавок в большей степени способствует сохранению молекулярной массы полиизопрена (рис. 2, б), что показано на графике увеличением абсолютных значений показателя [ŋ] по сравнению с исходным СКИ-3. При использовании комбинации фталевого ангидрида и Диафена ФП наблюдается незначительный спад характеристической вязкости после 1 ч прогрева; отмечена большая стабильность СКИ-3, заправленного комбинацией, в начале окисления.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 2,б) увеличения количества кислородсодержащих групп в течение первых 4 ч прогрева при 100°С (то есть в области первого снижения характеристической вязкости) исходного полиизопрена не зафиксировано. Повторный спад характеристической вязкости (рис. 1, кривая 2) совпадает с увеличением доли кислородсодержащих групп (рис. 2,б) после 4 ч прогрева и снижением доли СН<sub>2</sub>- групп. Доля присоединенных кислородсодержащих групп умень-

шается в ряду: полиизопрен > полиизопрен + фталевый ангидрид > полиизопрен + Агидол 1 > полиизопрен + фталевый ангидрид + Диафен ФП > полиизопрен + Диафен ФП.

Отметим, что в процессе окисления пленки исходного каучука теряли растворимость на фоне снижения характеристической вязкости после 15 ч в ходе прогрева при 100°С (рис. 1). При повышенной температуре (рис. 2, б) антискорчинг и противостарители в меньшей степени способствуют сохранению растворимости полиизопрена: исходный каучук с Агидолом 1 терял растворимость после 17 ч прогрева, а с Диафеном ФП этот период составил 25 ч. Применение смеси противостариля и антискорчинга способствовало сохранению растворимости полиизопрена до 45 ч.

В целом можно отметить, что в присутствии применяемых добавок уменьшается интенсивность окисления каучука СКИ-3, а темпы повторного снижения характеристической вязкости образцов соответствуют увеличению количества кислородсодержащих групп по данным ИК-спектроскопии.

Таким образом, в работе рассмотрена кинетика окисления полиизопрена при температурах близких к температурам хранения (эксплуатации) и переработки в присутствии различных низкомолекулярных добавок при 20°С и 100°С. Установлены различия в ходе процессов, а именно: уменьшение индукционного периода и наличие двух спадов характеристической вязкости, характеризующих, соответственно, межмономерную и кислородную деструкцию полиизопрена при повышенной температуре. Отмечена ингибирующая активность Агидола 1 в начале процесса окисления при 100°С и отсутствие таковой при нормальных условиях на протяжении всего эксперимента. Применение Диафена ΦП обеспечивает стабилизацию структуры полиизопрена как при температуре 20°С, так и при 100°С. Применение комбинации Диафена ФП и фталевого ангидрида обеспечивает более эффективную защиту СКИ-3 от старения при 20°С и 100°С.

# ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузьминский, А. С. Окисление каучуков и резин / А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев. – М. : Госхимиздат. – 1957. – 280 с.

2. Пиотровский, К. Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К. Б. Пиотровский, З. Н. Тарасова. – М. : Химия, 1972. – 54 с.

3. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнев. – М. : Химия, 1981. – 376 с.

4. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж : Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.

5. Особенности кинетики окисления пленок карбоцепных каучуков / Ю. Ф. Шутилин, С. С. Барабин, О. С. Корнеева, О. В. Карманова, С. А. Привольнев, А. В. Шестопалв // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 42–43.

6. Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартенев. – М. : Химия, 1984. – 280 с.

7. Моисеев, В. В. Синтетические каучуки и материалы для их производства. Каталог-справочник / В. В. Моисеев, Ю. В. Перина. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – 36 с.

8. Гринберг, А. А. Замедлители вулканизации / А. А. Гринберг, Л. К. Золотаревская. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1970. – 46 с.

9. Синтетический каучук / Под ред. И. В. Гармонова. – Л. : Химия, 1976. – 751 с.

# СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК: 541.64:547.551

# ИССЛЕДОВАНИЕ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ И СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

О.Д. Омельченко, студент, \*О.Л. Грибкова, старший научный сотрудник, \*А.А. Некрасов, старший научный сотрудник, \*В.Ф. Иванов, ведущий научный сотрудник, В.А.Тверской, профессор, \*А.В. Ванников, профессор кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российская академия наук

e-mail: olgaomelchenk@yandex.ru

зучена полимеризация анилина в присутствии смесей полисульфокислот, различающихся гибкостью цепи макромолекулы. Показано доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты на кинетику полимеризации и электронную структуру образующегося полианилина.

The polymerization of aniline in the presence of mixtures of polymer sulfonic acids has been studied. It was shown dominating influence of rigid polyacid on polymerization kinetics and electronic structure of formed polyaniline.

Ключевые слова: проводящие полимеры, полианилин, полимеризация матричная, полисульфокислоты, электронные спектры поглощения.

Key words: conducting polymers, polyaniline, matrix polymerization, polymeric sulfonic acids, electronic absorption spectra.

#### Введение

Химический синтез полианилина (ПАНИ) в присутствии полимерных кислот различного строения привлекает в последнее время большой интерес исследователей. Это обусловлено возможностью получения ПАНИ с комплексом физико-химических свойств, изменяющихся в широком интервале при изменении химической структуры поликислоты, используемой в качестве матрицы, что неоднократно было показано в ряде работ [1-6]. Так, в работах [1,2] изменением молекулярной массы и молекулярномассового распределения полимерной матрицы удалось регулировать длину сопряжения в макромолекуле ПАНИ, его степень кристалличности и, как следствие, синтезировать ПАНИ с высокой электропроводностью. В работе [3] в качестве матрицы использовали блок-сополимер, состоящий из гидрофобного блока полиметилакрилата и гидрофильного блока поли(-2акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты). Регулируя соотношения блоков в этом сополимере, были получены частицы ПАНИ различных размеров. В процессе матричной полимеризации анилина в присутствии поликислот образуется интерполимерный комплекс ПАНИ с соответствующей поликислотой. Авторы [4] сделали вывод, что в зависимости от природы поликислоты образуются интерполимерные комплексы двунитевой структуры, в которых макромолекулы ПАНИ расположены вдоль цепи макромолекулы поликислоты, и гребнеобразной структуры, в которых макромолекулы ПАНИ являются боковыми цепями макромолекулы поликислоты. Таким образом, изложенное выше подтверждает, что при полимеризации анилина в присутствии полимерных

кислот строение и свойства образующегося ПАНИ напрямую зависят от химической структуры поликислоты. Впервые эффект матричного доминирования в процессе формирования в растворах интерполимерного комплекса полианилина при окислении анилина в присутствии жестко- и гибкоцепных полиамидосульфокислот продемонстрирован в работе [5].

В настоящей работе исследован матричный синтез ПАНИ в присутствии смесей полисульфокислот, отличающихся гибкостью цепи макромолекулы, в различных соотношениях. Предполагалось, что такое сочетание полимерных кислот различной структуры позволит направленно изменять не только скорость полимеризации, но и свойства и структуру ПАНИ.

#### Экспериментальная часть

Синтез ПАНИ проводили при температуре 20°С в присутствии: гибкоцепного полимера – поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоно-вой кислоты) (ПАМПСК):



поли-*n*,*n*'-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамида (тере-ПАСК): **S03H** 



конформация макромолекулы которого приближается к конформации стержня [7], и их смесей в различных соотношениях. ПАМПСК ( $M_w \sim 2 \cdot 10^6$ ), 15% водный раствор (Aldrich) использовали без предварительной очистки. Тере-ПАСК ( $M_n \sim 40 \cdot 10^3$ ) переводили из Na<sup>+</sup> в H<sup>+</sup>-форму на ионообменной колонке с катионитом КУ-2, степень перевода – 95 г-экв.%.

В качестве окислителя использовали персульфат аммония квалификации «х.ч.» без дополнительной очистки. Анилин марки «х.ч.» перегоняли в вакууме в атмосфере азота, использовали свежеперегнанный продукт.

Порядок смешивания компонентов был следующим: к водному раствору поликислот последовательно добавляли заданное количество раствора анилина, а затем персульфата аммония. Смесь тщательно перемешивали и переносили в кварцевую кювету для спектральных исследований.

Опыты проведены при концентрации анилина в реакционной смеси 3 мМ, отношении концентрации анилина к концентрации сульфогрупп, равном 1 моль анилина на 2 г-экв. сульфокислотных групп, и соотношении концентрации анилина и окислителя, равном 1 моль/моль. Были выбраны следующие соотношения ПАМПСК и тере-ПАСК в смеси: 12:1, 6:1, 3:1, 1:1, 1:3 и 1:6 г-экв./г-экв. сульфокислотных групп. Растворы ПАНИ, полученные после полимеризации, очищали от остатков мономера, окислителя и низкомолекулярных продуктов синтеза путем диализа.

Регистрацию электронных спектров поглощения реакционного раствора во время полимеризации в видимой области спектра проводили с помощью спектрофотометра «Avantes 2048» при непрерывном сканировании спектра. Спектры электронного поглощения в ближней ИК- области регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-3101PC».

Для спектроэлектрохимического изучения были сформированы пленки ПАНИ методом полива из растворов на очищенные стеклянные подложки, покрытые прозрачным проводящим слоем SnO<sub>2</sub> с поверхностным сопротивлением ~7 Ом/ . Пленки сушили при температуре ~70°С и обрабатывали 10% водным раствором CaCl<sub>2</sub> для предотвращения растворения пленок в воде во время исследований и улучшения адгезии к подложке.

Спектры поглощения при постоянных потенциалах пленок регистрировали с помощью спектрофотометра «Avantes 2048», соединеного с трехэлектродной спектроэлектрохимической ячейкой. В качестве противоэлектрода использовали платиновую фольгу, электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (н.х.с.э.).

Атомно-силовая микроскопия (ACM) пленок интерполимерных комплексов ПАНИ с поликислотами, сформированных на атомногладких подложках из слюды, проводилась на микроскопе «Nanoscope IV (Veeco)».

#### Результаты и их обсуждение

<u>Электронные спектры поглощения при</u> полимеризации анилина

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения водных растворов ПАНИ в процессе синтеза в присутствии ПАМПСК, смесей ПАМПСК:тере-ПАСК (6:1 и 3:1 г-экв./гэкв.) и тере-ПАСК. Видно, что до определенного момента времени не происходит изменение структуры спектров, а наблюдается лишь монотонное увеличение оптической плотности.



Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения растворов ПАНИ в процессе полимеризации анилина в присутствии ПАМПСК (а), смесей ПАМПСК:тере-ПАСК в соотношениях 6:1(б), 3:1(в) г-экв./г-экв. и тере-ПАСК (г).

На электронных спектрах раствора ПАНИ, синтезируемого в присутствии гибкоцепной ПАМПСК (рис. 1а), в начале происходит увеличение поглощения в области ~320 нм и ~600 нм (хинониминные фрагменты). Затем происходит смещение максимума поглощения в область поглощения локализованных поляронов (~750 нм) и одновременный рост поглощения в области ~430 нм, что соответствует образованию катион-радикалов, при этом происходит уменьшение доли хинониминных фрагментов. Такие изменения в спектре можно связать с взаимодействием хинониминных фрагментов с неокисленными аминными участками цепи макромолекулы ПАНИ с образованием катион-радикальной формы [8]. В дальнейшем происходит сдвиг полос поглощения в длинноволновую область, вызванный ростом длины сопряжения в макромолекуле образующегося полимера.

На спектрах раствора ПАНИ, синтезируемого в присутствии жесткоцепной поликислоты тере-ПАСК, (рис. 1г) наблюдается монотонный рост поглощения в области 650-900 нм с образованием широкого плато, захватывающего ближнюю ИК-область. Прирост поглощения в области ~430 нм значительно ниже, чем в случае синтеза ПАНИ в присутствии ПАМПСК. Это позволяет предположить, что при синтезе ПАНИ в присутствии тере-ПАСК катион-радикалы, слабо взаимодействуя друг с другом, образуют короткие сопряженные фрагменты. При больших временах полимеризации на электронных спектрах наблюдается батохромный сдвиг и уменьшение оптического поглощения в области 600-700 нм.

Характер изменения спектров поглощения реакционного раствора в процессе синтеза ПАНИ в присутствии смесей ПАМПСК и тере-ПАСК в соотношениях от 3:1 до 1:6 г-экв./г-экв. (рис. 1в) сходен с изменением спектров, полученных при полимеризации анилина в присутствии тере-ПАСК (рис. 1г). Можно предположить, что структура образующегося при этом интерполимерного комплекса сходна с таковой при полимеризации анилина в присутствии тере-ПАСК. Только при полимеризации анилина в присутствии смеси кислот, взятых в соотношении 6:1 г-экв./г-экв. (рис. 16), начинает проявляться влияние гибкоцепной ПАМПСК, выраженное в увеличении поглощения локализованных поляронов и уменьшении поглощения в ближней ИК-области. Таким образом, спектральные исследования полимеризации анилина в присутствии смесей ПАМПСК и тере-ПАСК, взятых в соотношениях от 3:1 до 1:6 г-экв./гэкв., указывают на доминирование жесткой структуры тере-ПАСК в смеси матриц.

Анализ кинетических кривых оптического поглощения в процессе полимеризации анилина на длинах волн 430, 600, 750 и 1700 нм показывает, что для всех кинетических кривых характерно одновременное увеличение оптического поглощения. То есть, в процессе синтеза ПАНИ происходит одновременное формирование катион-радикалов (~430 нм), хинониминных фрагментов (~600 нм) и локализованных поляронов (~750 нм). На рис. 2 показана кинетика изменения оптических плотностей на длинах волн 430 и 1700 нм. Видно, что скорость полимеризации анилина В присутствии ПАМПСК значительно выше. Для полимеризации в присутствии тере-ПАСК скорость процесса наименьшая. Для ПАНИ, синтезированных в присутствии смесей поликислот в указанных соотношениях, скорости полимеризации близки и занимают промежуточное положение.



Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности реакционных растворов на длине волны 430 (a), 1700 нм (б). На кривых указано соотношение поликислот ПАМПСК:тере-ПАСК в смеси в расчете на сульфокислотную группу.

На рис. 26 приведена кинетика изменения оптической плотности растворов ПАНИ на длине волны 1700 нм, отвечающей поглощению свободных носителей зарядов (делокализованных поляронов), наличие которых может свидетельствовать о высокой электропроводности [9]. При высоких соотношениях ПАМПСК: тере-ПАСК (12:1, 6:1 г-экв./г-экв.) поглощение на длине волны 1700 нм низкое, тогда как для ПАНИ, полученного в присутствии тере-ПАСК и смесей ПАМПСК:тере-ПАСК (от 3:1 до 1:6 гэкв./г-экв.), поглощение делокализованных поляронов в ИК-области значительно выше.

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения в области 300-1900 нм очищенных растворов ПАНИ после полимериза-



Рис. 3. Спектры поглощения растворов ПАНИ по окончании полимеризации. Указаны используемая полимерная матрица или соотношения ПАМПСК:тере-ПАСК в смеси в расчете на сульфокислотные группы.

ции. Получение спектральных данных в области более 1900 нм затруднено из-за высокого поглощения растворителя (воды). Для интерполимерных комплексов ПАНИ с гибкоцепной поликислотой – ПАМПСК, характерным является интенсивное поглощение в области 750 нм, обусловленное образованием локализованных поляронов, в то время как при переходе к жесткоцепной поликислоте – тере-ПАСК, наблюдается уменьшение поглощения в области

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

750 нм с одновременным увеличением поглощения в ближней ИК-области, обусловленным образованием делокализованных носителей зарядов. Такие отличия могут быть связаны с различиями в межмолекулярных взаимодействиях в интерполимерных комплексах ПАНИ. Спектры поглощения растворов ПАНИ, полученных в присутствии смесей кислот при их соотношениях от 3:1 до 1:6 г-экв./г-экв., практически идентичны спектру ПАНИ, полученного в присутствии тере-ПАСК. Это сходство подтверждает предположение о доминировании жесткоцепной матрицы в смеси и образовании интерполимерного комплекса со структурой, подобной структуре ПАНИ-тере-ПАСК.

Спектр ПАНИ, полученного в присутствии смеси полимерных кислот в соотношении ПАМПСК:тере-ПАСК, равном 6:1 г-экв./г-экв., сочетает в себе максимум поглощения в области ~750 нм, характерный для ПАНИ, полученного в присутствии гибкоцепной матрицы, и поглощение в области ~1700 нм, как и для ПАНИ, полученного в присутствии жесткоцепной матрицы. Это видно по изменению электронных спектров раствора ПАНИ в процессе полимеризации (рис. 16).



Рис. 4. Спектры поглощения пленок, полученных формированием из растворов ПАНИ, синтезированных в присутствии ПАМПСК (а), смеси ПАМПСК:тере-ПАСК (3:1 г-экв./г-экв), (б), тере-ПАСК (в), при различных потенциалах, В (отн. н.х.с.э.): 1 - 0.0, 2 - 0.2, 3 - 0.4, 4 - 0.6, 5 - 0.8, 6 - 1.0.

На рис. 4 показаны спектры поглощения в 1М HCl пленок ПАНИ, полученных формованием из растворов ПАНИ, синтезированных в присутствии ПАМПСК, тере-ПАСК и смеси поликислот ПАМПСК:тере-ПАСК в соотношении 3:1 г-экв./г-экв., при различных потенциалах. Спектры поглощения комплекса ПАНИ-ПАМПСК-тере-ПАСК (от 3:1 до 6:1 г-экв./гэкв.) сходны со спектрами поглощения интерполимерного комплекса ПАНИ-тере-ПАСК во всем исследуемом спектральном диапазоне. Для комплекса ПАНИ, синтезированного в присутствии ПАМПСК и в присутствии смеси ПАМПСК и тере-ПАСК (12:1 г-экв./г-экв.), с увеличением прикладываемого потенциала до 1.0 В происходит смещение максимума поглощения из области ~800 нм в область ~650 нм, связанное с образованием хинониминных структур. Для спектров пленок интерполимерных комплексов при других соотношениях поликислот, а

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

также ПАНИ-тере-ПАСК, смещения при высоких потенциалах не наблюдается, что указывает на трудность образования хинониминных структур.

Это подтверждает сделанные выше выводы об образовании интерполимерного комплекса ПАНИ-ПАМПСК-тере-ПАСК со структурой, подобной структуре ПАНИ-тере-ПАСК, что проявлялось в соответствующей форме электронных спектров поглощения. Возможно, доминирующее влияние жесткоцепного тере-ПАСК связано с межмолекулярным взаимодействием поликислот в смеси, приводящем к изменению конформации гибкоцепной ПАМПСК.

<u>Атомно-силовая микроскопия пленок комп-</u> лексов ПАНИ с полимерными кислотами На рис. 5 показаны АСМ изображения пленок интерполимерных комплексов ПАНИ. Видно (рис. 5а), что присутствие гибкоцепной ПАМПСК ведет к образованию интерполимерных комплексов, состоящих из относительно больших глобул (100-200 нм), а комплексы ПАНИ-ПАМПСК-тере-ПАСК (12:1 г-экв./г-экв) образованы бо́льшими, близкими по размеру глобулами (рис. 5б). Для пленок комплексов ПАНИ со смесями поликислот (от 6:1 до 1:6 г-экв./г-экв.), составленных из более мелких наноструктур (до 40 нм), наблюдается более широкое распределение структур по размеру (рис. 5в). Для пленок комплексов ПАНИтере-ПАСК размер нанообъектов увеличивается до 50-150 нм (рис. 5г).



Рис. 5. АСМ изображения пленок интерполимерных комплексов ПАНИ-ПАМПСК (a), ПАНИ-ПАМПСКтере-ПАСК: 12:1(б), 3:1(в) г-экв., ПАНИ-тере-ПАСК (г).

Таким образом, ACM пленок интерполимерных комплексов ПАНИ с поликислотами также свидетельствует о доминирующем влиянии жесткоцепной макромолекулы тере-ПАСК на морфологию образующихся интерполимерных комплексов.

#### Заключение

Анализ изменения электронных спектров поглощения в процессе полимеризации анилина

в присутствии смесей полимерных сульфокислот, особенностей изменения этих спектров, а также спектральные и спектроэлектрохимические свойства полученных интерполимерных комплексов ПАНИ и АСМ пленок указывают на существование эффекта доминирования жесткоцепной матрицы и образование интерполимерных комплексов со структурой, подобной структуре ПАНИ с жесткоцепной макромолекулой.

# ЛИТЕРАТУРА:

1. Improving the electrical conductivity of polymer acid-doped polyaniline by controlling the template molecular weight / J. E. Yoo [et al.] // J. of Materials Chemistry. – 2007. – Vol. 17, № 13. – P. 1268–1275.

2. Narrowing the size distribution of the polymer acid improves PANI conductivity / J. E. Yoo [et al.] //J. of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 18, № 26. – P. 3129–3135.

3. Bucholz, T. Near-monodispersed polyaniline particles through template synthesis and simultaneous doping with diblok copolymers of PMA and PAAMPSA / T. Bucholz, Y. Sun, Y.-L. Loo // J. of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 18, N 26. – P. 5835–5842.

4. Матричная полимеризация анилина в присутствии полиамидов, содержащих сульфокислотные группы / М. А. Гусева, А. А. Исакова, О. Л. Грибкова, В. А. Тверской, В. Ф. Иванов, А. В. Ванников, Ю. А. Федотов // Высокомол. соединения. Сер. А. – 2007. – Т. 49, № 1. – С. 9–17.

5. Особенности матричного синтеза полианилина в присутствии смеси матриц различного типа и исследование свойств образующихся интерполимерных комплексов / В. Ф. Иванов, А. А. Исакова, О. Л. Грибкова, А. А. Некрасов, А. Н. Богданов, А. В. Ванников, В. А. Тверской // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т.45, № 5. – С. 495–499.

6. Влияние структуры поликислоты на синтез и свойства интерполимерных комплексов полианилина / А. Б. Разова, О. Л. Грибкова, А. А. Некрасов, В. Ф. Иванов, В. А. Тверской, А. В. Ванников // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 1–6.

7. О полиэлектролитных свойствах сульфосодержащих полиамидов на основе изо- и терефталевой кислот в водном растворе / Ю. Э. Кирш [и др.] // Высокомол. соединения. Сер. А. – 1991. – Т. 33, № 5. – С. 1127–1133.

8. Матричный синтез полианилина в присутствии поли-2(акриламидо-2-метил-1-пропан)сульфоновой кислоты / В. Ф. Иванов, О. Л. Грибкова, К. В. Чеберяко, А. А. Некрасов, В. А. Тверской, А. В. Ванников // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 339–345.

9. Pron, A. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors / A. Pron, P. Rannou // Progress in Polymer Science. – 2002. – V. 27, № 1. – P. 135–190.

# СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК: 541.64:547.551

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ-СЕРПЕНТИНОВ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

С.В. Цыганок, аспирант, Н.М.Лихтерова, профессор

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: olgaomelchenk@yandex.ru

зучено влияние серпентинов на противоизносные, противозадирные и смазывающие свойства пластичных смазок общего назначения. Показана эффективность лизардита технического в составе многоцелевой смазки ЦИАТИМ-201.

The effect of serpentinites on the antiwear, antiwelding and lubricating properties of general-purpose lubricants was investigated. The efficiency of the industrial lizardite as a component of a multipurpose lubricant was proved.

Ключевые слова: присадки, смазки, композиции, трибологические свойства. Key words: additives, lubricants, compositions, tribological properties.

Для уменьшения трения и износа различных узлов и трущихся поверхностей широко используют пластичные смазки с антифрикционными наполнителями. Антифрикционные пластичные смазки составляют около 80% от общего объема производства смазок и используются преимущественно в подшипниках качения, шарнирах, направляющих и других трущихся узлах машин и механизмов, при этом рабочие температуры смазок находятся в пределах от -60 до +350°С. Смазки общего назначения и многоцелевые готовят в основном на нефтяных, а термо- и химостойкие - на синтетических маслах (кремнийорганические жидкости, фторуглероды и др.). В качестве загустителей в таких смазках используют мыла – преимущественно кальциевые, литиевые и натриевые.

Характерной тенденцией последних лет являются расширение температурно-нагрузочного диапазона применения и улучшение трибологических свойств антифрикционных смазок. В качестве антифрикционных добавок чаще всего используют MoS<sub>2</sub> и графит [1-3]. В качестве твердых добавок рекомендованы сотни веществ. Практическое применение нашли графит, дисульфид молибдена, порошки мягких металлов и полимеров. В отдельных случаях используют слюду и ее разновидности вермикулит и титан железистый, а также асбест, нитрид бора, сульфиды и селениды ряда металлов (WS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, CdS, PbS, WSe<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub> и др.), неорганические соли, в том числе молибдат свинца, сульфид олова и др. [1-2].

Был проведен анализ патентного фонда РФ за период 1999-2008 гг. по следующим классам: C10M141/02; C10N30/06; C10M161/100;C10M125/10; C10M125/26; C10M145/22; F16C19/00; F16C33/14; C23C23/00; C23C26/00. В основном, патенты касаются применения в составе композиций серпентинов, способных в трущихся частях машин и механизмов создавать сервовитные пленки, надежно защищающие металлические поверхности от износа, благодаря взаимосвязи между применением твердых природных и синтетических силикатов в качестве плакирующих добавок, в том числе серпентинов [4–7].

Целью данной работы являлось изучение влияния серпентинов на противоизносные, противозадирные и смазывающие свойства пластичных смазок общего назначения.

В качестве исходных пластичных смазок для проведения исследований выбраны смазки марок ЦИАТИМ-201 и Литол-24, физикохимические характеристики которых приведены в табл. 1.

Смазка ЦИАТИМ-201 выбрана для проведения исследований как наиболее дешевая и востребованная на отечественном рынке смазок. Она относится к низкотемпературным смазкам и применяется при температурах от -60 до +90°С при остаточном давлении 665.5 Па в узлах трения машин и механизмов, эксплуатируемых под открытым небом. В состав смазки ЦИАТИМ-201 входит индустриальное маловязкое масло, загущенное стеаратом лития, а также антиокислительная присадка на основе 4-метил-2,6*трет*-бутилфенола.

Смазка Литол-24 является многоцелевой смазкой и применяется во всех типах подшипников качения и скольжения, в шарнирах, зубчатых и иных передачах, а также в трущихся поверхностях колесных и гусеничных транспортных средств, индустриальных механизмов, электромашин, т.е. широко используется при эксплуатации различного рода техники городского хозяйства. Смазка Литол-24 характеризуется высокой коллоидной и механической стабильностью (табл. 1). Она водостойка и не упрочняется при нагревании даже в кипящей воде. Работоспособна при температурах от -40 до +120°С. В состав смазки входит индустриальное масло И-50 с вязкостью 60-75 мм<sup>2</sup>/с при температуре 50°С, литиевое мыло 12-гидроксистеариновой кислоты, антиокислительная присадка Борин и вязкостная присадка.

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходных пластичных смазок.							
	Буксол Литол-24 ЦИАТИ			ИМ-201			
Наименование показателей		Фактичес-		Фактиче-		Фактиче-	
Паименование показателей	ТУ	кие	ГОСТ	ские	стандарт	ские	
		данные		данные		данные	
Температура каплепадения, °С	≥180	185	≥185	190	≥175	180	
Пенетрация при 25°С, х10 <sup>-1</sup>	230-	230	220 250	245	265 310	200	
мм, в пределах	290	230	220-230	243	205-510	290	
Предел прочности, Па							
- при 20°С	-	-	500-1000	600	250-500	300	
- при 50°С	300-	300	-	-	-	-	
- при 80°С	700	-	$\geq 200$	250	-	-	
	-						
Коллоидная стабильность, %	≤18	16	≥12	10	≤26	24	
Вязкость динамическая, ПаС							
градиент скорости 10 С							
- при –30°С	≤1300	1200	-	-	≤1100	1000	
Трибологические характерис-							
тики на 4ШМ при 20°С, не							
менее							
- критическая нагрузка (Р <sub>к</sub> ), Н	$\geq 784$	900	$\geq 630$	650	-	-	
<ul> <li>индекс задира (н), Н</li> </ul>	-	-	$\geq 28$	30	-	-	
- нагрузка сваривания (P <sub>c</sub> ), Н	-	-	$\geq 1410$	1500	-	-	
- диаметр пятна износа, мм	≤0.5	0.4	-	-	-	-	
при нагрузке 196 Н за 1 г							
Массовая доля воды, %	отсу	тствует	отсутс	твует		-	

Следует отметить, что смазки Литол-24 и ЦИАТИМ-201 не содержат в своем составе антифрикционных присадок.

Исходный природный серпентин, взятый для этих исследований, предварительно изучали с целью определения морфологии его структуры и химического состава.

В ходе исследований, выполненных с использованием электронного сканирующего микроскопа и электронно-зондового анализатора САМТВАХ, было установлено, что образец серпентина относится к политипу с общей формулой  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$  – лизардиту. Для него характерна полигональная ступенчатая структура. Анализ электронных микрофотографий показал преобладание очень мелких частиц и тонких чешуек лизардита при полном отсутствии других политипов серпентинов.

Для образцов технического лизардита свойственна высокая степень агрегации (флокуляция), приводящая к образованию крупных агломератов «пухлой» формы. Флокуляция частиц и чешуек технического лизардита связана с высокой электризуемостью материала, о чем свидетельствует интенсивное свечение их поверхности под действием пучка электронов в микроскопе и неравномерного стекания заряда статического электричества после облучения.

Химический состав технического лизардита включает: оксид магния 40-42(% масс.); оксид кремния 41.0-44.5(% масс.); оксид алюминия 0.3-0.5(% масс.); оксид железа 1.5-1.9(% масс.);

оксид никеля 0.05-0.25(% масс.); оксид хрома менее 0.05(% масс.). Специфические особенности микроструктуры технического лизардита, повидимому, придают ему свойства, позволяющие улучшать триботехнические характеристики смазочных материалов.

Гранулометрический состав определяли с помощью лазерного анализатора LS-POP(6)OMEC.

Изучение влияния гранулометрического состава порошка лизардита (технического серпентина) на противоизносные и противозадирные свойства смазок Литол-24 и ЦИАТИМ-201 проводили с двумя образцами порошков разного гранулометрического состава: образец 1 (обр.1-Л) имел частицы размером 1.5-20 мкм; образец 2 (обр.2-Л) – 0.55-21 мкм.

В обр.1-Л содержание фракций образцов лизардита от 1.5 до 5.0 мкм составило 45%. В обр.2-Л содержание фракции от 0.6 до 5.0 мкм не превышало 52%. При этом для обр.2-Л выявлена высокая степень флокуляции (слипание под действием заряда статического электричества). Комкование и слипание мелких (до 3 мкм) частиц порошка отрицательно сказывается на технологии его введения в пластическую смазку и на физической однородности полученной композиции.

В ходе проведения опытов было исследовано влияние концентрации порошка лизардита на трибологические свойства смазок Литол-24 и ЦИАТИМ-210. Образцы обр. 1-Л и



Рис. 1. Влияние концентрации добавки лизардита для смазок ЦИАТИМ-201 и Литол-24 на изменение диаметра пятна износа (а, б); изменение критической нагрузки (в, г); противозадирные свойства (д, е); индекс задира (ж, з): 1 – ЦИАТИМ-201 + обр.2-Л;

2 -ЦИАТИМ-201 + обр.1-Л; 3 - Литол-24 + обр.2-Л; 4 - Литол-24 + обр.1-Л.

обр.2-Л вводили в смазки в концентрациях 1; 5; 10% масс. Оценку трибологических характеристик исходных образцов смазок и опытных композиций проводили в объеме ГОСТ 9440 на четырехшариковой машине трения по показателям: диаметр пятна износа критическая нагрузка, нагрузка сваривания, индекс задира (рис. 1 а–3).

Для оценки эффективности добавки порошков лизардита были изготовлены эталонные композиции смазки ШИАТИМ-201 с 10% масс. добавок порошков дисульфида молибдена и тефлона. Дисульфид молибдена (DIN51807T1) имеет следующие технические характеристики: порошок черного цвета, размер частиц 0.65-0.75 мкм, плотность при 20°С 4.8 кг/м<sup>3</sup>, рабочая температура от -185 до +450°С, в водородной среде до +700°C, в вакууме до +1100°C, в среде инертного газа до +1. 1-300°С, коэффициент трения 0.06, водостоек. Физико-химические характеристики противоизносной тефлоновой добавки УПТФЭ (ТУ 2229-004-02698192-2002): порошок белого цвета, состав 99.9% масс. С2F4, размер частиц 0.2-1 мкм (95%), 1-2 мкм (5%), плотность 1.9-2.0 г/см<sup>3</sup>, температура начала возгонки 60°С, температура начала плавления 290°С, температура полной возгонки 590°С, термостабильность при 320°С (потеря веса) 25% отн

Кроме того, исходные смазки и композиции, содержащие 10% масс. обр.2-Л, исследовали по основным показателям качества, характеризующим реологические свойства смазок (динамическая вязкость при  $-50^{\circ}$ C;  $-20^{\circ}$ C;  $+50^{\circ}$ C); термические свойства смазок (температура каплепадения, °C); механические свойства смазок (предел прочности при  $20^{\circ}$ C,  $50^{\circ}$ C,  $80^{\circ}$ C); коллоидную стабильность смазок (табл. 2).

Результаты исследований трибологических характеристик исходных смазок и опытных композиций представлены на рис. 1 а-г. Как следует из представленных данных, увеличение концентрации добавки лизардита с 1 до 10% масс. существенно улучшает противозадирные и противоизносные свойства смазок Литол-24 и ЦИАТИМ-201. Анализ данных, приведенных на рис. 1а, показывает, что с ростом концентрации добавки с 1 до 10% масс. в составе смазки резко снижается диаметр пятна износа. Градиент повышения противоизносных свойств композиции ЦИАТИМ-201, содержащей лизардит двукратного помола обр.2-Л (кривая а), в интервале концентраций 0-1% масс. составляет 9% отн.; в интервале 0-5% масс. - 23.5% отн.; в интервале 0-10% масс. - 24.7% отн. Образцы, содержащие лизардит однократного помола обр.1-Л (кривая б), характеризуются большим изменением этого показателя: 10.9; 33.0; 37.0% отн. Эффективность лизардита в смазке ЦИАТИМ-201 выше, чем в смазке Литол-24 (кривые в, г). Это связано с компонентным составом исходных композиций смазок. Совместимость компонентов пластичных смазок связана с химической природой загустителей и присадок и обычно определяется экспериментально. Несовместимость компонентов проявляется в структурных изменениях, особенно после кратковременного умеренного нагрева смеси, влияющего на пенетрацию, синерезис, температуру каплепадения. Меньшая эффективность добавок лизардита в составе смазки Литол-24 обусловлена наличием вязкостной присадки.

Противозадирные свойства смазки ЦИАТИМ-201 с лизардитом линейно улучшаются с ростом концентрации. При этом эффективность образца лизардита двукратного помола обр.2-Л (кривые а, б) ниже эффективности образца обр.1-Л (кривые в, г), как и в случае с противоизносными свойствами. Величина критической нагрузки для обр.2-Л при 5% масс. возрастает на 57% отн. против 97% отн. для обр.1-Л. Аналогичные зависимости получены для нагрузки сваривания и индекса задира.

Плохая совместимость добавки лизардита обр.2-Л с компонентами смазки Литол-24 проявляется в отсутствии изменения критической нагрузки (0-1% масс.), нагрузки сваривания (0-1% масс. и 5-10% масс.) с ростом содержания добавок (кривые д, е).

На основании результатов испытаний композиций, содержащих 10% масс. добавки обр.2-Л (табл. 2), установлен незначительный рост температуры каплепадения, эффективной динамической вязкости при отрицательных и положительных температурах. Отмечается также увеличение предела прочности композиций и снижение коллоидной стабильности. Однако, изменение этих показателей не ухудшает уровня их качества. Обе композиции соответствуют требованиям стандартов по вышеперечисленным показателям.

Сравнительные испытания опытных образцов смазки ЦИАТИМ-201 с лизардитом и эталонных образцов этой смазки с дисульфидом молибдена (MoS<sub>2</sub>) и тефлоном (УПТФЭ) позволяют в полном объеме оценить трибологиические свойства природного лизардита. При проведении сравнительных испытаний концентрация наполнителей в составе композиций составляла 10% масс. (рис. 2-5). Оценка противоизносных свойств испытанных композиций показала, что композиция, содержащая обр.1-Л, превосходит композицию смазки с 10% масс. дисульфида молибдена и тефлона: 137% отн. против 130 и 129% отн. (рис. 2). Уровень противозадирных свойств композиций, содержащих MoS<sub>2</sub>, значительно выше, чем для лизардита и тефлона (рис. 3-5). Тефлон, в свою очередь, значительно уступает лизардиту по степени изменения критической нагрузки, нагрузки сваривания и индекса задира.

## Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

		ПО ОСНОВА	ным эксплуатацис	ланым показателям.
Наименование показателей	Литол-24 исходная	Литол-24 + 10% добавки обр.2-Л	ЦИАТИМ-201 исходная	ЦИАТИМ 201 + 10% добавки обр.2-Л
Температура каплепадения, <sup>о</sup> С	194	196	198	200
Динамическая вязкость, Па <sup>-</sup> с средний градиент скорости деформации 10 с <sup>-1</sup> - при –50°С - при –20°С - при +50°С	480 12.5	580 14.5	740	760
Предел прочности, Па - при 20°С - при 50°С - при 80°С	400 - 160	560 - 280	240	360
Коллоидная стабильность, % вылел. масла	10.5	8.9	16.0	14.4

Таблица 2. Результаты испытаний исходных смазок и опытных композиций







добавки – 10% масс.).

Это связано со структурой этих добавок и различными механизмами образования защитных пленок на трущихся поверхностях. Слоистая структура лизардита не препятствует скольжению октаэдрического слоя с катионом



Рис. 3. Диаграмма изменения критической нагрузки пластичной смазки ЦИАТИМ-201 в зависимости от природы добавки (содержание добавки - 10% масс.).



Рис. 5. Диаграмма изменения индекса задира пластичной смазки ЦИАТИМ-201 в зависимости от природы добавки (содержание добавки - 10% масс.).

Мд по тетраэдрическому слою, содержащему кремний. При этом протоны гидроксильной группы октаэдрической сетки, связаные водородными связями с атомами кислорода, позволяют пластинкам свободно перемещаться

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

относительно друг друга. В результате этого резко снижается коэффициент трения. С другой стороны, ионные взаимодействия внутри слоев придают им высокую прочность. Важное условие эффективности смазочного действия – хорошая адгезия к материалу, т.е. прочные связи дисперсных частиц наполнителя с металлом обеспечивают их высокую смазочную способность. Одной из важнейших характеристик лизардитов является способность к ионному обмену, что приводит к химическому модифицированию поверхности металла.

Высокий уровень противоизносных и противозадирных свойств композиций смазки ЦИАТИМ-201 с лизардитом обр.1-Л проявляяется при сравнении значений интегрального показателя износа (рис. 5). Этот показатель учитывает нагрузки истирания, задира и сваривания одновременно. Он представляет собой среднее отношение осевых нагрузок к соответствующим показателям износа в области 20-ти последовательных нагрузок, предшествующих нагрузке сваривания.

Интегральный показатель износа опреде-

ляют по формуле:

$$U\Pi U = \frac{\sum_{n=1}^{n=20} \frac{P_0}{d_u/d_{_H}}}{20} ,$$

где: Р – переменная осевая нагрузка от 6 до 1260 кг;  $d_u$  – диаметр пятна износа при нагрузке, мм;  $d_H = 0.0873 \sqrt[3]{F_0}$  – диаметр площадки упругой деформации стальных шаров по Герцу при той же переменной нагрузке.

Из представленных данных (рис. 5) следует, что по значению индекса задира лизардит обр.1-Л и обр.2-Л уступает только дисульфиду молибдена и превосходит тефлон (УПТФЭ).

Таким образом, проведенные исследования показали высокую эффективность лизардита технического в составе многоцелевой смазки ЦИАТИМ-201. Природный слоистый силикат из класса серпентинов может быть рекомендован в качестве наполнителя для пластичных литиевых смазок, не имеющих в своем составе противоизносных, противозадирных и вязкостных присадок.

# ЛИТЕРАТУРА:

1. Фукс, И. Г. Добавки к пластичным смазкам / И. Г. Фукс. – М. : Химия, 1982. – 248 с.

2. Кламанн, Д. Смазки и родственные продукты / Д. Кламанн. – М. : Химия, 1988. – 488 с.

3. Трансмиссионные масла. Пластические смазки / Р. Балтенас, С. А. Сафонов, А. И. Ушаков, В. Шаргалис. – СПб. : Издательство ДНК, 2001. – 208 с.

4. Пат. 2247768 РФ (2004), МПК С10М141/02, С10М141/02, С10М125:26, С10М129:06, С10М133:16, С10М125:28, С10М129:40, С10М137:10, С10N30:06. Плакирующий концентрат / В. Н. Кузьмин, Л. И. Погодаев. – № 2004102069/04; заявлено 23.01.04; опубл. 10.03.05, Бюл. .№ 7.

5. Пат. 2286400 РФ (2006), МПК С23С26/00. Способ получения вещества для защитного покрытия и способ создания защитного покрытия на поверхности / Г. М. Яковлев, Лю Ею Цой. – № 2005111006/02; заявлено 07.04.05; опубл. 27.10.06, Бюл.№ 30.

6. Пат. 2293892 РФ (2006), МПК F16C33/14. Способ формирования износостойкого антифрикционного покрытия металлических поверхностей узлов трения / В. М. Калуженов, В. Д. Воронков, Л. А. Воробьева, А. А. Яковлев. – № 2006105289/11; заявлено 20.02.06; опубл. 20.02.07, Бюл.№ 5.

# ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИМ ПРОБЛЕМАМ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК {581.5:546.815}:502.175

# ПРИМЕНЕНИЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ФИТОЭКСТРАКЦИИ СВИНЦА И КАДМИЯ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

А.В. Линдиман, старший преподаватель, Л.В. Шведова, доцент, Н.В. Тукумова,

доцент, А.П. Куприяновская, доцент, А.В.Невский, заведующий кафедрой

Ивановский государственный химико-технологический университет

e-mail: nevsky@isuct.ru

работе изучено влияние янтарной кислоты на миграционные свойства свинца и кадмия в Всистеме «почва-рстения». Установлено, что внесение в почву активатора – янтарной кислоты повышает эффективность процесса фитоэкстракции свинца и кадмия. Установлены оптимальные условия применения янтарной кислоты в качестве активатора процесса.

Succinic acid influence on migration properties of lead and cadmium in soil-plant system has been investigated. It has been shown that the addition the activator (succinic acid) into soil increases the efficiency of phytoextraction of lead and cadmium. The optimum conditions of succinic acid usage as the process activator have been established.

Ключевые слова: фитоэкстракция, биологическое поглощение, тяжелые металлы, янтарная киспота. Key words: phytoextraction, biological absorption, heavy metals, succinic acid

Фиторемедиация – современная, активно развивающаяся биотехнология восстановления компонентов окружающей среды. Однако, при всех ее преимуществах, на сегодняшний день она является во многом «стихийной», не вполне прогнозируемой технологией. Это связано, в первую очередь, с ограниченностью в этой области фундаментальных знаний, с недостаточным уровнем исследования протекающих процессов.

Известно, что тяжелые металлы (TM) (а среди них особенно - свинец и кадмий) являются одними из критериальных загрязняющих веществ. Они хорошо адсорбируются и накапливаются в верхнем слое почвы, особенно при высоком содержании гумуса за счет образования устойчивых комплексов с гуминовыми кислотами. Соединения ТМ довольно устойчивы и долго сохраняют свои токсические свойства, оказывая негативное воздействие как на биоту почвы, так и на растения, произрастающие на ней. Однако некоторые растения довольно устойчивы к загрязнению почвы ТМ и могут накапливать их в своей биомассе. Ранее нами было показано, что такими свойствами обладают салат листовой Lepidium sativum, овёс посевной Avena sativa L. и горчица полевая Sinapis arvensis L [1].

В литературе [2] имеются сведения, что некоторые органические кислоты (аскорбиновая, щавелевая) повышают устойчивость растений к действию фитотоксикантов, как за счёт перевода их в малоподвижные в почве формы, так и за счёт перевода их в физиологически мало активное соединение, накапливаюшееся в самом растении. Известно, что янтарная кислота (ЯК), как физиологически активное вещество, находит применение в качестве биостимулятора роста сельскохозяйственных растений. В работе [3] найдено, что ионы свинца и кадмия образуют янтарной кислотой устойчивые водо-С растворимые комплексы.

Цель настоящей работы – изучение влияния янтарной кислоты на миграционные свойства свинца и кадмия в системе «почва-растение».

Для решения конкретных задач по достижению поставленной цели нами была отобрана почва с «условно» чистой загородной территории, далее она была подготовлена к проведению эксперимента, проведен ее анализ для установления показателей, оказывающих влияние на миграционные свойства металлов по известным методикам [4], а также установлено фоновое содержание разных форм свинца и кадмия в исходной почве. Полученные результаты приведены в табл. 1.

	Таблица. 1. Характеристика почвы, используемой в настоящей работе						
№	Определяемый показатель	Ед. измерения	Диапазон значений				
1.	Содержание физической глины (частиц размером менее 0.01 мм)	%	32 ÷ 35				
2.	Актуальная кислотность (рН водной вытяжки)	ед. рН	$5.9 \div 6.6$				
3.	Сумма обменных оснований	мг-экв на 100 г почвы	15 ÷ 19				
4.	Содержание гумуса	%	$4.0 \div 4.7$				
5.	Емкость катионного обмена	мг-экв на 100 г почвы	$18.7 \div 24.4$				
6.	Степень насыщенности основаниями	%	$78 \div 80$				
7.	Валовое содержание кадмия (Cd) в почве	ΜΓ/ΚΓ	$0.05 \div 0.06$				
8.	Валовое содержание свинца (Pb) в почве	ΜΓ/ΚΓ	$5.80 \div 6.20$				

Как показывают результаты анализа механических и физико-химических свойств, используемая почва относится к слабокислой суглинистой почве. Эти почвы обладают умеренной спо-

#### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

собностью связывать ТМ в малоподвижную форму.

В соответствии с данными [5] предельно допустимая концентрация в почве, ПДКп, для кадмия равна: ПДК<sup>Cd</sup>п = 0.5 мг/кг, а для свинца: ПДК<sup>Pb</sup>п = 20 мг/кг; Таким образом, почву, используемую для дальнейших исследований, по содержанию свинца и кадмия можно считать «условно» чистой.



Фото 1. Внешний вид горчицы полевой в конце эксперимента при загрязнении почвы свинцом:1 – условно чистая почва; 2 – почва с добавлением янтарной кислоты (0.383 ммоль/кг); 3 – почва с добавлением свинца (0.383 мгатом/кг); 4 – почва с добавлением свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:0.5; 5 – почва с добавлением свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:1; 6 – почва с добавлением свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:2; 7 – почва с добавлением свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:5.



Фото 2. Внешний вид горчицы полевой в конце эксперимента при загрязнении почвы кадмием: 1 – условно чистая почва; 2 – почва с добавлением янтарной кислоты (0.018 ммоль/кг); 8 – почва с добавлением кадмия (0.018 мг-атом/кг); 9 – почва с добавлением кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:0.5; 10 – почва с добавлением кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:1; 11 – почва с добавлением кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:2; 12 – почва с добавлением кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:5.

В лабораторных условиях по стандартной методике [6] в течение двух месяцев выращивали салат, овес и горчицу. В почву в начале эксперимента вносили постоянное количество нитрата свинца или кадмия, равное 4 ПДК<sub>п</sub>, и различное количество янтарной кислоты при мольном соотношении ТМ к ЯК, равном 1:0.5; 1:1; 1:2 и 1:5. Параллельно проводили исследования по выращиванию растений на «условно чистой» почве, на почве, в которую вносили только янтарную кислоту, на почвах, загрязненных свинцом или кадмием без добавления янтарной кислоты. На фото 1 и 2, в качестве примера, приведен внешний вид горчицы полевой в конце эксперимента.

После окончания эксперимента растения выкапывали, взвешивали, высушивали и взвешивали повторно. Навеску воздушно-сухой массы растения подвергали «мокрому» озолению по методике [7] и определяли концентрацию свинца или кадмия в биомассе исследуемого растения атомно-абсорбционным методом.

Для оценки влияния янтарной кислоты, вносимой в почву, загрязнённой ТМ, на биомассу исследуемых растений, использовали относительный показатель – фитотоксический эффект ( $\Phi$ Э) [8]. Он характеризует долю снижения биомассы растений, выращенных на загрязнённой почве, относительно биомассы растений, выращенных на условно чистой почве. Полученные результаты представлены на рис. 1.



Рис.1. Фитоксический эффект при выращивании растений на почвах, загрязнённых свинцом или кадмием без янтарной кислоты и при её добавлении: 1 – почва, содержащая янтарную кислоту (0.383 мМоль/кг); 2 – почва, содержащая свинец (0.383 мг-атом/кг); 3 – почва, содержащая кадмий (0.018 мг-атом/кг); 4 – почва, содержащая свинец и

янтарную кислоту в мольном соотношении 1:1; 5 – почва, содержащая кадмий и янтарную кислоту в соотношении 1:1.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при добавлении в почву только янтарной кислоты наблюдается увеличение биомассы у всех исследуемых растений по сравнению с контрольным образцом, что подтверждает физиологическую активность этой кислоты. При добавлении в почву, содержащей свинец или кадмий, янтарной кислоты растения становятся более устойчивыми к токсическому действию металлов. Янтарная кислота стимулирует накопление растениями биомассы и повышает устойчивость растений к загрязнению почвы как свинцом (4ПДК<sub>П</sub>), так и кадмием практически во всем исследуемом диапазоне концентраций янтарной кислоты. В большей степени повышение устойчивости растений, выращенных на загрязнённой почве, наблюдается при внесении в почву янтарной кислоты для свинца и кадмия в соотношении 1:1.

Влияние янтарной кислоты на устойчивость исследуемых растений, выращенных на почвах, загрязнённых свинцом или кадмием, может быть связано либо с образованием в почве малоподвижных форм Pb и Cd, либо, при поступлении их в растения, с повышением защитных реакций растения на токсическое действие металлов. Для установления причины повышения сопротивляемости растений действию металлов, содержание свинца и кадмия в воздушно-сухой массе растений было определено атомно-абсорбционным методом по методике [7].

На рис. 2 представлены данные о концентрации свинца и кадмия в исследуемых растениях.



Рис. 2. Концентрация свинца и кадмия в исследуемых растениях, выращенных на почве, содержащей: при содержании в почве: 1 – только свинца (4ПДК<sub>П</sub>); 2 – только кадмия (4ПДК<sub>П</sub>); 3 – свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:1; 4 – кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:1.

По-видимому, янтарная кислота, образуя со свинцом и кадмием растворимые в почвенном питательном растворе комплексы, облегчает миграцию металлов в растения. Известно [9], что, например, при недостатке в растениях железа их корни выделяют в почву так называемые фитосидерофоры, которые переводят в растворимое состояние железосодержащие в почве минералы и заодно способствуют миграции в растения меди, цинка, марганца. Перенос ТМ из почвы в растения, по данным авторов [10], связан с перемещением по сосудистой системе растений комплексных соединений металлов с органическими веществами: с оксикислотами - лимонной, щавелевой, малеиновой или с аминокислотами аспарагином, глутамином, гистидином.

В основе токсического влияния ТМ на растения лежит их денатурирующее действие на белки, ответственные за метаболические процессы. Механизм детоксикации металлов в самом растении, по-видимому, определяется образованием комплексов свинца и кадмия с янтарной кислотой, что способствует уменьшению проходимости металлов через мембраны клеток, их депонированию в вакуолях. В работе [10] установлено, что накопление ионов металлов в растениях происходит в свободном пространстве клеточной стенки и в значительной степени зависит от количества гистидильных групп белков, а также карбоксильных групп, размещенных на поверхности пектинов.

Для оценки степени извлечения Pb и Cd из почвы растениями использовали коэффициент биологического поглощения (A<sub>x</sub>), показывающий долю металла, перешедшего из загрязненной почвы в растение за один цикл его выращивания [8].

На рис. 3 и 4 для исследуемых растений приведены значения коэффициента биологического поглощения свинца (кадмия) из почвы, содержащей постоянное количество свинца и разное количество янтарной кислоты.



Рис. 3. Коэффициент биологического поглощения свинца растениями, выращенными на загрязненной почве при внесении в нее разных количеств янтарной кислоты: при содержании в почве: 1 – только нитрата свинца (4ПДК<sub>П</sub>); 2;

3; 4; 5 –постоянном количестве свинца (4ПДК<sub>П</sub>) и различном количестве янтарной кислоты в мольном соотношении, соответственно, 1:0.5; 1:1; 1:2; 1:5.



Рис. 4. Коэффициент оиологического поглощения кадмия растениями, выращенными на загрязненной почве при внесении в нее разных количеств янтарной кислоты: при содержании в почве: 1 – только кадмия (4ПДК<sub>П</sub>); 2; 3; 4; 5 – постоянном количестве кадмия (4ПДК<sub>П</sub>) и различном количестве янтарной кислоты в мольном соотношении, соответственно, 1:0.5; 1:1; 1:2; 1:5.

Анализ экспериментальных и расчетных данных показывает, что в присутствии в почве янтарной кислоты повышается степень извлечения свинца всеми исследуемыми растениями. Это может быть связано как с анатомо-морфологическими особенностями, так и с физиологобиохимическими свойствами, зависящими от индивидуальных особенностей метаболизма растения, скоростью протекания биохимических реакций, направленных на связывание токсикантов, например, белками цитоплазмы.

Коэффициент биологического поглощения кадмия из почвы в присутствии янтарной кислоты примерно на порядок выше, чем этот же показатель для свинца. Это можно, по-видимому, объяснить образованием более устойчивых комплексов кадмия с янтарной кислотой, что способствует увеличению мобильности этого металла и повышению его миграции в системе «почва-растение». Авторы [11] нашли, что высокие концентрации Сd в растениях связаны с возникновением в вакуолях образований, аккумулирующихся в виде аморфных кристаллов размером 150 мкм. Овес посевной, как и свинец, извлекает кадмий из почвы лучше остальных растений при равных условиях, что связано с морфологическими особенностями этого растения.

В работе было изучено влияние на рост и развитие овса внесения в почву обоих металлов и янтарной кислоты. На рис. 5 приведены значения коэффициента биологического поглощения металлов овсом ( $A_X$ ), выращенном на почве, загрязненной свинцом и/или кадмием в присутствии янтарной кислоты.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при загрязнении почвы совместно свинцом и кадмием с добавлением янтарной кислоты снижается степень извлечения обоих металлов по сравнению с их накоплением в биомассе овса посевного, выращенного на почвах, содержащих только один металл. Увеличение или снижение числа поступающих в растение ионов определенного элемента в присутствии других ионов или молекул может обусловить неаддитивный биологический эффект, в случае сочетанного действия ТМ. Встречаются случаи проявления синергизма при одновременном поступлении в растения нескольких металлов. В данной работе снижение степени извлечения свинца из почвы при внесении в нее янтарной кислоты и кадмия может быть обусловлено перераспределением соотношений между различными формами нахождения свинца и кадмия, как в связанном виде, так и в почвенном растворе. Какая доля ионов данного металла окажется в трудно усваиваем растением виде, а какая – в доступном, связанным с

органическими молекулами, зависит от химических свойств элемента.



Рис. 5. Коэффициенты биологического поглощения свинца и кадмия овсом, выращенным на почве при внесении: 1 – только свинца и янтарной кислоты в соотношении 1:1; 2 – только кадмия и янтарной кислоты в соотношении 1:1; 3, 4 – при внесении в почву одновременно свинца, кадмия и янтарной кислоты.

Данный эксперимент был повторен в условиях, приближенных к полевым. На почвах (средний суглинок) при совместном присутствии свинца, кадмия и янтарной кислоты в течение летнего вегетативного периода выращивали анализируемые ранее растения. Коэффициент биологического поглощения свинца для овса посевного, кресс-салата и горчицы посевной соответственно составил 0.041, 0.02 и 0.06; для кадмия - 1.41; 0.11; 0.3. Степень извлечения свинца и кадмия из почв растениями, выращенными в естественных условиях, возрастает по сравнению с аналогичным экспериментом в лабораторных условиях. Данный факт может быть связан с обеспечением более благоприятных условий роста и развития растений.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Фиторемедиация почв, содержащих тяжелые металлы / А. В. Линдиман, Л. В. Шведова, Н. В. Тукумова, А. В. Невский // Экология и промышленность России. – 2008. – № 9. – С. 45–47.

2. Губанов, Л. Н. Использование осадков городских сточных вод Нижнего Новгорода для повышения плодородия почв / Л. Н. Губанов, А. В. Котов, Д. В. Бояркин // Экологические технологии и инновации. – 2005. – № 5. – С. 66–69.

3. Васильев, В. П. Взаимодействие ионов кадмия и свинца с янтарной кислотой в водном растворе / В. П. Васильев, Г. А. Зайцева, Н. В. Тукумова // Журн. неорг. химии. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 229–232.

4. Фомин, Г. С. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам : Справочник / Г. С. Фомин, А. Г. Фомин. – М. : Протектор, 2001. – 300 с.

5. Беспамятнов, Г. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде : Справочник / Г. П. Беспамятнов, А. Ю. Кротов. – Л. : Химия, 1985. – 528 с.

6. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / Под ред. Н. Г. Зырина, С. Г. Малахова. – М. : Гидрометиоиздат, 1981. – 108 с.

7. Методические рекомендации по спектрометрическому определению тяжелых металлов в объектах окружающей среды, полимерах и биологических материалах. – Одесса : Одесский филиал НИИ гигиены водного транспорта, 1986. – 132 с.

8. Барсукова, В. С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам : Аналит. обзор / В. С. Барсукова. – Новосибирск : СО РАН, Ин-т почвоведения и агрохимии. Сер. «Экология». Вып. 47, 1997. – 63 с.

9. Елькина, Г. Я. Влияние тяжелых металлов на урожайность и физиолого-биохимические показатели овса / Г. Я. Елькина, Г. Н. Табаленкова, С. В. Куренкова // Агрохимия. – 2001. – Т. 8. – С. 73–78.

10. Водяницкий, Ю. Н. Выявление техногенности химических элементов в почвах / Ю. Н. Водяницкий, В. В. Большаков // Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения: материалы Всерос. конф., посвященной 25-летию ПНБР ДНЦ РАН, 1 – 4 июня 1998. – М., 1998. – Т. 2. – С. 116–119.

11. Lambers, H. Plant Physiological Ecology // H. Lambers, F. S. Chapin, T. L. Pons. – NY : Springer, 1998. – 540 p.

УЛК 502.335

# ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИИ УДАЛЕНИЯ АММИАКА (АММОНИЙНОГО АЗОТА) ИЗ ВОДЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Г.А. Самбурский. доцент

кафедра Эколого-экономического анализа технологий, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: gesamb@yandex.ru

роведен анализ технологий удаления аммонийного азота из воды, предназначенной для питьевого водоснабжения, предложены сравнительные критерии выбора технологий. Analysis of technologies of ammonia removal from water intended for drinking water supply was carried out. Comparative criteria of the choice of technologies are offered.

Ключевые слова: аммонийный азот, вода, технология очистки.

Key words: ammonia, water, cleaning technology.

Проблема удаления из воды аммонийного азота с точки зрения процессов водоподготовки – актуальна, прежде всего, для подземных источников. Постоянное употребление воды с повышенным содержанием аммония может вызывать хронический ацидоз и изменения в тканях. Кроме этого, существует опасность протекания процессов неконтролируемой нитрификации, в результате которой в качестве промежуточного продукта образуются нитриты, отрицательное, в т.ч. мутагенное воздействие которых на организм человека весьма значительно.

Нормативы содержания аммонийного азота в питьевой воде составляет 2 мг/л [1]. При производстве бутилированной питьевой воды принят более жесткий норматив на содержание аммиака (0.1 мг/л для первой и 0.05 мг/л для высшей категории качества). Наличие в воде большого количества аммония может говорить о разовом или постоянном попадании в поверхностные источники и неглубокие скважины фекальных стоков, органических удобрений или остаточных количеств пестицидов. Такая картина характерна в местах интенсивной сельскохозяйственной деятельности и вблизи свалок. Таким образом, имея базу данных о содержании аммонийного азота, можно предполагать также и существование могильников. Наличие аммиака и аммонийного азота в глубокой скважине, скорее всего, свидетельствует о нарушении целостности обсадной трубы или недостаточно тщательно проводившихся санитарно-гигиенических мероприятиях при вводе скважины в действие и эксплуатации. Это также является проблемой, требующей комплексного экологоэкономического подхода.

При очистке воды до питьевых норм согласно [2] для удаления ионов аммония из воды могут быть использованы различные методы: сорбционные и ионообменные процессы, окисление, биофильтрация и обратный осмос. Однако экологическая и экономическая составляющая методов существенно отличается для каждого из них.

При использовании обратного осмоса, помимо удаления аммония, происходит также неспецифическое удаление и других примесей из воды на 90 – 98%. Удаление ионов аммония на обратноосмотических установках происходит при общем обессоливании воды. В случае превышения норм по аммонию в исходной воде, при организации обратноосмотического процессса, существуют два пути получения питьевой воды, соответствующей предъявляемым требованиям. Первый – организация подпитки необработанной водой в количестве, при котором содержание аммония после смешения потоков не превосходит ПДК водоемов хозяйственнопитьевого назначения. Второй – создание питьевой воды с искусственной минерализацией путем пропускания всего потока обессоленной воды через специальные загрузки, насыщающие воду ионами кальция и магния, например, «Calcite», «Corosex», или введение необходимых солевых добавок при помощи дозирующих комплексов. Все это требует дополнительных и капитальных, и эксплуатационных затрат. Кроме того, высокопроизводительная обратноосмотическая установка - очень недешевое оборудование

При помощи остальные вышеназванных процессов возможно удаление аммонийного компонента с большей или меньшей селективностью.

Ионообменные процессы, а именно стадия умягчения на органическом сильнокислотном катионите, наряду с удалением солей жесткости дают частичное снижение содержания ионов аммония. Схематически этот процесс можно представить таким образом:

 $\begin{array}{l} 2[\mathrm{Kat}]\mathrm{Na} + \mathrm{Ca}(\mathrm{HCO}_3)_2 \rightarrow [\mathrm{Kat}]_2\mathrm{Ca} + 2\mathrm{Na}\mathrm{HCO}_3\\ 2[\mathrm{Kat}]\mathrm{Na} + \mathrm{Mg}\mathrm{SO}_4 \rightarrow [\mathrm{Kat}]_2\mathrm{Mg} + \mathrm{Na}_2\mathrm{SO}_4\\ 2[\mathrm{Kat}]\mathrm{Na} + \mathrm{Ca}\mathrm{Cl}_2 \rightarrow [\mathrm{Kat}]_2\mathrm{Ca} + 2\mathrm{Na}\mathrm{Cl}\\ [\mathrm{Kat}]\mathrm{Na} + \mathrm{NH}_4\mathrm{Cl} \rightarrow [\mathrm{Kat}]\mathrm{NH}_4 + \mathrm{Na}\mathrm{Cl} \end{array}$ 

Это связано с определенным расположением аммония в ряду селективности для сильнокислотных катионообменных смол:

$$L^{+} < Na^{+} < K^{+} \approx NH_{4}^{+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

Опыт специалистов центра «Акваэкология» по эксплуатации систем с частичным умягчением воды, подтвержденный производственными экспериментами, показывает, что снижение содержания ионов аммония до уровня менее ПДК водоёмов хозяйственно-питьевого назначения возможно при превышении исходного содержания над ПДК водоемов хозяйственнопитьевого назначения в 1.5-1.8 раз. Общая жесткость воды и наличие в воде ионов калия процесс сорбции аммония на катионите ограничивает. Таким образом, применение ионообменных технологий для очистки воды от аммонийного азота влечет за собой дополнительные расходы по организации циклов умягчения и повышает кратность циклов регенерации.

Непосредственно сорбционный процесс извлечения аммиака из воды в промышленном масштабе не используется. Однако для источников локального водоснабжения возможно использование специфичной сорбции аммония на неорганических сорбентах, в большей или меньшей степени проявляющих ионообменные свойства и обладающих различной селективностью по отношению к аммонию. В промышленной водоподготовке, если параллельно удалению этого компонента требуется снижение общей жесткости воды, целесообразно использование неорганических ионитов, полученных искусственным путем из алюмосиликата натрия. При этом аналогичные соединения можно использовать для индивидуальных систем водоподготовки. Одним из наиболее распространенных материалов такого класса является Crystal-right CR-100 и CR- 200. Благодаря кристаллической структуре и ионообменным свойствам при обработке воды снижается жесткость, селективно удаляется аммонийный азот, железо и марганец при одновременном увеличении рН обрабатываемой воды. Такие свойства материала позволяют использовать его в процесссах водоподготовки подземных источников.

Crystal-right CR-100 – неорганический ионообменый материал, цеолит, полученный искуственным путем из алюмосиликата натрия. Сrystal-right CR-100 имеет высокую механическую прочность, используется и для сорбции аммиака и солей аммония. Материал способен снижать содержание в воде железа/марганца с 15 мг/л до 0.2 мг/л Fe и 0.05 мг/л Мп. Регенерация материала, также как и органических ионитов, производится раствором поваренной соли.

Особенности материала CR-100

• Эффективно удаляет аммиак и трудноокисляемые ионы марганца

• Увеличивает pH воды при исходном pH от 5.7 до 7.0

• Одновременно снижает жесткость, содержание железа и марганца

• Скорость обратной промывки меньше, чем скорость обработки воды в режиме сервиса

• Возможна обработка воды с высоким содержанием активного хлора

• Не требуется использования дорогостоящего перманганата калия при регенерации.

Сгуstal-right CR-100 обладает высокой сорбционной емкостью по ионам аммония, и при оптимальном солесодержании она составляет 980 мг на 1 дм<sup>3</sup>. Особенности его использования для сорбции аммиака состоят в том, что поток, проходящий через фильтр, не должен превышать 10 м/ч, в отличие от случаев, когда он используется для снижения жесткости и удаления железа и марганца. Максимальное содержание NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в воде при обработке не должно превышать 20 мг/л. При содержании ионов аммония в воде менее 5 мг/л скорость её пропускания можно увеличивать до 15 м/ч [5]. В среднем, при расчетах обменной емкости на ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> рекомендуется брать 2 мэкв на 1 грамм массы цеолита

СR-200 не рекомендуется использовать при общем солесодержании менее 80 мг/л в обрабатываемой воде, поскольку при этом происходит вымывание кремния из материала. Предпочтительно подавать на CR-200 воду с железом (II) в неокисленной форме, отсутствует необходимость предварительной аэрации. Регенерация материала, так же как и органических ионитов, производится раствором поваренной соли. Ориентировочные эксплуатационные данные представлены в табл.1.

Таблица 1. Производительность установок очистки воды с использованием материалов «CR» (указана для скоростей фильтрации 20..40 м/ч в соответствии с рекомендациями производителя Crystal-Right<sup>TM</sup>. РОЕ – расчетная обменная емкость).

Марка	Загрузка, л	Производительность, м <sup>3</sup> /ч	CR100	РОЕ, г-экв CR200	Объем солевого бака, л
CR1252CS	55	1.53.0	33	44	126
CR1354CS	70	1.83.5	42	56	126

В отличие от органических ионитов CR-100 и CR-200 не разрушаются под воздействием активного хлора, однако они не выдерживают кислотных промывок.

Другая группа материалов, получающих распространение – это смешанные ионообменно -сорбционные материалы, включающие в состав органические катиониты, аниониты, нейтральные сорбенты, способные, в отличие от синтетических неорганических ионообменников, наряду с умягчением воды, удалением железа, марганца и аммония, снижать цветность и окисляемость воды. Удаление аммония на этих материалах происходит по механизму ионного обмена на катионите. Применение в установках большой производительности лимитирует высокая стоимость таких материалов и некоторая нестабильность свойств в процессе эксплуатации [3].

В промышленном масштабе выпускается алюмосиликатный сорбент другого типа -Turbidex, предназначенный, в первую очередь, для удаления взвешенных и коллоидных частиц. Этот алюмосиликат, в отличие от Crystal-right, не имеют значительной емкости по солям жесткости, но способен удалять аммоний и тяжелые металлы. При оптимальном солесодержании емкость материала по солям аммония составляет 800 мг на 1 дм<sup>3</sup>. Достоинство сорбента Turbidex также в значительно меньшей стоимости, чем у CR-100. Наиболее целесообразно использование такого материала в тех случаях, где наряду с повышенным содержанием аммония в воде наблюдается незначительное, в пределах 3-5 ПДК, превышение по содержанию железа.

Для удаления аммония могут быть использованы природные цеолиты – клиноптилолиты из определенных месторождений. В качестве примера можно рассмотреть клиноптилолит, выпускаемый под торговой маркой «Аквамультолайт». Это природный цеолит, алюмосиликат, (Na<sub>3</sub>K<sub>3</sub>)[Al<sub>6</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>72</sub>]·24H<sub>2</sub>O, имеющий кристаллическую структуру и обладающий ионообменными и сорбционными свойствами. Используется для удаления механических взвешенных частиц и аммония из воды бассейнов и аквариумов, удаления фитопланктона, морских водорослей и бактерий, удаления ионов тяжелых металлов Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>. Обменная емкость по аммонийному компоненту - 1.8 гэкв/кг, динамическая обменная емкость – 0.9 гэкв/кг. Регенерация осуществляется раствором поваренной соли со скоростью 3...6 м/ч. Эти сорбенты выпускаются отечественными предприятиями. Также как и Turbidex, они способны удалять взвешенные и коллоидные частицы, тяжелые металлы. При регенерации повареной солью они практически полностью восстанавливают сорбционную способность по аммонию. Стоимость природных цеолитов ниже, чем искусственных. К сожалению, в первый момент после регенерации (ориентировочно на 1/30 ресурса) они значительно снижают жесткость фильтрата. Данные обменной емкости по аммонию клиноптилолитов, представленные в литературе, достаточно противоречивы и лежат в пределах от 0.1 до 30 г аммония на 1 кг материала. [3, 4]

При использовании нанофильтрации для удаления аммония происходит удаление двухвалентных ионов, в частности солей жесткости и сульфатов на 90–95 %. Содержание ионов аммония снижается при этом на 40–50%. Таким образом, в случае незначительного превышения ПДК по этому иону (не более, чем в 2 раза), возможно получение питьевой воды после мембранной установки нанофильтрации без дополнительной обработки.

Помимо получивших в последнее время распространение способов удаления аммония, описанных выше, не теряет своей актуальности хлорирование воды для его удаления. В нейтральной среде при недостатке активного хлора или эквимолярном соотношении образуются монохлорамин по реакции:

 $NH_4^+ + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_3O^+$ 

При увеличении дозы активного хлора образуются ди- и трихлорамины. Для их удаления используется, как правило, сорбция на активированном угле. При дальнейшем увеличении дозы хлора проходит более полное окисление до азота. Схематически этот процесс может быть представлен следующим образом:

 $2 \text{ NH}_4^+ + 3 \text{ HOCl} \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ HCl} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ H}_3\text{O}^+$ 

В качестве основного достоинства применения активного хлора при удалении аммония из природных вод можно считать то, что при этом происходит окисление железа, маарганца с последующим удалением взвесей на осветлительных фильтрах; окисление сульфидов и сероводорода до серы или сульфатов, окисление имеющих низкую ПДК нитритов до нитратов. Образующиеся хлорамины обладают бактериостатическим эффектом, что позволяет использовать эти вещества как для обеззараживания воды, так и для создания пролонгированного дезинфицирующего эффекта.

Реакция ионов аммония с активным хлором осложняется наличием в воде различных восстановителей. При этом в случае незначительного содержания в воде органических соединений кривая поглощения имеет перегибы, а максимальное поглощение достигается при дозе хлора 6 мг/л на 1 мг аммонийного азота. В случае же значительного содержания органики требуемая доза хлора может быть 10 мг/л и более, однако при этом появляется вероятность образования опасных для жизни хлорорганических соединений. Отрицательным эффектом хлорирования также является возможное
образование броматов при наличии большого количества бромидов в исходной воде.

Практически не используется для окисления аммиака другой сильный окислитель – озон, который реагирует следующим образом:

 $NH_3 + 4O_3 \rightarrow NO_3^- + 4O_2 + H_3O^+$ 

На окисление 1 мг  $NH_4^+$  (по азоту) требуется 13-14 мг Оз. При обработке природных вод при воздействии озона проходят процессы осаждения железа, марганца, окисление сульфидов, нитритов, цианидов, галогенидов, органических соединений. Эти реакции происходят более активно, чем окисление аммиака, поэтому достаточно сложно использовать озонирование конкретно для рассматриваемого процесса. Поскольку для удаления аммония требуется значительное количество озона, велика вероятность при наличии других примесей, таких как гуминовые соединения или бромиды, появления гораздо более опасных соединений в обработанной воде – фенолов или броматов, соответственно. Кроме того, оборудование для озонирования имеет значительно большую стоимость, чем для хлорирования воды с использованием гипохлорита.

В практике питьевого водоснабжения на крупных водоочистных станциях для удаления аммония хлорирование в критической точке используется достаточно редко в связи с высокой стоимостью процесса и, как уже отмечалось, высокой вероятностью появления хлорорганических соединений. Гораздо чаще удаление аммония производится биологическим путем. Этот способ удаления аммония широко распространен в практике обработки сточных вод, поэтому технология такого процесса достаточно хорошо отработана [5, 6]. Этот процесс осуществляется в две стадии: нитрификация денитрификация. Нитрификация, в свою очередь, также происходит в две стадии. На первой – происходит образование нитритов при помощи бактерий Nitrosomonas, на второй – превращение нитритов в нитраты под действием бактерий Nitrobacter. В общем виде эту реакцию можно представить следующим образом:

 $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$ 

Особенностями процесса биологической нитрификации является то, что требуется поддержание pH более 7.2, то есть в ряде случаев требуется введение щелочи. В связи с тем, что на окисление 1 г аммиака требуется 3.6 г кислорода, исходную воду требуется им насыщать, преимущественно посредством аэрации. Кроме этого, для поддержания бактерий в работоспособном состоянии необходимо иметь в обрабатываемой воде минимальные концентрации фосфатов.

Аммиак при содержании до 1 мг/л может быть достаточно легко удален из хорошо аэри-

руемых вод на песчаных фильтрах, однако при больших концентрациях целесообразно использовать биофильтрацию через биологически активный материал (типа Biolite), располагаюцийся в таком же месте биореактора, что и песок, или же использовать фильтры с плавающим нитрифицирующим слоем.

Если не останавливаться, а проводить процесс далее с использованием гетеротрофных бактерий и углеродсодержащих питательных веществ, образующиеся нитраты восстанавливаются до газообразного азота (денитрификация), например:

> $12 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$  $\rightarrow 6\text{N}_2 + 9 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ CO}_2 + 12 \text{ OH}^-$

В статье [7] представлен обзор результатов, достигнутых системами ступенчатой денитрификации с пневматическим перемешиванием на станциях аэрации очистных сооружений канализации. Технологическая схема каждой из станций состоит из сооружений механической очистки (решетки, песколовки, первичные отстойники) и биологической очистки (аэротенки и вторичные отстойники). Концентрация аммонийного азота в исходной воде составляла 13.8...21.6 мг/л. В целом получены данные, свидетельствующие о возможности достижения высокого качества очистки по аммонийным компонентам (NH<sub>4</sub>-N = 0.18-0.49 мг/л). Основными недостатками такого способа является большая чувствительность к содержанию кислорода в обрабатываемой воде и длительность процесса запуска (около месяца).

Способ удаления аммония путем подщелачивания воды и последующей отдувки аммиака, используемый при обработке сточных вод, в практике подготовки питьевых вод до настоящего времени не использовался в основном изза необходимости введения в воду щелочи и обязательной последующей нейтрализации кислотой.

Сравнивая методы удаления ионов аммония из воды, необходимо отметить, что целесообразность применения какого-либо способа сильно зависит от требуемой производительности, капитальных, эксплуатационных затрат и исходного содержания этой примеси. На выбор системы оказывает определяющее влияние то, что требуется ли очистка воды по другим компонентам, или же необходимо удалять исключительно эту примесь. Упрощено порядок выбора можно представить в виде табл. 2.

Из показанных в таблице данных видно, что в настоящее время существует достаточно широкий выбор технологий удаления аммония. При этом в зависимости от исходных параметров процесс удаления аммонийного азота может быть осуществлен с различным уровнем капитальных и эксплуатационных затрат.

Материал, способ	Произво- дитель- ность, м <sup>3</sup> /ч	Капиталь- ные затраты	Эксплуата- ционные затраты	Концентрация аммиака в исх. воде, мг/л, не более	Примечание
Синтетический органический ионит	0.5–10.0	Низкие	Высокие	3.0 - 3.5	Удаление солей жесткости, потребление повареной соли
Синтетический неорганически й ионит	0.5–10.0	Средние	Высокие	20	Удаление солей жесткости, потребление повареной соли
Синтетический неорганически й цеолит	0.5–10.0	Средние	Средние	20	Удаление тяжелых металлов, потребление повареной соли
Озонирование	0.1–100	Высокие	Средние		Удаление тяжелых металлов, удаление избыточной органики
Обратный осмос	0.1–100	Высокие	Низкие	20	Обессоливание, потребление ингибитора
Нанофильтрац ия	0.1–100	Высокие	Низкие	4	Обессоливание, умягчение, потребление ингибитора
Хлорирование	5-1000	Средние	Средние	-	Удаление органики, появление органохлоридов
Нитрификация - денитрификация	5-10000	Высокие	Низкие	20	Большая чувствительность к содержанию кислорода в воде Длительность процесса запуска
Биофильтрация	5–10000 5–10000	Средние Высокие	Низкие Низкие	1 10	Появление нитратов

Таблица 2. Показатели, определяющие выбор технологии удаления аммонийного азота из воды.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – Введ. 2002 – 01 – 01. –М. : Изд-во стандартов, 2002. – 67 с.

2. Рябчиков, Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е.Рябчиков. – М. : ДеЛи принт, 2004. – 301 с.

3. Журба, М. Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений. В 3 т. Т. 2. Очистка и кондиционирование природных вод / М. Г. Журба, Л. И. Соколов, Ж. М. Говорова. – М. : Изд. АСВ, 2004. – 496 с.

4. Вода. Санитарные правила, нормы и методы безопасного водопользования населения : сб. документов / сост. : Ю. А. Рахманин, З. И. Жолдакова, Г. Н. Красовский. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М. : ИнтерСЭН, 2004. – 768 с.

5. Пригун, И. В. Технология удаления аммиака / И. В. Пригун, М. С. Краснов // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2009. – № 8. – С. 36-42.

6. Технический справочник по обработке воды. Изд. 2-е: в 2 т.: пер. с фр. - СПб. : Новый журнал, 2007. – 817 с.

7. Удаление азота и фосфора при ступенчатой денитрификации и пневматическом перемешивании / Ю. М. Мешенгиссер, А. И. Щетинин, Р. А. Галич, В. К. Михайлов // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2009. – № 6 (18). – С. 26–31.

#### ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИМ ПРОБЛЕМАМ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

УЛК 577

# УЧЕНИЕ В.И. ВЕРНАДСКОГО О БИОСФЕРЕ И СОВРЕМЕННАЯ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

С.М. Сухорукова, профессор, Л.Л. Капитонова, аспирант кафедра Эколого-экономического анализа технологий, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: sukhorukova@inbox.ru

ается биографический очерк жизни В.И.Вернадского (1863-1945), показываются основные этапы его научного творчества, предлагаются примеры использования его учения о биосфере при формулировке экологоэкономических принципов природопользования.

In this article the biographic review of the life of V.I. Vernadsky is proposed. The principal stages of his scientific work are shown. Besides, examples of using his biosphere theory for the formulation of ecologo-economic principles of wildlife management are described.

Ключевые слова: биосфера, хозяйственное природопользование, эколого-экономические принципы.

Key words: biosphere, wildlife management, ecologo-economic principles.

В январе 2010 г. исполнилось 65 лет, как ушел из жизни Владимир Иванович Вернадский – выдающийся естествоиспытатель, мыслитель, академик Академии наук СССР и многих зарубежных академий, минералог, кристаллограф, основоположник геохимии, биогеохимии, радиогеологии, организатор ряда научных учреждений. В.И. Вернадский дал естественнонаучное обоснование безопасного использования ресурсов биосферы, что становится все более актуальным в современных условиях.

В.И. Вернадский в 1881 г. поступил в Петербургский Университет на физико-математическое отделение. Студенческие годы В.И. Вернадского пришлись на то время, когда реформа 1861 г. не дала тех результатов, которые позволили бы выйти на путь промышленного развития, преодолеть нищету и отсталость. В стране появились революционно-настроенные организации, а в науке наступало время ошеломляющих открытий. Все это горячо обсуждалось среди студентов. В диспутах принимал участие и В.И. Вернадский. Уже в молодые годы будущий ученый стремится к активному участию в жизни страны. И десятки научных организаций, экспедиций, конференций, открытий, программ в дальнейшем будут связаны с именем В.И.Вернадского.

В период обучения в Петербургском Университете начинают оформляться естественнонаучные интересы В.И.Вернадского. В то время там преподавали известные профессора: В.В. Докучаев – основатель почвоведения, А.И. Воейков – создатель теории климатологии, А.Н. Бекетов – основатель научной школы географии растений. Они оказали влияние на формирование В.И.Вернадского, как ученого. Немало этому способствовала и культурная атмосфера того времени.<sup>1</sup>

В.И.Вернадский приходит к убеждению, что конечной задачей научного исследования

является построение целостной картины Мира. Однако, как отмечает В.И.Вернадский в своих дневниковых записях, эта задача останется нерешенной, пока исследователи будут ограничиваться лишь описанием явлений и не пойдут дальше – к объяснению их связей.

Увлеченный минералогией, В.И.Вернадский стремится представить эту науку с позиции химических реакций, которые происходили в эволюции земной коры. В 1894 г. в письме к будущей жене – Наталье Егоровне Вернадской – он писал: «Чувствую потуги мысли охватить картинно Землю как планету. Как это трудно! Но мне кажется, с каждым разом яснее и яснее становится картина, и мне иногда блестит перед умственным взором – общая схема химической жизни Земли, производимой энергией Солнца. Не изнутри, «из Земли», идет вся жизнь на Земле и образование всех минералов, а извне, производится энергией, постоянно приносимой нам каждым лучом нашего Солнца».<sup>2</sup>

В 1885 г. по окончании Петербургского Университета В.И.Вернадский остается при Минералогическом кабинете, затем два года (1888-1890) проводит за рубежом в научной командировке. После командировки В.И.Вернадский возвращается в Минералогический кабинет Петербургского Университета, но в 1890 г. переезжает в Москву и поступает на кафедру минералогии и кристаллографии физико-математического факультета в Московском Университете. С 1902 г. начинает читать лекции по минералогии и кристаллографии на Высших женских курсах.<sup>3</sup>

В период 1905-1907 гг. В.И.Вернадский, развивая эволюционно-генетический подход к минералогии, определяет контуры будущей науки – «геохимии», а затем и «биогеохимии». В 1906 г. В.И.Вернадский записывает в дневнике для себя следующие вопросы:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Будучи студентом, В.И.Вернадский неоднократно встречался с Л.Н.Толстым. Беседы в Ясной Поляне касались и задачи науки. Л.Н.Толстой считал: «Высшая мудрость одна. Высшая мудрость имеет одну науку - науку всего, науку, объясняющую все мироздание и место в нем человека».

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Письмо к Н. Е. Вернадской 28 авг. 1894 г. // Арх. АН. Ф. 518. Оп. 7. Д. 41. Л. 76.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Высшие женские курсы открылись в Москве в 1900 г. На основе Высших женских курсов формируется Московский Институт тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова.

• «Какое значение имеет весь организованный мир, взятый в целом, в общей схеме химических реакций на Земле?

• Без организмов не было бы химических процессов на Земле?

• Во все циклы (химических элементов) входят неизбежно организмы?».

В эти же годы растет интерес В.И.Вернадского к явлениям радиоактивности. В 1907 г. он организует поиски радиоактивных материалов на территории России.<sup>4</sup> В 1908-1910 гг. В.И.Вернадский занимается распространением в земной коре рассеянных химических элементов, газовым режимом Земли, проблемами метеоритики, почвоведения. В.И.Вернадский путешествует по европейским странам, изучая радиевые источники, минералогические коллекции в музеях, участвует в международных конференциях, где встречается с известными учеными того времени.

В.И.Вернадский размышляет над мировоззренческой сутью открытий своих современников. В статье, посвященной XII съезду русских естествоиспытателей (1909 г.) В.И.Вернадский пишет: «в мировом научном движении совершились события величайшей важности происходит полная революция в представлениях о веществе, начинается не менее глубокое изменение в науках о жизни. Явления радиоактивности, начатки воздухоплавания... все изменяет мировоззрение, сложившееся с XYIII века». Он считает, что в XX веке: «Время, пространство, материя, энергия, атом, тяготение, химическое притяжение, жизнь и живое ... получают совершенно новое содержание в их научном понимании» [1]. В.И Вернадский считает, что достижения науки начала XX века открывают новую эпоху в истории науки: « в области знания произошел такой сдвиг понимания человеком реальности, который, вероятно, того же порядка, как в Y-YII столетиях до рождества Христова – времен Будды, Лаоцзы, Конфуция, великих Греков».

1911-1916 годы в научном творчестве В.И.Вернадского занимают особое место. Основные направления его научных исследований уже сложились и начинают приобретать все большую глубину. При этом В.И.Вернадский активно участвует в жизни страны. В 1914 г. началась Первая мировая война, и Россия испытывала нехватку стратегически важных видов сырья, что сказывалось на работе военной промышленности и оснащенности русской армии. В 1915 году. В.И.Вернадский становится председателем Комиссии по изучению Естественных Производительных Сил (КЕПС), созданной по его инициативе при Академии Наук. Комиссия объединила крупнейших ученых: геологов, экономистов, химиков. В.И.Вернадский много времени проводит в геолого-минералогических экспедициях, география которых охватывает практически всю Россию. Были открыты бокситы (Тихвинское месторождение), дана оценка железных руд Урала, исследованы фосфориты Центральной России.

В связи с ухудшением состояния здоровья, В.И.Вернадский переезжает на Украину В 1921 г., возвратившись в Петроград, В.И.Вернадский принимает должность директора Геологического и Минералогического музея Российской Академии наук, Председателя Совета КЕПС (в том числе и заведования ее Отделом живого вещества), приступает к организации Радиевого института. «Радиевый институт должен быть сейчас организован так, чтобы он смог направлять свою работу на овладение атомной энергией» – так определил В.И.Вернадский задачу Радиевого института.<sup>6</sup>

Однако (как и ранее в 1910 г. в докладе «Задача дня в области радия») В.И.Вернадский предупреждает о возможных разрушительных последствиях овладения атомной энергией: «Мы подходим к великому перевороту в жизни человечества, с которым не могут сравниться все ранее им пережитые... Сумеет ли человечество воспользоваться новой силой, направить ее на добро, а не на самоуничтожение?... Ученые должны чувствовать свою ответственность за последствия их открытий».

В период 1926-1941 гг. В.И.Вернадский работает в Государственном Радиевом Институте, в КЕПС, в Комиссии по истории науки (или – Комиссии по истории знаний – КИЗ - сокращенно)<sup>7</sup>.

В начале 1930-х гг. В.И.Вернадский в своем дневнике оставляет запись о желании подвести итог своим исследованиям в геохимии и биогеохимии, считая, что эта работа должна стать «жизненным отчетом перед потомством», своего рода «книгой жизни». В эти же годы он намечает «разработать вопрос о биологическом времени». В письме к В.И.Липскому он пишет: « наука вплотную подошла к проблеме времени, впервые со времен Ньютона».<sup>8</sup> В рукописях, в

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>В.И.Вернадского считают создателем «радиогеологии» как самостоятельного научного направления, занимающегося изучением радиоактивных явлений на планете.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Письмо к П. К. Коковцеву 8-16 мая 1938 г. // Арх. АН. Ф.779. Оп. 2. Д. 55. Л. 4.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Записка в Совет Народных Комиссаров в связи с направлением работ Радиевого Института 28 марта 1922 г. // Арх. АН. Ф. 518. Оп. 2. Д. 46. Л. 34.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>В.И.Вернадский интересовался историей науки. В 1902-году В.И.Вернадский прочитал в Московском Университете курс лекций по истории научного творчества. При этом представляют интерес следующие особенности курса:

история науки рассматривается как неотъемлемая часть социальной истории человечества;

подчеркивается значение общественных движений и событий в истории развития научного познания;

<sup>•</sup> история науки понимается как многообразное, протекающее не только в одних «чисто» научных формах,

деятельное освоение человеком окружавшей его природной среды.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Арх. АН. Ф. 518. Оп.2. Ед. хр. 33. Л. 13.

докладе на Общем собрании Академии наук В.И.Вернадский начинает излагать свои представления о проявлении времени в геохимических и биогеохимических процессах. Он пишет о том, что развитие геологических наук, явление радиоактивности ввело в науку иные масштабы времени: от миллионолетий до долей секунды. И опять В.И.Вернадский возвращается к задаче философского осмысления научных открытий начала XX века. В письме к С.Ф.Ольденбургу он написал: «Если доживу, займусь «Философскими мыслями натуралиста», и, прежде всего, анализом отношений между наукой и философией». Занятость организационной работой не позволяла ученому довести до полной реализации все его творческие замыслы. В.И.Вернадский скончался 6 января 1945 г.

После краткого биографического очерка обратимся к учению В.И.Вернадского о биосфере<sup>9</sup>, которое используется в современной эколого-экономической теории.

Над концепцией биосферы В.И.Вернадский начал работать в то время, когда, согласно общепринятой точке зрения в естествознании, земная поверхность может изменяться лишь под влиянием процессов, протекающих в недрах земного шара. Но В.И.Вернадский предлагает рассматривать ее (земную поверхность) во взаимодействии с вещественно-энергетическими процессами, протекающими не только в земных, но и околоземных пространствах Космоса. При этом существенная роль им отводится «живому веществу», превращающему земную поверхность в целостную био-гео-химическую систему, создающую условия жизни для человека

Первые представления о концепции у В.И.Вернадского начинают появляться в процессе работы над книгами: «Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры» (1922), «Живое вещество» (1922). Живым веществом В.И.Вернадский называет совокупность живых организмов, сведенных к их весу, химическому составу и энергии. Живое вещество сопряжено с косным веществом посредством биогенной миграции атомов: «Между косным и живым веществом есть непрерывная, никогда не прекращающаяся связь, которая может быть выражена как непрерывный биогенный ток атомов из живого вещества в косное вещество и обратно» [2].

В докладе, представленном в Академию наук (1926 г.), В.И.Вернадский пишет: «Живые организмы, взятые во всей совокупности (живое вещество), проявляют себя в биосфере, в первую очередь через производимую ими огромную химическую работу [2]. Эта работа выражается беспрестанным движением химических элементов земной коры (их геохимическими циклами), движением, производимым дыханием (газовый обмен), питанием, метаболизмом организмов вообще, их ростом и размножением. Эту работу следует рассматривать как проявление общей химической энергии биосферы, которая определяет движение всех химических элементов. В дальнейшем я назову эту химическую энергию геохимической» [3].

В.И.Вернадский выделил ряд основополагающих свойств, характеризующих деятельность живого вещества, определив их как первый и второй биогеохимические принципы. Сущность этих принципов состоит в следующем:

• геохимическая биогенная энергия стремится в биосфере к максимальному проявлению;

• при эволюции видов выживают те организмы, которые своею жизнью увеличивают биогенную геохимическую энергию.

В 1926 г. вышла книга «Биосфера», где В.И.Вернадский в общих чертах изложил основное содержание своей концепции. Но работы по биосферной тематике В.И.Вернадский будет публиковать до конца жизни. В них он излагает свои представления о вечности жизни во Вселенной и происхождении ее на Земле, подсчитывает скорость распространения живого вещества для разных групп организмов. В.И.Вернадский неоднократно отмечает, что биосфере присуща определенная биогеохимическая эволюция. Эта эволюция носит не беспорядочный характер. Напротив, она внутренне системна, подчиняется определенным закономерностям, ей свойственна, как и всякому движению материи, известная устойчивость, сохранение некоторых ее черт в относительно неизменном виде: «Вся наша планета представляет в ходе геологического времени динамическое равновесие» [4].

В.И.Вернадский и деятельность человека начинает рассматривать в масштабах биосферы: «... обычно говорят о человеке как о свободно живущем и передвигающемся на нашей планете индивидууме, который свободно строит свою историю. До сих пор историки, вообще ученые гуманитарных наук ... не считаются с естественными законами биосферы - той земной оболочки, где может существовать жизнь. Но человек не может быть от нее отделим; и эта неразрывность только теперь начинает перед нами точно выясняться. Он геологически связан с материально-энергетической структурой биосферы» [5]. Деятельность человека производит в биосфере изменения, которые влияют на круго-

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Термин «биосфера» впервые (в 1803 г.) употребил французский естествоиспытатель Жан Батист Ламарк для обозначения совокупности организмов, обитающих на земном шаре. В 1875 г. термин использовал австрийский геолог Эдуард Зюсс (1831-1914), понимая под ним уже не только совокупность организмов, но и окружающую ее среду.

ворот вещества, на установившиеся природные режимы. Поэтому, отмечает В.И.Вернадский, человечество становится новой геологической силой. Последствия этого события неоднозначны. Чтобы не прийти к самоуничтожению, использование биосферы следует строить с пониманием законов воспроизводства ее жизнепригодности для человека. Задача науки, по мнению В.И.Вернадского, состоит в открытии этих законов и введении их в жизнедеятельность мирового сообщества. Время для этого наступило: «человек впервые реально понял, что он житель планеты и может – должен – мыслить и действовать в новом аспекте, не только в аспекте отдельной личности, семьи или рода, государства или их союзов, но и в планетном аспекте» [6]. В.И.Вернадский считал, что с появлением человеческого разума, который примет на себя ответственность за сохранение жизни на планете, эволюция биосферы перестает быть стихийным процессом. Согласование законов экономических и законов природных станет социально-историческим выражением закономерной организованности биосферы как целостной социо-природной системы.

К В.И.Вернадский считал, что экономическая наука, как ни одна другая наука не представляет так ясно связь человека и природы, зависимость каждого от всех и всех от каждого, необходимость труда отдельного лица для блага общего – сохранения биосферы. Поэтому В.И.Вернадский считал экономическую науку в высшей степени, озадаченной вопросами нравственности В этом представлении большую роль сыграла семья В.И.Вернадского.<sup>10</sup>

В.И.Вернадский верил, что человечество сможет выйти на совместное, научно обоснованное использование биосферы. Его оптимизм был основан на неизбежности превращения биосферы в «ноосферу».<sup>11</sup> Он писал: «Несмотря на ужасы безумного самоистребления и трат на это средств, которые должны были бы идти на культуру, а не на варварство, – я смотрю вперед с большой уверенностью ... Мне представляется неизбежным переход биосферы в ноосферу».<sup>12</sup> Основные работы о переходе к ноосфере написаны В.И.Вернадским в годы войны и опубликованы после его кончины. Это, прежде всего, монография «Химическое строение биосферы Земли и ее окружения» (1965 г.), а также книга «Размышления натуралиста. Научная мысль как планетное явление» (1977 г.). В этих работах В.И.Вернадский решающую роль отводил научной мысли, которая способствует накоплению знаний о законах сохранения биосферы.

Характеризуя эту «планетную силу» – научную мысль – которая превращает биосферу в ноосферу, ученый пишет, что она сама будет все более совершенствоваться, ибо неизбежно появление «... тех высших форм сознания, которыми будет в полной степени обладать тот вид (homo sapiens) или род, который нас заменит... Структура мозга будет изменена по существу, и этот организм выйдет за пределы планеты».<sup>13</sup>

Идея «ноосферы» при жизни В.И.Вернадского казалась не актуальной. Но, начиная с 1990х гг., концепция «ноосферы» находит свое развитие в трудах целого ряда ученых, хотя многие идеи В.И.Вернадского, по-прежнему, еще продолжают считаться спорными. В частности, это касается идеи «автотрофности» человечества.

В 1925 г., В.И.Вернадский писал Б.Л.Личкову: « Мне кажется, мы присутствуем при огромном геологическом перевороте – создании автотрофного позвоночного. Последствия его будут огромны». В.И.Вернадский считал, что благодаря автотрофности возможен новый способ жизнеобеспечения человека на планете.

Суть проблемы состоит в следующем. Зеленая биосфера автотрофна, а человечество гетеротрофно, и живет за счет потребления ресурсов биосферы. Поэтому возможность дальнейшего роста человечества и его потребностей В.И.Вернадский связывал со способностью абиогенного жизнеобеспечения.

Это послужило бы основой преобразования социально-экономических отношений. В своей работе «Автотрофность человечества» он пи-

<sup>10</sup>Отец – Иван Васильевич Вернадский (1821-1884) – основоположник истории экономической мысли в России; предложил классифицировать экономические школы по нравственным критериям, рассматривая их:

• как «положительные», когда экономическая теория служит общим интересам,

• как «отрицательные», когда экономическая теория отвечает интересам лишь отдельных лиц.

В семье с почтением относились к памяти первой жены И.В.Вернадского – Марии Николаевны Вернадской (1831-1860), которая также была экономистом. Доказывая созидательность коллективных сил, направленных на «общее благо», М.Н.Вернадская писала: «В соединении – вся сила человечества, в разделении – его слабость. Поэтому все то, что препятствует этому соединению, вредит общему благу. Враждебные чувства одного народа к другому, вследствие которых происходят разорительные войны препятствуют соединению сил человечества, останавливают его развитие и замедляют ход истории». (М.Н.Вернадская. «Опыт популярного изложения основных начал политической экономии». СПб. 1861. С. 57)

<sup>11</sup> Термин «ноосфера» был предложен в 1927 году французским ученым Эдуардом Леруа, после того как он в Сорбоне прослушал курс лекций В.И.Вернадского о биосфере. Термин «ноосфера» употреблял и Пьер Тейяр де Шарден, наполняя его религиозно-философским смыслом, в то время, как у самого В.И.Вернадского этот термин имел естественнонаучное содержание.

<sup>12</sup> Письмо к Н. Н.Л узгину 14 авг. 1940 г. // Арх. АН. Ф. 518. Оп. 2. Д. 92. Л. 6.

 $^{13}$ Письмо к И. М. Гревсу 4 окт. 1933 г. // Арх. АН. Ф. 726. п.2, д.47, л.22

сал: «Для решения социальных вопросов необходимо изменить ... источник энергии, используемой человеком,... это коренным образом изменит будущее человечества. ... Из социального существа гетеротрофного он сделался бы социальным существом автотрофным» [7].

Возвращаясь к учению о биосфере, следует сказать, что В.И.Вернадский, начав исследовательскую деятельность, как минералог и кристаллограф, пришел к созданию новых наук – геохимии, биогеохимии, где рассматривает процесс создания биосферы посредством деятельности «живого вещества». Согласно работам В.И.Вернадского при использовании биосферы следует заботиться о воспроизводстве «живого вещества», поддерживая его биогеохимические циклы.

Работы В.И.Вернадского в условиях экологического кризиса используются для поиска путей безопасного использования ресурсов.<sup>14</sup>

Ведется работа по согласованию экономических и природных требований природопользования, о чем В.И.Вернадский писал почти сто лет назад. Можно предложить следующие примеры эколого-экономических принципов, построенных на основании работ В.И.Вернадского.

«Принцип сохранения непрерывного кругооборота вещества в процессе его хозяйственного использования». Современное общество, изымая природное вещество, на стадиях производства и потребления накапливает отходы, не возвращающиеся в хозяйственный кругооборот. Разомкнутость хозяйственных связей не обеспечивает непрерывного использования природного вещества. Оно преобразуется в процессе производства и, не включаясь и в природный круговорот, создает новую среду не пригодную для жизни человека.

«Принцип стабилизации объемов природного вещества, вовлекаемого в производство, за счет многократного его использования». Развитие жизни в биосфере происходит за счет интенсификации использования природного вещества. Современное общество обеспечивает свои потребности за счет экстенсивного природопользования – роста объемов природных ресурсов, вовлекаемых в хозяйственное использование. Ограниченность природных ресурсов ставит предел такому использованию биосферы. Удовлетворение растущих потребностей общества возможно лишь при условии минимизации ресурсных затрат на единицу изделия и повторного использования сырья при ускорении его оборачиваемости.

«Принцип согласования хозяйственного природопользования с системной организованностью биосферы» – эколого-экономический принцип, который обеспечивает коэволюционную направленность развития мирового сообщества и позволяет сохранить разнообразие локальных биогеоценозов в их естественном сопряжении в пределах глобальной экосистемы. В условиях существующих тенденций глобализации экономиики формируется международное технологическое разделение труда, не учитывающее этого принципа, что ухудшает экологическую ситуацию на планете. В случаях нарушения этих принципов наблюдается снижение жизнепригодности биосферы, падение экономической эффективности ее использования, рост экогенных заболеваний. Эти эколого-экономические принципы могут служить для экологизации отношений собственности при использовании ресурсов биосферы, а также при размещении, специализации и кооперировании предприятий. Для конкретных территорий и отраслей эти принципы конкретизируются, принимая свои качественные и количественные характеристики. Поэтому каждый из этих принципов должен быть представлен в виде набора показателей, привязанных к территории и технологической задаче в конкретных производственных и природных условиях. Некоторые из этих принципов способствуют предотвращению загрязнения природной среды, некоторые - предотвращению истощения ее ресурсов. Эти два момента сопряжены, поэтому необходим комплекс принципов, набор каждого которых определяется спецификой конкретного случая.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Вернадский, В. И. Размышления натуралиста. Пространство и время в живой и неживой природе / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1975. – 175 с.

2. Вернадский, В. И. Размышления натуралиста. Пространство и время в живой и неживой природе / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1975. – С.16

3. Вернадский, В. И. Живое вещество и биосфера / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1994. – 670 с.

4. Вернадский, В. И. Избр. сочинения. В 5 т. Т. І. Очерки геохимии и статьи по геохимии и радиологии / В. И. Вернадский. – М. : Изд-во АН СССР, 1954. – 696 с.

5. Вернадский, В. И. Избр. сочинения. В 5 т. Т. 5. Биосфера: статьи по биогеохимии, почвам, газам, метеоритам и космической пыли / В. И. Вернадский. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 420 с.

6. Вернадский, В. И. Научная мысль как планетное явление / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1991. – 270 с.

7. Вернадский В.И. Автотрофность человечества // Проблемы биогеохимии. Труды биогеохимической лаборатории. Вып. ХҮІ. – М. : Наука, 1980. – С.228-245.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>В ООН принята «Хартия Земли» - документ, провозглашающий принципы устойчивого и мирного развития глобального общества в XXI веке. Второй раздел в Документе называется «Экологическая целостность» и он начинается со слов: «Защищать и сохранять единство экосистем Земли, уделяя особое внимание биологическому разнообразию и природным процессам поддержания жизни». Далее следует конкретизация этого принципа, естественнонаучное обоснование которого дано в учении о биосфере В.И.Вернадского.

# ЭФФЕКТ СВЯЗАННОСТИ В ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРМОУПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: kartashov@mitht.ru

оказано, что эффект связанности полей деформации и температуры является существенным для ряда полимеров.

Connection effect of deformation and temperature fields was shown to be significant for some polymers.. Ключевые слова: термоупругость, динамическая постановка, связанность полей деформации и температуры, напряжения.

Key words: thremoelasticity, dynamic posing, connection of deformation and temperature fields, stress.

Согласно законам термодинамики изменение деформации упругого тела сопровождается изменением его температуры, при котором возникает теплопоток, обуславливающий увеличение энергии термической системы и, следовательно, термоупругое рассеяние энергии [1]. С этой целью в определяющие соотношения динамической термоупругости вводятся слагаемые, отражающие термодинамический эффект взаимодействия полей деформации и температуры [2]. В кристаллических телах и в ряде аморфных (органические и неорганические стёкла) эффект связанности полей деформации и температуры обычно мало влияет на термическое возмущение и распределение тепловых напряжений. Однако подобное положение не сохраняется для (сравнительно) новых полимерных материалов, например, поливинилацеталей (поливинилбутираль, поливинилформаль, поливинилэтираль: механические и теплофизические характеристики этих полимеров близки) которые, как будет показано ниже, обладают большим параметром связанности.

УДК 593.3

Вначале рассмотрим теоретические основы предлагаемого подхода.

Пусть T(M,t) – температурная функция,  $\sigma_{ij}(M,t)$ ,  $\varepsilon_{ij}(M,t)$ ,  $\vec{u}(M,t) = (u_x, u_y, u_z)$ (i, j = x, y, z), соответственно, компоненты тензоров напряжения, деформации, вектора перемещения, удовлетворяющие в области  $\Omega = (M(x, y, z) \in D, t > 0)$  следующим уравнением связанной динамической задачи термоупругости в перемещениях [2]:

$$\mu \Delta \vec{u}(M,t) + (\lambda + \mu) \mathbf{grad} \left[ div \vec{u}(M,t) \right] - (3\lambda + 2\mu) \alpha_{\tau} \mathbf{grad} \left[ T(M,t) - T_0 \right] = (1)$$

$$= \rho u(M,t),$$

$$\frac{\partial T(M,t)}{\partial t} = a\Delta T(M,t) -$$

$$(3\lambda + 2\mu)(\alpha_{\tau}T_{0}/c\rho)div\left|\vec{u}(M,t)\right|,$$
(2)

здесь  $\lambda, \mu$  – изотермические коэффициенты Ламе;  $\alpha_{\tau}$  – коэффициент линейного теплового

расширения;  $T_0$  – начальная температура тела в исходном недеформированном и ненапряженном состоянии;  $\rho$  – плотность; c – удельная теплоемкость при постоянном объеме; a – температуропроводность материала;  $\vec{u} = \partial \vec{u} / \partial t$ ; упругие постоянные (коэффициент Пуассона v, модуль сдвига G, модуль Юнга E) связаны с изотермическими коэффициентами Ламе соотношениями  $\lambda = 2Gv/(1-2v)$ ,  $\mu = G = E/[2(1+v)]$ ;  $\Delta$  – оператор Лапласа.

Введём объемную деформацию  $e(M,t) = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$  и сумму нормальных напряжений  $\sigma(M,t) = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$ . Из физических уравнений (уравнений закона Гука):

 $\sigma_{\mu}(M,t) = 2\mu\varepsilon_{\mu}(M,t) +$ 

+ {
$$\lambda e(M,t)-(3\lambda+2\mu)\alpha_{T}[T(M,t)-T_{0}]$$
} $\delta_{ij}$ , (3)

и геометрических соотношений

$$\varepsilon_{ij}(M,t) = \frac{1}{2} \left[ \partial u_i(M,t) / \partial j + \partial u_j(M,t) / \partial i \right]$$
(4)

следуют равенства

$$e(M,t) = div \left[ \vec{u}(M,t) \right], \tag{5}$$

$$(M,t) = \frac{1-2\nu}{2G(1+\nu)} \sigma(M,t) + + 3\alpha_{T} [T(M,t) - T_{0}];$$
(6)

здесь  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера  $\delta_{ij} = \begin{cases} 0, i \neq j, \\ 1, i = j. \end{cases}$ 

Применяя операцию дивергенции к уравнениям (1) и (2) и используя (5), получим основные соотношения, необходимые для дальнейших исследований:

$$\left\{ \Delta - \frac{1}{v_{p}^{2}} \frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} e(M, t) = m_{1} \Delta T(M, t) \right\}; \quad (7)$$

$$m_{1} = \frac{(3\lambda + 2\mu)\alpha_{T}}{(\lambda + 2\mu)} ; \quad (7)$$

$$\left\{ \Delta - \frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial t} T(M, t) = m_{2} \dot{e}(M, t) \right\}; \quad (8)$$

$$m_{2} = \frac{(3\lambda + 2\mu)\alpha_{T}T_{0}}{\lambda_{T}} ; \quad (8)$$

где  $\lambda_{T}$  - теплопроводность материала,  $v_{p}$  -  $\frac{\partial^{2}\sigma_{zz}(z,t)}{\partial z^{2}} + \frac{1}{v_{p}^{2}} \frac{\partial^{2}\sigma_{zz}(z,t)}{\partial t^{2}} = \frac{(1+v)}{(1-v)} \alpha_{T} \rho \frac{\partial^{2}T(z,t)}{\partial t^{2}},$ расширения

$$v_{p} = \sqrt{\frac{(\lambda + 2\mu)}{\rho}} = \sqrt{\frac{2G(1-\nu)}{(1-2\nu)\rho}}.$$
(9)

Уравнение (7) определяет волну расширения и показывает, что эта волна связана с температурой. Из уравнения (8) следует, что распространение волны расширения связано с производством теплоты. Механическая энергия волны расширения частично переходит в тепловую, что и приводит к повышению температуры. Соотношения (7) – (8) раскрывают физическую суть эффекта связанности. В то же время необходимо отметить, что во всех случаях возникновения чисто температурных напряжений количество подводимой к телу извне теплоты значительно больше того, что создаётся деформационным процессом. Например, в металлических телах деформация упругого тела вызывает малое изменение его температуры, отсюда, в практических расчетах учёт эффекта связанности имеет значение не столько для задач о тепловых напряжениях, сколько для задач о термоупругом рассеянии энергии. Но, как отмечалось, подобное положение не сохраняется для ряда полимерных материалов.

С этой целью рассмотрим динамическую связанную задачу термоупругости для упругого слоя  $|z| \leq l$  при мгновенном приложении к теплоизолированным поверхностям |z| = l нормальной сжимающей силы интенсивности P<sub>0</sub>. При этих условиях реализуется случай одномерного движения, когда  $u_x = u_y = 0$ ,  $u_z = u_z(z,t)$ ;  $T = T(z,t); \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$ . Из (3) следует, что

$$\sigma_{xx}(z,t) = \sigma_{yy}(z,t) = \frac{\nu}{1-\nu} \sigma_{zz}(z,t) - \frac{E\alpha_{T}}{1-\nu} [T(z,t) - T_{0}], \qquad (10)$$

и, таким образом, на основании (6) и (10) следует, что

$$e(z,t) = \frac{1-2\nu}{2G(1-\nu)}\sigma_{zz}(z,t) + \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)}\alpha_{T}[T(z,t)-T_{0}] = \frac{1}{\lambda+2\mu}\sigma_{zz}(z,t) + \frac{(3\lambda+2\mu)}{\lambda+2\mu}\alpha_{T}[T(z,t)-T_{0}]$$
(11)

Подставим теперь (11) в (7) и (8); в результате получим базовые уравнения для рассматриваемого случая:

$$\overline{\sigma_{zz}}(\xi,p) = \frac{\sigma_0}{p\overline{A}(p)} \left\{ k_2^2 - (1+\delta_0)p k_1 \operatorname{sh}(k_1\xi_0) \operatorname{ch}(k_2\xi) - [k_1^2 - (1+\delta_0)p] k_2 \operatorname{sh}(k_2\xi_0) \operatorname{ch}(k_1\xi) \right\}$$
(20)

где

$$\overline{A}(p) = \left[k_1^2 - (1+\delta_0)p\right]k_2 \operatorname{sh}(k_2\xi_0)\operatorname{ch}(k_1\xi_0) - \left[k_2^2 - (1+\delta_0)p\right]k_1 \operatorname{ch}(k_2\xi_0)\operatorname{sh}(k_1\xi_0)$$
(21)

$$k_{1,2} = \sqrt{\frac{p}{2}} \left[ \left( 1 + p + \delta_0 \right) \pm \sqrt{\left( 1 + p + \delta_0 \right)^2 - 4p} \right]^{1/2}$$
(22)

$$(1+\delta_0)\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = a\frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - \frac{(1+\nu)\alpha_{\tau}T_0}{(1-\nu)c\rho}\frac{\partial \sigma_z(z,t)}{\partial t},$$

$$|z| < l, \ t > 0,$$

$$(13)$$

где  $\delta_0$  - безразмерный параметр связанности

$$\delta_{0} = \frac{(3\lambda + 2\mu)^{2} \alpha_{T}^{2} T_{0}}{c\rho(\lambda + 2\mu)} = \frac{(1+\nu)\alpha_{T}^{2} E T_{0}}{(1-\nu)(1-2\nu)c\rho} .$$
(14)

К уравнениям (12) – (13) присоединим краевые условия

$$\begin{split} \sigma_{zz} \mid_{t=0} &= \frac{\partial \sigma_{zz}(z,t)}{\partial t} \bigg|_{t=0} = 0; \ T \bigg|_{t=0} = T_0, \left| z \right| \le l; \\ \sigma_{zz} \mid_{|z|=l} &= -P_0; \frac{\partial T}{\partial z} \bigg|_{|z|=l} = 0; t > 0. \end{split}$$

Введем безразмерные величины [3]  $v_{z}$   $v_{z}^{l}$   $v_{z}^{2}$  P(1-v)

$$\xi = \frac{v_p z}{a}; \xi_0 = \frac{v_p l}{a}; \tau = \frac{v_p t}{a}; \sigma_0 = \frac{P_0 (1 - \nu)}{E};$$
$$W(\xi, \tau) = \alpha_T [T(z, t) - T_0]; \sigma_z(\xi, \tau) = \frac{(1 - 2\nu)}{E} \sigma_z(z, t)$$

и запишем исходную задачу в переменных  $(\xi,\tau)$ :

$$\frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial \tau^2} = \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2} , \ \left| \xi \right| < \xi_0 , \ \tau > 0 , \qquad (15)$$

$$\sigma_{zz} \Big|_{\tau=0} = \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0; \left| \xi \right| \le \xi_0;$$
  

$$\sigma_{zz} (\xi, \tau) \Big|_{|\xi|=\xi_0} = -\sigma_0, \tau > 0;$$
(16)

$$\left(1+\delta_{0}\right)\frac{\partial W}{\partial \tau}=\frac{\partial^{2}W}{\partial \xi^{2}}-\delta_{0}\frac{\partial \sigma_{\pm}}{\partial \tau}, \quad \left|\xi\right|<\xi_{0}, \ \tau>0, \quad (17)$$

$$W\Big|_{\tau=0} = 0; \ \left|\xi\right| \le \xi_0, \ \left.\frac{\partial W}{\partial \xi}\right|_{|\xi|=\xi_0} = 0, \ \tau \ge 0.$$
(18)

Решения краевых задач (15) - (18) ищем в пространстве изображений по Лапласу  $\int \cdots \exp(-p \tau) d\tau$ . Опуская длительную процедуру преобразований, приведём конечный результат операционного решения задачи:

$$\overline{W}(\xi, p) = \frac{\sigma_0 \delta_0}{\overline{A}(p)} [k_1 \operatorname{sh}(k_1 \xi_0) \operatorname{ch}(k_2 \xi)] -k_2 \operatorname{sh}(k_2 \xi_0) \operatorname{ch}(k_1 \xi),$$
(19)

Для выяснения эффекта связанности нет необходимости переходить к оригиналам в (19) - (20), если учесть длительную громоздкость этого перехода (при отсутствии в таблицах по операционному исчислению оригиналов для изображений в (19) - (20)). Поэтому рассмотрим большие времена t >> 1после начала процесса. Находим из (19), применяя теорему о конечном значении [4];  $\Delta T = \lim[T(z, t) - T] =$ 

$$= \frac{1}{\alpha_{\tau}} \lim_{p \to 0} p \overline{W}(\xi, p) = \frac{\delta_0 P_0(1 - 2\nu)}{\alpha_{\tau} E(1 + \delta_0)}, \qquad (23)$$

и далее из (10)

$$\lim_{t \to \infty} \sigma_{xx}(z,t) = \lim_{t \to \infty} \sigma_{yy}(z,t) = \frac{\nu}{1-\nu} \lim_{t \to \infty} \sigma_{zz}(z,t) - \frac{E}{1-\nu} \lim_{t \to \infty} [\alpha_{T}(T(z,t)-T_{0})] = -\frac{\nu P_{0}}{1-\nu} M_{0},$$
(24)

где

то

$$M_{0} = 1 + \frac{\delta_{0}(1 - 2\nu)}{\nu(1 + \delta_{0})}$$
(25)

Так как  $\sigma_{zz}(z,t)|_{\delta_{0}=0} = \sigma_{yy}(z,t)|_{\delta_{0}=0} = -\nu P_{0}/(1-\nu),$ 

$$\lim_{t \to \infty} \sigma_{xx}(z,t) = \lim_{t \to \infty} \sigma_{yy}(z,t) =$$
$$= \sigma_{xx}(z,t)_{|_{\delta_{n}=0}} \cdot M_{_{0}} = \sigma_{yy}(z,t)_{|_{\delta_{n}=0}} \cdot M_{_{0}}.$$
(26)

Коэффициент  $M_0$  как раз и характеризует увеличение напряжений (26), обусловленное связанностью полей деформации и температуры.

В качестве иллюстрации теории рассмотрим эффект связанности при внезапном приложении давления  $P_0 = 0.981 \cdot 10^8 \text{ H/m}^2$  к упругим слоям из двух существенно различных материалов, а именно к стали и к слою из полимерного материала (поливинилбутираля), который в первом приближении предполагается также упругим. Приведём механические и теплофизические свойства для этих материалов.

Для стали:  $E = 2.06 \cdot 10^{11} \text{ H/m}^2$ ,  $\nu = 0.3 \cdot 10^{-6}$  $\alpha_{\rm T} = 12 \text{ 1/град}$ ,  $c\rho = 3.56 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3 \text{град}$ .

Для поливинилбутираля:

$$E = 2.75 \cdot 10^{\circ} \text{ H/m}^2,$$
  $v = 0.4 \cdot 10^{-4}$   $\alpha_{T} = 2.3$   
1/град,  $c\rho = 1.15 \cdot 10^{\circ} \text{ Дж/м}^3$ град.

Принимая  $T_0 = 293K$ , определяем для

### Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 5

обоих материалов по формуле (14) коэффициент связанности  $\delta_0$  и по формулам (23) и (25) соответствующие величины  $\Delta T$  и  $M_0$ . Из данных таблицы видно, что при учёте связанности приращение температуры  $\Delta T$  и увеличение напряжений  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  для стали невелики (соответственно 0.18 град и 1.5%), а для поливинилбутираля весьма существенны (соответственно 9.4 град и 15.1%).

Материал	$\delta_{_0}$	Δ <i>Т</i> , град	$M_{_0}$
Сталь	0.0114	0.18	1.015
Поливинилбутираль	0.432	9.4	1.151

Таким образом, если в металлических телах эффект связанности полей деформации и температурного поля мало влияет на термическое возмущение и температурные напряжения, то для полимерных материалов (и материалов на их основе) параметр связанности может играть существенную роль.

Исследования эффекта связанности полей деформации и температуры в рамках классической феноменологии Фурье и гипотезы Катанео – Лыкова - Вернотта о распространении теплоты в твердых телах [4] начаты сравнительно недавно - с 70-х годов прошлого столетия. Несмотря на линейность связанных динамических задач термоупругости (при малых термических возмущениях  $[(T - T_0)/T_0] << 1$ ) нахождение аналитических решений этих задач представляет собой сложную математическую проблему, и даже в простейших случаях речь может идти лишь о приближённых решениях для больших или малых времён. В обзорах автора [2, 5] приведен подробный анализ и библиография по связанным задачам. Как показано в [2, 5], рассмотрены ограниченное число областей и весьма частые случаи теплового удара. Следующим шагом в этом направлении является накопление результатов для областей канонического типа для классических и обобщенных моделей нестационарного нагрева и переход к нецилиндрическим областям (с движущимися во времени границами), пока - это открытые вопросы прикладной термомеханики.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов, Э. М. Термодинамические аспекты термоупругости с учётом конечной скорости распространения тепла / Э. М. Карташов // Изв. АН. Энергетика. – 2004. – № 4. – С. 146–159.

2. Карташов, Э. М. Динамические эффекты в твёрдых телах в условиях взаимодействия с интенсивными потоками энергии. (Обзор) / Э. М. Карташов // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1988. – Т. 25. – С. 3–84.

3. Коваленко, А. Д. Основы термоупругости / А. Д. Коваленко. – Киев : Наукова Думка, 1970. – 308 с.

4. Карташов, Э. М. Аналитические методы в теплопроводности твёрдых тел / Э. М. Карташов. – М. : Высшая школа, 2001. – 540 с.

5. Карташов, Э. М. Динамическая термоупругость и проблемы теплового удара. (Обзор) / Э. М. Карташов // Итоги науки и техники. Механика деформируемого твёрдого тела. – 1991. – Т. 22. – С.55–127.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 541.64: 539.199

ПЕРЕНОС ТЕПЛА В ЦЕПИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

А.Л. Матвеева, студент; Е.С. Савин, доцент

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

e-mail: kartashov@mitht.ru

рамках температур приближения неподвижных соседних области низких в иепей рассматривается процесс переноса тепла в цепи ориентированного кристаллического полимера. Теплоперенос обусловлен распространением локализованных нелинейных возбуждений солитонного типа – кинков и бризеров. Определены характеристики нелинейных возбуждений обоих типов. С точки зрения переноса энергии кинки и бризеры являются более эффективными, чем линейные возбуждения, состоящие из гармонических волн (фононов).

A process of heat transport in the circuit of an oriented crystalline polymer in the range of low temperatures within the limits of approximation of stationary neighboring circuits were considered. The heat transport is caused by transmission of local nonlinear excitations of soliton type – kinks and breathers. Characteristics of nonlinear excitations of both types were determined. From the viewpoint of energy transport, kinks and breathers are more effective than linear excitations consisting of harmonic waves (phonons).

Ключевые слова: теплопроводность, кинк, бризер, фонон, энергия, импульс, солитон.

Key words: thermal conduction, kink, breather, phonon, energy, pulse, soliton.

В твердом теле, где имеется градиент температуры, происходит перенос энергии от более нагретых участков к менее нагретым. Этот перенос называется теплопроводностью, а поток энергии, возникающий в отсутствие макроскопического движения, - потоком тепла [1]. В неметаллических твердых телах перенос тепла может быть реализован только за счёт колебательно-волновых процессов в кристаллической решётке, т.е. колебаний атомов около положений их равновесия. Данные колебания описываются нелинейными дифференциальными уравнениями в частных производных, и до недавнего времени при решении этих уравнений нелинейные эффекты учитывали по теории возмущений. Между тем в последнее время выяснилось, что определённые типы нелинейных уравнений можно исследовать, не прибегая к привычной процедуре линеаризации, и что они допускают решения, которые нельзя получить не в каком конечном порядке теории возмущений для линейных мод.

Прогресс в изучении нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, достигнутый с помощью как аналитических методов (метода обратной задачи теории рассеяния - МОЗР [2], преобразований Бэклунда [3], Дарбу [4], Хироты [5], метода Уолквиста-Эстабрука [6] и ряда других), так и численных методов [7,8], позволил добиться важных и интересных результатов при изучении целого ряда физических явлений, в частности и при исследовании теплопроводности твёрдых тел. Существенно нелинейные образования (кинки, бризеры и т.д.), являющиеся решениями эволюционных дифференциальных уравнений, могут представлять совсем другие типы решений, чем линейные моды, и их следует считать столь же фундаментальными. Значение этих нелинейных возбуждений велико потому, что они несут важную информацию о структуре среды и играют большую роль в энергетических процессах, явлениях переноса и т.д.

В настоящей работе рассматривается задача нахождения возбуждённых состояний в цепи линейного кристаллического полимера. В силу сравнительно слабого взаимодействия между цепями в таких полимерах (полиэтилен, полипропилен и т.д.) осуществляется почти одномерные условия переноса тепла. В качестве модели такого полимера рассматривается одномерная цепочка атомов в потенциальном поле, описывающем воздействие окружающих ее цепей.

Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = \sum_{k} \dot{\Phi}_{k}^{2} + (\Phi_{k} - \Phi_{k+1})^{2} + V(\Phi_{k}).$$
(1)

Здесь Ф<sub>k</sub>(*t*) – смещение k-того атома, масса которого принята равной единице, первое слагаемое – кинетическая энергия, второе – «градиентное» взаимодействие между соседними атомами, последнее – внешнее поле.

При малой вариации  $\Phi_k(x, t)$  при изменении k можно перейти к континуальному пределу для H, что приводит к нелинейному дифференциальному уравнению Клейна-Гордона:

$$\Phi_{tt}(x,t) - \Phi_{xx}(x,T) = -\frac{dV}{d\Phi}.$$
 (2)

В качестве потенциала внешнего поля будем рассматривать периодическую функцию

$$V(\Phi) = 1 - \cos^2 \Phi. \tag{3}$$

Для бесконечной системы введём граничные условия

$$\Phi(t_c - \infty) = \Phi(t_c + \infty) = \theta(mad \pi).$$
(4)

Простой класс решений (2) может быть получен в виде бегущих стационарных волн неизменной формы, распространяющихся с постоянной скоростью W. В них зависимость от координаты и времени определяется единым выражением

$$\Phi(x,t) = \Phi(\theta), \ \theta \equiv x - Wt - x_0 \tag{5}$$

где *x*<sub>0</sub> - произвольная постоянная.

При переходе к переменной  $\theta$  уравнение (2) преобразуется к виду

$$(1 \quad W^2)\Phi_{\theta\theta} = \sin 2\Phi.$$
 (6)  
Интегрируя это уравнение, получаем

$$(1 - W^2)\Phi_\theta^2 = C - \cos 2\Phi \tag{7}$$

где С – постоянная интегрирования.

Рассмотрим случай скоростей W<sup>2</sup> < 1. Извлекая квадратный корень от обеих частей уравнения (7) и интегрируя, получаем

$$\int \frac{d\Phi}{\sqrt{C - \cos 2\Phi}} = s\gamma \delta, \qquad (8)$$

где  $s = +1, \gamma = (1 - W^2)^{-1/2}$ .

При **C** = **1**, полагая  $\Phi_0 = \pi/2$ , преобразуем уравнение (8) к виду

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\int_{\pi/2}^{\pi/2}\frac{d\Phi}{\sin\Phi} = s\gamma\theta$$

После вычисления интеграла получим

 $\Phi(x,t) = 2arctg[exp(\sqrt{2ar\theta}].$  (9) Возбуждения (9), имеющие разные

асимптотические значения при  $\theta \to \pm \infty$ , являются топологическими солитонами, или кинками. Если  $\varepsilon = 1$ , то, согласно (9), изменение координаты  $\theta$  в интервале от  $-\infty$  до сопровождается изменением функции от 0 до  $\pi$ , так что такое возбуждение – кинк. Если  $\varepsilon = -1$ , то изменение  $\theta$  от  $-\infty$  до  $\infty$ сопровождается уменьшением функции от  $\pi$  до 0 (такое возбуждение – антикинк).

Вычислим энергию и импульс солитона. Согласно (1) энергия

$$E = \frac{1}{2} \int_{\infty} dx \left[ \Phi_t^2 + \Phi_x^2 + 2(1 - \cos^2 \Phi) \right], \quad (10)$$

20

импульс

$$P = -\int_{-\infty} \Phi_{\rm g} \Phi_{\rm x} dx. \tag{11}$$

Учитывая равенство

 $\Phi_{e}(\theta) = -W\Phi_{\theta}(\theta)$ 

можно преобразовать выражения (10) и (11) к виду

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\theta}^{2}(\theta) d\theta; \qquad (13)$$

$$P = W \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\theta}^2(\theta) d\theta.$$

Из (9) следует, что функция  $\Phi_{\theta}(\theta) = \sqrt{2} sy \ sch(\sqrt{2}\gamma\theta).$ 

Используя это значение, можно с помощью

(13) вычислить энергию и импульс

$$E = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{1 - W^2}};$$

$$P = \frac{2\sqrt{2W}}{\sqrt{1 - W^2}}.$$
(14)

При С > 1 уравнение (8) сводится к уравнению

$$\int_{1/2} \frac{d\Phi}{\sqrt{A + \sin^2 \Phi}} = \sqrt{2} s \gamma \theta, \qquad (15)$$

где  $A = \frac{C-1}{2} > 0$  ( $0 \le A \le 1$ ).

Перейдём к новой переменной  $t = \cos \Phi$  и введём с помощью соотношения

$$A = \frac{k_1^2}{k^2}, k_1^2 = 1 - k^2,$$

новый параметр k, изменяющийся в интервале  $0 \le k \le 1$ . Тогда уравнение (15) преобразуется к виду

$$\int_{0}^{\infty} \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-k^2t^2)}} = -\frac{\sqrt{2}s\gamma\theta}{k}.$$
 (16)

Учитывая определение эллиптической функции Якоби m(u, k) [9], равенство (16) можно записать в виде

$$\cos\Phi = -s \, sn(u,k), \, u = \frac{\sqrt{2}\gamma g}{k} \tag{17}$$

или

$$\sin\left(\Phi - \frac{n}{2}\right) = s \, \operatorname{sn}(u, k)$$

$$\Phi(\theta) = \arcsin[s\,sn(u,k)] + \frac{\pi}{s}.$$
 (18)

При фиксированном значении модуля k эллиптическая функция Якоби  $\mathfrak{sn}(u,k)$ является нечётной периодической функцией переменной u с периодом 4K(k), где K(k) – полный эллиптический интеграл первого рода [9]. Пространственный период l функции (18) относительно переменной  $\theta$  определяется выражением  $l = 4kK(k)/\gamma\sqrt{2}$ .

В случае |C| < 1 уравнение (8) можно записать в виде

$$\int_{n/2} \frac{d\Phi}{\sqrt{\sin^2 \Phi - B}} = \sqrt{2} s \gamma \theta, \quad (19)$$
  
rme  $2B = 1 - C > 0, \ 0 < B < 1/2$ 

(12)

Положим  $B = 1 - k^2 = k_1^2$  и введём новую переменную  $t = \sin \Phi$ , тогда уравнение (19) преобразуется к виду

$$\int_{1}^{t} \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(t^2-k_1^2)}} = \sqrt{2s\gamma\theta}.$$
 (20)

Учитывая определение функции Якоби dn(u,k) [9], из (20) получаем

$$\Phi(\theta) = \arcsin dn(u,k), \ u = \sqrt{2\gamma}\theta.$$
(21)

Функция dn(u, k) является чётной периодической функцией переменной u с периодом 2K(k). При u = 0 она имеет максимальное значение, равное единице. При  $\pm K(k)$  её минимальные значения равны  $k_1$ . Таким образом, смещение атомов изменяется в пределах от максимального значения  $\pi$  до минимального значения  $\Phi_u = \arcsin k_1$ , т.е. такое решение является осциллирующим.

Другие решения уравнения (2) будем искать с помощью преобразования, допускающего разделение переменных

$$\Phi(x,t) = 2arctg[f(x)g(t)].$$
(22)  
Функции f и g удовлетворяют уравнению

$$(1+f^2g^2)(fg_{tt}-gf_{xx})+$$

$$+2fg(g^2f_x^2 - f^2g_t^2) -$$
(23)  
= -2fg(1 - f^2g^2).

В уравнении (23) содержатся лишь степени f и g, и это позволяет предположить, что решения f и g удовлетворяют отношениям вида

$$(f')^2 = Af^4 + Bf^2 + C,$$
  
$$(g')^2 - Dg^4 + Eg^2 + F.$$
 (24)

Из последних уравнений получим

$$f^{\prime\prime} = 2Af^{\circ} + Bf,$$
  

$$g^{\prime\prime} - 2Dg^{\circ} + Eg.$$
(25)

Подстановка выражений (24), (25) в уравнение (23) даёт

$$f^{2}(A + F) - 2g^{2}(D + C) + +(B - E - 2) -$$
(26)  
$$-f^{2}c^{2}(B - F - 2) = 0$$

$$-f^{-}g^{-}(B-E-2) = 0.$$
  
Если мы положим  $-A = F = \alpha$ 

 $B = E + 2 = \beta; C = -D = \gamma,$  где  $\alpha, \beta, \gamma$  постоянные, то мы получим для f и gуравнения

$$(f_x^i)^2 = -\alpha f^4 + \beta f^2 + \gamma, (g_t^i)^2 = -\gamma g^4 + (\beta - 2)g^2 + \alpha.$$
(27)

Рассмотрим решения, соответствующие некоторым значениям постоянных в (27).

В случае  $\alpha = 0$ ,  $\gamma = 1$  при  $\beta > 2$  имеется два класса решений системы уравнений (27). В первом случае для выражения (22) получим

$$\Phi(x,t) = 2 \operatorname{arctg} \left\{ \frac{W \operatorname{sh}(y_0 x)}{\operatorname{sh}(W y_0 t)} \right\}.$$
(28)

Здесь

$$\int_{\beta}^{\frac{\beta-2}{\beta}} W, \sqrt{\beta} = \gamma_0 \equiv (1 - W^2)^{-1/2}.$$

Функция (28) описывает взаимодействие двух кинков, движущихся со скоростями W и – W

Во втором случае находим  

$$\Phi(x,t) = 2 \operatorname{arctg} \left\{ \frac{\operatorname{sh}(Wy_0 t)}{W \operatorname{ch}(w_0 x)} \right\},$$
 (29)

Функция (29) описывает столкновения кинка и антикинка.

Рассмотрим случай, когда при значениях  $\alpha = 0$ ,  $\gamma = 1$  выполняется неравенство  $0 < \beta < 2$ . В этом случае решения системы уравнений (27) определяют функцию

$$\Phi(x,t) = 2 \operatorname{arctg} \left\{ t_{\mathcal{G}} v \frac{\sin(t \cos v)}{\cos(x \sin v)} \right\}.$$
(30)

где  $tgv = \left(\frac{\mu}{2-\beta}\right)^{1/2}$ .

Решение (30) представляет собой локализованный пульсирующий объект – связанное состояние кинка с антикинком (бризер).

Учитывая преобразование Лоренца при переходе от покоящегося бризера к бризеру, перемещающемуся со скоростью *W*, для полной энергии (10) и полного импульса (11) бризера получим

$$E_{\mathcal{S}} = \frac{4\sqrt{2}\sin\nu}{\sqrt{1-W^2}}; \quad P_{\mathcal{S}} = \frac{4\sqrt{2}W\sin\nu}{\sqrt{1-W^2}}.$$
 (31)

Согласно (14) суммарная энергия свободных кинка и антикинка равна  $4\sqrt{2}(1-W^2)^{-1/2}$ . Следовательно, при образовании бризера выделяется энергия

$$E_{cs} = \frac{4\sqrt{2}(1 - \sin \nu)}{\sqrt{1 - W^2}}.$$
 (32)

При  $\beta \rightarrow 2$ ,  $\tau \rightarrow \frac{\pi}{2}$  энергия связи (32) стремится к нулю и бризер распадается на кинк

и антикинк. Для построения более общих решений

уравнения (2) с потенциалом (3) можно использовать различные методы, в частности преобразование Бэклунда. Дифференциальное эволюционное уравнение, имеющее преобразование Бэклунда, является полностью интегрируемым [10,11]. Это преобразование приводит к уравнениям, которые по какому-либо известному решению исходного уравнения позволяют найти новое, более сложное решение, содержащее произвольный параметр. Конкретное значение этого параметра определяет структуру нового решения. С помощью преобразования Бэклунда можно получить иерархию решений уравнения (2), начинающуюся с «вакуумного» решения Ф 🔳 🚺

Введением новых переменных:  $\zeta = \frac{x-\tau}{2}$  и  $\tau = \frac{x+\tau}{2}$  уравнение (2) можно привести к виду

$$\Phi_{\xi\tau}(\xi,\tau) = \sin 2\Phi(\xi,\tau).$$

(33)

Следуя [12], для уравнения (33) получим следующую систему двух уравнений, определяющих преобразование Бэклунда, относительно двух частных решений Ф и Ф уравнения (33):

$$\frac{1}{2}(\Phi + \overline{\Phi})_{\xi} = \alpha \sin(\Phi - \overline{\Phi}),$$
  

$$(\Phi - \overline{\Phi})_{\tau} = \frac{1}{\alpha} \sin(\Phi + \overline{\Phi}).$$
<sup>(34)</sup>

Если дано одно решение  $\Phi_0$  уравнения (33), соотношения (34) позволяют сформировать двухпараметрическое семейство зависимых решений. Действительно, простейшее решение уравнения (33) – это  $\Phi_0 = 0$ ; подставляя его в (34), получим два простых дифференциальных уравнений для  $\overline{\Phi}$ :

$$\frac{1}{2}\overline{\Phi}_{\bar{\xi}} = -\alpha \sin\overline{\Phi},$$
  
$$-\overline{\Phi}_{\tau} = \frac{1}{\alpha}\sin\overline{\Phi}.$$
 (35)

Интегрирование даёт

$$\Phi(\xi,\tau) = 2 \operatorname{arctge}^{-2\alpha\xi - \frac{1}{\alpha}\tau + \delta}.$$
 (36)

Преимущество преобразования (34) заключается в том, что после получения решения (36) для нахождения многосолитонных решений никаких дифференциальных уравнений решать не надо. Действительно, проделаем преобразование (34) от решения  $\Phi_0$  к решению  $\Phi_1(\alpha_1)$  с параметром преобразования  $\alpha_1$ , а затем ещё одно преобразование с параметром  $\alpha_2$  от  $\Phi_1(\alpha_1) \kappa \Phi_2(\alpha_1, \alpha_2)$ :

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial \xi} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial \xi} + 2\alpha_1 \sin(\Phi_0 - \Phi_1),$$
$$\frac{\partial \Phi_2(\alpha_1, \alpha_2)}{\partial \xi} = -\frac{\partial \Phi_1(\alpha_1)}{\partial \xi} + 2\alpha_2 \sin(\Phi_1 - \Phi_2).$$

Проделаем эти два шага в обратном порядке:

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial \xi} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial \xi} + 2\alpha_2 \sin(\Phi_0 - \Phi_1),$$
  

$$\frac{\partial \Phi_2(\alpha_2, \alpha_1)}{\partial \xi} = -\frac{\partial \Phi_1(\alpha_2)}{\partial \xi} + 2\alpha_1 \sin(\Phi_1 - \Phi_2).$$
  
Приравняв  

$$\frac{\partial \Phi_2(\alpha_2, \alpha_2)}{\partial \xi} = \frac{\partial \Phi_2(\alpha_2, \alpha_1)}{\partial \xi},$$
  
получим  

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial \xi} - 2\alpha_1 \sin(\Phi_0 - \Phi_1) + 2\alpha_2 \sin(\Phi_1 - \Phi_2) =$$

$$= \frac{\partial \Phi_0}{\partial \xi} - 2\alpha_2 \sin(\Phi_0 - \Phi_1) + 2\alpha_1 \sin(\Phi_1 - \Phi)$$

Выражение (37) можно привести к виду при  $\Phi_{e} = 0$ 

$$\Phi_2(\alpha_1, \alpha_2) = 2 \operatorname{arctg} \left[ \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} tg \frac{\Phi_1 - \Phi_1}{2} \right]. \quad (38)$$

Если  $\Phi_0 - 0$ , то  $\Phi_1$  и  $\overline{\Phi}_1$ , будут решениями типа единичного кинка (36), и для

двухсолитонного решения получим

$$\Phi_2(\alpha_1, \alpha_2) = 2 \operatorname{arctg} \left[ \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} \frac{e^{\theta_2} - e^{\theta_2}}{1 + e^{\theta_1 + \theta_2}} \right], \quad (39)$$

Формула (39) описывает лобовое столкновение кинка и антикинка с противоположными и разными скоростями.

Принимая за исходное решение  $\Phi_1(\alpha_1)$  и снова используя соотношение (34) для  $\Phi_1(\alpha_1)$ ,  $\Phi_2(\alpha_1,\alpha_2)$ ,  $\Phi_2(\alpha_1,\alpha_3)$  и  $\Phi_3(\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3)$  получаем трёхсолитонное решение. Проделав N раз указанную процедуру, можно получить N-солитонное решение.

В настоящее время не вызывает сомнений необходимость учёта вклада одно- и двухпараметрических (бризерных) солитонов в различные свойства твёрдых тел. Бризеры представляют собой наиболее общий вид солитонных возбуждений, включая линейные волны и кинки как предельные случаи.

В общем случае возбуждённые состояния нелинейных конденсированных сред можно описывать в терминах газов частиц трёх сортов: элементарных возбуждений (линейных волн – фононов), кинков и бризеров, которые взаимодействуют друг с другом и находятся в состоянии термодинамического равновесия.

нашем случае дифференциальное В уравнение (2) с потенциалом (3), предлагаемое для описания свойств полимерной макромолекулы, является полностью интегрируемым нелинейным дифференциальным уравнением. А в системах, описываемых такими уравнениями, солитоны не взаимодействуют - в процессе взаимодействия они не теряют индивидуальность, сохраняя физически важные характеристики (энергия и импульс). Поэтому в интегрируемых системах энергия возбуждения представляет собой сумму энергий солитонов разного типа (кинков, одно- и двухпараметрических солитонов) и энергий элементарных возбуждений.

По этой причине при низких температурах, когда справедливо используемое нами длинноволновое приближение при получении уравнения (2), основным механизмом переноса тепла оказывается так называемый баллистический поток, т.е поток низкоэнергетических возбуж-37) дений солитонного типа, не сопровождающийся рассеянием энергии и перекачкой её в другие моды, а значит, и не приводящей к нормальной теплопроводности (именно баллистический поток является единственным механизмом теплопереноса во вполне интегрируемых системах). При высоких температурах, напротив, основная часть энергии передается тепловым потоком с нормальными свойствами. Переход к нормальной теплопроводности связывается с закономерностями распада солитоно-подобных возбуждений.

В заключение отметим, что уравнение (2) с потенциалом (3), имеющее солитонные решения, позволяет описать существенные свойства большого числа других физических явлений (динамики дислокации, свойств ферромагнетиков, джозефсоновских линий передачи, поведения волн зарядовой плотности, фазовых переходов в молекулярных кристаллах, поверхностных эпитаксиальных структур и т.д.), в тех случаях, когда есть основания применять предлагаемую форму периодического потенциала.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов, Э. М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел / Э. М. Карташов. – М. : Высшая школа, 2001. – 550 с.

2. Теория солитонов: Метод обратной задачи рассеяния / В. Е. Захаров, С. В. Манаков, С. П. Новиков, Л. П. Питаевский. – М. : Наука, 1980. – 319 с.

3. Lamb, G. L. Bäcklund transformations for certain nonlinear evolution equations / G. L. Lamb // J. Math. Phys. – 1974. – Vol. 15. – P. 2157–2165.

4. Бабич, М. В. Теории поля и статистической физики / М. Б. Бабич, В. Б. Матвеев, М. А. Саль // Вопросы квантовой теории физики поля. – 1985. – Вып. 5. – С. 79–87.

5. Hirota, R. A new form of Bäcklund transformation and its relation to the inverse scattering problem / R. Hirota // Prog. Theoret. Phys. – 1974. – Vol. 52. – P. 1498–1512.

6. Wahlquist, H. D. Prolongation structures and nonlinear evolution equations / H. D. Wahlquist, F. B. Estabrook // J. Math. Phys. – 1976. – Vol. 17. – P. 1293–1297.

7. Perring, I. K. A model unifield equation / I. K. Perring, T. H. R. Skyrme // Nucl. Phys. – 1962. – Vol. 31. – P. 550–555.

8. Кудрявцев, А. Е. Солитоноподобные решения для хиггсовного скалярного поля / А. Е. Кудрявцев // Письма в ЖЭТФ. – 1975. – Т. 22. – С. 82–83

9. Градштейн, М. С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / М. С. Градштейн, И. М. Рыжик. – М. : Наука, 1971. – 1108 с.

10. Ньюэлл, А. Солитоны в математике и физике / А. Ньюэлл. – М. : Мир, 1989. – 324 с.

11. Абловиц, М. Солитоны и метод обратной задачи / М. Абловиц, Х. Сигур. – М. : Мир, 1987. – 480 с.

12. Солитоны и нелинейные волновые уравнения / Р. Додд [и др.]. – М. : Мир, 1988. – 694 с.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

# УДК 658.56:666.1

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ РАЗРАБОТКИ АНОДНЫХ ЗАЗЕМЛИТЕЛЕЙ ИЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ ОТ ПОДЗЕМНОЙ КОРРОЗИИ

Е.Г. Платонова, аспирант, И.Ю. Пашинцева, аспирант, С.С. Пашинцев, аспирант, В.Ф. Корнюшко, заведующий кафедрой кафедра Информационных технологий, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: eplatonova@tk336.ru

остроена процессная модель разработки анодных заземлений из эластомерных анодов при защите металлоконструкций от подземной коррозии. Показаны области для улучшения действующих бизнес-процессов ООО «МИНАДАГС» и разработаны рекомендации по оптимизации производства.

Within this job a process model for the development of grounding anodes based on conductive elastomers (used to protect metal structures from underground corrosion) was designed. On the basis of this model the ways to enhance MINADAGS business processes are shown. In order to optimize production processes certain guidelines are given. Ключевые слова: анодные заземления, электропроводные эластомеры, подземная коррозия, защита, оптимизация.

Key words: anode, grounding, conductive elastomers, underground corrosion, protection, optimization.

В современном мире защита металлов от коррозии является одной из важнейших научнотехнических и экономических проблем.

Стало очевидным, что дальнейший технический прогресс во многих отраслях промышленности практически немыслим без новых достижений в области противокоррозионной защиты. Это особенно актуально для промышленно развитых стран с большим металлофондом и, особенно в последние годы, в связи со все более широким использованием в промышленности металлических высокопрочных сплавов, работающих в особо агрессивных средах, при высоких температурах и давлении. В этих условиях значительно возрос удельный вес потерь, вызываемых такими опасными формами коррозии, как коррозионное растрескивание, межкристаллитная коррозия, питтинг и др.

К числу наиболее уязвимых для коррозии сооружений относятся, в первую очередь, подземные сооружения и подземный трубопроводный транспорт.

Промышленная безопасность металлических подземных сооружений, надежность их эксплуатации зависят от эффективной противокоррозионной защиты и является актуальной народнохозяйственной задачей.

В конце 90-х г.г., благодаря усилиям руководителей ОАО «АК «Транснефть», были созданы регламентирующие документы, ставшие основой для создания системы по антикоррозионной защите трубопроводного транспорта нефти. В 2006 году на отраслевых совещаниях ОАО «ГАЗПРОМ» было принято решение о разработке и внедрении передовых эффективных энергосберегающих технологий и технических средств, обеспечивающих надежную и долговечную защиту от коррозии магистральных газопроводов и их объектов.

Наиболее эффективным методом защиты металлических сооружений от коррозии является электрохимическая – катодная защита, основу которой составляет анодное заземление. До недавнего времени анодное заземление изготавливалось в основном из металлических (чугун, железный лом и т.д.) или металлизиро-

ванных электродов.

В России впервые в мировой практике был разработан способ защиты металлических конструкций с применением протяженных гибких анодов (ПГА). Протяженные гибкие анодные заземлители из электропроводного эластомера – универсальное решение проблемы эффективности электрохимической защиты металлических подземных сооружений. Они с успехом применяются для защиты от коррозии компрессорных и насосных станций, переходов трубопроводов через водные преграды, многониточных систем трубопроводов, одиночных объектов энергопотребителей, промысловых подземных сооружений (обсадные колонны скважин, шлейфы, продуктопроводы, коллекторы, резервуарыхранилища и др.), тепловые сети канальной и бесканальной прокладки.

По сравнению с ранее используемыми электродами ПГА обладают:

-высокой эффективностью, обеспечивающей равномерное распределение защитного потенциала по длине объекта защиты;

- высокой надежностью работы, обусловленной простотой конструкции;

- высокой эластичностью, исключающей потери при транспортировке и монтаже, что также делает их незаменимыми при использовании в сейсмоопасных районах [1].

Задачу по созданию надежного, эффективного, длительного действия анодного заземления на основе ПГА взяла на себя компания по защите от коррозии ООО «МИНАДАГС». Эта задача сводится к научнообоснованному выбору конструкции анодного заземления, оптимальной технологии его изготовления, анализа особенностей сферы его применения в практике противокоррозионной защиты, учитывающей не только электропроводность грунта, но и его коррозионную агрессивность.

Для решения поставленной задачи компания провела анализ: российского и зарубежного рынков (анализ литературных источников, патентный поиск за последние 25-30 лет) о наличии продукции аналогичного назначения;

прогнозов развития требований на данную продукцию на предполагаемый период разработки и внедрения, а также необходимость разработки, анализа и применения новых, эффективных форм и методов управления бизнеспроцессами компании, одним из которых является аутсорсинг.

Компанией ООО «МИНАДАГС» разработаны требования к конструкции анодо-растворимых резиновых проводов, отработаны рецептуры резиновых смесей для эластомерной анодорастворимой оболочки анодов и технологии их производства; разработаны требования к конструкции электродов и модулей на основе этих проводов, отработана технология сборки и методы контроля этих изделий, привлечены крупные научные силы для проведения научноисследовательских работ, разработки технической документации, методик испытаний изделий, проведения в дальнейшем лабораторных и стендовых испытаний образцов продукции.

Параметры, характеризующие работу анодных заземлений на основе ПГА, соответствие требованиям нормативной документации ОАО «ГАЗПРОМ» и ОАО «АК «Транснефть» к электрохимической защите объектов, возросшая потребность в удовлетворении ожиданий потребителей, явились причиной расширения номенклатуры продукции, освоения новых технологий. Поэтому следующим этапом явилась постановка на производство и серийный выпуск протяженных гибких эластомерных анодов - проводов анодорастворимых резиновых типа ПАРМ по ТУ3555-001-00217053-2006, изготовляемых по кабельной технологии на ряде кабельных заводов России, а на производственных площадках компании освоена сборка нового вида электродов и модулей серии ЭР, разработанных на основе проводов типа ПАРМ, для защиты металлических сооружений от коррозии.





Обеспечение эффективного научно-технического, промышленного и экономического развития компании, повышение ее конкурентоспособности в перспективе оказалось возможным лишь в случае формирования на основе системного анализа обобщенного взгляда на процессы разработки, производства и поставки продукции, производимой компанией. Системный анализ проводился с использованием методологии функционального моделирования IFEF0. На А-0 уровне функциональная IDEF диаграмма выглядит, как показано на рис. 1.

На диаграмме А-0, выполненной в соответствии с методологией функционального моделирования IDEF0, процесс создания протяженного гибкого анода представлен в виде единого блока. Рассмотрим эту модель с точки зрения ICOM. На входе (слева) обозначены сырье и неструктурированная информация, которые преобразуются в электроды/модули и поставочную документацию соответственно на выходе (справа). Процесс преобразования осуществляется в соответствии с нормами, правилами и инструкциями – стандартами, методиками, руководящей документацией (сверху). Исполнительными механизмами являются разработчики документации и методик, а также заводы, изготавливающие материальную продукцию – электроды и модули.

Осуществляя декомпозицию модели до уровня А0, мы выделяем 4 функциональных блока:

– Проведение теоретических изысканий

- Изготовление опытного образца

Постановка продукции на серийное производство

#### – Сертификация продукции

Характерной особенностью полученной модели является то, что выходы этапов, связанных с разработкой, являются одновременно управлением этапов производства серийной продукции и сертификации. При этом часть готовой продукции проходит физически сертификацию, выполняя функцию образцов продукции, после чего по акту списания утилизируется, а основная часть – идет на выход (отправляется потребителю). При этом функциональность характеристик, получаемых от потребителя, путем обратной связи, обеспечивает регулирование технологического процесса.





Использование методологии функционального моделирования и методов декомпозиции позволяет получать полное представление о процессах разработки и производства продукции. При необходимости можно визуально и в виде структурированного текста представить отдельные срезы общего процесса в различных направлениях, например, выделив отдельные цепочки процессов или проведя полную декомпозицию по одному функциональному модулю. А именно: исследуя модуль М 1, можно откорректировать процесс управления разработкой технической документации, необходимой для изготовления опытного образца и его испытаний, по окончании которых предоставляется возможность внесения изменений в рецептурные карты и технологические регламенты процессов производства изделий.

Описанные методы очень полезны при управлении техническим процессом в целом, составлении документации различных уровней, в том числе – должностных инструкций и технических регламентов, а также при необходимости оптимизации процессов с целью сокращения затрат времени и ресурсов.

Таким образом, в результате проведенного описания и системного анализа предметной об-

ласти, а также исследования процесса разработки, изготовления и поставки электродов/модулей, разработана вербальная модель информационных потоков. Изучены структурные связи между организациями и предприятиями, ответственными за исследовательские, конструкторские, производственные процессы. Применение метода декомпозиции позволило выявить сущность процесса, описывающую предметную область системы создания технической документации, постановки на производство и сертификации электродов/модулей. Выделены наиболее существенные моменты, относящиеся к указанной предметной области, произведено иерархическое упорядочение решаемых задач.

Полученные результаты позволили создать не только методологическую базу для работ компании, но и автоматизировать соответствующие процессы. В качестве перспектив дальнейшего развития полученные результаты будут развиты в алгоритмы и модели автоматизации функций производства электродов/модулей, что, в конечном счете, позволит создать автоматизированную поддержку процессов деятельности компании, обеспечивающих бесперебойное функционирование всех организаций и предприятий, входящих в структуру.

ЛИТЕРАТУРА:

<sup>1.</sup> Делекторский, А. А. Протяженные гибкие аноды – универсальное решение проблемы долговечности электрохимической защиты подземных металлических трубопроводов / А. А. Делекторский, Н. В. Стефов // Территория нефтегаз. – 2004. – № 4. – С. 14–15.

# ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

# В ФОКУСЕ — ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

*М.Ю. Плетнев, заведующий кафедрой,* кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого МИТХТ им.М.В.Ломоносова e-mail: colloid@mitht.ru

МИТХТ В актовом зале ИМ. M.B. Ломоносова 21-22 сентября 2010 года прошла Научная сессия секции коллоидной химии и физико-химической механики Научного совета по физической химии РАН «Поверхностноактивные вещества в технологических процессах», работу которой по традиции возглавил предселатель секции. академик А.И. Русанов. Это событие приурочено к празднованию 110летней годовщины Высших императорских женских курсов, из которых в 20-х гг. прошлого века вышел МИТХТ. С теплым приветственным словом к участникам сессии обратилась профессор А.К. Фролкова, ректор МИТХТ.

С докладами выступили ученые МИТХТ, химфака МГУ, Института физической химии и PAH. химфака электрохимии Санкт-Петербургского государственного университета, Института биоорганической химии РАН, Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казанского института биохимии и биофизики КазНЦ РАН, Института медико-биологических проблем РАН, Белгородского, Воронежского и Тверского университетов, Московского государственного текстильного и Мурманского госутехнического университетов, ларственного Московского государственного университета прикладной биотехнологии, НПОАО «СинтезПАВ», СоюзДорНИИ, других исследовательских и учебных заведений России. В работе сессии приняли участие студенты, гости из промышленных компаний и вузов.

В фокусе первого дня конференции были локлалы. посвяшенные актуальным вопросам агрегативного поведения ПАВ, их адсорбции на границах раздела фаз, комплексообразования, стабилизации нано- и микродисперсных систем. Существенный интерес вызвали, в частности, следующие доклады: «Закономерности изменения каталитического эффекта катионных ПАВ при варьировании природы головной группы» (Л.Я. Захарова, ИОФХ КазНЦ РАН), «Влияние ионных ПАВ на разрушение третичной структуры белка по данным дилатационной поверхностной реологии» (проф. Б.А. Носков. СПбГУ), «Проявления супрамолекулярной

хиральности в процессах мицеллообразования» (акад. А.И. Русанов, СПбГУ), «Модифицирование поверхности кварца адсорбцией разнозаряженных полиэлектролитов и ПАВ» (проф. В.Д. Соболев, ИФХЭ РАН, Москва). Также с интересом восприняты доклады ряда молодых ученых: А.В. Акентьева (СПбГУ), И.В. Останковой (Воронежский ГУ), Б.В. Покидько, А.М. Шестакова (оба из МИТХ) и др.

Химия новых видов ПАВ, их экология, содержащие ПАВ препараты и композиции (эмульсионные, смачивающие, гидрофобизирующие, бактерицидные, модификаторы реологических и адгезионных свойств, и т.д., и т.п.) тематика полусотни докладов и такова захватывающих дискуссий, далеко выходящая за рамки коллоидно-химической науки. Это и понятно, т.к. ни одна из современных технологий – от очистки разных поверхностей. интенсификации нефтегазодобычи, И получения полимерных и пленочных материалов до тончайших темплатных синтезов, качественных дорожных покрытий, галеновых форм и систем доставки активных компонентов не обходятся без обширной \_\_\_\_ гаммы специальных, экологичных ПАВ.

Утром 22-го сентября участники сессии имели возможность ознакомиться с приборным парком центра инструментальных методов исследования и музеем МИТХТ.

По итогам работы конференции принято решение, в котором выражена благодарность руководству МИТХТ за высокий уровень организации сессии. Отмечен высокий научный и интеллектуальный потенциал организаторов. частности, кафедры коллоидной химии в МИТХТ им. С.С. Воюцкого, являющейся одной из старейших и авторитетных в России и на постсоветском пространстве. Акад. А.И. Русановым внесено предложение: с будущего года преобразовать ежегодную Научную сессию в Симпозиум по поверхностно-активным веществам, а местом его проведения наметить Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН. Материалы научной сессии подытожены в сборнике, изданном ИПЦ МИТХТ.

# ВТОРОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ «БИОФАРМА – 2010. ОТ НАУКИ К ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

В.И.Швец, заведующий кафедрой, кафедра биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им.М.В.Ломоносова e-mail: biotechnology@mtu-net.ru

17-20 мая 2010 г. в Ереване (Армения) прошел Второй международный симпозиум «Биофарма – 2010. От науки к промыленности». Первый подобный симпозиум состоялся год назад в Анталии (Турция). Симпозиум собрал более 100 человек (в прошлом году - 62) из России, Украины, Казахстана, Белоруссии, Армении, Австрии, Германии, США и Швеции. В числе основных организаторов симпозиума выступила наша академия (кафедра биотехнологии и бионанотехнологии). На симпозиуме были представлены Пушинский научный центр РАН, Опытное биотехнологическое производство ИБХ РАН, МИТХТ им. М.В.Ломоносова, Гематологический научный центр РАМН, МГУ им.М.В. Ломоносова, НИИ биомедицинской химии им.В.Н.Ореховича РАМН, Северо-Осетинский государственный университет им.К.Хетагурова, Институт биоорганической химии Республики Беларусь, Харьковский государственный политехнический университет, Казахский научно-технологический центр по биотехнологии, такие армянские академические институты как Институт биохимии, Институт проблем гидропоники, Институт физиологии, Центр микробиологии и депонирования микробов (Армения), Научный центр экспертизы лекарств и медтехнологий (Армения). Из производственных и сервисных компаний в симпозиуме участвовали «Биопроцесс», «Генериум», «Фармбиотех-инвест», завод «Медсинтез», «Комбиотех». «Мелико-технологический холлинг MTX» ( $Bce - P\Phi$ ), GH BioQuenta Consalting e.U. Pharmaclule (Австрия), (Швеция), УМС (Германия), Bio-Rad, Millipore (США) и др. Интерес к симпозиуму проявила и госкорпорация «Роснано».

Симпозиум был посвящен таким проблемам, как фундаментальные исследования в биофармацевтике, биотехнологии генно-инженерных эукариотических и прокариотических проду-

центов, технологические методы и аппаратурное оформление процессов в биофармацевтике. особенности методов контроля качества и стандартизации биофармпрепаратов, особенности доклинической и клинической оценки эффективности и безопасности биофармпрепаратов, проблемы регулирования обращения лекарственных средств, особенности лицензирования производства и регистрации лекарственных средств, внедрения и функционирования GMP и других стандартов обеспечения качества, включая гармонизацию с регуляторными требованиями ЕС. Впервые рассматривались проблемы и направления подготовки квалифицированных кадров в этой области.

Наша академия была представлена несколькими преподавателями кафедры биотехнологии и бионанотехнологии и рядом студентов новой магистерской программы «Технология биофармацевтических препаратов».

В программе симпозиума были заслушаны следующие доклады: «Сравнительные характеристики субмикронных средств доставки лекарственных субстанций» (авторы – Каплун А.П., Степанов А.Е., Швец В.И.), «Технологические аспекты получения липосомальных лекарственных препаратов» (авторы – Степанов А.Е., Краснопольский Ю.М., Швец В.И.). Особый интерес на симпозиуме вызвала проблема подготовки кадров в биофармацевтической промышленности после того, как был заслушан доклад Пшеничниковой А.Б., Брагиной Н.А., Биглова Р.Р., Баирамашвили Д.И., Швеца В.И. «Система подготовки высококвалифицированных кадров для биофармацевтической отрасли в МИТХТ».

В конце симпозиума всеми участниками было высказано мнение о полезности симпозиумов данного направления и о необходимости проведения подобной встречи в следующем году.

# Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии

2. Химии и технологии органических веществ

3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений

4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе

5. Химии и технологии неорганических материалов

6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов

7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии

8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

• С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru

• Электронная версия журнала выходит с февраля 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.