ISSN 1819-1487

Министерство образования и науки Российской Федерации

Вестник МИТХТ

3/2010

110нъ 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. 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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
П.Г. Румянцев, В.И. Жучков, А.К. Фролкова, А.В. Анисимов. Выбор разде-	
ляющих агентов с помощью газожидкостной хроматографии для экстрак-	3
тивной ректификации биазеотропной смеси бензол – перфторбензол Л.А. Серафимов, А.В. Фролкова, В.В. Илларионов. Элементы множества	10
диаграмм бинарных систем Т.В. Челюскина, М.Ю. Мариенкова, 4.4. Кулакова, Математическое	10
моделирование и исследование парожилкостного равновесия в системах	18
этанол – вода – этилендиамин и этанол – вода – бутиламин М X Эльууссиен F. M. Feermicheega, R. P. Флид. Соотношения	
линейности свободных энергий в теоретических спектрах ЯМР ¹³ С	26
комплексов <i>син</i> - $[(1-R-\eta^3-C_3H_4)Pd(Me_2C=O)_2]^+$ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Л.Ю. Аликберова, Д.В. Альбов, Т.А. Антоненко, И.М. Кочетова,	
<i>Н.С. Рукк</i> . Синтез и строение комплексов иодидов неодима и гадолиния с тиокарбамидом	30
В.В. Апанасенко. Балансовая схема процесса производства	34
трихлорсилана, составленная в «EXCEL»	54
Д.В. Быченков, С.А. Семенов, А.М. Резник. Комплексообразование	4.1
скандия при его экстракции растворами <i>N</i> -(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β- гидроксиэтилметиламина в октаноле	41
А.Ю. Гервальд, Н.И. Прокопов, Ю.М. Ширякина. Синтез	45
суперпарамагнитных наночастиц магнетита О.В. Петракова, Д.В. Дробот. Анодное растворение рения в смеси	50
метанола и ацетилацетона	50
И.С. Сунцова, Д.В. Быченков, С.А. Семенов, А.М. Резник. Молекулярный дизайн экстрагентов фенольного типа	57
Д.Н. Титов, Л.Г. Брук, О.Н. Темкин, И.В. Ошанина, Г.М. Кузьмичева, П. 2. барини А. А. Ротоглании, И.В. Садооград Состании полновии и моди в	
л.в. <i>субавичус, А.А.Велигжанин, П.В. Сабовская.</i> Состояние палладия и меди в свежеприготовленном катализаторе $PdCl_2$ -CuCl ₂ / γ -Al ₂ O ₃	62
низкотемпературного окисления монооксида углерода	
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
Д.С. Есипов, Е.В. Сидоренко, О.В. Есипова, Т.А. Горбачева, Т.С. Невредимова,	
<i>А.Л. Крушинскии, В.С. Кузенков, В.П. Реутов.</i> Определение отношения 8- оксо-2'-лезоксигуанозина к 2'-лез-оксигуанозину в ЛНК с помощью	69
обращенно-фазовой ВЭЖХ в сочетании с амперометрической детекцией	
Д.С. Лутохина, Г.С. Верясов, А.В. Бахтин, Ю.М. Киселев. Масс-	
спектрометрия металлопорфиринов. 2. Давление пара октаэтил-	75
порфиринатов кобальта, никеля и меди	
<i>Л.А. Поручикова, Т.Н. Лыу, Д.А. Безруков, А.П. Каплун.</i> Взаимодеиствие сферических аморфных наночастии из тритерпеноилов бересты с	77
билирубином	,,
Н.Ю. Рубаняк, Э.Ю. Булычев. Проблемы и перспективы промышленного	79
синтеза 2-амино-этансульфоновой кислоты (таурина)	17
СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСН	OBE
З.Б. Артыкова, И.А. Грицкова, С.А. Гусев, Л.Ю. Басырева, В.А. Сочилин, М.И.	
Штильман, А.В. Горячая, Г.П. Хеинман, С.А. Кеоик, Н.И. Прокопов.	02
получение диагностических тест-систем на основе полимерных микросфер в присутствии поливинил-пирролидона молифицированного	02
аминокислотой	
М.Ю. Бокша, М.М. Антипова, О.М. Попова, Ю.А. Наумова. Исследование	
совместимости системы сополимер стирола и нитрила акриловой	88
кислоты – полиуретан в растворах	
В.Б. Иванов, С.И. Войнов, А.А. Ольхов, М.В. Солин, М.А. Гольдитрах, С.В.	02
Власов. Фотоокисление смесеи сополимера винилового спирта с	92
ТВ Коновалова В Л. Юловская О.А.Серенко Влияние природы каучука	
на свойства динамических термоэластопластов	97
И.Д. Симонов-Емельянов, А.Ю. Зарубина, А.Н. Трофимов, П.В. Суриков, Л.К.	
Щеулова. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых	100
	102
эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем	102
эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем И.Ю. Скворцов, Л.Б. Кандырин, П.В. Суриков, В.Н. Кулезнев. Получение композитов на основе эпоксилных сверующих молифицированиих	102
эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем И.Ю. Скворцов, Л.Б. Кандырин, П.В. Суриков, В.Н. Кулезнев. Получение композитов на основе эпоксидных связующих, модифицированных малыми концентрациями углеролных нанотрубок и исслелование их	102
эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем И.Ю. Скворцов, Л.Б. Кандырин, П.В. Суриков, В.Н. Кулезнев. Получение композитов на основе эпоксидных связующих, модифицированных малыми концентрациями углеродных нанотрубок и исследование их физико-механических свойств	102

Review	CONTENTS	
MITHT		
	THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY	
	<i>P.G. Rumyantsev, V.I. Zhuchkov, A.K.Frolkova, A.V.Anisimov.</i> Using gas- liquid chromatrography to choose solvents for separation of biazeotropic benzene – perfluorobenzene mixture by extractive rectification	3
	L.A. Serafimov, A.V. Frolkova, V.V. Illarionov. Elements of the set of diagrams of binary systems	10
3/2010	<i>T.V. Chelyuskina, M.Yu. Marchenkova, A.A. Kulakova.</i> Mathematical simulation and research of vapor-liquid equilibrium in systems ethanol/water/ethylenediamine and ethanol/water/butylamine	18
	<i>M.H. Elhussien, E.M. Evstigneeva, V.R. Flid.</i> Linear free energy relationships in theoretical NMR ¹³ C spectra of $sin-[(1-R-\eta^3-C_3H_4)Pd(Me_2C=O_2)^+$ complexes	26
Редакция:	CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS	
Агаянц И.М. Наумова Ю.А.	L.Yu. Alikberova, D.V. Albov, T.A. Antonenko, I.M. Kochetova, N.S. Rukk. Thiourea complexes of neodymium(III) and gadolinium(III) iodides. synthesis and structure	30
Семерня Л.Г. Середина Г.Д.	<i>V.V. Apanasenko.</i> The balance scheme of trichlorosilane production process made in «EXCEL»	34
	D.V. Bychenkov, S.A. Semenov, A.M. Reznik. Complexation of scandium upon its extraction by N -(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)- β -hydroxyethylmethylamine (NBEA-2) from chloride solutions in octanol	41
	A.Yu. Gervald, N.I. Prokopov, Yu.M. Shiryakina. Synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles	45
Адрес редакции: 119571, г. Москва,	<i>O.V.Petrakova, D. V. Drobot.</i> Anodic dissolution of rhenium in methanol/acetylacetone mixture	50
пр. Вернадского, 86, к. Л-119	of phenolic type extractants D.N. Titov, L.G. Bruk, I.V. Oshanina, O.N. Temkin, G.M. Kuz'micheva.	57
телефон: (495) 936-82-88 e-mail: vestnik@mitht.ru	<i>Ya.V.Zubavichus, A.A. Veligzhanin, N.V. Sadovskaya.</i> The state of palladium and copper on the surface of freshly prepared low temperature carbon monoxide oxidadation catalyst PdCl ₂ -CuCl ₂ / γ -Al ₂ O ₃	62
	CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND	
	BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES	
	D.S. Esipov, E.V. Sidorenko, O.V. Esipova, T.A. Gorbacheva,	
Подписано в печать 16.06.2010 г. Формат 60х90/8.	<i>1.S.Nevredimova, A.L. Krushinskiy, V.S. Kuzenkov, V.P. Reutov.</i> Determining 8-oxo-2'-deoxyguanosine/2'-deoxyguanosine ratio in DNA by reverse phase HPLC combined with amperometric detection	69
Бумага офсетная.	D.S. Lutokhina, G.S. Veryasov, A.V. Bakhtin, Yu.M. Kiselev. Mass	
Гарнитура Times. Печать офсетная.	spectrometry of metalloporphyrins. 2. Vapor pressure of cobalt, nickel, and copper octaethylporphyrinates	75
Уч. изд. листов 4,4. Заказ № 197.	L.A. Poruchikova, T.N. Liu, D.A. Bezrukov, A.P. Kaplun. Interaction of spherical amorphous nanoparticles of birchbark triterpenoids with bilirubin	77
Тираж 500 экз.	ethanesulfonic acid (taurine): problems and perspectives SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES	79
	Z.B. Artykova, I.A. Gritskova, S.A. Gusev, L.Y. Basyreva, V.A. Sotchilin,	
Отпечатано с оригинал-макета в	<i>M.I.Shtilman, A.V. Goryachaya, G.P. Kheynman, S.A. Kedik, N.I. Prokopov.</i> The synthesis diagnostic test systems on the basis of polymer microspheres in the	82
«ГЕЛИОПРИНТ»	<i>M.Y. Boksha, M.M. Antipova, O.M. Popova, Y.A. Naumova.</i> Investigation of styrene-acrylonitrile copolymer and polyurethane compatibility in solutions	88
119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1	V.B. Ivanov, S.I. Voinov, A.A. Olkhov, M.V. Solin, M.A. Goldshtrakh, S.V.Vlasov. Photooxidation of blends of vinyl alcohol – vinyl acetate	92
	<i>T.V. Konovalova, V. D. Yulovskaya, O. A. Serenko.</i> Influence of rubber nature on properties of dynamic thermoplastic elastomer	97
	I.D. Simonov-Emelianov, A.Y. Zarubina, A.N. Trofimov, P.V. Surikov, L.K.Sheulova. Rheokinetics curing of epoxy oligomers produced by industry	102
	with amine hardener. <i>I.Y. Skvortsov, L.B. Kandyrin, P.V. Surikov, V.N. Kuleznev.</i> The composites	
	based on epoxy resin modified of low concentrations of carbon nanotubes and their properties investigation.	108

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.048.65

ВЫБОР РАЗДЕЛЯЮЩИХ АГЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ БИАЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ БЕНЗОЛ – ПЕРФТОРБЕНЗОЛ

П. Г. Румянцев, старший научный сотрудник, В. И. Жучков, старший научный сотрудник, А. К. Фролкова, профессор, А. В. Анисимов, доцент кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail:frolkova@mitht.ru

Из ряда потенциально эффективных разделяющих агентов для процесса экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бензол – перфторбензол с помощью газожидкостной хроматографии проведен отбор максимально селективных разделяющих агентов, которые обеспечивают два теоретически возможных варианта разделения смеси на компоненты.

Gas-liquid chromatography was used for estimating the selectivity of solvents for the separation of biazeotropic benzene – perfluorobenzene mixture based on extractive rectification. The selected optimal solvents enable two theoretically feasible variants of the mixture separation.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, разделяющий агент, газожидкостная хроматография, неподвижная жидкая фаза, селективность, время удерживания.

Key words: extractive rectification, separating agent, gas-liquid chromatography, stationary liquid phase, selectivity, retention time.

1. Введение

При разделении многокомпонентных смесей обычно ставится задача выделения из нее целевого продукта (или продуктов) заданного качества. Наличие термодинамических ограничений фазового равновесия (азеотропия и разделяющие многообразия областей ректификации) делает невозможным использование обычной ректификации для разделения смеси на индивидуальные компоненты, и в частности, биазеотропной смеси бензол (Б) – перфторбензол (ПФБ). В таких случаях требуются специальные методы разделения [1], и в том числе, экстрактивная ректификация (ЭР) [2], располагающая эффективным инструментом воздействия на равновесные соотношения в азеотропных смесях - большим набором экстрактивных агентов с различными физико-химическими свойствами.

Добавление третьего компонента (экстрактивный или разделяющий агент, РА) в бинарную смесь 1-2 изменяет межмолекулярное взаимодействие (ММВ) исходных компонентов бинарной смеси, что, соответственно, вызывает изменение их относительной летучести ($\alpha_{1,2}$). При этом, чем выше величина относительной летучести компонентов 1,2 в присутствии РА ($\alpha_{1,2,PA}$) по сравнению с таковой в отсутствие РА ($\alpha_{1,2}$), тем эффективнее процесс экстрактивной ректификации. Иначе говоря, разделяющий агент должен быть селективным, то есть избирательно взаимодействовать только с одним из компонентов исходной смеси, чтобы обеспечить максимальное значение величины селек-

$$S = \alpha_{I,2(PA)} / \alpha_{I,2} \tag{1}$$

Из двух основных факторов действия разделяющего агента – селективного межмолекулярного взаимодействия с одним из компонентов (I) и разбавления исходной смеси (II), фактор I является определяющим, как, соответственно, и все мероприятия, связанные с поисками селективного разделяющего агента. В монографии [2] изложены основные методы выбора разделяющих агентов, которые условно могут быть разделены на две группы.

Методы первой группы основаны на анализе имеющихся экспериментальных данных о свойствах растворов, образованных компонентами заданной смеси и потенциальными разделяющими агентами. Это данные о парожидкостном равновесии (ПЖР) (в том числе и полученные расчетным путем), температурах кипения, азеотропии, растворимости. Необходимо отметить и новую методологию подбора разделяющих агентов и прогноза результатов разделения [3], основанную на экспериментальных или расчетных данных по ПЖР и анализе хода различных изо-многообразий в производной диаграмме (многообразий единичной относительной летучести, псевдоидеальных многообразий, температурных складок, изотермоизобар Банкрофта, изотермо-изобар инверсии парциальных мольных теплот испарения). Использование таких методов осложняется необходимостью получения большого объема экспериментальных данных по ПЖР (высокие финансовые и трудовые затраты, отсутствие чистых веществ и др.) или соответствующего объема расчетных данных по ПЖР (проблемы адекватности математических моделей, часто необходимость в экспериментальных данных по ПЖР). Эти трудности наиболее заметно проявляются при необходимости разработки технологий разделения смесей малоизученных или новых веществ.

Вторая группа включает методы, использующие данные об индивидуальных свойствах как исходных компонентов, так и потенциальных разделяющих агентов. Это данные о структуре молекул, наличии функциональных групп, способности к специфическим ММВ и др., применение которых позволяет на качественном уровне [4,5] оценить возможность селективного взаимодействия РА с компонентами и выбрать группу потенциально эффективных разделяющих агентов. Однако для выбора наиболее селективного агента и в этом случае нужны данные о ПЖР в системах 1-2 и 1-2-РА.

Выбор оптимального РА может быть существенно упрощен, если для определения величин селективности разделяющих агентов из отобранной группы использовать экспериментальный метод на базе газожидкостной хроматографии [2]. Этот метод позволяет количественно оценивать селективность реального РА в условиях бесконечного разбавления компонентов разделяемой смеси в РА, то есть когда оцениваются только взаимодействия «РА компонент 1» и «РА – компонент 2», а вкладом MMB типа «1 – 1», «2 – 2», «1 – 2» в величину $\alpha_{1,2(PA),\infty}$ можно пренебречь. Привлекательность метода ГЖХ для выбора оптимального РА основывается на доступности метода (используются отработанные технологии и техника ГЖХ), малых затратах времени и материалов, воспроизводимости и надежности результатов. Кроме того, обширный справочный материал в литературе по ГЖХ может эффективно использоваться на этапе формирования группы потенциальных РА для разделения заданных смесей методом ЭР (например, таблицы констант Мак-Рейнольдса [6], индексов Ковача [5], удельных или относительных объемов удерживания [5]).

Использование метода ГЖХ при оценке селективности разделяющих агентов для ЭР основано на физико-химическом единстве процессов, лежащих в основе ЭР и ГЖХ: разделяющий агент в ЭР (или неподвижная жидкая фаза (НЖФ) в ГЖХ) должны обеспечить существенное отличие в растворимости компонентов 1 и 2 в жидкой фазе парожидкостной системы 1-2-РА (или 1-2-НЖФ). Последнее выразится в разной величине среднего времени пребывания молекул веществ 1 и 2 в жидкой фазе и, соответственно, в разных их концентрациях в паровой фазе и далее в разных их скоростях продвижения по колонке в случае ГЖХ или в разной степени перераспределения легколетучего и тяжелолетучего компонентов между противоточными фазами в ЭР. Таким образом, для разделения компонентов заданной смеси 1-2 в ГЖХ и в ЭР требуется одно и то же: РА в ЭР (или НЖР в ГЖХ) должны обеспечить значимое увеличение относительной летучести компонентов 1-2 в системе 1-2-РА (или 1-2- НЖФ) по сравнению с относительной летучестью в исходной смеси 1-2. Технология ГЖХ при использовании разделяющего агента в качестве НЖФ позволяет быстро количественно оценить его пригодность для разделения конкретной смеси благодаря расчету селективности РА на основе легкодоступных измерений.

В ГЖХ при большом избытке НЖФ по сравнению с величиной пробы (смесь разделяемых компонентов) разделение проходит в условиях бесконечного разбавления компонентов пробы в НЖФ. В этих условиях коэффициент распределения компонента между подвижной газовой фазой и НЖФ линейно связан с параметрами удерживания компонента уравнением [7]:

 $V_R = V_0 + V_{\infty} \cdot K_R$, (2) где: V_R – объем удерживания компонента, V_o – «мертвый» объем хроматографической системы, V_{∞} – объем НЖФ, K_R – коэффициент распределения компонента.

Соответствующий коэффициент распределения K_R можно вычислить из легко измеряемых параметров удерживания и тем самым определить условия фазового равновесия для низких концентраций компонента R:

$$K_{R} = V_{V}^{T} = \frac{(V_{R} - V_{O})j}{V_{\pi}},$$
 (3)

где: V_V^T – объемный удерживаемый объем (при температуре колонки), ј – фактор градиента давления газа в колонке, $(V_R - V_0)j$ – эффективный удерживаемый объем, V_{∞} – объем неподвижной жидкости в колонке [7].

Коэффициент распределения вещества *R* между газовой и жидкой фазами связан с коэффициентом активности этого вещества в растворе уравнением:

$$K_R = \frac{RTN_{\mathcal{M}}}{p_R^0 \gamma_R^\infty},\tag{4}$$

где: N_{∞} – число молей НЖФ на сорбенте (в единице объема сорбента), γ_R^{∞} – коэффициент активности компонента при бесконечном разбавлении, p_R^o – упругость паров компонента в нормальных условиях.

Приравняв выражения (3) и (4), можно рассчитать величину коэффициента активности компонента R в бесконечно разбавленном растворе γ_{R}^{∞} :

$$\gamma_R^{\infty} = \frac{RTN_{\#}V_{\#}}{p_R^o (V_R - V_o)j} \,. \tag{5}$$

В этом уравнении величину приведенного удерживаемого объема ($V_R - V_o$) компонента R можно выразить через приведенное время удерживания t'_R :

$$V_R' = \left(t_R V_{\rm FH} - t_o V_{\rm FH}\right) = t_R' V_{\rm FH},$$

где: V'_R — приведенный удерживаемый объем компонента R; $V_{\text{гн}}$ — объемная скорость газаносителя при температуре колонки; t_R — время удерживания компонента R; t_0 — время удерживания несорбирующегося компонента.

Уравнение для γ_R^{∞} , выраженное через приведенное время удерживания компонента R, будет иметь вид:

$$\gamma_R^{\infty} = \frac{RTN_{\#}V_{\#}}{p_R^o jt_R'V_{\text{\tiny FH}}}.$$
(6)

Таким образом, по полученным экспериментально с помощью ГЖХ параметрам удерживания можно рассчитывать коэффициенты активности компонентов в бесконечно разбавленных растворах. Ясно, что при этих измерениях должно быть максимально устранено влияние адсорбционной активности носителей на параметры удерживания хроматографируемых веществ с использованием всех имеющихся способов.

Для выбора разделяющих агентов нет необходимости в определении коэффициента активности каждого компонента. Достаточно найти отношение их коэффициентов активности, поскольку в соответствии с уравнением

$$\alpha_{I,2} = \frac{p_I^0}{p_2^0} \frac{\gamma_I}{\gamma_2},$$
(7)

оно определяет значение коэффициента относительной летучести рассматриваемых двух компонентов при их взаимодействии с НЖФ. При использовании хроматографических данных по удерживанию компонентов 1 и 2 на НЖФ, представляющей собой потенциальный разделяющий агент для экстрактивной ректификации, γ_1 и γ_2 – коэффициенты активности веществ 1 и 2 в системах «1 – НЖФ» и «2 – НЖФ», а величина $\alpha_{1,2}$ отражает относительную летучесть компонентов 1 и 2 в присутствии большого избытка разделяющего агента.

Используя выражение (6), получаем через приведенное время удерживания t'_R простое уравнение, которое выражает предельно возможную селективность НЖФ (РА) S^{∞} :

$$S^{\infty} = \frac{\gamma_1^{\infty}}{\gamma_2^{\infty}} = \frac{t_2'}{t_1'} \frac{p_2^0}{p_1^0},$$
(8)

где: t'_2 и t'_1 – приведенные времена удерживания веществ 1 и 2 на рассматриваемой НЖФ в заданных условиях.

Соотношение (8) и лежит в основе применения ГЖХ для выбора оптимального разделяющего агента для процесса ЭР. Из простого по технике, малозатратного и непродолжительного по времени эксперимента получаем количественную оценку селективности разделяющих агентов. Следует, однако, помнить, что в условиях реальной экстрактивной ректификации избыток разделяющего агента не может быть очень большим из-за затруднений с его регенерацией. Кроме того при конечных концентрациях компонентов в смеси 1-2-РА могут проявиться свойства, связанные, например, с наличием бинарных и тройных азеотропов, а также с расслаиванием жидкой фазы. Поэтому необходимо или тщательно изучить парожидкостное равновесие в системе 1-2-РА, или собрать надежные литературные данные по ПЖР.

2. Экспериментальная часть

2.1. Хроматографический эксперимент. Аналитическое обеспечение.

При испытании потенциальных разделяющих агентов технология приготовления сорбентов, колонок и методика измерения параметров удерживания исходных компонентов полностью совпадают с приемами обычной аналитической газожидкостной хроматографии и проводятся на обычном газовом хроматографе. Сорбенты готовятся по общепринятой методике выпаривания в керамической чашке [5]. Надежная оценка селективности методом ГЖХ сопряжена с выполнением двух важных требований к сорбенту: применение высокоинертных диатомитовых носителей для максимального снижения адсорбционного действия поверхности носителя на молекулы растворенных в НЖФ компонентов 1 и 2 и использование предельного для данного носителя количества НЖФ. В настоящей работе использовался инертный диатомитовый носитель Хроматон N-Супер [6], допускающий нанесение до 15% НЖФ (от веса носителя), а также полимерный носитель Полихром-1 [6] (гранулированный полиперфторэтилен), допускающий нанесение до 20% НЖФ.

Все девять рабочих сорбентов для рассматриваемой группы разделяющих агентов готовились из Хроматона N-Супер (0.16-0.2 мм) с 15% НЖФ. Сорбенты помещали в стандартные стеклянные колонки длиной 1 м (диаметр 5/3 мм). Колонки кондиционировали в токе гелия в течение четырех часов при температуре 100°С. Поскольку коэффициент относительной летучести зависит от температуры, хроматографирование необходимо проводить при температуре, близкой к температуре проведения экстрактивной ректификации. При испытании ряда разделяющих агентов все хроматографические определения должны проводиться при одной температуре. Измерения проводили на хроматографе Цвет–100 с катарометром при температурах: колонка – 80°С, испаритель – 150°С, катарометр – 170°С. Газ-носитель – гелий (40 мл/мин), объем пробы – 0.2-0.4 мкл.

Для измерения относительного удерживания компонентов рассматриваемой пары веществ (бензол-перфторбензол) на испытуемом образце разделяющего агента (колонка с соответствующим сорбентом) определяют время удерживания (в секундах) перфторбензола (t_1) , бензола (t_2) и несорбирующегося газа (воздух, t_0). Далее вычисляют приведенные времена удерживания $t'_1 = (t_1 - t_0)$ и $t'_2 = (t_2 - t_0)$ и селективность $S^{\infty} = t'_2/t'_1$ (p_2^0/p_1^0)=const при закрепленной температуре).

Для проведения измерений в ГЖХ необходимы высокочистые образцы бензола и перфторбензола, а также отобранных разделяющих агентов. Особенно высоки требования к содержанию в образцах воды. Оценка содержания воды и примесных компонентов в образцах рассматриваемых веществ производилась с помощью ГЖХ. Использовался хроматограф Цвет-550М с катарометром и стеклянная спиральная колонка длиной 3.5 метра (диаметр 5/3.5 мм), заполненная полихромом-1 с 5% полидиметилсилоксана SE-30. Содержание воды в образцах определяли методом внутреннего стандарта (абсолютный н-бутанол). В использованных образцах бензола ч.д.а. и высокочистого перфторбензола вода практически отсутствовала.

Следует отметить, что при хроматографических испытаниях потенциальных разделяющих агентов нет особых требований к их чистоте, так как при стабилизации колонн с приготовленными сорбентами при повышенных температурах в токе гелия происходит удаление из основного вещества всех летучих примесей (включая воду), причем этот процесс легко контролируется катарометром хроматографа. Таким образом, располагая незначительным количеством исследуемого РА для приготовления сорбента, получаем данные по его селективности при бесконечном разбавлении на высокочистом РА. Это обстоятельство позволяет значительно экономить время и средства при оценке больших групп разделяющих агентов.

Оценку содержания примесей в двух образцах коммерческого перфторбензола и в бензоле ч.д.а. проводили на хроматографе Цвет-500М с капиллярной колонкой (0.32 мм; 100 м; 0.52 мкм; иммобилизованный полидиметилсилоксан). Высокочистый перфторбензол (99.89%) содержит незначительное количество примесей, что позволяет использовать его в модельных смесях пефторбензол-бензол. Оценка качественного состава примесей в образцах перфторбензола проводилась на хроматомассспектрометре Agilent 5973N с капиллярной колонкой НР-1 (0.32 мм; 50 м; 0.52 мкм; иммобилизованный полидиметилсилоксан) и на основе данных банка масс-спектров NIST-98. Примеси в очищенном (99%) перфтор-бензоле состоят из недофторированных бензолов (три-, пента. хлорпентафторбензолы) и остатков растворителей, использованных вероятнее всего процессах фторирования и выделения в конечного продукта (хлористый метилен, тетрагидрофуран, бензол и 1-гептен). В высокочистом перфторбензоле основной примесью является пентафторбензол. В следовых количествах отмечены тетрагидрофуран, бензол и хлорпентафторбензол.

В использованном бензоле ч.д.а. примеси практически отсутствовали.

2.2. Выбор разделяющего агента.

Влияние разделяющего агента на относительную летучесть компонентов подлежащей разделению смеси определяется свойствами растворов «компонент – разделяющий агент», которые обусловлены физическими свойствами веществ и соответствующими межмолекулярными взаимодействиями. Ясно, что значительное изменение относительной летучести компонентов возможно только при сильном селективном взаимодействии РА с одним из них.

Разделяющий агент помимо его способности изменять относительную летучесть компонентов исходной смеси в желаемом направлении должен удовлетворять требованиям общего технологического характера, а именно: легко регенерироваться из смесей с исходными компонентами (в частности, не образовывать азеотропов с ними), быть безопасным в обращении, доступным, дешевым, инертным в отношении компонентов разделяемой смеси и оборудования и др.

В рассматриваемом случае мы имеем дело с двумя ароматическими соединениями – бензолом и перфторбензолом. Хотя наличие двух бинарных азеотропов и свидетельствует о специфических межмолекулярных взаимодействиях в этой смеси, в то же время известно об аномально низкой температуре кипения ПФБ, не соответствующей большой молекулярной массе этого соединения, что свидетельствует о слабом взаимодействии молекул в жидком перфторбензоле. Имеются данные, свидетельствующие об аномально слабом удерживании перфторированных соединений, и в том числе перфторбензола, на полярных НЖФ различной природы [11].

С другой стороны, известно о сильном удерживании бензола многими полярными НЖФ с нитрильными, фенильными, нитро, гидроксильными и другими функциональными группами, обладающими электроноакцепторными свойствами [5, 6]. Это объясняется тем, что электронное облако *п* -электронов бензола легко деформируется и взаимодействует с электроноакцепторными функциональными группами растворителя, что приводит к высокой растворимости бензола в таком растворителе. Перфторбензол фторированный аналог бензола - не проявляет таких свойств и аномально слабо растворяется в таких растворителях, что, вероятно, связано с экранирующим эффектом объемных заместителей – атомов фтора.

Очевидно, в качестве разделяющего агента для ЭР смеси Б-ПФБ следует выбрать полярные жидкости, молекулы которых обладают функциональными группами с электроноакцепторными свойствами. Выбор таких веществ широк, причем можно использовать справочные данные как непосредственно из источников по экстрактивной ректификации [2], так и данные хроматографических источников, касающиеся оценки разделительных свойств и выбора НЖФ [5, 6].

В настоящей работе из девяти растворителей пять были определены из анализа данных по удерживанию бензола на различных НЖФ в рамках констант Мак-Рейнольдса [6] (№ 3-7, табл. № 1) с учетом требований к разделяющим агентам в ЭР, два (№ 1, 2) – из таблиц смесей, разделяемых с помощью ЭР [2], один (№ 8) – для проверки из работы [8] и один (№ 9) – по результатам собственного поиска растворителей, селективно удерживающих перфторбензол.

Таблица 1. Селективность при бесконечном разбавлении – $S_{I,2(PA)}^{\infty}$ ряда растворителей для разделения смеси бензол - перфторбензол.

N⁰			Время удерживания, сек					
п.п.	Растворители (РА)	t_0	t_1	t_2	t_1'	t_2'	t_{2}^{2}/t_{1}^{2}	
1	Циклогексанон	28.5	34.3	37.4	5.8	8.9	1.5	
2	Циклогексанол	28.4	43.0	58.7	14.6	30.3	2.1	
3	Трисцианэтоксипропан	26.5	31.5	44.5	5.0	18.0	3.6	
4	Полифенилметилсилоксан-4	32.0	70.0	85.0	38.0	53.0	1.4	
5	Диэтиленгликоль	27.0	45.0	147.0	18.0	120.0	6.6	
6	Этиленгликоль	35.3	42.4	64.3	7.1	29.0	4.1	
7	Глицерин	33.0	39.0	64.2	6.0	31.2	5.2	
8	Диметилсульфоксид	33.4	53.6	75.8	20.2	42.4	2.1	
9	Kel-F-10	28.9	198.3	125.5	169.4	96.6	0.57	
10	Полихром-1	18.0	53.0	45.0	35.0	27.0	0.77	

При оценке селективности разделяющих агентов в качестве инертного носителя применялся тефлоновый носитель Полихром-1. Было установлено, что этот носитель обладает высокой селективной удерживающей способностью в отношении перфторбензола: на колонке с чистым носителем Полихром-1 перфторбензол удерживается в 1.2 раза сильнее, чем бензол. В связи с этим его нельзя применять в качестве носителя в работах по измерению параметров удерживания в режиме ГЖХ в смесях, содержащих перфторбензол, из-за большого вклада в величину удерживания ПФБ со стороны носителя Полихром-1. Это означает, что селективность для пары Б-ПФБ, полученная на сорбенте «НЖФ + Полихром-1», не будет соответствовать истинной величине селективности, формируемой только действием НЖФ (разделяющим агентом).

Однако в факте установления сильной сорбционной активности Полихрома-1 в отношении ПФБ есть и положительный аспект, поскольку становится ясно, какова должна быть химическая природа разделяющего агента для обеспечения селективного растворения ПФБ. Селективную абсорбцию ПФБ должны обеспечивать жидкие перфторированные углеводороды с подходящей температурой кипения.

Этот вывод был проверен с помощью жидкого фторированного масла (олигомеры политрифторхлорэтилена) марки Kel-F-10 [6] с предельной температурой применения в ГЖХ – 100°С. Результат оценки селективности масла в отношении разделения смеси Б-ПФБ приведен в табл.1 (№ 9).

2.3. Обсуждение результатов.

Из табл. 1 видно, что разделяющие агенты № 1-8 изменяют относительную летучесть смеси бензол – перфторбензол в направлении снижения летучести бензола, поскольку во всех случаях приведенные времена удерживания бензола выше величин этих параметров для перфторбензола. При этом наиболее селективны гликоли: этиленгликоль (ЭГ) и диэтиленгликоль (ДЭГ) и глицерин. Поскольку глицерин при нагревании в присутствии примесей разлага-

ется, нет смысла его использовать, даже несмотря на высокое значение селективности. РА должен хорошо растворять один из компонентов смеси, чтобы обеспечить эффективный массобмен при определенном расходе разделяющего агента в условиях реальной ректификации. В связи с этим растворяющая способность конкурирующих агентов в отношении компонентов разделяемой смеси также является важным фактором выбора оптимального агента. В случае ЭГ и ДЭГ по данным температурных зависимостей растворимости бензола в ЭГ и ДЭГ [9] предпочтительнее использование ДЭГ (растворимость бензола при 60°С - 36.7% масс.), чем ЭГ (растворимость бензола при 60°С - 7.07% масс.). Низкая растворимость бензола в ЭГ может привести к расслаиванию жидкой фазы в нижней части колонны и получению гетерогенного кубового продукта при ЭР смеси бензол – перфторбензол с использованием ЭГ.

Необходимо с осторожностью подходить к большим величинам селективности, определямым методом ГЖХ для полярных разделяющих агентов и нейтральных разделяемых компонентов, поскольку в подобных случаях большие величины удерживания компонентов в ходе хроматографирования формируются не столько за счет растворения в НЖФ, сколько за счет доминирующей адсорбции разделяемых компонентов на поверхности НЖФ [5]. При этом фактическая растворимость компонентов в РА может быть незначительной даже и при рабочей температуре ректификации. Например, для трисцианэтоксипропана (ТЦЭП, №3) низкие значения приведенных времен удерживания для ПФБ и бензола свидетельствуют о слабом межмолекулярном взаимодействии этих компонентов с ТЦЭП и, соответственно, об их низкой растворимости в ТЦЭП. Относительно высокая величина селективности ТЦЭП по бензолу (3.6) формируется за счет вклада поверхностной адсорбции в величину удерживания бензола и низкой величины удерживания ПФБ. В целом же сорбционная способность ТЦЭП в отношении ПФБ и бензола очень низка, что количественно может быть охарактеризовано величинами коэффициентов емкости k' [7, 12] хроматографической колонки с ТЦЭП по бензолу и величины $(k' = t_i'/t_0)$ равны, ПФБ. Эти соответственно, 0.19 и 0.68 для ПФБ и Б, то есть величины удерживания составляют только десятые доли от величины удерживания несорбирующегося вещества (воздух). Выбрав такой РА только по хроматографическим данным о селективности, можно неожиданно столкнуться с низкой эффективностью работы ректификационной колонны вплоть до образования гетерогенного кубового продукта. В связи с этим понятна важность надежных данных по температурным зависимостям растворимости исходных компонентов в РА для выбора оптимального РА из ряда растворителей, охарактеризованных с помощью ГЖХметода.

Циклогексанон (ЦГН) и полиметилфенилсилоксан-4 (ПФМС-4) обладают минимальным значением селективности в рассматриваемом ряду растворителей. При этом, судя по величинам приведенных времен удерживания, растворимость ПФБ и бензола в ЦГН незначительна. Те же величины в случае ПФМС-4 свидетельствуют о существенной растворимости обоих компонентов в ПФМС-4, но при этом не обеспечивается приемлемая величина селективности из-за отсутствия достаточной специфичности взаимодействия молекул полиметилфенилсилоксана с бензолом.

Циклогексанол (ЦГЛ) и диметилсульфоксид (ДМСО) имеют одинаковое значение селективности - 2.1, но из рассмотрения величин удерживания бензола и ПФБ на этих растворителях следует, что ДМСО обеспечивает эту селективность при более высокой растворимости бензола, чем у ЦГЛ, и поэтому он более предпочтителен в качестве РА. Кроме того, ДМСО более доступен в чистом виде и устойчив при регенерации.

Данные по селективности, полученные для ДМСО, и в целом обоснование выбора ДМСО в качестве РА для осуществления экстрактивной ректификации смеси Б-ПФБ с выводом ПФБ в качестве дистиллата согласуются с результатами работы [8]. Селективность ДЭГ как разделяющего агента для вывода ПФБ в качестве дистиллата втрое выше, чем у ДМСО, и его следует применять, но сильное удерживание бензола диэтиленгликолем может осложнить процесс регенерации разделяющего агента.

Результат оценки селективности разделения пары Б-ПФБ на масле Kel-F-10 (№ 9) показывает, насколько велика селективность взаимодействия перфторированных углеродных цепей масла с перфторбензолом – при практически равных температурах кипения Б и ПФБ удерживание ПФБ в 1.7 раза выше удерживания бензола. Снижение летучести ПФБ в присутствии перфторированного масла позволяет использовать масло в качестве разделяющего агента для изменения точки вывода компонентов по сравнению с вариантом применения ДЭГ или ДМСО: в дистилляте будет выводиться бензол, в кубовом продукте – ПФБ и масло. При этом, судя по величинам приведенного времени удерживания для ПФБ и Б, масло обеспечивает высокую степень растворимости как ПФБ, так и Б (коэффициент емкости на колонке с Kel-F-10 составляет для ПФБ – 5.8, для бензола – 3.3). Эти результаты означают, что для осуществления ЭР с этим РА для получения чистого бен-

зола в дистилляте понадобится высокоэффективная колонна. Для оптимизации этого варианта имеет смысл оценить селективность индивидуальных перфторуглеродов, например, $C_9F_{20}(T_{kun}=125^{\circ}C)$ и $C_{10}F_{22}(T_{kun}=238-240^{\circ}C)$ [10].

Таким образом, чрезвычайно трудная для ректификационного разделения биазеотропная смесь компонентов с практически равными температурами кипения может быть разделена на компоненты по двум предельным вариантам разделения бинарной смеси благодаря использованию экстрактивной ректификации с двумя селективными разделяющими агентами разной природы.

3. Выводы

В результате оценки селективности газохроматографического разделения смеси бензол – перфторбензол на девяти образцах потенциальных разделяющих агентов показано:

1. Для разделения смеси бензол-перфторбензол на компоненты в режиме экстрактивной ректификации с выводом перфторбензола в качестве дистиллата пригодны диэтиленгликоль и диметилсульфоксид (в порядке снижения эффективности).

2. Показана селективная (по сравнению с бензолом) сорбция перфторбензола как полимерным тефлоновым сорбентом Полихром-1, так и политрифторхлорэтиленовым маслом Kel-F-10. Величина селективности масла Kel-F-10 в отношении удерживания пефторбензола позволяет использовать масло в качестве разделяющего агента и реализовать разделение смеси бензол-перфторбензол с выводом бензола в качестве дистиллата и перфторбензола в качестве кубового продукта (в смеси с маслом).

3. Полученные данные в части, касающейся диметилсульфоксида, хорошо согласуются с выводами авторов работы [8] о возможности выделения перфторбензола в качестве дистиллата при экстрактивной ректификации смеси бензол-перфторбензол в присутствии диметилсульфоксида и с нашими экспериментальными данными о паро-жидкостном равновесии в системе бензол-перфторбензол-диметилсульфоксид.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Серафимов, Л. А. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 2. – С. 193–201.

2. Коган, В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В. Б. Коган. – Л. : Химия, 1971. – 432 с.

3. Челюскина, Т. В. Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией / Т. В. Челюскина, Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова // Теор. основы хим. технологии. – 2009. – Т. 43, № 6. – С. 648–657.

4. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А. В. Киселев. – М.: Высшая школа, 1986. – 239 с.

5. Король, А. Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии / А. Н. Король. – М. : Химия, 1985. – 239 с.

6. Лурье, А. А. Хроматографические материалы : справочник / А. А. Лурье. – М. : Химия, 1978. – 440 с.

7. Вигдергауз, М. С. Расчеты в газовой хроматографии / М. С. Вигдергауз. – М. : Химия, 1978. – 247 с.

8. Разделение смеси бензол-перфторбензол экстрактивной ректификацией / М. И. Зарецкий [и др.] // Хим. технология. – 2004. – № 5. – С. 9–11.

9. Коган, В. Б. Справочник по растворимости : в 3 т. / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Т. 1, кн. 2. – М. – Л. : Изд. АН СССР, 1962. – 502 с.

10. Краткая химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 5. – М.: Сов. энциклопедия, 1967. – 595 с.

11. Руководство по газовой хроматографии : пер. с нем. / Под ред. А. А. Жуховицкого. – М. : Мир, 1989. – 503 с.

12. Аналитическая хроматография / К. И. Сакодынский [и др.]. – М. : Химия, 1993. – 464 с.

УДК 66.048:548

ЭЛЕМЕНТЫ МНОЖЕСТВА ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова, научный сотрудник,

В.В. Илларионов, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: illarionovvv@inbox.ru

сследованы все возможные элементы множества бинарных систем: идеальных, зеотропных, моно-, би- и триазеотропных, гомо- и гетерогенных. Подсчитано общее количество возможных типов диаграмм бинарных систем.

All the possible elements of the set of binary systems (ideal, zeotropic, mono-, bi-, triazeotropic, homoand heterogeneous) were explored. The overall amount of the possible types of diagrams of binary systems was calculated.

Ключевые слова: азеотропия, термодинамика гетерофазного равновесия, расслаивание, бинарные системы.

Key words: azeotropy, thermodynamics of heterophase balance, equilibrium, stratifying, binary systems.

В настоящее время известны тысячи бинарных систем, которые различаются по характеру отклонения от идеального поведения (положительные, отрицательные, смешанные), гомогенные и гетерогенные (с одной или двумя областями расслаивания [1]), зеотропные и азеотропные (моно-, би- [2–5] и триазеотропные [6]).

Для бинарных систем, по-видимому, первая классификация диаграмм фазового равновесия была предложена В.А. Свентославским [7]. Эта классификация основана на отклонении от закона Рауля в целом во всем диапазоне концентраций рассматриваемой диаграммы. В настоящее время для бинарных систем классической принято считать классификацию, основанную на топологических свойствах, как частный случай многокомпонентных смесей.

Классификация тройных систем, предложенная В.А. Свентославским, также основывалась на анализе отклонений бинарных составляющих от закона Рауля. В настоящее время известно три классификации систем, основанных на топологических закономерностях, выражаемых правилом азеотропии. Это классификация Ю.В. Гурикова [8], классификация В.Т. Жарова [9], и классификация, предложенная в [10] и подробно описанная в [11]. Все они отличаются обозначением того или иного типа или включением антиподов [9]. Наиболее компактной и теоретически обоснованной является классификация трехкомпонентных смесей, предложенная в [11]. Данная классификация является исчерпывающей и содержит типы, упущенные в работах Шрейнемакерса, Гурикова, работах японских исследователей и Дохерти [12]. Попытки В.М. Платонова и сотрудников сократить классификацию [11] по причине того, что часть диаграмм не воспроизводится с помощью уравнения Вильсона, потерпели неудачу и привели к ошибочным статьям, где была представлена сокращенная классификация [13-15].

Возможности классифицировать диаграммы векторных полей нод смесей, содержащих более

трех компонентов, рассмотрены в [9, 10, 16–19], однако, число таких диаграмм слишком велико.

Подробный анализ существующих на сегодняшний день классификаций представлен в [12, 20].

Системы с любым числом компонентов, с различными характерами отклонений от идеальности, зеотропные и азеотропные, гомогенные и гетерогенные составляют целое множество многокомпонентных систем. В ряду подмножеств первым стоит подмножество бинарных систем, содержащее минимально возможное число компонентов – два. Однако, количество диаграмм равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкостьпар таких систем при учете идеальности, неидеальности, наличия или отсутствия азеотропов и различного числа областей расслаивания уже достигает большого количества.

На рис.1 качественно представлена параметрическая плоскость, построенная на анализе симметричной модели [21], на которой изображено все множество бинарных систем в координатах $A-\ln P_1^{0}/P_2^{0}$.

Данная симметричная однопараметрическая модель имеет вид: $\ln \gamma_1 = (1 - x_1)^2 A$ и $\ln \gamma_2 = x_1^2 A$, где *A* может быть больше или меньше нуля.

Как уже ранее отмечалось, бинарные системы делятся на зеотропные и азеотропные. Данные свойства обусловлены отклонением бинарной системы от идеального поведения. Различают идеальные и неидеальные системы. Последние, в свою очередь, делятся на системы с положительным, отрицательным или смешанным отклонением. Идеальные системы всегда зеотропны. В идеальных системах A=0, и следовательно, $\gamma_1=1$, $\gamma_2=1$. Этим системам соответствует ось абсцисс на рис. 1. Появление азеотропа (одного, двух или трех) есть проявление более сильного отклонения от идеальности по сравнению с зеотропной системой, характеризующейся тем же отклонением. Высшей степенью отклонения от идеального поведения является появление в системе гетерогенного азеотропа (рис. 1).



Рис. 1. Разбиение параметрической плоскости симметричной модели на области, связанные с различным типом гомогенных и гетерогенных систем.

Так как в случае азеотропа $P_1^0 \gamma_l / P_2^0 \gamma_2 = 1$, то для существования гомогенного по жидкости азеотропа необходимо, чтобы выполнялось условие $\gamma_l / \gamma_2 = P_2^0 / P_1^0$. В то же время, если P_2^0 / P_1^0 превышает определенный предел, область между кривой ВС и ОК (рис. 1), область гетерогенности жидкой фазы, не содержит состава азеотропа, который является гомогенным. При этом смеси в области ограниченной кривыми ОК и ВЕ будут зеотропными. Между осью ординат и линией ВК располагаются гетероазеотропные смеси. В пределе, когда растворимость компонентов друг в друге равна нулю, $ln\gamma_l = ln\gamma_2 = 1$ и общее давление P равно сумме давлений P_2^0 и P_1^0 , т.е $P = P_2^0 + P_1^0$.

В работе [22] расчетно-графическое исследование модели раствора *NRTL* позволило воспроизвести все многообразие бинарных систем. Параметрическое пространство указанной модели качественно представлено на рис. 2.

Говоря об отклонении от идеальности, мы подразумеваем поведение жидкой фазы (в условиях далеких от критических паровая фаза принимается идеальной). Характеристикой или другими словами мерой отклонения от идеальности является коэффициент активности у.



Рис. 2. Разбиение параметрической плоскости модели NRTL на области, связанные с различным типом гомогенных и гетерогенных систем [22].



Рис. 3. Зависимость избыточной энергии Гиббса от концентрации компонента в бинарных системах с положительным (а), отрицательным (б) или смешанным отклонением (в-е).

Данный коэффициент является функцией избыточного потенциала Гиббса ΔG^E . Если на всем протяжении концентрационного симплекса $\Delta G^E > 0$, система проявляет положительное отклонение; $\Delta G^E < 0$ – отрицательное отклонение; $\Delta G^E < 0$ – отрицательное отклонение (рис.3 а и б). В случае смешанного отклонения концентрационный симплекс системы может быть разбит на две или три области, в которых $\Delta G^E < 0$ или $\Delta G^E > 0$ (рис.3 в-е). При этом следует отметить, что в зеотропных и моноазеотропных из вышеперечисленных отклонений. Проявление биазеотропии возможно только в случаях (в-е), триазеотропии – д, е.

В качестве еще одного признака деления бинарных смесей на группы может выступать

наличие в системе областей расслаивания. Отметим, что существование двух областей расслаивания в одной области $\Delta G^{E>0}$ вероятнее всего в системах только с положительным отклонением от идеальности. В случае, представленном на рис. 3д, также возможно появление двух областей расслаивания, однако уже в разных областях $\Delta G^{E>0}$, между которыми имеется область $\Delta G^{E<0}$.

Прежде чем перейти к азеотропным системам подсчитаем количество диаграмм зеотропных систем с учетом выше представленных признаков. На рис. 4 представлены диаграммы жидкость – пар и жидкость – жидкость – пар для идеальной (а), неидеальной гомогенной (б и в) и гетерогенной по жидкости системы (г и д).



Рис. 4. Диаграммы зеотропных бинарных гомогенных и гетерогенных систем.

Диаграмма на рис. 4а относится к идеальным системам, диаграммы на рис. 4б и в – зеотропные гомогенные системы, которые могут характеризоваться как положительным (рис. 3а) или отрицательным (рис. 3б), так и смешанным отклонением (рис. 3в-е), при этом вид кривой может отличаться от представленных на рис.4 б и в.

Диаграмме г рис. 4 могут соответствовать случаи а, в-е рис. 3. При этом следует отметить, что область расслаивания (случай г рис. 4) при смешанном отклонении от идеальности, соответствующему случаю д рис. 3, может принадлежать как одной, так и другой области $\Delta G^E > 0$. Диаграмме д рис. 4 отвечают случаи а и д рис.3.

Рассмотрим вопросы локализации бинарных азеотропов в моно-, би- и триазеотропных бинарных системах. В работе [23] показано, что в бинарной моноазеотропной системе, при условии $P_1^{0} > P_2^{0}$, положительный азеотроп всегда располагается в области между точкой легколетучего компонента и псевдоидеальной точкой (рис. 5a), а тяжелый – между точкой тяжело-летучего компонента и псевдоидеальной точкой (рис. 5б). При этом оба азеотропа будут располагаться в области $\gamma_1 < \gamma_2$ [23]. Также в работе [23] указано условие появления и области существования азеотропов для биазеотропных систем. К системам такого рода мы вернемся позднее.



На рис. 5 представлены области расположения азеотропов бинарных моноазеотропных систем с различным отклонением от идеального поведения. Из рисунка можно сделать следующие выводы:

- для случаев а и б: бинарный положительный и отрицательный азеотропы лежат в области $\gamma_1 < \gamma_2$, при этом положительный азеотроп прилегает к точке ЛЛК, а отрицательный – к точке ТЛК;

- для случая в: наблюдается уже две области $\gamma_1 < \gamma_2$, каждая из которых прилегает к точке чистых компонентов, при этом если в системе имеется положительный азеотроп, то он будет располагаться в области между псевдоидеальной точкой и первым компонентом (область x^* -1 на рис. 1в), а если отрицательный, следовательно, он будет принадлежать области между вторым компонентом и псевдоидеальной точкий (область 2- x^* на рис. 2в);

- для случая г: здесь уже наблюдается внутренняя область $\gamma_1 < \gamma_2$, а, следовательно, поя-

виться через стадию ГТА ни положительный, ни отрицательный азеотропы не смогут, такое отклонение в моноазеотропных смесях, когда положительный или отрицательный азеотропы располагаются во внутренней области, маловероятно;

- для случая д: при смешанных отклонениях, когда наблюдается три экстремума на зависимости избыточного потенциала Гиббса, имеем уже две области $\gamma_1 < \gamma_2$, расположение положительного азеотропа вероятнее всего в области x^* -1 (положительный азеотроп прилегает к точке ЛЛК);

- для случая е: также имеем две области существования бинарного азеотропа, однако в отличие от случая д, здесь вероятнее появление отрицательного азеотропа в области 2- *x**.

Исходя из условия, что область расслоения может располагаться только в области $G^{E}>0$, изобразим возможные диаграммы состояния для бинарных моноазеотропных систем (рис. 6).



Рис.6. Диаграммы состояния бинарных моноазеотропных систем с различным отклонением от идеального поведения. I-III – одна область расслоения, IV, V – две области расслоения.

Диаграммы состояния бинарных систем I, II (рис. 6) – реализуются в случаях а, 1в, д (рис.5); III – 2в; г, IV и V– случаи а и д рис.5. В случае б (рис.5) появление области расслоения принципиально невозможно, поскольку наблюдается отрицательное отклонение от идеального поведения.

Рассмотрим биазеотропные смеси. На рис.7 представлены все возможные случаи расположения азеотропов. Отметим, что появление биазеотропии возможно только в случае смешанных отклонений от идеального поведения.

На основании анализа представленных выше диаграмм гомогенных биазеотропных систем делаем следующие выводы:

- для случая а: для данного отклонения от идеального поведения возможна диаграмма

биазеотропной смеси, полученной через ВТА, поскольку последний зарождается в одной точке. Данная точка (ВТА), а, следовательно, и оба азеотропа будут принадлежать одной области $\gamma_1 < \gamma_2$, заключенной между двумя псевдоидеальными точками;

- для случая б: поскольку данная структура образуется через ГТА, т.е. положительный азеотроп должен зарождаться в точке ЛЛК, а отрицательный – в точке ТЛК, следовательно, они должны принадлежать разным областям $\gamma_1 < \gamma_2$, каждая из которых будет примыкать к соответствующей точке чистого компонента. Данные утверждения находятся в полном соответствии с диаграммой б рис.7;

- для случая в: здесь мы можем выделить две области существования бинарных азеот-



Рис. 7. Области расположения положительного и отрицательного азеотропов в бинарных гомогенных биазеотропных системах . (а, в, г – биазеотропия, полученная через BTA, б – биазеотропия, полученная через ГTA).

ропов, в области, заключенной между псевдоидеальными точками возможно появление биазеотропии через ВТА. Если предположить, что в указанной области может располагаться отрицательный азеотроп, то в области х*-1 возможно появление положительного азеотропа из точки ЛЛК через ГТА. Данный случай, как указывалось ранее, маловероятен и на рисунке не представлен;

- для случая г можно сделать аналогичный вывод, однако здесь при условии существо-

вания положительного азеотропа в области, ограниченной псевдоидеальными точками, возможно появление отрицательного азеотропа из точки ТЛК через ГТА (данный случай также не представлен на рисунке).

По аналогии с моноазеотропными системами для описанных случаев рассмотрим возможные диаграммы состояния бинарных биазеотропных систем (рис. 8). Диаграммы фазового равновесия I и II рис. 8 отвечают случаям а, в, г рис. 7, случаи III и IV – б рис.7, V-VI – случай в рис. 7.



Рис. 8. Диаграммы состояния бинарных биазеотропных систем (I-IV – одна область расслоения, V, VI – две области расслоения).



Рис. 9. Области расположения азеотропов в бинарных гомогенных триазеотропных системах.



Рис. 10. Диаграммы состояния бинарных триазеотропных систем (I-IV, IX и X – одна область расслоения, V-VIII – две области расслоения).

Рассмотрим триазеотропные системы. Здесь возможны всего два случая (рис. 9).

Из рисунка видно, что В области, заключенной псевдоидеальными между точками, располагаются положительный и отрицательный азеотропы, полученные через ВТА, положительный азеотроп в случае а) располагается в области у1<у2, прилегающей к точке ЛЛК, а отрицательный (случай б) - в области, прилегающей к точке ТЛК.

Для триазеотропных систем число воз-

можных фазовых диаграмм достигает уже десяти (рис. 10). В случае а рис.9 могут реализоваться диаграммы I-VIII, для б рис.9 – IX и X.

Проведенный выше анализ позволил определить все возможные элементы множества бинарных систем. Таким образом, количество возможных диаграмм с учетом классов, типов и подтипов достигает 61.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 10-08-00785-а.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

G^E – мольный изотермо-изобарный потенциал Гиббса; *P*⁰ – давление насыщенных паров чистого компонента; γ – коэффициент активности компонента; ВТА – внутренний тангенциальный азеотроп; ГТА – граничный тангенциальный азеотроп; ЛЛК – легколетучий компонент; ТЛК – тяжелолетучий компонент.

ИНДЕКСЫ:

1, 2, 3 – индексы компонентов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Френсис, Л. Равновесие жидкость – жидкость / Л. Френсис : пер. с англ. / под ред. Д. С. Циклеса. – М. : Химия, 1969. – 239 с.

2. Gaw, W. J. Thermodynamic properties of binary systems containing hexafluorobenzene / W. J. Gaw, F. I. Swinton // Trans. Faraday Soc. – 1968. – Vol. 64, № 8. – P. 2023–2024.

3. Srivastava, R. Total pressure vapor-liquid equilibrium data for binary systems / R. Srivastava, B. D. Smith // J. of Chem. Eng. Data. – 1985. – Vol. 30, № 3. – P. 308–313.

4. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота – бутилпропионат / Г. В. Шутова, В. М. Раева, Т. М. Кушнер, Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 3. – С. 832–835.

 5. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота – бутилбутират / Г. В. Шутова, В. М. Раева, Т. М. Кушнер, Л. А. Серафимов // Журн. общ. химии. – 1993. – Т, 66, № 1. – С. 171–176.

6. Нисельсон, Л. А. Равновесия 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

7. Свентославский, В. А. Азеотропия и полиазеотропия / В. А. Свентославский. : пер. с англ. / под ред. Л. А. Серафимова. – М. : Химия, 1968. – 244 с.

8. 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.

9. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л. : Химия, 1975. – 239 с.

10. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дисс. ... докт. техн. наук : 02.00.08 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1967. – 44 с.

11. 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.

12. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351–1365.

13. Бабурина, Л. В. Термодинамическое исследование фазовых диаграмм трехкомпонентных смесей / Л. В. Бабурина, В. М. Платонов, М. Г. Слинько // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 269, № 1. – С. 129–132.

14. Платонов, В. М. Описание паро-жидкостного равновесия гомогенных растворов и определение структуры фазовых диаграмм по характеристикам бинарных составляющих / В. М. Платонов, Г. А. Кац, Л. В. Морозова // Теор. основы хим. технологии. – 1971. – Т. 5, № 3. – С. 368–372.

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

16. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения много-компонентных смесей / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, №1. – С. 74–85.

17. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1992. – 452 с.

18. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы / Л. А. Серафимов, В. С. Тимофеев, Ю. А. Писаренко, А. В. Солохин. – М. : Химия, 1993. – 412 с.

19. Serafimov, L.A. Thermodynamic and Topological Analysis of Liquid-Vapor Phase Equilibrium Diagrams and Problems of Rectification of Multicomponent Mixtures. Chapter 10. Mathematical Methods in contemporary chemistry. Gordon and Breach Publishers, – 1996. P. 557.

20. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351–1365.

21. Равновесие между жидкостью и паром / Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим : пер. с англ. / под ред. А. Г. Морачевского. – М. : ИЛ, 1962. – 439 с.

22. Бабурина, Л. В. Качественный анализ модели фазового равновесия жидкость-жидкость-пар на основе уравнения NRTL / Л. В. Бабурина, Н. С. Маклашина // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 4. – С. 637–641.

23. 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.

УДК 541.123

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ЭТАНОЛ-ВОДА-ЭТИЛЕНДИАМИН И ЭТАНОЛ-ВОДА-БУТИЛАМИН

Т.В. Челюскина, доцент, М.Ю. Марченкова, студент,

А.А. Кулакова, студент кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: cheluskina@mitht.ru

проведена оценка параметров моделей Вильсона и NRTL для бинарных составляющих систем этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин, а также осуществлено математическое моделирование парожидкостного равновесия в бинарных и трехкомпонентных системах при атмосферном давлении.

Wilson and NRTL model parameters for binary components of ethanol-water-ethylenediamine and ethanol-water-butylamine systems were estimated. Besides, the mathematical simulation of vapor-liquid equilibrium in binary and ternary systems under atmospheric pressure was realized.

Ключевые слова: математическое моделирование, азеотроп, фазовые диаграммы, парожидкостное равновесие, параметры моделей, бинарная система, тройная система.

Key words: mathematical simulation, azeotrope, phase diagram, vapor-liquid equilibrium, model parameters, binary system, ternary system.

В химической промышленности для разделения многокомпонентных неидеальных смесей применяют разнообразные методы, например, кристаллизацию, адсорбцию, экстракцию, ректификацию и др. Самым распространенным способом разделения в технологии основного органического синтеза является ректификация, для использования которой технологам необходима информация о свойствах разделяемой смеси, о наличии азеотропов, и если таковые имеются - их характеристиках. С целью получения надежных данных о парожидкостном равновесии (ПЖР) систем обычно совмещают вычислительный и натурный эксперименты. В настоящее время при решении научных и технологических задач все большее распространение получает математическое моделирование. При применении в исследовательской практике данного метода актуальными являются проблемы выбора адекватной модели и оценки ее параметров, позволяющих качественно и количественно описать термодинамическое поведение бинарных и многокомпонентных систем [1]. В процессе моделирования фазового равновесия качество экспериментальных данных имеет большое значение, поскольку с ним непосредственно связана надежность этапа оценки параметров математических моделей [2].

Существуют рекомендации о предпочтительном выборе того или иного уравнения в зависимости от химической природы компонентов бинарной смеси [3] и классов бинарных растворов [4, 5]. При моделировании парожидкостного равновесия в многокомпонентных системах, составленных из разных бинарных составляющих, возникает задача отбора единственной модели.

Цель данной работы – получение математических моделей ПЖР при атмосферном давлении трехкомпонентных систем: этанол (Э) – вода (В) – этилендиамин (ЭДА) и этанол (Э) – вода (В) – бутиламин (БА). Для этого необходимо решить следующие задачи:

✓ выбрать математическую модель, дающую адекватное описание экспериментальных данных по парожидкостному равновесию;

✓ оценить надежность параметров выбранной модели;

✓ провести математическое моделирование парожидкостного равновесия и азеотропии в бинарных и тройных системах.

Системы этанол-вода-этилендиамин этанол-вода-бутиламин являются промышленными [6, 7]. Низшие жирные спирты высокой степени осушки требуются как в самой промышленности основного органического синтеза (в производствах синтетического глицерина, полиэтилена, полипропилена и др.), так и в других отраслях народного хозяйства. Для многих целей требуется обезвоженный этанол. Его применяют как растворитель (в лакокрасочной, фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности, в производстве взрывчатых веществ, кино- и фотопленки), в качестве сырья для получения многих промышленных продуктов, например бутадиена, этилацетата. Весьма перспективно использование этанола для получения белково-витаминного концентрата. Значительные количества этанола, производимого из пищевого сырья, расходуются на приготовление ликероводочных изделий, также

в качестве кислородсодержащей добавки для улучшения эксплуатационных свойств автомобильных бензинов. Этанол, предназначенный для технических и бытовых целей, иногда денатурируют. В [6, 7] отмечается, что использование аминов в качестве азеотропных агентов не требует их регенерации из водных растворов, которые являются товарными продуктами.

По экспериментальным данным при атмосферном давлении, приведенным в литературе, или псевдоэкспериментальным данным (модель UNIFAC) нами оценены малые параметры уравнения Вильсона и параметры уравнения NRTL для всех бинарных составляющих систем этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин как с учетом, так и без учета неидеальности паровой фазы.

Используя полученные параметры, провели математическое моделирование фазового равновесия в бинарных составляющих тройных систем, затем выбрали параметры, с которыми удалось адекватно описать равновесие жидкостьпар и азеотропию в бинарных системах, и использовали их для моделирования ПЖР тройных систем.

Выбор экспериментальных данных для бинарных смесей проводился таким образом, чтобы рассчитанные по двум моделям погрешности по температуре (ΔT , °C) и составу пара (Δy , м. д.) были наименьшими.

Для всех бинарных составляющих тройных систем проведен расчет коэффициентов распределения компонентов между жидкой и паровой фазами (*K*) и построены графики зависимостей K_1 , $K_2 = f(x_1)$, которые позволили более точно локализовать положение бинарных азеотропов на фазовых диаграммах.

Рассмотрим фазовое поведение бинарных составляющих систем этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин при атмосферном давлении.

В системе этанол-вода жидкая фаза является гомогенной как при низких температурах, так и при нормальных температурах кипения. Для этой бинарной составляющей были найдены два набора экспериментальных данных по ПЖР при давлении P = 760 мм рт. ст. [8]. По этим данным нами оценены малые параметры уравнения Вильсона и параметры NRTL, с использованием которых проведено математическое моделирование ПЖР в указанной системе. В табл. 1 представлены результаты математического описания тех экспериментальных данных, по которым ΔT и Δy являются минимальными.

Таблица 1. Описание ПЖР в системе этанол(1)-вода(2) уравнениями Вильсона и NRTL.

Погрешности описания (среднее отклонение)								
без учета неидеальности					с учетом неидеальности			
паровой фазы				паровой фазы				
W	ilson	NF	NRTL		lson	NRTL		
<i>∆T</i> , °C	<i>∆у</i> _{<i>I</i>} , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у1</i> , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у</i> ₁ , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у</i> ₁ , м.д.	
0.14	0.0060	0.13	0.0031	0.15	0.0051	0.13	0.0021	

Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод, что обе модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные по ПЖР в системе этанол-вода. Более точное описание получаем моделью NRTL с учетом неидеальности паровой фазы, что согласуется с рекомендациями по применению тех или иных моделей для описания ПЖР систем различной природы [3]. Однако, при сравнении характеристик азеотропа (табл. 2) видно, что ближе всего к литературным данным [9] (содержание этанола 0.8940 м.д. при T=78.10 – 78.15°С) характеристики азеотропа, полученные по модели Вильсона без учета неидеальности паровой фазы.

Таблица 2.Характеристики азеотропа в системе этанол (1)-вода (2), полученные по уравнениям Вильсона и NRTL.

	Математическое моделирование						
Характеристики азеотропа	без учета не парово	идеальности й фазы	с учетом неидеальности паровой фазы				
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL			
Содержание этанола м л	0.8900	0.9150	0.8800	0.9200			
Т _{кип.} , °С	78.10	78.20	78.04	78.23			

Так как азеотропия является существенным ограничением для процессов разделения, стоит уделять большее внимание точности описания характеристик азеотропов. Таким образом, для адекватного описания как ПЖР, так и азеотропии в системе этанол-вода следует использовать уравнение Вильсона без учета неидеальности паровой фазы.

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы системы этанол-вода при атмосферном давлении, полученные по этому уравнению. Видно, что в системе присутствует положительный азеотроп с концентрацией этанола 0.8900 м.д. и температурой 78.10°С.



Рис. 1. Зависимости $T = f(x_l, y_l)$ (a), $y_l = f(x_l)$ (б) для системы этанол(1)-вода(2) при P = 760 мм рт. ст.

Компоненты смеси вода-этилендиамин смешиваются во всех отношениях при 20°С и при нормальных температурах кипения. Для этой бинарной составляющей нами проанализированы экспериментальные [6, 10], а также псевдоэкспериментальные (модель UNIFAC) данные по ПЖР при Р = 760 мм рт. ст. Ни один набор параметров уравнений Вильсона и NRTL, оцененных нами по указанным данным, не позволил воспроизвести найденные экспериментально характеристики азеотропа, поэтому мы использовали параметры этих уравнений, приведенные в базе данных, для моделирования ПЖР и азеотропии в системе В-ЭДА (табл. 3).

Таблица 3. Характеристики азеотропа в системе вода(1)-этилендиамин(2), полученные по уравнениям Вильсона и NRTL.

	Математическое моделирование						
Характеристики азеотропа	без учета не парово	идеальности ой фазы	с учетом неидеальности паровой фазы				
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL			
Содержание воды, м.д.	0.4200	0.4050	0.4200	0.4100			
Т _{кип.} , °С	121.11	120.5	121.31	120.68			

В [9] приведены следующие характеристики азеотропа: 0.444 м. д. воды и T=118.7°С. Как видно, лучшее согласование данных натурного и вычислительного экспериментов наблюдается при использовании уравнения Вильсона без учета неидеальности паровой фазы.

На рис. 2 приведены зависимости $T = f(x_{l}, y_{l})$ и $y_{l} = f(x_{l})$ для системы вода- этилендиамин, полученные по этому уравнению. Таким образом, система содержит отрицательный азеотроп с концентрацией воды 0.4200 м.д. и температурой 121.11°C.



Рис. 2. Зависимости $T = f(x_l, y_l)$ (a), $y_l = f(x_l)$ (б) для системы вода(1)-этилендиамин(2) при P = 760 мм рт. ст.

Система этанол-этилендиамин гомогенна как при 20°С, так и при нормальных температурах кипения; по данным [6, 7] при 760 мм рт. ст. представляет собой почти тангенциальную зеотропную систему. При незначительных изменениях давления возможно образование отрицательного азеотропа. Экспериментальные данные по ПЖР системы этанол-этилендиамин, представленные в [6], плохо описываются уравнениями Вильсона и NRTL (большие ошибки по температуре и составу). В связи с этим, для оценки параметров указанных уравнений использованы псевдоэкспериментальные данные по ПЖР (модель UNIFAC), которые в дальнейшем были описаны уравнениями Вильсона и NRTL (табл. 4).

Таблица 4. Описание ПЖР в системе этанол(1)-этилендиамин(2) уравнениями Вильсона и NRTL.

Погрешности описания (среднее отклонение)								
	без учета нег	идеальност	И	с учетом неидеальности				
	парово	й фазы		паровой фазы				
Wi	Wilson NRTL		Wi	lson	NRTL			
<i>∆T</i> , °C	<i>∆у₁</i> , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у</i> ₁ , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у1</i> , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆уі</i> , м.д.	
0.10	0.0017	0.14	0.0022	0.07	0.0015	0.18	0.0024	

Анализ полученных результатов показал, что уравнение Вильсона описывает псевдоэкспериментальные данные по ПЖР системы этанолэтилендиамин с меньшими погрешностями, чем уравнение NRTL. Причем, учет неидеальности паровой фазы незначительно улучшает качество описания. Ниже представлены фазовые диаграммы системы этанол-этилендиамин, полученные по модели Вильсона без учета неидеальности паровой фазы (рис. 3).



Рис. 3. Зависимости $T = f(x_l, y_l)$ (а), $y_l = f(x_l)$ (б) для системы этанол(1)-этилендиамин(2) при P = 760 мм рт. ст.

Компоненты смеси бутиламин – этанол полностью растворимы друг в друге как при 20°С, так и при нормальных температурах кипения. Для данной бинарной составляющей найден один набор экспериментальных данных по ПЖР при давлении P = 760 мм рт. ст. [6], по которым нами оценены малые параметры уравнения Вильсона и NRTL и смоделировано парожидкостное рав-

новесие и азеотропия. Анализ полученных результатов показал, что уравнение Вильсона без учета неидеальности паровой фазы дает меньшие погрешности по температуре кипения и составу при описании ПЖР (табл. 5) и характеристик азеотропа (табл. 6), которые ближе всего к литературным данным [6, 7] (содержание бутиламина 0.41 м.д. при T=81.8°C).

Таблица 5. Описание ПЖР в системе бутиламин(1)-этанол(2) уравнениями Вильсона и NRTL.

Погрешности описания (среднее отклонение)								
без учета неидеальности					с учетом неидеальности			
	паровой фа	азы		паровой фазы				
Wilson		NRTL		Wilson		NRTL		
⊿T, °C	<i>∆у</i> _{<i>I</i>} , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у</i> ₁ , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у</i> ₁ , м.д.	⊿ <i>T</i> , °C	<i>∆у</i> ₁ , м.д.	
0.84	0.0068	1.00	0.0134	1.07	0.0141	1.09	0.0138	

			51				
	Математическое моделирование						
Характаристики азаотрона	без учета не	идеальности	с учетом неидеальности				
Марактеристики азеотропа	парово	ой фазы	паровой фазы				
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL			
Содержание бутиламина, м.д.	0.4250	0.4850	0.4850	0.4850			
Т _{кип.} , °С	83.04	83.18	83.28	83.36			

Таблица 6. Характеристики азеотропа в системе бутиламин (1)-этанол (2), полученные по уравнениям Вильсона и NRTL.

На рис. 4 изображены фазовые диаграммы системы бутиламин-этанол, полученные с помощью уравнения Вильсона без учета неидеаль-

ности паровой фазы. Видно, что в системе имеется отрицательный азеотроп с концентрацией 0.4250 м.д. и температурой 83.04°С.



Рис. 4. Зависимости $T = f(x_l, y_l)$ (a), $y_l = f(x_l)$ (б) для системы бутиламин(1)-этанол(2) при P = 760 мм рт. ст.

В системе бутиламин-вода жидкая фаза гомогенна в диапазоне от 20°С до нормальных температур кипения. Для этой бинарной составляющей были найдены два набора экспери-

ментальных данных по ПЖР при давлении P=760 мм рт. ст. [6, 7, 11]. В табл. 7 представлена точность описания данных [6], по которым ΔT и Δy являются минимальными.

Погрешности описания (среднее отклонение)								
без учета неидеальности				с учетом неидеальности				
	паровой фаз	ы		паровой фазы				
Wilson		NRTL		Wilson		NRTL		
<i>∆T</i> , °C	<i>∆уі</i> , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у₁</i> , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у1</i> , м.д.	<i>∆T</i> , °C	<i>∆у</i> ₁, м.д.	
0.84	0.0277	0.96	0.0349	0.88	0.0285	0.95	0.0356	

Видно, что меньшие погрешности при описании ПЖР дает уравнение Вильсона без учета неидельности паровой фазы.

Азеотропию в этой системе описывает только уравнение Вильсона. Ближе всего к литературным данным [6, 7] (содержание бутиламина 0.93 м.д. при T=76.7°C) характеристики азеотропа, полученные по модели Вильсона с учетом

неилеальности паровой фазы (табл. 8). Несмотря на это, так как ПЖР и азеотропия в бинарных составляющих других системы этанол-вода-бутиламин более адекватно были описаны моделью Вильсона без учета неидеальности паровой фазы, для описания ПЖР в бутиламин-вода выбрали эту системе же модель.

Таблица 8. Характеристики азеотропа в системе бутиламин (1)-вода (2), полученные по уравнениям Вильсона и NRTL.

	Математическое моделирование				
Характеристики азеотропа	без учета н паров	еидеальности юй фазы	с учетом неидеальности паровой фазы		
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL	
Содержание бутиламина, м.д.	0.9650	_	0.9100	-	
Т _{кип.} , °С	77.44	_	77.45	—	



Рис. 5. Зависимости $T = f(x_l, y_l)$ (a), $y_l = f(x_l)$ (б) для системы бутиламин(1)-вода(2) при P = 760 мм рт. ст.

Полученые нами зависимости $T = f(x_l, y_l)$ и $y_l = f(x_l)$ системы бутиламин-вода приведены на рис. 5.

Таким образом, проанализировав качество описания несколькими моделями различных наборов экспериментальных данных по ПЖР в бинарных составляющих систем этанол-водаэтилендиамин и этанол-вода-бутиламин, мы выбрали для расчета парожидкостного равновесия указанных трехкомпонентных систем уравнение Вильсона без учета неидеальности паровой фазы, поскольку учет неидеальности не привел к заметному улучшению качества описания ПЖР и азеотропии. Параметры этого уравнения, оцененные нами, приведены в табл. 9. С использованием их получены математические модели парожидкостного равновесия при атмосферном давлении в системах Э-В-ЭДА и Э-В-БА. Погрешности описания ПЖР лежат в допустимых пределах (табл. 10).

Таблица 9. Параметры уравнения Вильсона.

Компонент і	Компонент ј	A_{ij}	A _{ji}
Этанол	Вода	299.71	970.53
Вода	Этилендиамин	-538.201	1753
Этанол	Этилендиамин	-916.22	264.55
Этанол	Бутиламин	-677.02	1651.9
Вода	Бутиламин	1166.4	1093.6

Таблица 10. Описание ПЖР в системах Э-В-ЭДА и Э-В-БА уравнением Вильсона.

	Погрешности описани	я (среднее отклонение)						
	Температура, °С							
Δy_1	Δy_2	Δy_3	$\varDelta T$					
этанол(1) – вода(2) – этилендиамин(3)								
0.0543	0.0332	0.0362	3.93					
	этанол(1) – вода(1	2) – бутиламин(3)						
0.0170	0.0147	0.0203	0.56					

Таким образом, моделью Вильсона без учета неидеальности паровой фазы удалось удовлетворительно описать парожидкостное равновесие в исследуемых трехкомпонентных системах. Результаты математического моделирования нагляднее представить в концентрационных треугольниках ходом дистилляционных и изо-линий (T=const).

На рис. 6 (а) и 7 (а) показан общий ход изотермо-изобар при P = 760 мм рт. ст. в системах этанол-вода-этилендиамин и этанол-водабутиламин, соответственно. Видно, что в первой системе отсутствует тройной азеотроп, две бинарных составляющих - этанол-вода и водаэтилендиамин - азеотропны (азеотроп этанолположительный, азеотроп вода _ водаэтилендиамин – отрицательный), одна – этанолэтилендиамин - зеотропна; во второй системе имеется тройной седловидный азеотроп, все бинарные составляющие азеотропны (азеотропы этанол-вода и бутиламин-вода – положительные, азеотроп бутиламин-этанол – отрицательный). На основании этой информации нами синтезированы структуры диаграмм дистилляционных линий указанных тройных систем (рис. 6 (б) и 7 (б)), в концентрационных треугольниках построены единичные К - и а - линии, ход которых подтвердил отсутствие тройного азеотропа в системе этанол-вода-этилендиамин и позволил локализовать тройной азеотроп в системе этанол-вода-бутиламин (концентрация бутиламина 0.3200 м. д., этанола 0.4200 и

Т_{кип.}=81.85°С). В [9] приведены следующие характеристики азеотропа: содержание бутиламина 0.3350 м. д., этанола 0.4590 м. д. и Т_{кип.}=81.8°С. Следовательно, нам удалось адекватно описать азеотропию в тройной системе этанол-вода-бутиламин.



Рис. 6. Диаграммы системы этанол-вода-этилендиамин: (а) – поле изотермо-изобар, (б) – поле дистилляционных траекторий.



Рис. 7. Диаграммы системы этанол-вода-бутиламин: (а) – поле изотермо-изобар, (б) – поле дистилляционных траекторий.

Проведенные нами исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Структуры фазовых диаграмм многокомпонентных смесей определяются различными сочетаниями поведения бинарных составляющих. В свою очередь, каждая составляющая может описываться разными уравнениями, из которых необходимо выбрать единственное для описания парожидкостного равновесия в многокомпонентной системе.

2. Модель, выбранная для описания фазового поведения жидкость – пар многокомпо-

нентной системы, может не отвечать рекомендациям по применению того или иного уравнения относительно бинарных составляющих.

3. Парожидкостное равновесие и азеотропия в гомогенных водно-спиртовых системах хорошо описываются уравнением Вильсона.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)», проект № 6880.

Условные обозначения:

α – коэффициент относительной летучести компонентов; К – коэффициент распределения компонентов между паровой и жидкой фазами; Т – температура; х – состав жидкой фазы; у – состав паровой фазы; Аz – азеотроп; 1, 2 – компоненты; м.д. – мольные доли.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Челюскина, Т. В. Моделирование парожидкостного равновесия в бинарных биазеотропных системах / Т. В. Челюскина, А. К. Фролкова // Математические методы в технике и технологиях ММТТ-17 : сб. тр. XVII Междунар. конф., Кострома, РФ, 1 – 3 июня 2004. – Кострома, 2004. – Т. 9. – С. 5–6.

2. Мягкова, Т. О. Особенности фазового поведения многокомпонентных биазеотропных систем / Т. О. Мягкова, Т. В. Челюскина, А. К. Фролкова // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 6. – С. 971–977.

3. Морачевский, А. Г. Термодинамика равновесия жидкость – пар / А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова, Е. М. Пиотровская. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.

4. 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.

5. 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.

6. Казаз, М. С. Применение термодинамико-топологического анализа для выбора принципиальных технологических схем азеотропной и экстрактивной ректификации (на примере обезвоживания спиртов) : дис...канд. тех. наук : 05.343 : защищена 26.06.72 : утв. 26.08.72 / Казаз Маджид Садык. – М., 1972. – 224 с.

7. Казаз, М. С. Выбор разделяющих агентов для ректификации. Азеотропная осушка этанола с аминами / М. С. Казаз, А. С. Мозжухин, Л. А. Серафимов // Труды МИТХТ. – 1972. – Т. 2, вып. 2. – С. 102–106.

8. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром : в 2 кн. / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Кн. 1. – М. – Л. : Наука, 1966. – 1426 с.

9. Огородников, С. К. Азеотропные смеси : Справочник / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган. – Л. : Химия, 1971. – 848 с.

10. Решетов, С. А. Банк данных по физико-химическим свойствам компонентов и их смесей : методическое пособие / С. А. Решетов. – М. : ИПЦ МИТХТ. – 2007. – 32 с.

11. Людмирская, Г. С. Равновесие жидкость-пар : справочное пособие / Г. С. Людмирская, Т. А. Барсукова, А. М. Богомольный. – Л. : Химия, 1987. – 336 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.163.2:544.163.3:544.142.3:544.176:544.473-039.63-386:544.182.32

СООТНОШЕНИЯ ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ В ТЕОРЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ЯМР ¹³С КОМПЛЕКСОВ *СИН*-[(1-R-ŋ³-C₃H₄)Pd(Me₂C=O)₂]⁺

М. Х. Эльхуссиен, аспирант, Е. М. Евстигнеева, доцент, В. Р. Флид, заведующий

кафедрой

кафедра Физической химии им. Я.К.Сыркина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail:eme2003@list.ru

Пля теоретических значений химических сдвигов ЯМР ¹³С и энергий граничных орбиталей (метод DFT) в син-[(1-R- η^3 -C₃H₄)Pd(Me₂C=O)₂]⁺ получены одно- и двухпараметрические линейные корреляции с использованием констант σ^+ , σ^- и параметров Свена-Лаптона R⁺, R⁻ и F.

Both theoretical values of NMR ¹³C chemical shifts and frontier orbital energies (DFT method) for syn-[(1-R- η^3 -C₃H₄)Pd(Me₂C=O)₂]⁺ follow one- and two-parameter linear regressions which involve σ^+ and σ^- constants, as well as Swain-Lupton parameters R⁺, R⁻ and F.

Ключевые слова: DFT, константы заместителей, уравнение Гаммета, параметры Свена-Лаптона, ЯМР¹³С, аллильные комплексы палладия.

Key words: DFT, substituent constants, Hammett equation, Swain-Lupton parameters, NMR ¹³C, allyl complexes of palladium

Катионные аллильные комплексы палладия являются ключевыми интермедиатами важных каталитических реакций: аллильного замещения, реакции Хека, гидроаллилирования, 1,4окисления олефинов, полимеризации и др. [1]. Реакционная способность этих комплексов зависит не только от вспомогательных лигандов, но и боковых заместителей в аллильном лиганде.

В настоящее время отсутствуют систематические данные о влиянии заместителей различной природы (алкильных, арильных, элект-



В случае катионного комплекса наблюдалось отклонение от линейности для 1b [4]. В то же время экспериментальные значения $\delta^{3\kappa cn.}$ линейно коррелировали с зарядом на атоме С(3) (по Малликену) и длиной связи Pd-C(3) для всех равновесных геометрий комплексов 1a-f, рассчитанных в рамках метода DFT [4]. Мы предположили, что наблюдаемые отклонения от линейности при использовании σ^+ и σ^- связаны с различным вкладом резонансной (R^+ или R^-) и общей полярной (F) составляющих (параметров Свена-Лаптона), определяемых по уравнению (1) [3]. В таком случае б сигнала атома С(3) будет описываться уравнением (2), в котором отношение ρ_R / ρ_F существенно отличается от единицы.

$$\sigma^{+} = R^{+} + F \operatorname{MIM} \qquad \sigma^{-} = R^{-} + F \tag{1}$$

роноакцепторных) на спектральные характеристики и, следовательно, реакционную способность данных интермедиатов. Недавно, исследуя влияние заместителей у терминального атома C(1) аллильного лиганда в дихлоридных анионных комплексах [(1-R- η^3 -C₃H₄)PdCl₂]⁻ и их димерных предшественниках [(1-R- η^3 -C₃H₄)PdCl₂] на спектральные характеристики ЯМР ¹³С, мы обнаружили линейную корреляцию экспериментальной величины химсдвига ($\delta^{3ксn.}$) сигнала незамещенного атома C(3) с модифицированными константами Гаммета [2].

R = Me (a), Ph (b), CH₂OMe (c),CO₂Me (d), COMe (e), CHO (f),C₂H (g),CF₃ (h), COCl (i)

$$\delta(C(3)) = const + \rho_R R^+(R^-) + \rho_F F \tag{2}$$

Действительно, экспериментальные данные, полученные в [4], хорошо описываются уравнениями (3) и (4), причем, как и следовало ожидать для катионных комплексов, уровень корреляции выше в случае использования параметров R^+ и *F*.

$$\delta^{_{3\kappa cn.}}(C(3)) = 59.84 + 10.22 (0.748R^{+} - 0.252F), r = 0.9448, n = 5$$
(3)

$$\frac{\delta^{3KCR.}(C(3)) = 57.68 + 7.08 (0.680R^{\circ} + 0.320F), r = 0.9296, n = 5}{(4)}$$

Для более надежной множественной линейной регрессии по экспериментальным данным требуется изучение достаточно широкой серии комплексов 1 с большим числом заместителей, что связано с трудностями синтеза, недостаточной устойчивостью и раствори-

мостью комплексов. В то же время, ранее мы показали, что теоретические значения $\delta^{meop.}$, полученные в рамках метода функционала плотности (DFT) с достаточно гибким базисом [4], качественно согласуются с экспериментальными данными, отличаясь от них на примерно постоянную величину 15 м.д. Таким образом, с целью дополнения недавно опубликованных теоретических данных [4] и описания электронных эффектов заместителей с помощью двухпараметрических уравнений типа (2) с достаточно большим количеством опорных точек мы рассчитали константы магнитного экранирования для равновесных геометрий комплексов 1g-i.

Таолица I. Длины связей (А) в комплексах I (DJL II/OEII	Таблица 1. Длины связей ((Å) в к	омплексах 1	(B3LYP/Gen)
---	---------------------------	---------	-------------	-------------

Комплекс	Pd-C(1)	Pd-C(2)	Pd-C(3)	C(1)-C(2)	C(2)-C(3)	Pd-O _{uuc} *	Pd-O _{mpanc} **		
1g	2.201	2.165	2.160	1.419	1.406	2.209	2.201		
1h	2.140	2.161	2.176	1.415	1.403	2.184	2.177		
1i	2.157	2.165	2.182	1.418	1.402	2.181	2.171		
*) ат	атом кислорода находится в <i>иис</i> -положении к группе CHR аллильного лиганда.								

атом кислорода находится в *транс*-положении к группе CHR аллильного лиганда.

		Таблица	Таблица 2. Заряды на атомах (по Малликену) в 1 (B3LYP/Gen							
Комплекс	C(1)	C(2)	C(3)	Pd	O_{uuc}	O _{mpahc}				
1g	-0.390	-0.110	-0.185	0.235	-0.346	-0.353				
1h	-0.352	-0.122	-0.160	0.226	-0.362	-0.357				
1i	-0.251	-0.100	-0.165	0.247	-0.360	-0.356				

Таблица 3. Теоретические значения химсдвигов в спектрах ЯМР ¹³С атомов углерода аллильного лиганда в 1 (B3LYP/Gen).

_		Химсдвиги (б), м.д	
Комплекс	C(1)	C(2)	C(3)
1g	76.4	124.4	69.4
1h	79.0	121.4	77.4
<u>1i</u>	77.1	123.4	77.9

Квантово-химические расчеты выполняли с помощью программы GAUSSIAN-03 [5] в рамках метода DFT (приближение B3LYP [6, 7]) базисе Gen = LANL2DZ(Pd) + 6-311G**(H,C,O,Cl) без учета растворителя. Все частоты были действительными, полученные структуры отвечают минимуму поверхности потенциальной энергии. После расчета равновесной геометрии (табл. 1) были рассчитаны эффективные заряды (табл. 2) и константы магнитного экранирования методом градиентноинвариантных атомных орбиталей (GIAO). Величины химсдвигов в м.д., приведенные в табл. 3, рассчитывали по формуле:

 $\delta = \sigma_{iso}(Si(CH_3)_4) - \sigma_{iso}$

в которой значение $\sigma_{iso}(Si(CH_3)_4)=184.5$ м.д. было получено для равновесной геометрии $Si(CH_3)_4$, рассчитанной в базисе Gen.

Известно, что основной вклад в константу магнитного экранирования ядер ¹³С вносит парамагнитная составляющая σ_v , для которой была предложена формула (5) [8]:

$$\sigma_p = -\frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2\Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{_{2p}} \sum_{j\neq i} Q_{ij} , \qquad (5)$$

где ΔE – средняя энергия возбуждения, $\langle r^{-3} \rangle_{2}$ – член, учитывающий радиус 2р-орбиталей, Q_{ii} – член, учитывающий порядок связи. Каждый из указанных вкладов значительно влияет на σ_p , причем все они являются взаимозависимыми [9]. Тем не менее, величину $\delta(^{13}C)$ обычно связывают с зарядом на атоме углерода, а в аллильных комплексах палладия она может также зависеть от длины связи Pd-C [4]. Согласно рис. 1 и 2, это также имеет место и в исследованных комплексах.

В целом, в равновесных структурах комплексов 1g-i, также как 1a-f, по мере увеличения электроноакцепторной способности заместителя R монотонно увеличиваются длины связей Рd-C(3), Рd-Оцис и Рd-Отранс (табл. 1). Связь Рd-О_{транс} короче, чем связь Pd-О_{цис}, на 0.01 Å, что объясняется *транс*-влиянием заместителя R.







Рис. 2. Зависимость теоретических значений б сигнала C(3) в 1 от заряда на атоме C(3) по Малликену.

Величины зарядов по Малликену (табл. 2) и химсдвигов (табл. 3) согласуются с опубликованными ранее [4]. Данные табл. 3 были использованы для получения двухпараметрических регрессионных уравнений (6) и (7). Следует отметить, что нам не удалось найти надежных данных о значениях σ^+ для электроноакцепторного СОМе и σ^- для электронодонорного СН₂ОМе. Таким образом, хотя были получены теоретические данные для девяти комплексов, количество точек, использовавшихся в уравнениях (6) и (7), равно восьми.

$$\frac{\delta^{meop.}(C(3)) = 74.38 + 20.06 (0.788R^{+} - 0.212F), r = 0.9042, n = 8$$
(6)

$$\delta^{meop.} (C(3)) = 68.02 + 22.19 (0.162R^{-} + 0.838F), r = 0.8698, n = 8$$
(7)

Сравнение уравнений (3), (4), (6) и (7) приводит к следующим важным заключениям. Во-первых, лучшая регрессия в уравнениях (3) и (6) свидетельствует о положительном заряде на атоме C(3) в **1а-і**. Во-вторых, несмотря на завышенные значения $\delta^{meop.}$ относительно $\delta^{5\kappa cn.}$, в (3) и (6) остается близким отношение ρ_R/ρ_F (-3.0 и -3.7, соответственно). В-третьих, отрицательное значение ρ_R/ρ_F свидетельствует о су-

ществовании поляризационного эффекта заместителя R [10], который становится существенным в катионных комплексах переходных металлов [11].





Согласно уравнению (5), возможны соотношения линейности свободной энергии в энергиях граничных орбиталей – высшей занятой (B3MO) и нижней вакантной (HBMO).

Действительно, корреляционные уравнения были получены (табл. 5). В случае ВЗМО, однако, в корреляции не использовали значение для Ме-замещенного комплекса **1а**, поскольку в данном случае эта орбиталь является значительно более стабилизированной, повидимому, вследствие сильного донорного эффекта заместителя (рис. 3).

Таблица 5. Корреляция энергий МО в комплексах 1 с параметрами Свена-Лаптона [3] (*n* – число точек, *r* – коэффициент корреляции).

N⁰	Орбиталь	Уравнение	r	п
1.	B3MO*	$-9.326 - 3.736 (0.008R^{+} + 0.992F)$	0.9761	7
2.		-9.124 - 4.823 (-0.061R ⁻ - 0.939F)	0.9371	7
3.		-9.310 – 3.606F	0.9335	8
4.	НВМО	$-5.434 - 1.721 \ (0.434R^{-} + 0.566F)$	0.9896	8
5.		$-5.456 - 0.8 \sigma^{-1}$	0.9891	8
6.		$-5.554 - 2.002 \ (0.430 R^+ + 0.570 F)$	0.9617	8
7.		-5.680 – 0.896 σ^+	0.9544	8

*) Данные для 1а не учитывались.





Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что применение уравнения Гаммета при условии разделения констант заместителей на параметры поля и резонанса, а также включения поляризационных констант, может быть значительно расширено за счет металлорганических комплексов с неароматическими заместителями.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проекты №08-03-00743 и №10-03-01035).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis : in 2 v. / red. E.-i. Negshi. – NY : Wiley, 2002. – 3424 p.

2. Евстигнеева, Е. М. Корреляция химсдвигов в спектрах ЯМР ¹³С комплексов палладия [(1-Rη³-C₃H₄)PdCl]₂ и Na[(1-R-η³-C₃H₄)PdCl₂] с константами заместителей / Е. М. Евстигнеева, В. Р. Флид // Изв. РАН. Сер. химическая. – 2008. – Т. 57, № 6. – С. 1171–1174.

3. Hansch, C. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters / C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft // Chem. Rev. – 1991. – Vol.91, № 2. – P.165–195.

4. Евстигнеева, Е. М. Эффекты заместителей в катионных и анионных η³-аллильных комплексах палладия по данным спектроскопии ЯМР ¹³С и квантово-химических расчетов / Е. М. Евстигнеева, В. Р. Флид, Е. Н. Бобкова // Изв. РАН. Сер. химическая. – 2009. – Т. 58, № 3. – С. 539–546.

5. GAUSSIAN 03. Revision B.03. - Gaussian : Pittsburg, PA. - 2003.

6. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol .98, № 7. – P. 5648–5653.

7. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, № 1. – P.785–789.

8. Karplus, M. Theory of Carbon NMR Chemical Shifts in Conjugated Molecules / M. Karplus, J. A. Pople // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 38, № 12. – P. 2803–2807.

9. Гюнтер, Х. Н. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Н. Гюнтер. – М. : Мир, 1984. – 478 с.

10. Shorter, J. Correlation Analysis of Organic Reactivity. With particular reference to multiple regression / J. Shorter. - NY : Wiley, 1982. - 235 p.

11. Transition metal NMR chemical shifts and polarizability effect in organometallic complexes / A. N. Egorochkin [et al.] // Magn. Reson. Chem. – 2009. – Vol. 47, № 9. – P.782–790.

УДК 541.49+546.121+547.496.3

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИОДИДОВ НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ С ТИОКАРБАМИДОМ

Л.Ю. Аликберова, профессор, *Д.В. Альбов, научный сотрудник,

Т.А. Антоненко, студент, И.М. Кочетова, студент, Н.С. Рукк, доцент

кафедра Неорганической химии, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: alikberovalyu@mail.ru

Представлены данные по синтезу, ИК спектроскопическому и рентгеноструктурному исследованию тиокарбамидных комплексов иодидов неодима и гадолиния состава [Nd(H₂O)₉]I₃·2CS(NH₂)₂ и [Gd(H₂O)₉]I₃·2CS(NH₂)₂. Показано, что в их кристаллической структуре присутствуют катионы нонааквалантаноидов (форма полиздра – одношапочная тетрагональная антипризма), внешне-сферные молекулы тиокарбамида и некоординированные иодид-ионы. Плоские молекулы тиокарбамида, объединенные между собой водородными связями, расположены взаимно перпендикулярно и образуют гофрированные слои, в полостях которых располагаются аквакатионы лантаноидов и иодид-ионы. Водородные связи образуются также между молекулами тиокарбамида и иодид-анионами и с аквакатионами.

Data concerning the synthesis, IR-spectra, and single crystal X-ray studies for neodymium iodide and gadolinium iodide – thiourea complexes of the general composition $[Ln(H_2O)_9]I_3 \cdot 2CS(NH_2)_2$ (Ln = Nd, Gd) are presented. It has been demonstrated that in the solid state the title compounds are composed from $[Ln(H_2O)_9]^{3^+}$ cations (polyhedron: monocapped tetragonal antiprism) as well as from non-coordinated thiourea are combined into goffered layers, nonaequacations of lanthanides and iodide-ions being located in the cavities between these layers. The existence of hydrogen bonding between the mentioned species has been underlined.

Ключевые слова: иодид неодима, иодид гадолиния, тиокарбамид, комплексы, кристаллическая структура, ИК-спектры, синтез.

Key words: neodymium(III) iodide, gadolinium(III) iodide, thiourea, complexes, crystal structure, IR spectra, synthesis.

Исследование взаимодействия солей редкоземельных элементов с серусодержащими амидными лигандами, в частности, с тиокарбамидом CS(NH₂)₂, вызывает большой интерес, поскольку позволяет выявить закономерности координации некислородных амидных лигандов и рассмотреть возможные пути термического разложения этих соединений с получением оксидных, сульфидных и оксосульфидных производных [1]. Особенно перспективны в этом отношении комплексы иодидов лантаноидов, поскольку для тиокарбамида характерно специфическое взаимодействие с иодом, который выделяется при нагревании соответствующих соединений на воздухе. Отметим, что тиокарбамид и его производные обладают физиологической активностью: они подавляют тиреоидные гормоны (гормоны щитовидной железы - тироксин и трииодтиронин). Таким образом, тиокарбамидные производные могут иметь практическое значение при разработке препаратов для лечения заболеваний, характеризующихся гиперфункцией щитовидной железы.

Ранее были выделены в кристаллическом состоянии соединения ацетатов, пропионатов, хлоридов, перхлоратов и иодидов некоторых лантаноидов с тиокарбамидом [2–7]. В частности, при изучении фазовых равновесий в системах $LnI_3 - CS(NH_2)_2 - H_2O$ (Ln – La, Gd, Er, Tb, Nd) при 0°C [5 – 7] установлено образование кристаллических инконгруэнтно раствори-

мых комплексных соединений состава $LnI_3 \cdot 2CS(NH_2)_2 \cdot 10H_2O$. На основании данных ИК спектроскопии высказано предположение, что в кристаллах комплексов содержатся аквакатионы состава $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$, а молекулы тиокарбамида и дополнительные молекулы воды удерживаются во внешней сфере комплексов за счет водородных связей. Однако детальное исследование структуры данных комплексов не проводилось.

Настоящая работа посвящена синтезу тиокарбамидных производных иодидов неодима и гадолиния при комнатной температуре и установлению их строения методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Исходными веществами для синтеза комплексов служили нонагидраты иодидов неодима и гадолиния, синтезированные по известной методике [7] из карбонатов соответствующих лантаноидов и иодоводородной кислоты и тиокарбамид квалификации «осч 14 – 3» (ТУ 6-09-3975-75).

Синтез комплексных соединений проводили при комнатной температуре, смешивая $LnI_3 \cdot 9H_2O$ и $CS(NH_2)_2$ в молярном отношении 1:1.7 - 1:1.8. Для гомогенизации к каждой реакционной смеси добавляли по несколько капель воды до образования прозрачных растворов. После выдерживания на воздухе из растворов выделяются инконгруэнтно растворимые в воде призматические кристаллы светложелтого цвета в случае Gd и светло-розового цвета в случае Nd. Выделение кристаллических комплексов наблюдается только в условиях 10 – 15%-ного (мол.) избытка LnI₃ по сравнению со стехиометрическим количеством [5, 6].

Полученные кристаллы анализировали на содержание лантаноида титрованием с трилоном Б [5]; содержание тиокарбамида определяли методом обратного иодометрического титрования. Относительная ошибка определения в обоих случаях не превышала $\pm 0.2\%$.

ИК спектры поглощения новых комплексных соединений записывали на ИК спектрометре ΦT –02 «Инфралюм» в интервале 400 – 3800 см⁻¹. Препараты для съемки готовили в

виде суспензий в вазелиновом масле.

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [8] (AgK_{α} или МоК_{α}-излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 14–15° (для производного гадолиния) и θ 11–12° (для производного неодима).

Результаты и их обсуждение

Согласно данным химического анализа (табл. 1), в полученных соединениях на 1 моль иодида лантаноида приходится 2 моль тиокарбамида.

Таблица 1. Результаты химического анализа [Nd(H₂O)₉]I₃·2CS(NH₂)₂ (I) и [Gd(H₂O)₉]I₃·2CS(NH₂)₂ (II).

In	Вычислено, масс. %		Найдено, ма	cc. %	Молярное отношение LnI ₃ :
	Ln	$CS(NH_2)_2$	Ln	$CS(NH_2)_2$	$CS(NH_2)_2$
Nd	17.19	18.12	17.1	18.1	1:2.00
Gd	18.45	17.86	18.3	17.8	1:2.01

Результаты расчета штрихдиаграмм для указанных соединений показали, что они существенно отличаются от полученных ранее для комплексов $LnI_3 \cdot 2CS(NH_2)_2 \cdot 10H_2O$ (Ln – La, Gd, Er, Tb, Nd). Очевидно, различно и строение описанных в литературе [5, 6] и полученных нами комплексов.

Частоты максимумов основных полос поглощения в ИК спектрах тиокарбамидных комплексов I и II представлены в табл. 2. В отличие от ранее изученных $LnI_3 \cdot 2CS(NH_2)_2 \cdot 10H_2O$ [5– 7], в ИК спектрах I и II наблюдается некоторое смещение полос поглощения валентных колебаний C–S в сторону более низких частот, что указывает на участие молекул тиокарбамида в образовании водородных связей.

Полученные комплексы исследованы методом рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2	Частоты максимумов основных полос поглощения	я (см ⁻ 1) в ИК	спектрах	тиокарбамі	ида и
	комплексных соединений [Nd(H ₂ O) ₉]I ₃ ·2CS(N	$(H_2)_2$	I) и [G	$d(H_2O)_9]I_3$	$\cdot 2CS(NH_2)_2$	2 (II).

$CS(NH_2)_2$	Ι	II	Отнесение полос
488	465	491	δ(NCN)
632			v(CS)
730	717	716	v(CS)
1094	1035	1034	
1084	1089	1091	V(CN)
1414	1378	1398	v(CN) + S(HOH)
1414	1445	1464	V(CIN) + O(HOH)
1473	1466	1485	v(CN)
1618	1611	1610	$\delta(NH_2)$
3175	21(1	2200	
3277	3161	3200	v(NH) + v(OH)
3380	3368	3400	

Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 3. Поправка на поглощение сделана методом у-сканирования отдельных рефлексов. Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [9].

Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX97 [10]. Кристаллическую структуру определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода вводили в вычисленные позиции и уточняли в изотропном приближении. Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры соединений $[Ln(H_2O)_9]I_3 \cdot 2CS(NH_2)_2$ (Ln = Nd, Gd) депонированы в Кембриджском банке структурных данных: CCDC 756954 (I), 756953 (II) (http://www.ccdc.cam.ac.uk; e-mail: data_request@ ccdc.cam.ac.uk).

	Ι	II
Эмпирическая формула	C ₂ H ₂₆ I ₃ N ₄ Nd O ₉ S ₂	C ₂ H ₂₆ Gd I ₃ N ₄ O ₉ S ₂
Молекулярная масса	839.33	852.21
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>C 2/c</i>	<i>C 2/c</i>
<i>a</i> , Å	24.864(5)	24.801(10)
b, Å	8.424(3)	8.3830(19)
<i>c</i> , Å	14.114(4)	14.079(8)
<i>β</i> , град.	124.58(3)	124.56(3)
<i>V</i> , Å ³	2433.9(12)	2411(2)
Т, К	293(2)	293(2)
Ζ	4	4
$ρ_{\rm выч.}$, $Γ/cm^3$	2.291	2.298
Излучение	MoK_{lpha}	AgK_{lpha}
$\mu(K_{\alpha}), $ мм ⁻¹	3.252	6.750
Область углов <i>θ</i> , град.	1.5-20	2-26
	$-28 \le h \le 30;$	$-30 \le h \le 9$
Интервал индексов	$-10 \le k \le 9$	$-9 \le k \le 10$
	$-13 \le l \le 17$	$-14 \le l \le 17$
Размеры кристалла, мм	0.2 x 0.2 x 0.2	0.3 x 0.3 x 0.3
Объем эксперимента	4427	4752
Всего отражений	2302	2361
Независимых отражений	2011	2179
Число уточняемых параметров	98	99
GooF	1.087	1.099
<i>R</i> -фактор <i>R1/wR2[I≥2σ(I)]</i>	0.0439/0.0375	0.0406/0.0374
$\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}, 3 / \text{Å}^3$	1.477 / -1.306	2.383 / -1.625

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, детали рентгендифракционного эксперимента и уточнения структуры соединений $[Nd(H_2O)_9]I_3 \cdot 2CS(NH_2)_2$ (I) и $[Gd(H_2O)_9]I_3 \cdot 2CS(NH_2)_2$ (II).



Рис. 1. Молекулярная структура соединения [Nd(H₂O)₉]I₃·2CS(NH₂)₂ (I). Значения некоторых длин связей *d*,Å: Nd(1)–O(1) = 2.497(5); Nd(1)–O(2) = 2.490(4); Nd(1)–O(3) = 2.482(4); Nd(1)–O(4) = 2.490(4); Nd(1)–O(5) = 2.478(4); S(1) –C(1) = 1.704(8); N(1)– C(1) = 1.247(10); N(2)–C(1) = 1.293(11) Å. Отдельные валентные углы ω (град.) в структуре I: N(1)–C(1)–N(2) = 116.4(8); N(1)–C(1)–S(1) = 121.8(6); N(2)–C(1)–S(1) = 121.8(6).

Рентгеноструктурное исследование тиокарбамидных комплексов иодидов неодима и гадолиния показало присутствие в кристаллах аквакатионов (форма полиэдра – одношапочная тетрагональная антипризма), внешнесферных молекул тиокарбамида и некоординированных иодидионов. Молекулярная структура комплексов, полученная с использованием программы MERCURY CSD 1.5 [12], показана на рис. 1 ([Gd(H₂O)₉]I₃·2CS(NH₂)₂) и 2 ([Nd(H₂O)₉]I₃·2CS(NH₂)₂).



Рис. 2. Молекулярная структура соединения $[Gd(H_2O)_9]I_3 \cdot 2CS(NH_2)_2$ (II). Значения некоторых длин связей *d*,Å: Gd(1)-O(1) = 2.457(4); Gd(1)-O(2) = 2.444(4); Gd(1)-O(3) = 2.449(4); Gd(1)-O(4) = 2.428(5); Gd(1)-O(5) = 2.467(5); S(1) -C(1) = 1.679(9); N(1)-C(1) = 1.290(11); N(2)-C(1) = 1.273(11) Å. Отдельные валентные углы ω (град.) в структуре **II:** N(1)-C(1)-N(2) = 112.0(9); N(1)-C(1)-S(1) = 124.3(7); N(2)-C(1)-S(1) = 123.7(6).

Плоские молекулы тиокарбамида, объединенные с иодид-ионами водородными связями (2.890 – 3.003 Å), расположены взаимно пер-

(2)

пендикулярно; при этом они обращены друг к другу амидными группами (на рис. 3 в качестве примера приведена кристаллическая структура соединения неодима). Соседние, параллельно расположенные молекулы тиокарбамида сближены примерно до 4.135 Å. В отличие от кристаллических ацетатных комплексов лантана и самария с тиокарбамидом [2, 3] атомы серы обращены в сторону акваиона лантаноида.



Рис. 3. Упаковка в кристаллах соединения I: вид вдоль оси *b*.

Сами молекулы тиокарбамида, входящие в кристаллы, подвергаются искажению. В частности, связь C–S несколько укорачивается по сравнению с исходным тиокарбамидом, где ее длина составляет 1.71 Å (рис. 1 и 2). Связи C–N также становятся несимметричными и более короткими: 1.246 и 1.294 (I), 1.272 и 1.290 (II)

вместо одинаковых длин в CS(NH₂)₂, равных 1.33 Å. Валентный угол N–C–N в «связанных» молекулах тиокарбамида несколько отличается от соответствующего угла для свободного CS(NH₂)₂, где он равен 115.6°. Эти результаты согласуются с данными ИК спектров полученных комплексов.

Молекулы тиокарбамида, как видно из рис. 3, образуют колонки, в полостях которых располагаются аквакатионы гадолиния и иодид-ионы.

Заключение

Установлено, что при комнатной температукристаллизуются соединения несколько иного состава, чем при 0°С (они содержат не 10, а 9 молекул воды). Отметим, что во внутренней координационной сфере аквакомплекса лантаноида находится, как правило, девять молекул воды. Наличие десяти молекул воды в соединениях, образующихся при 0°С [5-7], может быть связано с вхождением дополнительной молекулы в полость кристаллической решетки либо формированием необычного катиона декааквалантаноида. Возможно, это обусловлено особой структурой жидкой фазы при 0°С, характеризующейся наличием большего количества водородных связей. Кроме того, в силу высокой растворимости исходных иодидов лантаноидов (вблизи границы полной гидратации) практически весь растворитель удерживается в составе гидратных оболочек катионов лантаноидов, иодид-анионов и молекул тиокарбамида. При кристаллизации комплексов в условиях низкой температуры вероятен захват дополнительной молекулы воды, чего не происходит при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Новожилов, А. Л. Особенности разложения тиомочевинны и кинетика процессов синтеза сульфида кадмия в низкотемпературных расплавах / А. Л. Новожилов, В. П. Тимченко // Сб. научных трудов СтГТУ. Сер. Физико-химическая. – 1999. – Вып. 2. – С. 68–77.

2. Кристаллическая структура монотиокарбамида (моноакватриацетато)самария(III) [Sm(C₂H₃O₂)₃(H₂O)] · SC(NH₂)₂ / Г. В. Романенко [и др.] // Журн. структ. химии. – 1981. – Т. 22, № 5. – С. 120–123.

3. Кристаллоструктурное исследование комплексных соединений ацетатов и пропионатов РЗЭ с мочевиной и тиомочевинной. Кристаллическая структура комплекса диакватриацетата лантана с тиомочевинной [La(C₂H₃O₂)₃(H₂O)₂] · SC(NH₂)₂ / Г. В. Романенко [и др.] // Журн. структ. химии. – 1980. – Т. 21, № 3. – С. 120–126.

4. Осипова, Т. А. Кристаллохимическое исследование тиокарбамидных комплексов перхлоратов РЗЭ иттриевой группы / Т. А. Осипова, Л. Н. Сальникова // Физикохимическое исследование равновесий в растворах : межвуз. сб. науч. тр. – Ярославль. – 1983. – № 202. – С. 66–68.

5. Взаимодействие иодидов неодима и тербия с тиокарбамидом при 0°С в водной среде. / Л. Ю. Аликберова [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 3. – С. 777–779.

6. Взаимодействие иодидов лантана, гадолиния и эрбия с тиокарбамидом при 0° С в водной среде. / Л. Ю. Аликберова [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37, № 8. – С. 1911–1913.

7. Studies on the interaction of neodymium and terbium iodides with thiocarbamide / N. Tang, L. Yu. Alikberova, G. P. Loginova, B. D. Stepin, M. Y. Tan // Books of Abstr. XXV Intern. Conf. on Coordination Chemistry, Nanjing, China. – Nanjing. – 1987. – P. 586.

8. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1989.

9. Farrugia, L. J. WinGX. X-Ray Crystallographic Programs for Windows / L. J. Farrugia // J. Appl. Cryst. – 1999. – Vol. 32. – P. 837.

10. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. - University of Göttingen. Germany. - 1997.

11. MERCURY CSD 1.5. Cambridge Crystallographic Data Centre. http://www.ccdc.cam.ac.uk.

УДК 66.011:661.68 БАЛАНСОВАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ТРИХЛОРСИЛАНА, СОСТАВЛЕННАЯ В «EXCEL»

B.B. Апанасенко, ведущий научный сотрудник OAO «Гиредмет» e-mail: asla new@rambler.ru

среде Excel из пакета Microsoft Office составлена балансовая схема производства трихлорсилана, основанного на гидрохлорировании элементарного кремния. Схема включает стадии синтеза хлороводорода, синтеза трихлорсилана, разделения парогазовой смеси и очистки трихлорсилана. При изменении пользователем условий расчета схема позволяет автоматически пересчитывать материальные потоки, удельные расходные коэффициенты и т.д., а также контролировать соответствие полученных в процессе расчета балансовых данных заданным показателям производства.

The balance scheme of trichlorosilane production based on hydrochlorination of elemental silicon was worked out with the use of Microsoft Excel. The scheme includes the following steps: synthesis of hydrogen chloride, synthesis of trichlorosilane, separation of vapor-gas mixture and purification of trichlorosilane. If the user modifies the calculation conditions, the scheme allows to re-count automatically the material flows, specific consumption coefficients etc., and also to check the correspondence between the balance data obtained in the calculation process and required indices of production.

Ключевые слова: трихлорсилан, балансовая схема, Excel, расчет, материальный баланс. Key words: trichlorosilane, balance scheme, Excel, calculation, material balance.

Трихлорсилан (ТХС) является крупнотоннажным продуктом химической промышленности и сырьем для получения поликристаллического кремния, применяемого для производства полупроводников. ТХС используют также для производства кремнийорганических соединений.

В настоящее время основным промышленным способом получения трихлорсилана является гидрохлорирование кремния, согласно реакции:

$$Si + 3HCl = SiHCl_3 + H_2.$$
(1)

В процессе синтеза трихлорсилана, наряду с целевым продуктом в небольших количествах образуется и ряд побочных продуктов: тетрахлорид кремния, дихлорсилан

$$Si + 4HCl = SiCl_4 + 2H_2$$
 (2)

$$Si + 2HCl = SiH_2Cl_2, (3)$$

а также полисиланхлориды и их производные $(Si_2Cl_6, Si_3Cl_8, Si_2HCl_5 и другие)$. Полисиланхлориды вместе с производными (ПСХ) в балансовых расчетах допустимо представлять в виде одного компонента – Si_2Cl_6 , образующегося по реакции:

$$2\dot{S}i + 6HCl = Si_2Cl_6 + 3H_2.$$
 (4)

В парогазовой смеси (ПГС) после синтеза ТХС присутствуют также водород, непрореагировавшие хлороводород и кремний, и примеси, содержавшиеся в реагентах.

Необходимый для гидрохлорирования кремния хлороводород синтезируют из простых веществ:

 $H_2 + Cl_2 = 2HCl.$ (5)

Получаемую на стадии синтеза ТХС парогазовую смесь сначала очищают от кремниевой пыли и основного количества примесей посредством сухой и мокрой очистки [1], затем адсорбционным или криогенным методом [2] разделяют на три основных компонента: газообразные водород и хлороводород, а также жидкий конденсат хлорсиланов (XC). Хлороводород возвращают на стадию синтеза ТХС, а водород - на синтез HCl. Таким образом, для синтеза хлороводород частично используют оборотный водород, частично - свежий. Соответственно, на стадию синтеза ТХС подают и оборотный HCl, и синтетический. Конденсат ХС разделяют методом ректификации [1]. продуктом данного Основным товарным производства является «очищенный ТХС», по своему составу пригодный для получения поликристаллического кремния. Помимо очищенного трихлорсилана, некоторую часть SiHCl₃ со стадии ректификации выводят в виде «технического ТХС», в котором содержание дихлорсилана, тетрахлорида кремния и примесей выше, чем в очищенном трихлорсилане, и который используют в кремнийорганическом производстве. Еще одним попутным продуктом являются тетрахлорид кремния, применяемый для производства кремнийорганических соединений и высокодисперсного диоксида кремния. ПСХ в виде раствора в тетрахлориде кремния либо реализуют как попутную продукцию, либо нейтрализуют щелочным агентом (водным раствором соды или «известковым молоком»). В процессе разделения парогазовой смеси после синтеза ТХС и ректификационной очистки трихлорсилана небольшая часть хлорсиланов переходит в абгазы, которые также направляют на нейтрализацию [3].

Для анализа эффективности производства ТХС, оценки влияния различных параметров на количественные показатели процесса (такие, как удельные нормы расхода реагентов и производства получающихся продуктов и т.п.), целесообразно составить расчетную балансовую схему технологического процесса в табличном процессоре Excel из пакета Microsoft Office.

Такая балансовая схема трихлорсиланового производства способна выполнять оперативный расчет материального баланса данного процесса и всех величин, вычисляемых на его основе. При изменении пользователем заданных значений «Excel» осуществит автоматический пересчет всех связанных с этими значениями частей расчетной схемы: материальных потоков, удельных расходных показателей и т.д. Это позволит без труда просчитать большое количество вариантов, провести их сравнительный анализ и выбрать оптимальный вариант для реализации производственного процесса. Необходимо отметить, что балансовая схема представляет интерес не только для целей анализа действующего производства трихлорсилана, но и при его проектировании.

Общие принципы использования «Excel» для расчета материального баланса технологического процесса и составления на его основе балансовых схем были сформулированы в работе [4]. Теперь же рассмотрим, как строится и функционирует балансовая схема конкретного производства в целом. Из-за ограниченности объема данной публикации балансовая схема производства трихлорсилана сведена к трем балансовым операциям, каждая из которых занимает свой лист «Excel» (рис. 1–3).

	A	В	С	D	E	F	G	н	1	J	к
1							Заданные з	начения:			
2]		Количес	тво одновре	эменно раби	отающих у	становок синтеза НСІ:	2			
3			Из(быток Н₂ све	эрх стехиом	етрии на	стадии синтеза НСІ, %:	5.0			
4]										
5	Наименование		ПРИХОД на	операцию				РАСХОД на	операции		
	операций	Наименование	Молярная	,	тыс.	0/	Наименование	Молярная	,	тыс.	
0		продукта	масса	т/год	нм ³ /год	% масс.	продукта	масса	т/год	нм ³ /год	% масс.
7	Синтез	Хлор	70.9060	12 346.80	3 900.49	97.10	Газ с синтеза				
8	хлористого	в том числе:					хлороводорода	35.6208	12 715.36	7 996.01	100.00
9	водорода	Cl ₂	70.906	12 346.80	3 900.49		в том числе:				
10							HCl	36.4609	12 697.81	7 800.98	99.86
11]	Свежий водород	2.0158	99.98	1 111.05	0.79	H ₂	2.0158	17.55	195.02	0.14
12		в том числе:								сумма:	100.00
13]	H ₂	2.0158	99.98	1 111.05						
14											
15		Оборотный									
16		водород	2.0158	268.57	2 984.46	2.11					
17		в том числе:									
18]	H ₂	2.0158	268.57	2 984.46						
19	1										
20	1	Bcero:		12 715.36		100.00	Всего:		12 715.36		100.00

Рис. 1. Первая балансовая операция «Синтез хлороводорода». Лист «Synthesis of HCl».

	A	В	С	D	E	F	G	н	1	J	К	
1					Задан	ные и	рассчитанное з	начения:				
2	Материальные потоки, т/год:											
3	Отработанный кремний (включая примеси) из одной установки синтеза SiHCl ₃ .											
4	Другие условия:											
5	Количество одновременно работающих установок синтеза SiHCl₃											
6	Содержание примесей в свежем кремнии, % (масс.):											
7	Степень использования НСІ в процессе синтеза SiHCl ₃ , %:											
8	Доля SiHCl₃ в хлорсиланах, уходящих в составе ПГС из установок синтеза SiHCl₃, % (масс.): 86.00											
9	Доля SiCl₄ в хлорсиланах, уходящих в составе ПГС из установок синтеза SiHCl₃, % (масс.):								– рассчитанное значение			
10	Доля SiH₂Cl₂ в хлорсиланах, уходящих в составе ПГС из установок синтеза SiHCl₃, % (масс.): 0.07											
11	Доля Si ₂ Cl ₆ в хлорсиланах, уходящих в составе ПГС из установок синтеза SiHCl ₃ , % (масс.): 0.23											
12	Степень гидрохлорирования кремния (т.е. суммарная доля Si, перешедшего в хлорсиланы), %: 95.00											
13	Содержание примесей в отработанном кремнии из установки синтеза SiHCl ₃ , % (масс.): 14.59											
14									-			
15	Наименование	операцию	ию				РАСХОД на операции					
16	операций	Наименование	Молярная	т/гол	тыс.	% масс.	Наименование	Молярная	т/гол	тыс.	% масс.	
		продукта	масса		нм''/год		продукта	масса		нм'/год		
17	Синтез	Свежий кремний	28.0860	3 342.59		20.62	Парогазовая смесь	63.5770	16 172.17	5 583.49	99.75	
18	трихлорсилана	в том числе:					в том числе:					
19		Si	28.086	3 309.17		99.00	SiHCl ₃	135.4529	13 407.82	2 217.27	82.91	
20		примеси	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	33.43		1.00	SiCl ₄	169.898	2 135.90	281.60	13.21	
21					сумма:	100.00	SiH ₂ Cl ₂	101.0078	10.91	2.42	0.07	
22		Синтетический					Si ₂ Cl ₆	268.89	35.86	2.99	0.22	
23		хлороводород	35.6208	12 715.36	7 996.01	78.43	H ₂	2.0158	268.57	2 984.46	1.66	
24		в том числе:					HCl	36.4609	154.22	94.75	0.95	
25		HCl	36.4609	12 697.81	7 800.98	99.86	Si	28.086	131.29		0.81	
26		H ₂	2.0158	17.55	195.02	0.14	примеси	-	27.59		0.17	
27					сумма:	100.00				сумма:	100.00	
28		Оборотный					Отработанный				L	
29		хлороводород	36.4609	154.22	94.75	0.95	кремний	28.0860	40.00		0.25	
30		в том числе:					в том числе:					
31		HCI	36.4609	154.22	94.75		Si	28.086	34.16		85.41	
32							примеси	-	5.84		14.59	
33										сумма:	100.00	
34												
35		Bcero:		16 212.17		100.00	Bcero:		16 212.17		100.00	

Рис. 2. Вторая балансовая операция «Синтез трихлорсилана». Лист «Synthesis of SiHCl3».

-											
	A	В	C	D	E	F	G	н	1	J	К
1	Заданные значения:										
2		Материальные потоки, т/год:									
3	Очищеный трихлорсилан: 12 000										
4							Другие условия:				
5	Извлечение SiHCl ₃ в технический ТХС, %							10.0			
6	Содержание полисиланхлоридов (Si ₂ Cl _e) в концентрате ПСХ, % (масс.)						25.0				
7	Степень улавливания элементарного кремния на стадии сухой очистки,							95.0			
8		Содержание пр	имесей в отр	аботанном к	ремнии со	стадии сух	кой очистки, % (масс.):	16.27			
9						Потер	и SiHCl₃ с абгазами, %:	0.50			
10											
11	Наименование	приход на операцию						РАСХОД на операции			
40	операций	Наимснование	Молярная		тыс.	0/	Наимснованис	Молярная		тыс.	
12		продукта	масса	т/год	нм ³ /год	% Macc.	продукта	масса	т/год	нм ³ /год	% масс.
13	Разделение	Парогазовая смесь	63.5770	16 172.17	5 583.49	100.00	Очищенный ТХС	135.4529	12 000.00		74.20
14	парогазовой	в том числе:					в том числе:				
15	смеси	SiHCl ₃	135.4529	13 407.82	2 217.27	82.91	SiHCl ₁	135.4529	12 000.00		
16	и очистка	SiCl	169.898	2 135.90	281.60	13.21					
17	трихлорсилана	SiH ₂ Cl ₂	101.0078	10.91	2.42	0.07	Технический ТХС	135,4529	1 340 78		8 20
18	1	Si ₂ Cl ₄	268.89	35,86	2.99	0.22	в том числе:		10101/0		
19		H ₂	2 0158	268 57	2 984 46	1.66	SiHCl	135 4529	1 340 78		
20		HCI	36 4609	154 22	94 75	0.95		135.4525	1 340.70		
21	1	Si	28.086	131.22	74.75	0.95	Topopuu ut SiCl	160 9090	2 029 24		12 60
22		TRUMACI	20.000	27.50		0.01	р том шиоло:	107.0700	2 030.24		12.00
23	1	примеси		27.39	01111101	100.00	SiCI	160 808	2 0 2 8 2 4		
24					сумма.	100.00	51014	109.090	2 038.24		
25							Kannan HCV	140 7330	142.42		0.00
20							концентрат псл	148.7220	143.43		0.89
20							в том числе:	1/0 000	07.00		
21								169.898	97.66		68.09
28							Si ₂ Cl ₆	268.89	35.86		25.00
29							SI	28.086	6.56		4.58
30							примеси	-	3.35		2.34
31										сумма:	100.00
32							Отработанный				
33						-	кремний	28.0860	148.97		0.92
34							в том числе:				
35	1						Si	28.086	124.73		83.73
36							примеси	•	24.24		16.27
37	4									сумма:	100.00
38							НСІ на синтез ТХС	36,4609	154.22	94.75	0.95
39	1						в том числе:				
40							HCI	36.4609	154.22	94.75	
41											
42							H ₂ на синтез HCl	2.0158	268.57	2 984.46	1.66
43							в том числе:				
44							H ₂	2.0158	268.57	2 984.46	
45											
46							Абгазы	129.2808	77.95	13.51	0.48
47							в том числе:				
48							SiHCl ₃	135.4529	67.04	11.09	86.00
49							SiH ₂ Cl ₂	101.0078	10.91	2.42	14.00
50										CVMM8:	100.00
51		Bcero:		16 172.17		100.00	Bcero:		16 172.17		100.00

Рис. 3. Третья балансовая операция «Разделение парогазовой смеси и очистка трихлорсилана». Лист «Separation and purification».

Наиболее важной технологической сталией производства трихлорсилана, в значительной мере определяющей эффективность всего производства, является стадия синтеза ТХС, поэтому она выделена в отдельную (вторую) балансовую операцию. При необходимости расчетную схему можно сделать более подробной, разделив третью балансовую операцию на несколько отдельных операций, соответствующих технологическим переделам. Приведенные на верхних строках листов на рис. 1-3 заданные значения (состав продуктов, степень использования реагентов и т.п.) заимствованы, в основном, из [1]. Расчет выполнен для производительности производства по очищенному трихлорсилану – 12000 т в год.

«Excel» является удобной средой для построения балансовой схемы технологичес-кого процесса по ряду причин:

1) табличная структура «Excel» удачно соответствует табличной форме материального баланса;

2) программа «Excel» располагает мощным математическим аппаратом, позволяющим быстро и с достаточной точностью выполнять балансовые расчеты разной сложности, причем – в зависимости от квалификации разработчика в методах балансовых расчетов и в уровне владения «Excel» –, для успешного решения одной и той же балансовой задачи может быть выбрана различная расчетная «начинка» схемы. Например, можно составить систему уравнений, включающую заданные условия и материальные потоки и решить ее, что, правда, потребует знания методов матричных вычислений в «Excel»;

3) возможно, однако, использовать и более понятный для инженеров-технологов алгоритм расчета, основанный на последовательном использовании привычных формул, отражающих расчеты по уравнениям реакций, распределение компонентов по продуктам и т.п. Такой алгоритм может быть легко освоен и использован разработчиком без специального обучения решению специфических вычислительных
задач в «Excel». Для составления балансовых схем вполне можно ограничиться скромной частью интуитивно-понятного математического аппарата, имеющегося в данной вычислительной среде.

Последний вариант и выберем для составления балансовой схемы производства трихлорсилана.

Начинаем составление алгоритма схемы с ее «хвоста», т.е. с третьей по счету балансовой операции «Разделение парогазовой смеси и очистка трихлорсилана», отталкиваясь от заданного количества очищенного ТХС (12000 т/год), ячейка НЗ – рис. З. Взяв за основу данную величину, определяем материальные потоки трихлорсилана в остальных продуктах данной балансовой операции, куда распределяется ТХС, т.е. потоки SiHCl₃ в техническом ТХС и абгазах. Поток технического ТХС (I19) вычисляем, исходя из заданных значений потока очищенного ТХС (H3) и извлечения SiHCl₃ в технический ТХС (H5), а также потерь SiHCl₃ с абгазами (H9) по формуле: = H3/(100 - H5 - H9)*H5 (1340.78 т/год). Аналогичным образом определяем количество трихлорсилана в абгазах (I48): = H3/(100 – H5 – H9)*H9 (67.04 т/год). Общее количество SiHCl3 в ПГС, приходящей на третью балансовую операцию (D15), вычисляем по сумме ТХС в пролуктах этой операции: = 115 + 119 + 148 (13407.82 т/год).

Объемные газовые потоки индивидуальных веществ (столбцы Е и J в балансовых таблицах) рассчитываем на основе их массовых потоков. Так, формула в ячейке E15: = D15/C15*22.4 пересчитывает значения количества SiHCl₃ из «т/год» в «тыс. нм³/год» с использованием молярной массы трихлорсилана (ячейка C15) и молярного объема идеального газа (22.4 тыс. нм³/Ммоль). Среднюю молярную массу потока рассчитываем, используя данные балансового столбца «т/год» и столбца молярных масс (С или H) в таблицах, по общеизвестным формулам.

Определенное на третьей балансовой операции количество SiHCl₃ в ПГС переносим на вторую операцию «Синтез трихлорсилана» (ячейка l19, рис. 2), т.е. вводим в эту ячейку формулу: = 'Separation and purification'!D15, где Separation and purification – название третьего листа книги «Excel» (рис. 3). Таким образом, по трихлорсилану мы ведем расчет «снизу вверх», т.е. от последней операции к предыдущей.

Доля трихлорсилана (ячейка H8, рис. 2), дихлорсилана (H10) и гексахлордисилана (H11) в смеси хлорсиланов, входящей в состав ПГС после синтеза ТХС, относится к заданным значениям, поэтому задаемся ими независимо от других значений, ориентируясь на опытные данные [1]. Долю оставшегося хлорсилана – тетрахлорида кремния (H9) – вычисляем по остатку, т.е. = 100 - H8 - H10 - H11 (13.70 %). По количеству SiHCl₃, содержащемуся в ПГС после синтеза трихлорсилана, и составу смеси хлорсиланов (H8:H11) определяем потоки остальных XC. Так, поток SiCl₄ в ПГС (I20) определяем по формуле: = I19/H8*H9 (2135.90 т/год). Аналогично рассчитываем потоки SiH₂Cl₂ и Si₂Cl₆ (ячейки I21, I22).

Вычисленные на второй балансовой операции потоки тетрахлорида кремния, дихлорсилана и гексахлордисилана в парогазовой смеси переносим на третью балансовую операцию (ячейки D16:D18, рис. 3), т.е. по этим хлорсиланам расчет ведем «сверху вниз» до последней операции схемы. На третьей балансовой операции высококипящие полисиланхлориды и их производные направляются исключительно в концентрат ПСХ (ячейка 128, рис. 3) – 35.86 т/год. Принимаем, что летучий дихлорсилан полностью уходит в абгазы (149) -10.91 т/год. Пренебрегая содержанием тетрахлорида кремния в техническом ТХС и абгазах, распределяем его по двум продуктам - товарному SiCl₄ и концентрату полисиланхлоридов. Пожаровзрывоопасные свойства концентрата ПСХ связаны с содержанием в нем полисиланхлоридов и их производных и возрастают с увеличением концентрации Si₂Cl₆ [3]. Поэтому количество SiCl₄ в концентрате ПСХ (127) вычисляем по разности между количеством самого концентрата, определяемым по массе ПСХ (128) и содержанию Si₂Cl₆ в концентрате (Н6 - в нашем случае это 25.0 %), и количеством остальных его компонентов (кремния и примесей), по формуле: = I28*((100 – H6)/H6) - I29 - I30 (97.66 т/год). Поток товарного тетрахлорида кремния (123) рассчитываем по разности между общим количеством SiCl₄, поступающим на третью балансовую операцию (D16), и его количеством в концентрате ПСХ (127) и получаем 2038.24 т/год.

Количество хлороводорода в ПГС, уходящей со стадии синтеза ТХС (ячейка I24, рис. 2), определяем по уравнениям реакций 1 - 4, исходя из количества хлорсиланов в ПГС (119:122) и степени использования НСІ в процессе синтеза SiHCl₃ (H7), формула: = (I19/H19*3 + 120/H20*4 + 121/H21*2 + 122/H22*6)*H24/H7* (100 – Н7), откуда получаем 154.22 т/год. После разделения парогазовой смеси на третьей балансовой операции весь хлороводород возвращают на синтез ТХС (D31, рис. 2). Поэтому в ячейку D31 помещаем формулу: = I24. Количество же HCl в синтетическом хлороводороде (D25) равно количеству HCl, участвующему в реакциях 1 – 4, формула: = (I19/H19*3 + I20/H20*4 + I21/H21*2 + I22/H22*6)*C25 (12697.81 т/год).

Наконец, исходя из вычисленного количества синтетического хлороводорода

(D25, рис. 2 или I10, рис. 1) рассчитываем первую балансовую операцию «Синтез хлороводорода» (рис. 1).

Поток газообразного хлора, направляемого на синтез HCl (ячейка D9, рис. 1) определяем по уравнению 5: 12346.80 т/год. Так как синтез хлороводорода по соображениям безопасности ведут с небольшим избытком водорода сверх стехиометрии [1] (ячейка H3 – заданное значение – 5.0 %), то синтетический HCl всегда содержит избыточный H₂ (l11), количество которого вычисляем по формуле: =l10/H10/2*H11*(100+ H3)/100 – D9/C9*H11 (17.55 т/год).

Согласно данной схеме процесса производства ТХС, количество оборотного водорода, направляемого на первую балансовую операцию с третьей, равно количеству Н2 в парогазовой смеси на стадии синтеза ТХС (ячейка 123. рис. 2) и склалывается из массы водорода. содержащегося в синтетическом хлороводороде, и массы реакционного H₂, образующегося по реакциям 1, 2, 4. Таким образом, количество оборотного водорода (ячейка D18, рис. 1) вычисляем по формуле: = I11 + ('Synthesis of SiHCl3'!I19/'Synthesis of SiHCl3'!H19 + 'Svnthesis of SiHCl3'!l20/'Synthesis of SiHCl3'!H20*2 + 'Synthesis of SiHCl3'!I22/ 'Synthesis of SiHCl3'!H22*3)*C18, где Synthesis of SiHCI3 – название листа «Excel». на котором размещен расчет второй балансовой операции. Количество оборотного H₂ равно 268.57 т/год.

Количество свежего водорода, подаваемого на синтез HCl (D13), вычисляем по разности между общим количеством H_2 на синтез и его количеством в оборотном водороде: = I10/H10/ 2*C13*(100 + H3)/100 – D18 (99.98 т/год).

В соответствии с применяемой технологией реакторы синтеза ТХС периодически останавливают, оставшийся в реакторах кремний выгружают из аппаратов и в дальнейшем для синтеза трихлорсилана не используют [1]. Задавшись годовой производительностью отработанного кремния с примесями из одной установки синтеза ТХС (H3, рис. 2), числом одновременно работающих установок (H5) и содержанием примесей в этом продукте (H13), вычисляем общее количество выгружаемого из установок кремния и примесей (ячейки 129, 132 и 131). Количество элементарного кремния в ПГС (125) рассчитываем, задавшись степенью его гидрохлорирования в процессе синтеза SiHCl₃ (H12), по формуле: = (I19/H19 + I20/H20 + I21/H21 + I22/H22*2)*H25*(100 - H12)/H12 - I31 (131.29 т/год).

Поток элементарного кремния в составе свежего кремния, загружаемого в установку синтеза трихлорсилана (D19), вычисляем как сумму массы атомов кремния в продуктах второй балансовой операции: = I25 + I31 + (I19/H19 + I20/H20 + I21/H21 + I22/H22*2)*С19 (3309.17 т/год). Количество примесей, вводимое со свежим кремнием в процесс (D20) определяем по массе кремния (D19) и заданному содержанию примесей в свежем кремнии (H6): = D19/(100 – H6)*H6 (33.43 т/год).

Остальные формулы в ячейках рассматриваемой балансовой схемы, на наш взгляд, очевидны и в комментариях не нуждаются.

Удобным дополнением к таблицам балансовых операций служат итоговые таблицы «Приход» и «Расход» (рис. 4), в которых собраны потоки всех реагентов и получаемых продуктов производства, соответственно. Итоговые таблицы располагаем на отдельном листе «Excel», значения потоков для итоговых таблиц берем из таблиц отдельных балансовых операций схемы. Нулевое значение ячейки F42 (рис. 4), в которой вычисляется разность суммарных материальных потоков реагентов и получаемых продуктов, = B40 – G40, является дополнительным подтверждением правильности расчетных формул, заложенных в балансовой схеме. Кроме того, итоговые балансовые таблицы дают возможность проанализировать долевой вклад реагентов или получающихся в процессе производства продуктов, в том числе, и с использованием графических диаграмм.

Иногда необходимо контролировать соответствие данных, получаемых из балансовых расчетов, заданным показателям, зафиксированным в каких-либо обязательных к исполнению документах (контракт, стандарт и т.д.). Такая проверка может быть выполнена в автоматизированном режиме на отдельном листе «Excel», связанном с балансовой схемой (рис. 5). Так, поток HCl, уходящий в составе газа с синтеза хлороводорода по данным баланса (110, рис. 1), должен соответствовать производительности установок синтеза хлороводорода, определенной их разработчиком (С4, рис. 5). Количество хлороводорода (кг/ч), получаемое на каждой установке синтеза HCl согласно балансовым расчетам, (Е4, рис. 5) определяем, исходя из общего потока этого соединения (110, т/год, рис. 1) с учетом числа установок (H2, рис. 1) и количества рабочих часов в год, принятого на данном производстве (С10, рис. 5). Формула в ячейке Е4 (рис. 5) выглядит следующим образом: ='Synthesis of HCI'!I10*1000/С10/ 'Synthesis of HCI'!H2, где Synthesis of HCI название листа первой балансовой операции. Вычисленное по приведенной формуле количество хлороводорода (881.79 кг/ч) сравниваем в ячейке F4 (рис. 5) с его заданным значением (1000 кг/ч – ячейка C4): = ЕСЛИ(E4 > C4; «Нет»; «Да»). Если в ячейке F4 выводится слово «Да» (как в нашем случае), то это означает, что балансовое значение потока хлороводорода соответствует заданному показателю.

	А	В	С	D	E F	G	н	1	
1		Приход				Расход			
2									
3	Наименование продукта	т/год	% масс.	кг/т очищ. ТХС	Наименование продукта	т/год	% масс.	кг/т очнщ. ТХС	
4	Хлор на синтез НСІ	12 346.80	100.00	1 028.90	Отработанный кремний				
5	в том числе:				из установки синтеза SiHCl ₃	40.00	100.00	3.33	
6	Хлор (Cl ₂)	12 346.80	100.00	1 028.90	в том числе:				
7					Кремний (Si)	34.16	85.41	2.85	
8	Свежий водород на синтез НСІ	99.98	100.00	8.33	Примеси	5.84	14.59	0.49	
9	в том числе:								
10	Водород (H ₂)	99.98	100.00	8.33	Очищенный трихлорсилан	12 000.00	100.00	1 000.00	
11					в том числе:				
12	Свежий кремний	3 342.59	100.00	278.55	Трихлорсилан (SiHCl ₃)	12 000.00	100.00	1 000.00	
13	в том числе:								
14	Кремний (Si)	3 309.17	99.00	275.76	Техинческий трихлорсилан	1 340.78	100.00	111.73	
15	Примеси	33.43	1.00	2.79	в том числе:				
16					Трихлорсилан (SiHCl ₃)	1 340.78	100.00	111.73	
17									
18					Товарный тетрахлорнд кремния	2 038.24	100.00	169.85	
19					в том числе:				
20					Тетрахлорид кремния (SiCl ₄)	2 038.24	100.00	169.85	
21									
22					Концентрат полисиланхлоридов	143.43	100.00	11.95	
23					в том числе:				
24					Тетрахлорид кремния (SiCl ₄)	97.66	68.09	8.14	
25					Полисиланхлориды (Si ₂ Cl ₆)	35.86	25.00	2.99	
26					Кремний (Si)	6.56	4.58	0.55	
27					Примеси	3.35	2.34	0.28	
28									
29					Отработанный кремний				
30					со стадин сухой очистки	148.97	100.00	12.41	
31					в том числе:				
32					Кремний (Si)	124.73	83.73	10.39	
33					Примеси	24.24	16.27	2.02	
34									
35					Абгазы	77.95	100.00	6.50	
36					в том числе:				
37					Трихлорсилан (SiHCl ₃)	67.04	86.00	5.59	
38					Дихлорсилан (SiH ₂ Cl ₂)	10.91	14.00	0.91	
39									
40	Итого:	15 789.37	-	1 315.78	Итого:	15 789.37	-	1 315.78	
41	Разница: 0.0000								





Рис. 5. Проверка соответствия результатов балансовых расчетов заданным показателям.

Аналогичным образом контролируем соответствие балансовых данных заданному значению производительности установки синтеза трихлорсилана (строка 5). Отличие расчетных формул в этом случае по сравнению с расчетом для установки синтеза хлороводорода связано с тем, что для установки синтеза ТХС балансовое значение необходимо сравнить с двумя заданными показателями – минимальным (1000 кг/ч) и максимальным (2800 кг/ч). Поэтому в ячейку F5 вводим формулу: = ЕСЛИ(E5 < B5; «Нет»; ЕСЛИ(E5 > C5; «Нет»; «Да»)).

Аналогичным образом проводим сравнение других балансовых и заданных показателей (строки 6 и 7).

Как известно, «Excel» может выполнять вычисления методом итераций, что позволяет рассчитывать усложненные виды технологических схем с оборотами и разветвлениями. Однако применение итеративных вычислений иногда заметно замедляет расчет и снижает его точность. Кроме того, в отдельных случаях со сложными видами итерационных расчетов возможны сбои, обусловленные «зацикливанием» работы «Excel», когда программа не может найти решения. Поэтому в качестве общего правила следует стремиться к минимизации использования итераций, по возможности заменяя их формулами, не содержащими циклические ссылки. Несмотря на наличие в технологической схеме производства ТХС оборотных потоков водорода и хлороводород, нам удалось избежать циклических ссылок, что можно отнести к достоинствам нашей схемы. Следовательно, при выполнении расчетов в данной балансовой схеме нет необходимости активировать опцию итеративных вычислений в «Excel».

Рассмотренная в данной статье балансовая схема производства трихлорсилана может быть модифицирована необходимым пользователю образом. Помимо уже упоминавшегося увеличения количества балансовых операций, можно, например, для увеличения точности расчета уточнить состав технического ТХС и абгазов, добавив в них не показанные нами хлорсиланы, и т.д. Детализация схемы, перенаправление материальных потоков не являются трудоемкими процедурами, если, конечно, эти изменения не носят глобальный характер.

Таким образом, «Excel» является удобным инструментом для создания балансовых схем в процессе получения трихлорсилана, в других химических производствах, и может быть рекомендован технологам и проектировщикам. Предложенный подход может быть реализован студентами МИТХТ и других вузов при выполнении курсовых и дипломных проектов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич [и др.] – М. : Металлургия, 1992. – 408 с.

2. Современное состояние и основные тенденции развития технологии поликристаллического кремния / И. В. Гранков, В. П. Гришин, Л. С. Иванов, Э. П. Бочкарев // Цветные металлы. – 1991. – № 8. – С. 29–31.

3. Кожемякин, В. А. Утилизация отходов в производстве трихлорсилана и поликристаллического кремния / В. А. Кожемякин, А. Н. Почтарев // Цветные металлы. – 2008. – № 10. – С. 65–68.

4. Апанасенко, В. В. Расчет материального баланса металлургического производства с использованием электронных таблиц «Excel» / В. В. Апанасенко // Вестник МИТХТ – 2009. – Т. 4, № 4. – С. 71–77.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 542.61:546.633

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СКАНДИЯ ПРИ ЕГО ЭКСТРАКЦИИ РАСТВОРАМИ *N*-(2-ГИДРОКСИ-5-НОНИЛБЕНЗИЛ)β-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТИЛАМИНА В ОКТАНОЛЕ

Д.В. Быченков, аспирант, С.А. Семенов, профессор,

А.М. Резник, профессор

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: neorganik@inbox.ru

Учено комплексообразование скандия при его экстракции из хлоридных растворов при рН 3.0-4.5 растворами N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β-гидроксиэтилметил-амина в октаноле. Предложено уравнение экстракции скандия и установлен состав экстрагируемого комплекса, подтвержденный методами ИК-, ¹Н-ЯМР-спектроскопии.

Chemical aspects of scandium solvent extraction from its chloride solutions at pH 3.0-4.5 by N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)- β -hydroxyethylmethylamine solutions in octanol have been studied. The extraction mechanism has been suggested. The structure of the extracted complex has been identified by ¹H NMR and IR spectroscopy methods.

Ключевые слова: экстракция, скандий, N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-*β*-гидроксиэтилметиламин, комплексообразование, хелат.

Key words: solvent extraction, scandium, chelate, N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)-β-hydroxyethylmethylamine, chemical aspects of solvent extraction.

Уникальные свойства скандия и его соединений способствуют необычайно быстрому развитию различных областей его применения. Скандий и его соединения сегодня используют в микроэлектронике, ракетостроении, авиастроении и других областях науки и техники [1]. Однако расширению областей применения и увеличению объемов использования скандиевой продукции препятствует ее высокая стоимость, обусловленная отсутствием у скандия промышленно-значимых минералов, его рассеянностью, а, следовательно, сложностью технологии его извлечения. Следует подчеркнуть, что процессы, связанные с попутным извлечением скандия, являются преимущественно гидрометаллургическими. Одним из самых распространенных, дешевых и эффективных вскрывающих реагентов в химической технологии скандия является соляная кислота, поэтому переработка соляно-кислых растворов с целью извлечения из них скандия представляет особый интерес [2].

Известен ряд способов извлечения скандия и получения его соединений из отходов и промпродуктов металлургических производств [3]. Экстракция среди известных способов извлечения скандия занимает лидирующее место, благодаря высокой селективности, большой производительности, возможности организации замкнутых технологических циклов. Тем не менее существующие в настоящее время технологии производства скандия сложны и многостадийны. Применение новых высокоэффективных и доступных экстрагентов позволило бы упростить технологию получения соединений скандия и, как следствие, снизить себестоимость их промышленного производства. Наиболее эффективными экстрагентами скандия являются хелатообразующие соединения [4], но применению в технологических масштабах препятствует их высокая стоимость. В то же время соединения, получаемые поликонденсацией фенола и формальдегида, являются дешевыми, крупнотоннажными продуктами [5], причем некоторые из них могут быть использованы в экстракционных технологиях. Для скандия эффективными экстрагентами оказались резольные смолы, содержащие донорные атомы азота [6–8].

В связи с вышеизложенным исследования, направленные на поиск эффективных и доступных экстрагентов для экстракционного концентрирования и очистки скандия весьма актуальны.

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования скандия в пргоцессе экстракции растворами *N*-(2-гидрокси-5-нонил-бензил)-β-гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2) в октаноле из хлоридных сред при рН 3.0 – 4.5.

Экспериментальная часть

Исходные растворы для экстракции готовили растворением Sc_2O_3 (ОС-99.9%) в концентрированной соляной кислоте при нагревании. Концентрация скандия в исходных растворах составляла 0.025 М – 0.12 М. Экстрагентом служил *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил)β-гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2) – соединение, используемое в промышленности в качестве коагулянта для повышения качества каучука и вулканизатов на его основе, снижения пеногашения латекса и упрощения технологии получения каучука за счет придания крошке большей однородности [9]. В качестве растворителя, исходя из рассчитанных значений параметра Гильдебранда экстрагента ($\delta_{H53A-2}=21.6 \text{ МПa}^{1/2}$) [10] и растворимости растворителя в водной фазе, выбрали *н*-октанол (квалификации «хч»). Все реагенты, использовавшиеся в работе, имели квалификацию «хч» и/или «чда».

Эксперимент проводили в делительных воронках и в стеклянных стаканах при температуре $t = 20 \pm 2^{\circ} C$. Перемешивание вели на магнитной мешалке. Соотношение объемов водной и органической фаз Vo:Vв=1:1, время контакта фаз – 45 мин, что, как показали предварительные эксперименты, достаточно для установления равновесия в системе. Расслаивание фаз происходило через 30 мин, а при относительно высоких значениях рН водной фазы - в течение суток. Разделение водной и органической фаз осуществляли в делительной воронке. После отделения водную фазу отфильтровывали через фильтровальную бумагу, находили в ней равновесное значение рН и анализировали на скандий методом комплексонометрического титрования [11]. Состав экстрагируемого комплекса определяли по результатам межфазного распределения скандия методами насыщения, разбавления, а также из зависимости логарифма коэффициента распределения скандия (D_{Sc}) от рН и от логарифма концентрации ионов хлора (концентрацию Cl⁻ создавали введением в систему необходимого количества NaCl).

ИК спектры растворов экстрагента и экстрактов скандия регистрировали на спектрофотометре Specord M80 в области 400 – 4000 см⁻¹, использовали пластинки из КРС–5 (42.3% TIBr, 57.6% TII). ЯМР спектры записывали на спектрометре WM–250 (Bruker) для 2 – 3% – ных растворов в DMSO-d₆ при частоте 230.13 МГц.

Результаты и их обсуждение

Исследование распределения НБЭА–2 между растворителем и водной фазой показало, что при уменьшении кислотности водной фазы коэффициент распределения экстрагента между водной и органической фазами возрастает, причем одновременно увеличивается и время расслаивания фаз. Снижения потерь экстрагента вследствие его растворимости в водной фазе и уменьшения времени расслаивания фаз удалось достичь благодаря введению высаливателей. Полученные результаты показали также, что по мере увеличения концентрации высаливателя коэффициент распределения экстрагента между водной фазой и *н*-октанолом значительно увеличивается [12].

С повышением концентрации высаливателя рН выпадения гидроксида скандия заметно снижается (рис. 1). На основании представленной на рис. 1 зависимости рН осаждения гидроксида скандия от концентрации MgCl₂ выявлена рабочая область pH и концентраций высаливателя, при которых скандий удерживается в растворе.



Рис. 1. Зависимость pH осаждения гидроксида скандия (C_{Sc} = 0.025 моль/л) от концентрации высаливателя MgCl₂.

Наиболее характерной и важной зависимостью для экстракции катионов вообще и Sc(III), в частности, органическими соединениями, имеющими подвижные атомы водорода, является зависимость lgD_M от pH. Будучи построена при постоянной равновесной концентрации реагента, она позволяет определить число ионов водорода, выделяющихся по реакции экстракции [4]. Нами получена зависимость логарифма коэффициента распределения скандия от pH_{равн}. (С_{Sc} = 0.025 моль/л, С_{НБЭА-2} = 0.25 моль/л), которая представляет собой прямую с угловым коэффициентом 0.9 ± 0.2, что указывает на выделение в процессе экстракции скандия одного протона.

По изотерме эктракции скандия 0.12 моль/л раствором НБЭА–2 в *н*-октаноле (C_{MgCl_2} =2 моль/л) и зависимости lgD_{Sc} от lgC_{HБЭА-2} ($C_{HБЭА-2}$ – концентрация свободного экстрагента), при pH 4.3 найдено, что мольное отношение Sc : HБЭА–2 в экстрагируемом комплексе равно 1. Это же соотношение было подтверждено в результате прямого определения концентрации скандия в органической фазе методом ICP–MS¹.

Поскольку, согласно полученным нами данным, мольное соотношение Sc : НБЭА–2 в экстрагируемом комплексе равно 1 : 1, а в процессе экстракции скандия НБЭА–2 в указанных выше условиях выделяется один протон, можно предложить три варианта написания уравнений, описывающих экстракцию скандия из водного раствора ScCl₃ при pH 3.0–4.5 в органическую фазу:

¹ Анализы выполнены в Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина

$$Sc(H_2O)_6^{3^+}{}_{(B)} + 2Cl^-{}_{(B)} + HR_{(O)} = ScCl_2R \cdot 2H_2O_{(O)} + 4H_2O_{(B)} + H^+{}_{(B)}$$
(1)

$$Sc(H_2O)_5(OH)^{2^+}{}_{(B)} + Cl^-{}_{(B)} + HR_{(O)} = ScCl(OH)R \cdot 2H_2O_{(O)} + 3H_2O_{(B)} + H^+{}_{(B)}$$
(2)

$$Sc(H_2O)_4(OH)_2^{+}{}_{(B)} + HR_{(O)} = Sc(OH)_2R \cdot 2H_2O_{(O)} + 2H_2O_{(B)} + H^+{}_{(B)}$$
(3)

Рассчитаны эффективные константы экстракции скандия (\overline{K}_{Sc}) по каждому из приведенных уравнений. При этом значения констант устойчивости гидроксокомплексов скандия взяты из работы [13]. Обнаружено постоянство эффективной константы экстракции при изменении рН для уравнения 1 (рис. 2), что указывает на адекватность 1 – го уравнения реальному процессу.





Согласно выбранному уравнению, в процессе экстракции скандия принимает участие два хлорид-иона, которые входят в состав экстрагируемого соединения. С целью подтверждения данного предположения была исследована зависимость lgD_{Sc} от lgC_{NaCl} (pH 4.6). Полученная зависимость представляет собой прямую с угловым коэффициентом, равным 1.9 ± 0.3 , что указывает на присутствие в экстрагируемом комплексе двух ионов хлора.

Дополнительные сведения о составе экстрагируемого комплекса, образующегося при экстракции скандия НБЭА–2, получены при исследования экстрагента и экстракта методами ИК и ¹Н ЯМР – спектроскопии.

ИК спектр поглощения экстракта скандия отличается от ИК спектра НБЭА–2 наличием ряда дополнительных полос поглощения, в частности, широкой полосы при 1309 см⁻¹, отнесенной нами к валентным колебаниям связи С–O(Sc) [14], и полос при 589см⁻¹ и 448 см⁻¹, которые, по нашему мнению, обусловлены валентными колебаниями связей Sc–N [15] и Sc–Cl, соответственно [16]. Одновременно широкая полоса валентных колебаний воды смещается в область меньших частот (3500–3200 см⁻¹ \rightarrow 3400–3100 см⁻¹). Обращает на себя внимание также значительный рост интенсивности

полос поглощения валентных и деформационных (1607см⁻¹) колебаний молекул воды [17]. В спектре ¹Н ЯМР экстракта скандия по сравнению со спектром экстрагента обнаружено изменение химических сдвигов сигналов спектра от всех атомов водорода в область слабого поля за исключением сигналов водородов радикала – C_9H_{19} , наиболее удаленных от присутствующего в комплексе скандия (спиновое число = 7/2), подтверждающее катионообменную экстракцию.

Обобщив полученные экспериментальные данные, мы воспользовались для выяснения характера координации скандия в экстрагируемом комплексе расчетным методом компьютерной химии в рамках ППП (пакета прикладных программ) Нурег Chem Pro6. Для конформационного анализа комплекса Sc с НБЭА– 2 использовали базовое силовое поле молекулярной механики ММ+. Далее для каждого случая выбирали вариант с минимальной энергией, который обсчитывалиметодом ZINDO/1 (точечный расчет). Наиболее подробно были рассчитаны два варианта образования хелата скандия с НБЭА–2:

1. без образования хелатного цикла с кислородом спиртовой группы и двумя молекулами воды в комплексе (энергия комплекса = 57.56 кДж/моль);

2. с образованием хелатного цикла с кислородом спиртовой группы и одной молекулой воды в комплексе (энергия комплекса = 33.19 кДж/моль).



Рис. 3. Строение экстрагируемого соединения

Согласно выполненным расчетам, представляется, что для компенсации заряда +3 ион скандия образует валентную связь с кислородом фенольной группы, две валентные связи с двумя атомами хлора, одну донорно-акцепторную связь с атомом азота, донорно-акцепторную связь с кислородом спиртовой группы и донорноакцепторную связь с молекулой воды. Таким образом, реализуется характерное для скандия координационное число 6. Предлагаемое строение экстрагируемого соединения приведено на рис. 3.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М. : Металлургия, 1991. – 431 с.

2. Редкие и рассеянные элементы : в 3 кн. : учеб. пособие для вузов / С. С. Коровин [и др.] ; под общ. ред. С. С. Коровина. – М. : МИСиС, 1996. – Кн. 1 : Химия и технология. – 376 с.

3. Борисенко, Л. Ф. Перспективы получения скандия из техногенных отходов / Л. Ф. Борисенко, Н. С. Поликашина. – М. : ЗАО «Геоинформмарк», 1999. – 64 с.

4. Золотов, Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М. : Наука, 1968. – 295 с.

5. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб. – М. : Химия, 1983. – 280 с.

6. Комплексообразование скандия с азотсодержащим пара-алкилфенол-формальдегидным олигомером / С. А. Семенов, И. В. Слюсарь, А. М. Резник, И. В. Дуденков // Координационная химия. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 192–197.

7. Семенов, С. А. Экстракция скандия фенолформальдегидными резольными олигомерами / С. А. Семенов, Е. М. Валкина, А. М. Резник // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39, № 4. – С. 670–674.

8. Использование экстрагентов фенольного типа в технологии галлия и скандия / В. И. Букин, А. М. Резник, С. А. Семенов, Е. И. Лысакова, А. Г. Смирнова // Вестник МИТХТ. – 2006.– Т. 1, № 6. – С. 16–25.

9. Пат. 2028305 РФ, МКИ С 08 С1/15, С 08 F236/10. Способ выделения бутадиен (α-метил) стирольного каучука из латекса / В. В. Моисеев, Н. А. Гуляева, Л. М. Коган, И. Т. Полуэктов, О. К. Попова, А. С. Шестаков, А. Е. Корчевская, Т. И. Есина, В. В. Косовцев. – № 4774251/05 ; заявлено 26.12.95 ; опубл. 09.02.98.

10. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт. – М. : Мир, 1991. – 763 с.

11. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.

12. Быченков, Д. В. Алкиламинофенолы - эффективные экстрагенты скандия / Д. В. Быченков, С. А. Семенов, А. М. Резник // Наукоемкие химические технологии : тез. докл. III молодежной научно-техн. конф., М., Россия, 13–14 нояб. 2009. – М., 2009. – С. 59.

13. Антонович, В. П. Спектрофотометрическое определение констант гидролиза ионов скандия / В. П. Антонович, В. А. Назаренко // Журн. неорган. химии. – 1968. – Т. 13, вып. 7. – С. 1805–1807.

14. Фадеева, В. И. Экстракция скандия и циркония 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 в присутствии тетраэтилдиамидгептилфосфата / В. И. Фадеева, В. С. Путилина, И. П. Алимарин // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, вып. 10. – С. 1918–1923.

15. Исследование образования комплексных соединений скандия с роданид-ионами в водных растворах / Т. М. Сас [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т. 15, вып.5. – С. 1255–1260.

16. Сипачев, В. А. Исследование аквакатионов Ве, Mg, Al, Sc и Y в кристаллах и водных растворах методом колебательной спектроскопии / В. А. Сипачев, А. И. Григорьев // Журн. структур. химии. – 1969. – Т. 10, № 5.– С. 820–824.

17. Юхневич, Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г. В. Юхневич. – М. : Наука, 1973. – 209 с.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.18:536.7

СИНТЕЗ СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

А.Ю. Гервальд, старший преподаватель, Н.И. Прокопов, профессор,

Ю.М. Ширякина, аспирант

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

e-mail: gervald@bk.ru

ассмотрен синтез суперпарамагнитных наночастиц магнетита с узким распределением по размерам. Показано влияние на магнитную восприимчивость получаемых наночастиц соотношения солей железа(III) и (II), природы и концентрации осадителя, температуры процесса.

The article is focused on the research of influence of various synthesis parameters (the rate of magnetite formation, iron salts mole ratio, nature and concentration of precipitator and process temperature) on the magnetic properties of magnetite nanoparticles.

Ключевые слова: суперпарамагнитные наночастицы, магнетит, иммуномагнитометрический анализ, магнитная восприимчивость.

Key words: superparamagnetic nanoparticles of magnetite, immunomagnetometric assay, magnetic susceptibility.

Введение

В настоящее время широкое распространение в различных областях науки и техники нашли магнитные частицы. Это утверждение касается и композитных частиц, представляющих собой полимерную матрицу с включенным в нее магнитным материалом, и просто частиц однородного состава, обладающих магнитными свойствами. Сегодня известно большое количество представителей магнитных наночастиц, в том числе, различные оксиды железа [1], наночастицы никеля и кобальта [2, 3]. Наиболее известными являются наночастицы магнетита, которые с успехом применяют, например, в составе композитных систем (магнитонаполненные полимерные микросферы) в медицине, биотехнологии и технике. Сюда относится, в частности, клеточная сепарация [4], направленная доставка лекарственных средств [5], очистка и выделение белков [6], иммобилизация энзимов [7], магниторезонансное изображение [8, 9], гипертермия [10], иммунодиагностика [11].

Использование частиц магнетита, прежде всего, связано с простотой и управляемостью метода получения магнетита требуемой дисперсности и его относительной инертностью к воздействию окружающей среды по сравнению с другими магнетиками [12]. В научной и патентной литературе широко описаны методы получения магнитных наночастиц на основе магнетита, Fe₃O₄ [13]. Однако развитие современных наукоемких технологий в области иммуноанализа и клинической диагностики предъявляет новые требования к магнитным частицам, соблюдение которых раньше казалось непринципиальным. Основные характеристики, которыми должны обладать сегодня наночастицы магнетита, используемые в иммуноанализе (ИММА) и клинической диагностике -

это отсутствие остаточной намагничиваемости (суперпарамагнетизм), узкое распределение наночастиц по размерам и высокие значения магнитной восприимчивости, т. е. коэффициента пропорциональности между напряженностью магнитного поля и намагничиваемостью вещества [14].

Магнитная восприимчивость магнетита определяется главным образом его кристаллической структурой и существенно зависит от условий протекания реакции его получения:

$$2FeCl_3 + FeCl_2 + 8NH_3 \cdot H_2O =$$

= Fe_3O_4 + 8NH_4Cl + 4H_2O

Метод синтеза магнетита, описываемый выше приведенной реакцией, известен еще с 1900 г., однако точный механизм образования наночастиц магнетита до сих пор плохо изучен. Предполагают, что соль Fe(II) гидролизуется в Fe(OH)₂ и реагирует с водными оксидами, образуя магнетит [13]. Для получения монодисперсных частиц магнетита необходимо разделить процесс нуклеации ионов в растворе и рост кристаллов частиц [3].

Существующие методы синтеза позволяют получать наночастицы с довольно широким распределением по размерам (коэффициент вариации размеров > 20%). Разработано множество методов фракционирования наночастиц на монодисперсные фракции. Однако эти методы трудоемки и длительны. Известно в то же время, что физические характеристики наночастиц существенно зависят от их размеров.

Целью данной работы явилось нахождение условий синтеза наночастиц магнетита, при которых для них достигаются оптимальные магнитные характеристики, позволяющие использовать полученные наночастицы в ИММА. В качестве метода синтеза испольмольного соотношения солей железа(II) и (III);

- природы и концентрации основания;

– условий синтеза (времени, температуры и гидродинамических условий проведения процесса).

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реагенты: FeCl₂·4H₂O, Aldrich, 99%; FeCl₃, Aldrich, 97%; концентрированный аммиак, квалификации «чда», AO «Сибреактив»; гидроксид лития моногидрат, марка ЛГО–7, ООО «ХАЛМЕК»; NaOH, марки «хч», ГОСТ 4328–77, компания «МСД»; КОН, марки «хч», ГОСТ 24363–80, компания «МСД», вода, тридистиллят (Direct-Q5 Millipore, США).

Магнитный материал получали конденсацией Элмора в стеклянном реакторе HWS-Labortechnik вместимостью 100 мл, снабженном мешалкой ПЭ-8310 (Экрос. Россия) с цифровым контроллером скорости вращения. На первом этапе в реакторе при перемешивании (200 об/мин) готовили водный раствор смеси солей Fe(II) и (III), который затем подвергали дегазации в течение 20 мин. Далее к приготовленному раствору солей железа при интенсивном перемешивании (700 об/мин) добавляли гидрат аммиака и перемешивали еще 15 мин. Полученную магнитную дисперсию центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 мин. После центрифугирования сливали супернатант и промывали осадок магнетита дистиллированной водой. Промывку в сочетании с центрифугированием повторяли многократно до достижения значения рН супернатанта, равного 7.

Полученные частицы исследовали методами электронной трансмиссионной микроскопии и лазерной автокорреляционной спектроскопии. Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием электронного просвечивающего микроскопа LEO 912AB ОМЕGА по методике, рекомендованной производителем (фирма Цейсс). Для проведения эксперимента суспензии магнитных наночастиц разбавляли до слабой опалесценции, после чего наносили на медную сетку с напыленным на нее углеродом. После высушивания сетку помещали на столик электронного микроскопа. Лазерный анализатор частиц Delsanano C, фирмы Beckman Coulter (США) применяли для оценки распределения суспензии наночастиц магнетита по размерам. Рабочий интервал измерения - от 0.6 до 7000 нм, время измерений 2 - 4 мин. Измерения проводили в автоматическом режиме по стандартной методике, рекомендованной производителем. Магнитную восприимчивость измеряли на приборе Биомаг (разработка ИОФАН РАН) по методике, рекомендованной производителем, в пластиковых пробирках объемом 2 мл. Объем пробы составлял 200 мкл. Величину аналитического сигнала выражали в относительных единицах прибора, пропорциональных магнитной восприимчивости образца. Намагниченность насыщения и суперпарамагнитные свойства сухих наночастиц магнетита исследовали при комнатной температуре с использованием градиентного магнитометра (Senova, Германия) по стандартной методике [15].

Результаты и обсуждение

Первоначально рассмотрим влияние мольного соотношения солей железа(II) и (III) на восприимчивость наночастиц магнитную магнетита. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, зависимость магнитной восприимчивости от мольного соотношения солей железа носит экстремальный характер с явно выраженным максимумом при значении мольного соотношения Fe(III) и Fe(II), равном 2.75:1 (в литературе это соотношение определено как 2:1) [3]. Заметим, что мольное соотношение солей железа(III) к (II) варьировали в интервале от 1 до 4. Кроме того, брали железо(II) в виде хлорида и сульфата, другие параметры синтеза не менялись от опыта к опыту.



Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости наночастиц магнетита от соотношения солей железа(III) и (II) при использовании различных солей железа(II): 1 – FeSO₄·7H₂O; 2 – FeCl₂. Концентрация солей железа в растворе – 2 масс.%, концентрация гидрата аммиака в растворе – 4 масс. %, температура – 25 °C.

Влияние природы и концентрации основания на магнитную восприимчивость наночастиц магнетита изучали при постоянных значениях других параметров. Использовали такие основания, как гидроксиды натрия, калия, лития и

гидрат аммиака. Установлено, что магнитная восприимчивость наночастиц магнетита увеличивается в ряду: $NH_3 \cdot H_2O < NaOH < KOH < LiOH$. Уменьшение магнитной восприимчивости при использовании более сильных оснований, по-видимому, обусловлено наличием на поверхности магнитных наночастиц немагнитных веществ, например, α -FeOOH, что подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Наилучшие результаты получены при использовании гидрата аммиака, наиболее слабого из всех использованных оснований, в присутствии которого образования немагнитных веществ не наблюдалось.

Известно, что магнетит является структурной смесью оксидов железа(II) и (III), которую можно представить общей формулой nFeO·mFe₂O₃, причем магнетит, у которого n=m, обладает наибольшей магнитной восприимчивостью. Именно использование более слабого основания позволяет достичь одинакового содержания в структуре магнетита оксидов железа(II) и (III), поэтому для дальнейших исследований был выбран гидрат аммиака.

Данные по влиянию концентрации оснований и их природы на магнитную восприимчивость наночастиц магнетита представлены на рис. 2. Видно, что при концентрации гидрата аммиака в системе, равной 8 масс. %, наблюдается наибольшая магнитная восприимчивость. Можно предположить, что при значении меньше оптимального не происходит полного осаждения исходных солей железа, то есть химическая реакция протекает не до конца, а при значениях выше оптимального, видимо, имеет место влияние избытка щелочи на состав и структуру магнетита, а также появление в системе немагнитных веществ.



Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости магнетита от содержания основания в исходной системе при использовании различных оснований: 1 – LiOH; 2 – KOH; 3 – NaOH; 4 – NH₃·H₂O. Концентрация солей железа в растворе – 2 масс.%, мольное соотношение солей железа(III) и (II) –

2.75:1, температура – 25 °С.

Влияние температуры на процесс синтеза магнитных наночастиц изучали при постоянных значениях мольного соотношения солей железа и концентрации гидрата аммиака, найденных ранее. Из данных, приведенных на рис. 3, очевидно, что с увеличением температуры растет скорость реакции образования магнетита, а его максимальный выход можно получить в интервале температур 30 – 40°C. В рамках опытов с фиксированной температурой исследована зависимость выхода магнетита от времени. Видно, что при температуре 40°C время синтеза составляет 2 мин.



Рис. 3. Зависимость выхода магнетита от времени реакции осаждения при различной температуре: 1 – 5°С, 2 – 10°С, 3 – 20°С, 4 – 30°С, 5 – 40°С. Концентрация солей железа в растворе – 2 масс.%, мольное соотношение солей железа(III) и (II) –

2.75:1, концентрация гидрата аммиака в системе – 8 масс.%.

При получении наночастиц магнетита необходимо точно контролировать их размер, так как именно размер определяет однодоменность и наличие суперпарамагнитных свойств магнетита. Одним из факторов, который может влиять на диаметр и дисперсность частиц, является гидродинамика процесса синтеза. Поэтому были проведены исследования по изучению влияния скорости перемешивания реакционной системы на диаметр наночастиц.

Для синтеза магнетита использовали лопастную мешалку, скорость вращения которой изменяли в интервале 100-700 об/мин. Данные, представленные на рис. 4, показывают, что при увеличении числа оборотов мешалки размер получаемых наночастиц магнетита уменьшается. Данный факт можно объяснить равномерным ростом наночастиц сразу во всем объеме реакционной среды из-за быстрого равномерного распределения основания в системе. При увеличении скорости вращения мешалки также наблюдается сужение распределения частиц по размерам (РЧР) наночастиц. Таким образом, изменяя гидродинамические условия процесса, можно добиться контролируемой дисперсности магнетита.



Рис. 4. Зависимость диаметра наночастиц магнетита от концентрации солей железа в системе при разной скорости вращения мешалки, об./мин.: 1 – 100, 2 – 300, 3 – 500, 4 – 700. Мольное соотношение солей железа(III) и (II) – 2.75:1, концентрация гидрата аммиака в системе – 8 масс.%, температура – 40°С.

Еще одним фактором, который может влиять на размер и РЧР наночастиц, является концентрация исходных реагентов (солей железа(II) и (III)) в системе. На рис. 4 приведена зависимость среднего диаметра (d_I) образующихся наночастиц магнетита от концентрации солей железа в реакционной среде. Видно, что при концентрации vвеличении солей железа наблюдается увеличение среднего диаметра Как показали данные частин лазерной автокорелляционной спектроскопии, с повышением концентрации солей железа, помимо частиц с диаметром более 30 нм, присутствуют и агрегаты частиц размером 100-200 нм. Распределение частиц по размерам дисперсии наночастиц магнетита было широкое.

Таким образом, изменяя гидродинамические условия процесса и концентрацию исходных реагентов в системе, можно ограничивать рост наночастиц магнетита, тем самым, добиваясь получения наночастиц необходимого размера.

На основании проведенных исследований предложена следующая рецептура синтеза магнитного материала:

концентрация солей железа в растворе, 0.5 масс. %

мольное соотношение солей железа(III) и (II) 2.75:1 концентрация гидрата аммиака, масс. % 8 температура, °C 40

Типичные микрофотографии наночастиц магнетита представлены на рис. 5. Полученные по этой рецептуре наночастицы магнетита имели средний размер порядка 10 нм. Гистограмма распределения частиц магнетита по размерам представлена на рис. 6.

Намагниченность насыщения и суперпарамагнитные свойства сухих наночастиц магнетита исследовали при комнатной температуре.





в системе – 8 масс.%, температура – 40°С.







Рис. 7. Кривая намагничивания наночастиц магнетита при комнатной температуре

Как видно из кривой намагничивания, представленной на рис. 7, полученные наночастицы магнетита проявляют суперпарамагнитные свойства, наблюдается отсутствие гистерезиса и остаточной намагниченности, коэрцитивная сила при этом равна 0. Таким образом, наночастицы магнетита обладали суперпарамагнитными свойствами в силу их малого размера и высокой намагниченности насыщения, равной 51.34 эме/г.

Заключение

Осаждением твердой фазы из раствора получены солей железа(III) И (II)суперпарамагнитные наночастицы магнетита. Изучено параметров влияние различных синтеза магнитную восприимчивость на наночастиц магнетита. Рассмотрено влияние гидродинамики процесса и концентрации солей железа(III) И (II) на размер получаемых наночастиц магнетита. Полученные наночастицы охарактеризованы методами электронной микроскопии, лазерной автокорелляционной спектроскопии, магнитометрии. Выполненные исследования позволили:

• выявить факторы, влияющие на синтез и магнитные свойства наночастиц магнетита;

оптимизировать параметры синтеза;

• создать рецептуру получения наночастиц магнетита с максимальной магнитной восприимчивостью, необходимым диаметром и распределением наночастиц по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (ГРАНТ № 09–03–00888–а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Cornell, R. M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses / R. M. Cornell, U. Schertmann. – Weinheim : Wiley–VCH, 2003. – 703 p. – ISBN 3–527–30274–3.

2. Caruso, F. Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles / F. Carus. – Weinheim : Wiley–VCH, 2004. – 761 p. – ISBN 3–527–60417–0.

3. Rao, C. N. R. The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications / C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, A. Müller. – Weinheim : Wiley–VCH, 2006. – 603 p. – ISBN 3–527–30660–9.

4. Thermosensitive polymer coated nanomagnetic particles for separation of bio-molecules / N. Shamim, L. Hong, K. Hidajat, M.S. Uddin // Separation and Purification Technology. – 2007. – Vol. 53, № 2. – P. 164–170.

5. Hafeli, U. O. Magnetically modulated therapeutic systems / U. O. Hafeli // Intern. J. of Pharmaceutics. -2004. -Vol. 277, No 1. -P. 19-24.

6. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles / A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi // J. of Bioscience and Bioengineering. – 2005. – Vol. 100, № 1. – P. 1–11.

7. Hydrolysis of sucrose by invertase immobilized onto novel magnetic polyvinylalcohol microspheres / S. Akgol, K. Yasemin, A. Denizli, M. Y. Arica, // Food Chem. 2001. – Vol. 74, №3. – P. 281–288.

8. Gadolinium–loaded nanoparticles: new contrast agents for magnetic resonance imaging / C.H. Reynold [et al.] / J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 8940–8945.

9. Application of arsenazo III in the preparation and characterization of an albumin–linked, gadolinium–based / T. N. Nagaraja [et al.] // J. of Neuroscience Methods. – 2006. – Vol. 157, N_{2} 2. – P. 238–245.

10. Inductive heat property of Fe_3O_4 /polymer composite nanoparticles in an ac magnetic field for localized hyperthermia / D.-L. Zhao [et al.] // Biomedical materials. – 2006. – Vol. 1, No 4. – P.198–201.

11. Improving agglutination tests by working in microfluidic channels / G. Degré, E. Brunet, A. Dodge, P. Tabeling // Lab on a chip. – 2005. – Vol. 5, № 6. – P. 691–694.

12. Schmid, G. Nanoparticles: From Theory to Application / G. Schmid. – Weinheim : Wiley–VCH, 2006. – 444 p. – ISBN 3–527–60404–9.

13. Jolivet, J.- P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State / J.- P. Jolivet. - Chichester : Wiley, 2000. - 338 p. - ISBN 0471970565.

14. Miller, J. S. Magnetism, Nanosized Magnetic Materials (Magnetism: Molecules to Materials)/ J. S. Miller, M. Drillon. – Weinheim : Wiley–VCH, 2002. – 403 p. – ISBN 3–527–30302–2.

15. Magnetic particle detection by frequency mixing for immunoassay applications / H.-J. Krause [et al.] // J. of Magnetism and Magnetic Materials. -2006. - Vol. 311, No 1. - P.436-444.

УДК 546.719

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ РЕНИЯ В СМЕСИ МЕТАНОЛА И АЦЕТИЛАЦЕТОНА

О.В. Петракова, аспирант, Д.В. Дробот, заведующий кафедрой кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: ola-la-la13@yandex.ru

сследованы процессы комплексообразования при анодном растворении рения в смеси О-донорных лигандов – метанола и ацетилацетона. Предложена схема термического разложения полученных продуктов и установлена зависимость фазового состава продуктов термического разложения от температуры.

The processes of complexing have been investigated for anodic dissolution of rhenium in a mixture of methanol and acetylacetone. A scheme of thermal decomposition of the obtained products has been suggested, and the temperature dependence of the phase composition of thermal decomposition products has been determined.

Ключевые слова: рений, алкоксопроизводное, ацетилацетонат, электрохимический синтез, термическое разложение.

Key words: rhenium, alkoxo derivative, acetylacetonate, thermal decomposition, electrochemical synthesis.

Введение

Перспективным направлением в технологии получения новых функциональных материалов на основе рения с заданным составом, свойствами и размерными характеристиками является использование его оксоалкоксопроизводных, в частности, оксометилатов, в качестве соединений – предшественников [1].

В литературе имеются сведения о методах синтеза и свойствах оксометилатов рения: $Re_2O_3(OMe)_6$, $Re_4O_{6-y}(OMe)_{12+y}$, $Re_4O_2(OMe)_{16}$, $Re_4O_6(OMe)_{12}$. Комплекс $Re_2O_3(OMe)_6$ получен при взаимодействии $ReOCl_4$ и метанола в присутствии третичных аминов [2]. Анодное растворение металлического рения в метаноле приводит к образованию смеси $Re_2O_3(OMe)_6$ и содержащих рений в формальной степени окисления (5+) оксоалкоксидов, которые при хранении или нагревании образуют нерастворимый и стабильный на воздухе $Re_4O_{6-y}(OMe)_{12+y}$. Последний можно получить также взаимодействием Re_2O_7 и метанола [3].

Анодное окисление металлического рения при высоких значениях плотности тока (≥ 0.8 A/cm²) сопровождается образованием производного рения(V) – Re₄O₂(OMe)₁₆, в то время как по мере уменьшения силы тока до 0.07 – 0.10 A/cm² образуется комплекс рения(VI) – Re₄O₆(OMe)₁₂ [4, 5]. В процессе анодного окисления металлического рения в метаноле в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами образуется Re₄O₆(OMe)₁₂, а без разделения катодного и анодного пространств – Re₄O₂(OMe)₁₆ [6].

Сведений об анодном растворении рения в смеси метилового спирта и ацетилацетона обнаружить в литературе не удалось. Разнолигандные метоксо-ацетилацетонатные комплексы рения, которые могут обладать уникальными физико-химическими свойствами, не получены, и это обстоятельство послужило отправной точкой для постановки настоящей работы. Выбор второго лиганда, ацетилацетона (acac), обусловлен тем, что он является бидентатным, хелатообразующим лигандом, а его элементный состав представлен углеродом, кислородом и водородом, что важно с позиций последующего использования предполагаемого комплекса в качестве прекурсора. В литературе ацетилацетонат рения(VI) описан состава Re₂O₅(acac)₂, полученный в виде серо-зеленого мелкокристаллического порошка при взаимодействии Re₂O₇ с ацетилацетоном в среде углеводородного растворителя (гексана или толуола). Указанное вещество обладает значительной летучестью при пониженном давлении [7].

Цель данной работы состоит в выявлении возможности замещения монодентатных лигандов MeOH в оксометилате рения на бидентатный ацетилацетон и установлении влияния природы лигандов на свойства продуктов термического разложения (или иного воздействия на исходный комплекс).

Экспериментальная часть

Метанол (Merck KGaA, чистота ≥99.5%, вода ≤0.1%) обезвоживали кипячением в присутствии стружек металлического магния с последующей перегонкой с дефлегматором. Ацетилацетон обезвоживали при помощи цеолитов NaY, предварительно прокаленных до температуры 300°С под вакуумом. Хлорид лития для проведения электролиза в смеси метанола и ацетилацетона обезвоживали следующим образом: необходимое для проведения одного синтеза количество LiCl помещали в запаянную с одного конца трубку из пирекса, подсоединяли к роторному вакуум-насосу (Р~1.3 Па) и нагревали при непрерывной откачке воздуха до 80÷90°С в течение 1 ч, затем температуру доводили до 180÷200°С в течение

40÷60 мин и после охлаждения отпаивали при работающем насосе. Запаянные трубки вскрывали непосредственно перед синтезом в сухом боксе. Вследствие чувствительности алкоксопроизводных рения к влаге и кислороду воздуха все операции, связанные с синтезом, анализом и изучением свойств комплексов, проводили в «сухом» боксе в атмосфере азота. Для синтезов брали смеси лигандов метанол-ацетилацетон в различных мольных соотношениях, но получить и выделить комплекс в твердую фазу без удаления растворителя удалось только при мольном отношении метанол : ацетилацетон 44:1. При соотношении метанол : ацетилацетон 6:1 твердый продукт не был выделен.

Синтез проводили в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами (рис. 1). Катодом служила пластинка из платины площадью 3.5 см², анодом – штабик металлического рения (чистота 99.99%, ТУ 48– 19–92–88) с поперечным сечением 0.5×0.5 см.



Рис. 1. Электрохимическая ячейка для синтеза алкоксопроизводных: 1 – осушитель (P₂O₅); 2 – обратный холодильник; 3 – охлаждающая вода; 4 – электрод сравнения (Pt – проволока); 5 – катод; 6 – анод; 7 – мембрана из пористого стекла; 8 – термометр.

Содержание С, Н в выделенных продуктах определяли методом элементного анализа на приборе Heraeus CHN–O–RAPID. Абсолютная погрешность анализа ~0.2%. Анализ на содержание Re проводили гравиметрически, осаждая рений в форме перрената нитрона [8].

Рентгеновские исследования порошков (излучение Со K_{α}) проводили на дифрактометре ДРОН–3М. Параметры съемки на дифрактометре: шаг 0.05°, экспозиция на точку съемки 2÷4. ИК спектры образцов между пластинами KBr регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany. Термический анализ (ТГА) на

воздухе проводили на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; МОМ, Венгрия). Навеска образца – 141.5 мг (погрешность взвешивания ± 0.4 мг). Температуру измеряли термопарой платина-платинородий (ПП-1) с погрешностью ± 2° С в интервале температур от 22 до 420°C.

Синтез 1. Анодное растворение металлического рения проводили в смеси метанола и ацетилацетона (объем метанола 75 мл, объем ацетилацетона 5.54 мл, мольное отношение метанол : ацетилацетон = 44 : 1) в присутствии фонового электролита Lice (0.,0125 моль/л). Мольное отношение рений : ацетилацетон -1:2.7. Продолжительность процесса составила 28 ч. Параметры электрохимического процесса: U = 40 - 100 В, I = 170 - 210 мА. В результате электрохимической реакции в раствор перешло 3.83 г рения. Цвет электролита первоначально был желтым, затем темно-зеленым, а в конце процесса темно-красным. Через 2 суток после окончания электролиза образовывались темные иглообразные кристаллы (продукт I) (рис. 2) с фиолетовым оттенком и блеском. Кристаллы извлекали из электролита и сушили в боксе в атмосфере азота. Кристаллы продукта (I) устойчивы на воздухе.



Рис. 2. Фото кристаллов продукта (I).

По данным химического анализа (ХА) для продукта (I): найдено, %: Re 60.2, C 12.2, H 2.8. Вычислено для Re₄O₆(OMe)₁₂, %: Re 61.4, C 11.9, H 3.0; для Re₄O₂(OMe)₁₆, %: Re 58.5, C 15.1, H 3.8.

ИК спектр продукта (I): $v(C-O) = 1158 \text{ см}^{-1}$, $v(Re=O) = 964 - 1019 \text{ см}^{-1}$, $v(Re - O) = 722 - 781 \text{ см}^{-1}$, $v(Re - O(R)) = 427 - 596 \text{ см}^{-1}$.

Синтез 2. Анодное растворение металлического рения проводили в смеси метанола и ацетилацетона (объем метанола 37.5 мл, объем ацетилацетона 37.5 мл, мольное отношение метанол : ацетилацетон = 6:1) в присутствии фонового электролита LiCl (0.0125 моль/л); мольное соотношение рений : ацетилацетон – 1:19, в электрохимической ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами (аналогично первому синтезу). Продолжительность опыта составила 27 ч. Параметры электрохимического процесса: U = 60 – 130 В, I = 130 – 220 мА. В результате электрохимической реакции в раствор перешло 3.66 г рения. Цвет электролита из ярко-желтого изменялся до оранжево-желтого, затем желто-зеленого, а в конце процесса электролит приобрел насыщенновишневый цвет и стал вязким. В результате выкристаллизовалось небольшое количество фиолетово-черных призматических кристаллов, которые расплывались при извлечении из электролита.

Результаты и их обсуждание

Из данных РФА следует (табл. 1), что кристаллизующийся продукт (I) представляет собой смесь фаз: известные оксометилаты рения

Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 3

Re₄O₂(OMe)₁₆ и Re₄O₆(OMe)₁₂ [4, 5] и новая фаза. Внешний вид кристаллов комплексов Re₄O₂(OMe)₁₆ и Re₄O₆(OMe)₁₂ чрезвычайно схож: оба комплекса кристаллизуются в триклинной сингонии. При индицировании дифрактограммы продукта (I) (табл. 1) полученного при анодном растворении рения в смеси метанола и ацетилацетона, установлено, что есть отражения (помечены * в табл. 1) с достаточно сильной интенсивностью, которые не принадлежат рентгенограммам комплексов Re₄O₆(OMe)₁₂ и Re₄O₂(OMe)₁₆. Они привероятно, наллежат новой фазе, разнолигандному комплексу. Отличие в интенсивностях отдельных отражений является косвенным доказательством того, что получена смесь трех фаз. Судя по данным химического анализа, содержание комплекса Re₄O₆(OMe)₁₂ в смеси превышает содержание Re₄O₂(OMe)₁₆.

Таблица 1. Индицирование дифрактограммы продукта (I), полученного анодным растворением рения в смеси метанола и ацетилацетона.

Экс	перимент	альные		Дан	ные [2] для ком	плекса		Даннь	ie [2]	для комп.	лекса
данные					Re	$O_6(OMe)_{12}$	2			Re_4O_2	$_{2}(OMe)_{16}$	
20°	I/I ₀ , %	d _{эксп} , Å	h	k	1	I/I ₀ , %	d _{эксп} , Å	h	k	1	I/I ₀ , %	d _{эксп} , Å
11.3	39	9.092	0	1	1	12	9.118	0	1	1	12	9.165
11.9	58	8.635	0	1	-2	53	8.588	0	1	-2	90	8.630
14.1	62	7.293						-1	0	-1	28	7.284
15.3	100	6.724	1	1	0	100	6.707	1	1	0	66	6.707
20.5	22	5.031						1	1	-2	8	5.039
21.8*	11	4.734										
22.5	22	4.588	0	2	2	14	4.564					
23.5	34	4.396	1	-3	2	16	4.385					
30.3	16	3.4251	0	1	-5	23	3.427	1	4	-1	11	3.4335
31.0*	9,6	3.3496										
33.0	13	3.1518						1	4	-4	7	3.1866
34.2	11	3.0443	0	2	4	6	3.0329	0	2	4	6	3.0329
36.2	12	2.8813	2	-4	1	5	2.8711	2	-4	1	11	2.8667
37.3*	11	2.7992										
37.7	56	2.7706	2	-3	-2	9	2.7757	2	-3	-2	9	2.7715
41.1*	11	2.5501										
46.7*	16	2.2585										
49.0	28	2.1586	0	6	-7		2.1536	1	7	-4	14	2.1536
50.4	13	2.1024						3	0	4	9	2.1151
52.3	20	2.0311	0	3	6	5	2.0251	1	-6	7	10	2.0749

На основе данных РФА вычислены параметры кристаллической решетки для $Re_4O_6(OMe)_{12}$ по методу МНК. При сравнении этих параметров с данными для монокристалла (табл. 2) оказалось, что кристаллическая решетка искажена. Это может быть обусловлено, с одной стороны, качеством кристаллов, с другой стороны, не исключено, что в указанном комплексе часть метильных лигандов замещается на ацетилацетонатные с сохранением структурного мотива.

Получены ИК спектр суспензии кристаллов продукта (I) в вазелиновом масле и ИК спектр электролита над кристаллами, который

приведен на рис. 3. В ИК спектре электролита над кристаллами продукта (I) имеется полоса поглощения при 909 см⁻¹, относящаяся к колебаниям кратной связи Re=O, которой нет в ИК спектрах кристаллических комплексов Re₄O₆(OMe)₁₂ и Re₄O₂(OMe)₁₆. В то же время в ИК спектре ацетилацетоната Re₂O₅(acac)₂ имеется полоса поглощения 907 см⁻¹ [7]. Указанный факт свидетельствует о том, что в электролите над продуктом (I), вероятно, присутствует комплекс рения, лигандное окружение которого представлено метанолом и ацетилацетоном.

Параметр	Данные для монокристалла Re ₄ O ₂ (OMe) ₁₆ [4]	Данные для монокристалла Re ₄ O ₆ (OMe) ₁₂ [3]	Расчет параметров по МНК для комлекса Re ₄ O ₆ (OMe) ₁₂
a, Å	7.892(1)	7.893(8)	7.88(1)
b, Å	15.999(2)	15.994(2)	16.12(10)
c, Å	17.501(3)	17.501(1)	17.473(55)
a,°	113.39(1)	113.434(2)	113.33(13)
β. °	93.04(1)	93.048(2)	92.12(73)
γ. °	92.76(1)	92.736(2)	93.10(85)
V, Å3	2019(1)	2020.1(6)	2030(31)

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки для комплекса Re₄O₆(OMe)



Рис. 3. ИК спектр электролита над продуктом (I)



Рис. 4. Термограммы нагревания продукта (I). Т_{max} = 420°С.

Исследованы термические свойства продукта (I) в интервале температур от 22 до 420°С (рис. 4). На кривой ДТG отмечены эффекты при 132 и 400°С, на кривой потери массы – эффект потери массы 17% в интервале температур от 100 до 160°С. Остаток от разложения продукта (I) при t = 277°С представлял собой $\text{ReO}_{3\kappa\gamma\delta}$.В табл. 3 сопоставлены литературные данные по термическому разложению комплексов $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ и $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$) на вооздухе [6] с полученными

экспериментальными данными, которые удовлетворительно согласуются. При t = 420° C остаток от разложения продукта (I) представлял собой смесь ReO₃, ReO_{2ромб} и ReO_{3reкc} (фаза высокого давления) (рис. 5, табл. 4, 5).

разложения продукта (I) при t = 420° C есть некоторое количество линий, корректное отнесение которых не представляется возможным.

Кроме того, на дифрактограмме остатка от

Рассчитаны параметры элементарной ячейки для $\text{ReO}_{3_{KY6}}$ по методу МНК: $a_{\text{расч}} = 3.752$ Å, $a_{3\kappacn} = 3.748$ Å.

	Условия эксперимента		Стадии ра	Стадии разложения		асчет	Фазовгий	
Образец	t _{max} , °C	₩ _Т , °С/мин	t, °C	–Δm, %	-Δm, %	для продукта	состав	
Re ₄ O ₂ (OMe) ₁₆ [6]	200	5	87÷146	24.2	26.4	ReO ₃	ReO ₃	
Re ₄ O ₂ (OMe) ₁₆ [6]	200	2.5	93÷135	24.0	26.4	ReO ₃	ReO ₃	
$\frac{\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{12}}{[6]}$	200	5	90÷134	20.1	22.8	ReO ₃	ReO ₃	
$\begin{array}{c} \operatorname{Re_4O_2(OMe)_{12}} \\ [6] \end{array}$	200	2.5	95÷132	19.2	22.8	ReO ₃	ReO ₃	
продукт (I)	277	5	89-166	17.0			ReO ₃	

Таблица 3. Результаты исследования процессов термического разложения оксометилатов рения



проиндицированная, согласно данным ICDD–JCPDS, No. 33–1096

Таблица 4. Индицирование дифрактограммы ReO_{3куб}, полученного после термического разложения продукта (I) при t =420°C

_	5	Эксперимента	альные данные	;		Данные ICDD-JCPDS, № 33–1096				
	2 Θ°	I/I ₀ , %	d _{эксп} , Å	h	k	1	d, Å	I/I ₀ , %		
	27.6	100	3.753	1	0	0	3.760	85		
	39.4	94	2.655	1	1	0	2.654	80		
	48.8	13	2.167	1	1	1	2.166	25		
	57.0	40	1.876	2	0	0	1.875	50		
	64.5	26	1.678	2	1	0	1.677	100		
	71.5	34	1.532	2	1	1	1.531	55		

	Эксперии	ментальные д	анные		Данные ICDD-JCPDS, № 09–0274					
N⁰	20°	I/I ₀ , %	d _{эксп} , Å	h	k	1	d, Å	I/I ₀ , %		
1	28.4	10	3.649	1	1	0	3.659	100		
2	37.0	27	2.821	1	1	1	2.864	100		
3	43.1	14	2.437	2	0	0	2.405	80		
4	46.3	22	2.277	0	0	2	2.299	80		
5	55.2	12	1.932	1	1	2	1.947	80		
6	57.9	25	1.849	2	2	0	1.830	10		
7	61.6	20	1.748	1	3	0	1.752	30		
8	63.3	17	1.706	2	2	1	1.701	100		
9	71.2	37	1.538	3	1	0	1.542	50		
10	75.5	16	1.462	3	1	1	1.462	50		
11	77.3	15	1.433	2	2	2	1.432	10		
12	78.3	10	1.419	1	1	3	1.415	50		

Таблица 5. Индицирование дифрактограммы ReO_{2ромб}, полученного после термического разложения продукта (I) при t =420°C

Рассчитаны параметры элементарной ячейки для $\text{ReO}_{2\text{ром6}}$ по методу МНК: $a_{\text{расч}} = 4.815$ Å, $b_{\text{расч}} = 5.651$ Å, $c_{\text{расч}} = 4.594$ Å; $a_{\text{эксп}} = 4.809$ Å, $b_{\text{эксп}} = 5.643$ Å, $c_{\text{эксп}} = 4.600$ Å.

Продукт (I)
$$\xrightarrow{U_2}$$
 ReO₃ $\xrightarrow{}$ T ~ 420°C

Таким образом, при термическом разложении полученного анодным растворением рения в смеси метанола и ацетилацетона продукта (I) при температуре 420°С, образуется смесь оксидов Re(VI) (кубическая и гексагональная фазы) и Re(IV), а при разложении комплекса, полученного анодным растворением рения в метаноле, образуется $ReO_{3\kappa v 6}$ [5].

Выводы

Впервые осуществлено анодное растворение рения в смеси лигандов – метанола и ацетилацетона. Показано, что образовавшийся твердый продукт (I) представляет собой смесь трех фаз, а именно Re₄O₆(OMe)₁₂, Re₄O₂(OMe)₁₆ и разнолигандный комплекс рения. Методом спектроскопии установлено. ИК что R электролите над твердым продуктом **(I)** присутствует комплекс рения, содержащий

На основе полученных данных о термических свойствах продукта (I) можно предложить следующую схему термического разложения данного продукта:

связь Re=O. Методами XA, ИК спектроскопии, РФА и DTG установлены состав продукта (I) и остатка от его термического разложения на воздухе. Разложение (I) в окислительной атмосфере при 420°С приводит к получению в конденсированной фазе оксидов Re(VI) и Re(IV). Установлено, что, помимо кубического оксида рения(VI), возможна стабилизация в условиях эксперимента (P \approx 1 атм, t \approx 420°C) гексагональной модификации оксида рения(VI) – фазы высокого давления [9]. При добавлении небольшого количества хелатообразующего лиганда (мольное отношение $n(CH_3OH):n(ацетилацетона) =$ 44:1) в реакционную смесь гетеролигандный комплекс достаточном В количестве не образуется.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 06–03–32444).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Получение структур и свойств наноматериалов на основе редких элементов III–VII групп / Д. В. Дробот, П. А. Щеглов, Е. Е. Никишина, Е. Н. Лебедева // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 1–9.

2. Edwards, P. G. Improved syntheses of tetrachloro-oxorhenium(VI) and chlorotrioxorhenium(VII). Synthesis of alkoxo- and dialkylamido-rhenium compounds. The crystal and molecular structures of di- μ -methoxo-tetramethoxo- μ -oxo-dioxorhenium(VI) (Re–Re), bis[lithium pentaisopropoxo-oxorhenate(VI)–lithiumchloride–tetrahydrofuran(1/1/2)], and *trans*-tetraphenoxobis(trimethylphosphine)rhenium(IV) / P. G. Edwards, G. Wilkinson // J. of the Chemical Society: Dalton Transactions. – 1980. – No 12. – P. 2467–2475.

3. Seisenbaeva, G. A. Heterometallic alkoxide complexes of variable composition – a new way to ultrafine powders of metal alloys / G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler, A. V. Shevelkov // J. Sol-Gel Science and Technology. – 2001. – Vol. 19, N 1. – P. 285–288.

4. Электрохимический синтез и физико-химические свойства оксометилата рения(V) Re₄O₂(OMe)₁₆ / В. Г. Кесслер, А. В. Шевельков, Г. В. Хворых, Г. А. Сейсенбаева, Н. Я. Турова, Д. В. Дробот // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 9. – С. 1477–1479.

5. Homo- and hetero-metallic rhenium oxomethoxide complexes with a $M_4(\mu-O)_2(\mu-OMe)_4$ planar core – a new family of metal alkoxides displaying a peculiar structural disorder. Preparation and X-ray single crystal study / G. A. Seisenbaeva, A. V. Shevelkov, J. Tegenfeldt, L. Kloo, D. V. Drobot, V. G. Kessler // J. of the Chemical Society: Dalton Transactions. – 2001. – No 19. – P. 2762–2768.

6. Щеглов, П. А. Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксопроизводные рения (синтез, свойства и применение) : дис. . . канд. хим. наук : 05.17.02 : защищена 25.12.02 / Щеглов Павел Александрович. – М., 2002. – 198 с.

7. Kessler, V. G. Rhenium and Rhenium alloys / V. G. Kessler, G. A. Seisenbaeva, D. V. Drobot // Proceeding of the International Symposium, Orlando, Florida, USA, 10 - 14 Feb. 1997. – Ed. B. D. Bryshkin, Publ. TMS, 1997. – P. 167.

8. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебранд [и др.]; пер. с англ.: под ред. Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1966. – 1112 с.

9. Dyuzheva, T. I. New high-pressure phases of ReO_3 / T. I. Dyuzheva, N. A. Bendeliani, S. S. Kabalkina // J. of the less common metals. – 1987. – Vol. 133. – P. 313–317.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 542.61

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ЭКСТРАГЕНТОВ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА

Ю.С. Сунцова, студент, Д.В. Быченков, аспирант, С.А. Семенов, профессор,

А.М.Резник, профессор

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail:srg.semenov@gmail.ru

азработан метод оптимизации структуры новых экстрагентов с использованием функции желательности, предложенной ранее Харрингтоном для оптимизации процессов, характеризующихся несколькими функциями отклика. Разработанный метод использован для конструирования экстрагентов фенольного типа.

A method of optimization of new extractants' structure with the use of desirability function has been developed. The desirability function had been proposed before by Harrington for optimization of processes with several response functions. This method has been used for the design of phenolic type extractants.

Ключевые слова: молекулярный дизайн, экстрагенты фенольного типа, функция желательности. *Key words:* molecular design, extractants of phenolic type, desirability function

Большое значение в расширении ассортимента экстрагентов имеет апробирование для извлечения ионов различных металлов веществ, применяемых в других областях промышленности [1]. Так, в качестве экстрагентов предложено использовать алкилпроизводные фенолов, которые применяются в производстве пластмасс, эластомеров и др. [2-4]. Несмотря на перспективность данного направления, следует иметь в виду, что такие реагенты не всегда отвечают необходимым требованиям, как то: обеспечение высоких коэффициентов распределения целевых металлов (D) и коэффициентов разделения целевого металла и сопутствующих ему элементов, минимальная растворимость экстрагента в водной фазе, быстрое расслаивание фаз после экстракции, легкость проведения реэкстракции и регенерации экстрагента. достаточно высокая емкость экстрагента по извлекаемому компоненту, невысокие плотность и вязкость экстрагента, оптимальное межфазное натяжение на границе раздела фаз, стабильность экстрагента, низкое давление его паров, высокие температура вспышки и предельно допустимая концентрация (ПДК). Отсюда возникает проблема дизайна (конструирования) молекулы отвечающего указанным требованиям экстрагента, которую можно решить, используя расчетные методы: методы квантовой химии, метод групповых вкладов и др. Разработка нового, более эффективного экстрагента позволит снизить затраты на извлечение редких элементов и откроет новые перспективы применения тех металлов, которые в настоящее время, вследствие высокой цены, востребованы лишь в ограниченном масштабе (например, скандий) [5, 6]. Ранее [7] молекулярный дизайн использовали для устранения недостатков трибутилфосфата при аффинажной экстракции плутония, при разработке экстрагента с повышенной экстракционной способностью (ЭС) по отношению к

ионам актинидов в степени окисления +3 и одновременно с пониженной ЭС - по отношению к азотной кислоте. Недостатком указанных разработок являются значительные затраты времени и материальных средств на конструирование молекулы экстрагента, поскольку молекулярный дизайн предполагал синтез опытных партий алкилфосфатов и проверку их экспериментальных свойств. Заметим, что используемые нами расчетные методы позволяют значительно сократить затраты и ограничиваться синтезом только на конечной стадии конструирования. В работах [8, 9] при молекулярном дизайне экстрагентов рассматривали термодинамические критерии: энергию взаимодействия рецептор-ион [8], а также константы экстракции, коэффициенты распределения и коэффициенты разделения экстрагируемых ионов [9], а нетермодинамические факторы, такие, как, например, ПДК экстрагентов, не учитывали.

Целью настоящего исследования явилась разработка метода оптимизации структуры новых экстрагентов с использованием функции желательности, предложенной ранее Харрингтоном для оптимизации процессов, которые характеризуются несколькими функциями отклика [10, 11]. Согласно Харрингтону, функция желательности представляет собой безразмерную шкалу, позволяющую преобразовать любой отклик так, чтобы интерпретировать его в терминах полезности или желательности для любого специфического применения.

Для односторонних ограничений вида $y \le y_{max}$ или $y \ge y_{min}$ (y - функция отклика) удобной формой преобразования $y \ge d$ (частная функция желательности) служит экспоненциальная зависимость:

$$d = exp[-exp(-y')], \tag{1}$$

3gecb $y' = b_0 + b_1 y$ (2)

Коэффициенты b_0 и b_1 можно определить, если для двух значений свойства y задать соответствующие значения желательности d, предпочтительно в интервале 0.2 < d < 0.8.

Имея несколько откликов, преобразованных в шкалу *d*, можно из различных *d* скомбинировать обобщенный показатель желательности *D*, используя следующее выражение:

$$D = \sqrt[k]{d_1 d_2 \dots d_k} \tag{3}$$

Предложенный метод оптимизации структуры новых экстрагентов использован нами для конструирования экстрагентов фенольного типа (ЭФТ) (класс N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-диалкиламинов). При этом выбраны следующие контролируемые параметры.

1. Заряд на атоме азота (q), поскольку некоторые металлы, например, скандий [3, 4], экстрагируются ЭФТ с образованием хелатов и включением атома азота в хелатный цикл. Величину q рассчитывали по методу Малликена полуэмпирическим методом РМЗ (Parameterised Model 3) с использованием программного продукта (ПП) HyperChem Release 8.0.4 (Hypercube Inc.).

2. Логарифм коэффициента распределения экстрагента между водой и октанолом (*lgP*), рассчитываемый с помощью метода групповых вкладов с использованием программы Chem3D Ultra version 7.0.0, входящей в пакет прикладных программ (ППП) ChemOffice Ultra 7.0.1. Величина *lgP* позволяет судить о растворимости экстрагента в водной фазе и, следовательно, о возможных потерях экстрагента в процессе экстракции.

3. Энтальпия диссоциации фенольной группы (ΔH_{∂}), рассчитываемая полуэмпирическим методом PM3 с использованием ПП НурегСhem Release 8.0.4 (Hypercube Inc.). Согласно [4], при экстракции скандия экстрагентом *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β , β -дигидрокси-этиламином (НБЭА) оптимальное значение pH составляет

4.5. Однако в промпродуктах, содержащих скандий, присутствует, как правило, большое количество железа (III) [5], и при осаждении гидроксида железа происходят большие потери скандия за счет соосаждения. Поэтому возникает задача конструирования ЭФТ, извлекающего скандий при меньшем значении рН. Выбор указанного параметра, таким образом, обусловлен необходимостью увеличить кислотность фенольной группы, вводя электроотрицательные заместители в *орто*-положение к ней [12].

4. ПДК о-замещенных фенолов [13–15].

В качестве исходной структуры для последующей оптимизации выбран *N*-(2-гидрокси-5нонилбензил) –диалкиламин (НБАА) (рис. 1). В [3, 4] представители этого класса экстрагентов – НБЭА и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтиламин (НБЭА-1), которые применяются в промышленности синтетического каучука, опробовали для экстракции скандия.



Рис. 1. *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил) – диалкиламин (НБАА); R=C_nH_{2n+1}

На первом этапе исследования с целью оптимизации структуры экстрагента варьировали длину углеводородных заместителей R у атома азота. Максимальную длину углеводородного радикала ограничивали десятью атомами углерода во избежание высокой вязкости экстрагента, падения его емкости по извлекаемому компоненту и возрастания стерических препятствий комплексообразованию [7]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица	1. Значен	ия q	и lgP	для	экст	рагента
	НБАА	при	варьи	рова	нии	длины
		перол	ODOTUL	IV no	пика	пор

двух углев	одородных ра	цикалов
Экстрагент	q	lgP
НБАА-00, n=0	-0.030	5.11
НБАА-11, n=1	-0.071	5.99
НБАА-22, n=2	-0.082	7.05
НБАА-33, n=3	-0.078	8.11
НБАА-44, n=4	-0.075	9.16
НБАА-55, n=5	-0.083	10.22
НБАА-77, n=7	-0.085	12.34
НБАА-1010, n=10	-0.091	15.51

Как видно из табл. 1, с увеличением длины углеводородного радикала растет и заряд на атоме азота (по абсолютной величине), и логарифм коэффициента распределения НБАА между водой и октанолом. Увеличение заряда на атоме азота приводит к росту экстракционной способности данного экстрагента, а увеличение *lgP* свидетельствует о снижении его растворимости в водной фазе. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в обзоре [7].

С целью сравнительной оценки эффективности экстрагентов с различными алкильными заместителями у атома азота обобщенную функцию желательности определяли по формуле:

$$D_2 = \sqrt{d_1 \cdot d_2} \tag{4}$$

где d_1, d_2 – частные функции желательности.

Построение частных функций желательности потребовало сначала преобразовать найденные характеристики ЭФТ в безразмерную равномерную шкалу *y*' по уравнению (2). Разрабатываемый экстрагент должен удовлетворять заданным требованиям по двум показателям. Исходя из этих требований, были выбраны значения y_1 и y_2 , соответствующие двум базовым отметкам на шкале желательности (табл. 2). Отклик у в частную функцию желательности *d* преобразовывали по уравнению (1).

Таблица 2. Значения числовых отметок по шкале желательности *d*.

	Функция отклика						
Значение свойств	<i>y</i> ₁ ((q)	$y_2(lgP)$				
	-0.091	-0.03	15.51	5.11			
Числовые отметки							
по шкале	0.65	0.3	0.65	0.25			
желательности d							

Коэффициенты b_0 и b_1 в уравнении (2) определяли по данным табл. 2. Значения частных функций желательности d_1 , d_2 и обобщенной функции D_2 приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения частных функций желательности d_1 , d_2 и обобщенной функции D_2 при варьировании длины углеводородных

pullinusion f aroma asora sherparenna ribrin		радикалов	у атома	азота	экст	рагента	НБА	A
--	--	-----------	---------	-------	------	---------	-----	---

Экстрагент	d_{l}	d_2	D_2					
	Один рад	икал						
НБАА-0	0.30	0.25	0.27					
НБАА-1	0.58	0.26	0.39					
НБАА-2	0.54	0.29	0.40					
НБАА-3	0.62	0.31	0.44					
НБАА-4	0.53	0.33	0.42					
НБАА-5	0.52	0.35	0.43					
НБАА-7	0.47	0.39	0.43					
НБАА-10	0.50	0.46	0.48					
Два радикала								
НБАА-0	0.30	0.25	0.27					
НБАА-11	0.55	0.28	0.39					
НБАА-22	0.61	0.33	0.44					
НБАА-33	0.59	0.37	0.47					
НБАА-44	0.57	0.41	0.48					
НБАА-55	0.61	0.46	0.53					
НБАА-77	0.62	0.54	0.58					
НБАА-1010	0.65	0.65	0.65					

Из табл. 3 можно заключить, что по двум критериям (заряд на атоме азота, логарифм коэффициента распределения ЭФТ между водой и октанолом) наибольшее значение функции желательности имеет экстрагент НБАА-1010, включающий в свой состав два децильных углеводородных радикала у атома азота. Следовательно, на первом этапе оптимизации, НБАА–1010 оказался наиболее эффективным экстрагентом.

На втором этапе оптимизации строения экстрагентов фенольного типа при варьировании заместителей в *орто*-положении к фенольной группе в качестве исходного соединения использовали *о*-замещенный *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-дидециламин (рис. 2).



Рис. 2. Замещенный в *о*-положении *N*– (2-гидрокси–5-нонилбензил) –дидециламин, НБДА–R`(HR), где R`= OH, NO₂, F, Cl, Br, I.

О константе кислотной диссоциации фенольной группы судили по энтальпии диссоциации *о*-замещенных фенолов, которую рассчитывали полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ. При этом считали, что энергия Гиббса диссоциации фенольной группы пропорциональна энтальпии диссоциации, что, согласно работе А.М. Розена [16], вполне оправдано.

В табл. 4 приведены рассчитанные значения энтальпии образования ΔH для HБДА-R`, заряд на атоме азота и логарифм коэффициента распределения ЭФТ между водой и октанолом.

Таблица 4. Энтальпия образования, заряд на атоме азота и логарифм коэффициента распределения экстрагентов НБДА-R`

1	1	-	
Экстрагент	ΔH,	q	lgP
	кДж/моль		
НБДА-ОН	-948.53	-0.071	14.9
НБДА-NO ₂	-795.408	-0.067	13.8
НБДА-F	-934.581	-0.076	15.8
НБДА-СІ	-746.607	-0.067	16.2
НБДА-Вг	-685.712	-0.071	16.4
НБДА-І	-638.382	-0.075	16.6

Очевидно (табл. 4), что заряд на атоме азота меняется в незначительной степени, вероятно, вследствие удаленности электроотрицательного заместителя от атома азота, а логарифм коэффициента распределения при переходе от нитро-группы к иодид-иону увеличивается, что согласуется с уменьшением гидрофильности указанных заместителей.



Рис. 3. Анион НБДА-R`(R⁻), где R`= OH, NO₂, F, Cl, Br, I.

Для расчета энтальпии диссоциации ЭФТ необходимо рассчитать энтальпию образования аниона, строение которого приведено на рис. 3.

Уравнение диссоциации НБДА-R` будет иметь вид:

HR → H⁺+R⁻. Энтальпию диссоциации НБДА–R` можно рассчитать по уравнению:

ΔH_Д=ΔH(R⁻) – ΔH(HR). Результаты расчета энтальпии образования НБДА-R`(R⁻)приведены в табл. 5.

Таблица 5. Энтальпия образования НБДА-R`(R⁻).

Экстрагент	∆Н, кДж/моль
НБДА-ОН	-1056.867
НБДА-NO ₂	-982.012
НБДА-Г	-1084.300
НБДА-СІ	-923.521
НБДА-Br	-828.330
НБДА-І	-767.716

Значения рассчитанной энтальпии диссоциации НБДА–R` приведены в табл. 6.

Таблица 6. Энтал	ьпия диссоциации НБДА–R`
------------------	--------------------------

Экстрагент	$\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{d}},$ кДж/моль
НБДА-ОН	-108
НБДА-NO ₂	-187
НБДА Г	-150
НБДАС1	-177
НБДА–Br	-143
НБДА–І	-129

Из табл. 6 видно, что наибольшее по абсолютной величине изменение энтальпии диссоциации наблюдается для НБДА–СІ и НБДА– NO₂, следовательно, эти экстрагенты обладают наивысшей экстракционной способностью по сравнению с остальными.

Габлица 7.	Значения	ПДК	о-замещенных
			houonon

	фенолов.
Заместители в <i>о</i> -положении к фенольной группе	РDK _w (в водной фазе), мг/м ³
Без R' [12]	0.001
-Cl [13]	0.0001
-NO ₂ [14]	0.06
-OH [14]	0.1

Важным показателем, определяющим возможность использования экстрагента в технологии извлечения редких металлов, является предельно допустимая концентрация (ПДК) экстрагента в водной фазе. Учитывая растворимость экстрагента в водной фазе и его потери в результате образования эмульсии, всегда необходимо при выборе экстрагента учитывать его ПДК. В результате изучения литературных данных было найдено лишь 4 значения ПДК: для фенола, *о*-хлорфенола, *о*-нитрофенола и *о*гидроксофенола (пирокатехина) (табл. 7).

При решении задачи оптимизации ЭФТ в качестве откликов использовали: $y_1 = q$ – заряд на атоме азота; $y_2 = lgP$ – логарифм коэффициента распределения ЭФТ между водой и октанолом; $y_3 = \Delta H_{\rm d}$ – энтальпия диссоциации фенольной группы ЭФТ, кДж/моль; $y_4 = {\rm PDK_w} -$ предельно-допустимая концентрация в воде, мг/м³; D – обобщенная функция желательности.

Для сравнительной оценки эффективности экстрагентов с различными заместителями в *о*положении к фенольной группе обобщенную функцию желательности определяли по формуле:

$$D = \sqrt[4]{d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot d_4} \tag{5}$$

где d_{I_1} d_2 , d_3 , d_4 – частные функции желательности.

Для построения частных функций желательности необходимо преобразовать найденные характеристики ЭФТ в безразмерную равномерную шкалу у'. Разрабатываемый экстрагент должен удовлетворять заданным требованиям по четырем показателям. Исходя из этих требований, были выбраны значения y₁, y₂, y₃, y₄, соответствующие двум базовым отметкам на шкале желательности (табл. 8).

Отклик *у* в частную функцию желательности *d* преобразовывали по уравнению (1).

Коэффициенты b_0 и b_1 в уравнении (2) определяли по данным табл. 8. Результаты расчетов суммированы в табл. 9.

Из табл. 9 видно, что по трем критериям (заряд на атоме азота, логарифм коэффициента распределения ЭФТ между водой и октанолом и энтальпия диссоциации фенольной группы) наибольшее значение функции желательности имеет экстрагент без заместителей в *о*-положении к фенольной группе – *N*–(2–гидрокси–5– нонилбензил)–дидециламин. По четырем критериям (кроме трех вышеупомянутых, еще значение ПДК в водной фазе) наиболее эффективным экстрагентом является *N*–2,3–дигидрокси– 5–нонилбензил)–дидециламин.

Таблица 8. Значения числовых отметок по шкале желательности *d*.

Показатели	<i>Y1</i>		<i>Y</i> 2		у 3, кДж/моль		y_4 , мг/м ³	
Значение свойств	-0.1	-0.059	15.6	13.8	-187	-98.3	0.06	0.0001
Числовые отметки по	0.7	0.4	0.7	0.4	0.7	0.4	0.5	0.25
шкале желательности d	0.7	0.4	0.7	0.4	0.7	0.4	0.5	0.25

T - (ר ה	~ ~	J 1	
1 annuna V	J PACHAT	ODODILIAILIIO		
таолица ,	λ . I at 101	000000000000000000000000000000000000000	а шупкции	молатольности.
			T / 1	

Заместители в	Ľ	Іастные функ	Обобщенные функции желательности			
о-положении	$d_{l}\left(\mathbf{q}\right)$	d_2 (lgP)	$d_{3}\left(\Delta\mathrm{H}_{\mathrm{A}} ight)$	$d_4(\text{PDK}_W)$	${D_3}^{*)}$	${D_4}^{**)}$
без заместителя	0.645	0.689	0.400	0.290	0.649	0.476
-NO ₂	0.466	0.400	0.700	0.500	0.508	0.505
-F	0.538	0.726	0.588	-	0.613	-
-Cl	0.466	0.771	0.671	0.250	0.623	0.495
-Br	0.499	0.792	0.564	-	0.607	-
-I	0.530	0.810	0.515	-	0.605	-
-OH	0.500	0.600	0.440	0.650	0.513	0.541

*) D_3 рассчитан по уравнению $D_3 = \sqrt[3]{d_1 \cdot d_2 \cdot d_3}$, **) D_4 рассчитан по уравнению $D = \sqrt[4]{d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot d_4}$.



Рис. 4. *N*-(2,3-дигидрокси-5-нонилбензил)-дидециламин. Таким образом, в результате молекулярного дизайна экстрагентов фенольного типа найдена оптимальная структура, в максимальной степени удовлетворяющая рассмотренным требованиям к промышленным экстрагентам (рис. 4).

Предложенный экстрагент после синтеза и экспериментальной проверки в случае положительных результатов планируется использовать в технологии извлечения скандия, рения, галлия, ванадия, кобальта и др. редких металлов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Золотов, Ю. А. Последние достижения в области экстракционных методов разделения / Ю. А. Золотов. // Радиохимия. – 1982. – Т. 24, № 6. – С. 729–739.

2. . Букин, В. И. Новые экстракционные методы в технологии редких элементов / В. И. Букин, А. М. Резник, С. А. Семенов // Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века. – Т. З. Металлургия редких и рассеянных элементов. – М. 1999. – С. 116–154.

3. Быченков, Д. В. Экстракция скандия N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтиламином (НБЭА-1) из хлоридных растворов / Д. В. Быченков, С. А. Семенов, А. М. Резник // Междунар. симпозиум по сорбции и экстракции : материалы симпозиума, Владивосток, РФ, 29 сент. – 4 окт. 2008. – Владивосток, 2008. – С. 111-115.

4. Гладикова, Л. А. Комплексообразование скандия при его экстракции растворами N-(2гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламина в октаноле / Л. А. Гладикова, С. А. Семенов, А. М. Резник // Координац. химия. – 2002. – Т. 28, № 11. – С. 851–853.

5. Коршунов, Б. Г. Скандий / Б. Г. Коршунов, А. М. Резник, С. А. Семенов. – М. : Металлургия, 1987. – 184 с.

6. Комисарова, Л. Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л. Н. Комисарова. – М .: Эдиториал УРСС, 2006. – 510 с.

7. Розен, А. М. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения / А. М. Розен, Б. В. Крупнов // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 11. – С. 1052–1079.

8. Hay, B. P. Toward the Computer-aided Design of Ion Sequestering Agents / B. P. Hay // Intern. Solvent Extraction Conf. (ISEC) : reports, Montreal, Canada, 15 – 19 sept. 2008. – Montreal, 2008. – P. 1011–1016.

9. Varnek, A. From Databases to in Silico Design of Novel Metal Binders / A. Varnek // Intern. Solvent Extraction Conf. (ISEC) : reports, Montreal, Canada, 15 – 19 sept. 2008. – Montreal, 2008. – P. 1023–1028.

10. Harrington, E. C. The desirability function / E. C. Harrington // Industr. Quality Control. – 1965. – Vol. 21, N_{0} 10. – P. 494–498.

11. Ахназарова, С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

12. Несмеянов, А. Н. Начала органической химии : в 2 т. / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – Т. 2. – М. : Химия, 1970. – 824 с.

13. Показатели опасности веществ и материалов : в 5 т. / А. К. Чернышев [и др.]. – Т. 4. – М. : Фонд им. И.Д.Сытина, 2005. – 752 с..

14. Показатели опасности веществ и материалов : в 5 т. / А. К. Чернышев [и др.]. – Т. 1. – М. : Фонд им. И.Д.Сытина, 1999. – 524 с.

15. Показатели опасности веществ и материалов : в 5 т. / А. К. Чернышев [и др.]. – Т. 3. – М. : Фонд им. И.Д.Сытина,, 2004. – 544 с.

16. Розен, А. М. Прогнозирование экстракционной способности при комплексообразовании металлов с фосфорорганическими экстрагентами / А. М. Розен, Б. В. Крупнов // Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 69, № 10. – С. 1891–1893.

УДК 541.128.13; 546.262.3-31

СОСТОЯНИЕ ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ В СВЕЖЕПРИГОТОВЛЕННОМ ΚΑΤΑЛИЗΑΤΟΡΕ PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ ΗИ3ΚΟΤΕΜΠΕΡΑΤУΡΗΟΓΟ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Д.Н. Титов, аспирант, Л.Г. Брук, заведующий кафедрой, *О.Н. Темкин, профессор, *И.В. Ошанина, доцент, **Г.М. Кузьмичева, профессор, *Я.В. Зубавичус, старший научный сотрудник, ***А.А.Велигжанин,

научный сотрудник, ***Н.В. Садовская, старший научный сотрудник

кафедра Обшей химической технологии

*кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

*кафедра Физики и химии твердого тела,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова ***РНЦ «Курчатовский институт»

****ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

e-mai: Denisish26@yandex.ru

етодами (EXAFS/XANES). рентгеновской спектроскопии поглощения порошковой рентгеновской дифрактометриии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) изучено состояние активных компонентов свежеприготовленного катализатора PdCl2-CuCl2/v-Al2O3 низкотемпературного окисления монооксида углерода в воздухе. Показано, что на поверхности γ —Al $_2$ O $_3$ находится кристаллическая фаза Cu $_2$ Cl(OH) $_3$ с размерами частиц 100—300 нм и палладий в аморфном состоянии. По данным EXAFS, локальное окружение палладия – четыре атома хлора, образующие плоский квадрат с одной более длинной связью Pd–Cl. Прямого контакта между палладием и медью не обнаружено, то есть, на поверхности катализатора отсутствует единый активный центр, ответственный за проведение реакции окисления монооксида углерода кислородом.

The EXAFS/XANES, XRD, SEM methods were used for examination of freshly prepared low temperature carbon monoxide oxidation in air catalyst PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ active components states. The Cu₂Cl(OH)₃ phase with particle size 100-300 nm and tetrachloropalladat particles were identified on y-Al₂O₃ surface. According to EXAFS data one of the palladium chloride bonds is longer then another ones. There is no direct interaction between palladium and copper, i.e. there is no common active center including palladium and copper on the y-Al₂O₃ surface responsible on the low temperature carbon monoxide oxidation in air.

Ключевые слова: катализатор, хлорид палладия(II), хлорид меди(II), ү–оксид алюминия, монооксид углерода, низкотемпературное окисление, тригидроксид-хлорид меди(II), XANES, EXAFS, РЭМ.

Key words: catalyst, low temperature oxidation, carbon monoxide, palladium(II) chloride, copper(II) chloride, γ-aluminum oxide, trihydroxide-chloride copper(II), XANES, EXAFS, SEM.

Введение

Реакция низкотемпературного окисления оксида углерода(II) представляет фундаментальный научный интерес: это одна из простейших реакций окисления, которая может рассматриваться в качестве модельной для изучения общих закономерностей окислительных процессов. Кроме того, изучение данной реакции представляет практический интерес, поскольку СО является одним из токсикантов, попадающих в воздушный бассейн в результате природных катаклизмов (пожары, извержения вулканов) и человеческой деятельности (газовые выбросы промышленных предприятий и автомобильного транспорта).

Процесс окисления - основной способ очистки воздуха от монооксида углерода. Среди низкотемпературных катализаторов этой реакции наиболее перспективной и наименее изученной группой являются нанесенные металлокомплексные катализаторы на основе соединений палладия и меди [1]. Изучение кинетики низкотемпературного окисления монооксида углерода на катализаторе $PdCl_2-CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$, выполненное ранее, показало [2], что адекватные кинетические модели процесса могут быть получены на основе механизмов двух типов, различающихся ролью воды и кислорода. В первую группу гипотез вошли механизмы, в которых предполагается образование на активных центрах катализатора диоксида углерода из монооксида углерода и воды, при этом кислород участвует в реокислении активного центра с регенерацией воды. Механизмы второй группы предполагают участие в образовании СО₂ и воды, и кислорода. Авторам работы [2] более вероятным представляется механизм из второй группы, который включает образование на поверхности катализатора интермедиата $Z(CO)(H_2O)(O_2)$ (Z – активный центр на поверхности катализатора). Однако для проведения дискриминации гипотез необходима информация о состоянии активных центров на поверхности катализатора, поскольку имеющиеся данные отрывочны и противоречивы. Предполагают [3, 4], что раствор солей меди(II) и палладия(II) может находиться в порах носителя и каталитически активной является жидкая фаза. По аналогии с хорошо изученными гомогенными жидкофазными системами считают [5, 6], что истинный катализатор – палладий(II), а роль меди(II) заключается в реокислении восстановленной формы палладия. В свою очередь, восстановленная медь окисляется кислородом. В неводных средах известны смешанные комплексы между палладием и медью [7]. Против гипотезы о жидкофазном состоянии каталитической системы свидетельствует высокая чувствительность свойств катализатора к природе носителя [8-10]. При нанесении хлорида меди(II) на поверхность у-Al₂O₃ получается образец, не активный при температурах до 100°С, а нанесение хлорида палладия(II) вместе с хлоридами металлов, не являющимися окислителями (NiCl₂, MnCl₂), на тот же носитель дает материал, окисляющий СО при комнатной температуре в стехиометрических по отношению к хлориду палладия(II) количествах [11]. В работах [9, 12, 13] физическими методами (порошковая рентеновская дифрактометрия, EXAFS/XANES) изучено состояние активных компонентов близких к нашей каталитических систем PdCl₂-CuCl₂/активированный уголь (или Al₂O₃). Обнаружено, что медь находится на поверхности свежеприготовленных катализаторов в составе двух кристаллических фаз - Cu₂Cl(OH)₃ и CuCl₂·2H₂O, причем с содержанием фазы Cu₂Cl(OH)₃ коррелирует каталитическая активность в реакции окисления СО. Показано, что степень окисления палладия равна +2 и в окружении палладия есть хлоридные лиганды. Исследователи [12] не исключают, что палладий может находиться на поверхности носителей в жидкой фазе. В работе [14] методом ИК спектроскопии in situ установлено образование на поверхности карбонилхлоридов PdCl₂(CO), $[Pd(CO)Cl]_n$ и Cu(CO)Cl, а также небольших количеств терминальных И мостиковых СО-групп, связанных с частицами металлического палладия при контакте катализатора $PdCl_2$ -CuCl_2/ δ -Al_2O_3 с CO, O₂ и парами воды

Цель настоящей работы – установление состояния активных компонентов свежеприготовленного катализатора PdCl₂–CuCl₂/γ–Al₂O_{3.} Для достижения поставленной цели использованы такие физические методы, как порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS/XANES) (с использованием синхротронного излучения) и растровая электронная микроскопия (PЭM).

Экспериментальная часть

Физическими методами исследовали три образца. Образец №1 представлял собой гранулы γ-Al₂O₃ (ГОСТ 8136-85) с размерами 0.5 – 1 мм (площадь поверхности, определенная по

методу БЭТ, 219 м³/г)*. Образец №1 использовали в качестве носителя для приготовления Образец образнов <u>№</u>2 И <u>№</u>3. <u>№</u>2 (CuCl₂/γ-Al₂O₃) и образец №3 – катализатор $(PdCl_2-CuCl_2/\gamma-Al_2O_3)$ готовили методом холодной пропитки образца №1 водным раствором CuCl₂ (CuCl₂·2H₂O, ГОСТ 4167-61) и водным раствором солей PdCl₂ (PdCl₂, TУ 2625-048-00205067-2003) и CuCl₂, соответственно [15]. Состав катализатора - 1.5% Pd, 3.5% Си от массы носителя. Содержание CuCl₂ в растворе, использованном для приготовления образцов №2 и №3, было одинаковым.

Исследование образцов №№1 – 3 методом порошковой рентгеновской дифрактометрии проводили с использованием синхротронного излучения. В качестве двумерного детектора использовали фоточувствительные пластины FujiFilm ImagingPlate; оцифровку дифрактограмм осуществляли с помощью считывателя FujiFilm BAS–5000 с пространственным шагом 100 мкм. Длина волны излучения составляла λ =0.46416 Å, расстояние образец – детектор 230 мм, продолжительность экспозиции 30 мин. Первичную обработку двумерных дифрактограмм осуществляли с использованием программы Fit2D [16].

Исследование состояния и структуры компонентов каталитической системы проводили методом изучения тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения (в англоязычной литературе - XANES) и методом изучения протяженной осцилляционной тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения (в англоязычной литературе EXAFS). Рентгено-абсорбционные спектры XANES/EXAFS на К-краях поглощения меди и палладия измеряли для образцов №2 и №3, а также для реперных соединений CuCl₂•2H₂O(тв) и PdCl₂(тв) и их водных растворов, идентичных использованным для пропитки носителя в ходе приготовления образцов. Монохроматизацию пучка синхротронного излучения достигали при помощи прорезного монохроматора Si(111), в качестве детекторов использовали ионизационные камеры, наполненные азотом (Си К-край) или аргоном (Pd К-край). Для обработки спектров EXAFS использовали пакет программ IFEFFIT [17], амплитуды и фазы рассеяния фотоэлектрона рассчитывали по программе FEFF [18]. Все измерения выполняли на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий [19].

Исследование микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с автоэмиссионным катодом 7500 F фирмы JEOL (Япония) в лаборатории «Физикохимии и диагностики пленок» ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Изображения были получены в режиме низкоэнергетических вторичных электронов. Дополнительно использовался режим Gentle Beam при ускоряющих напряжениях 1 и 2 кВ (400 В у поверхности образца).

Результаты исследования и их обсуждение

Изучены фазовый состав и структуры образцов №№ 1 – 3. Дифрактограммы образцов, полученные методом порошковой рентгеновской дифрактометрии с использованием синхротронного излучения, приведены на рис. 1. На дифрактограмме носителя γ–Al₂O₃ наблюдается ряд характерных для наноразмерных образцов уширенных максимумов.



Рис. 1. Дифрактограммы образцов №1 (носитель, γ-Al₂O₃), №2 (CuCl₂/γ-Al₂O₃) и №3 (катализатор, PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃).

На дифрактограммах образцов №2 и №3, наряду с пиками фазы γ -Al₂O₃ присутствуют узкие интенсивные рефлексы, рентгенометрические данные которых соответствуют фазе Cu₂Cl(OH)₃ со структурой паратакамита с пр. гр. R-3m (рис. 1). Значимых различий между дифрактограммами образцов №2 и №3 не наблюдается. Аналогичные данные для каталитических систем PdCl₂-CuCl₂/активированный уголь (или Al₂O₃) были приведены в [9, 12].

Результаты изучения микроструктуры методом растровой электронной микроскопии образцов №1 (носитель, γ -Al₂O₃), №2 (CuCl₂/ γ -Al₂O₃) и №3 (катализатор, PdCl₂-CuCl₂/ γ -Al₂O₃) (рис. 2 – 4) не противоречат данным порошковой дифрактометрии (рис. 1): нанокристаллы, обусловленные образованием кристаллической фазы Cu₂Cl(OH)₃ со структурой паратакамита (пр. гр. R-3m), присутствуют только в образцах №2 и №3, причем количество ограненных нанокристаллов значительно больше в образце №3.



Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образца №1 (увеличение 20000).



Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности образца №2 (увеличение 25000).



Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности образца №3 (увеличение 20000).

Грани нанокристалла в образце №3 (рис. 4) имеют вид ромба, что характерно для простой формы ромбоэдра. Указанный факт еще раз подтверждает кристаллизацию тригональной модификации Cu₂Cl(OH)₃ на поверхности γ-Al₂O₃. Не исключено, что совместное присутствие Cu₂Cl(OH)₃ и PdCl₂ в составе образца

№3 приводит к повышению степени кристалличности и увеличению размера частиц. Кроме того, обнаружены островковые скопления микрокристаллов (по-видимому, соединений меди) в образце №2 (рис. 3) и, вероятно, соединений меди и палладия в образце №3 (рис. 4) с размерами до 10 мкм в диаметре на поверхности γ-Al₂O₃.

Методом XANES определены степень окисления и симметрия координационной сферы палладия и меди в исходных солях, пропиточных растворах и на поверхности носителя. На рис. 5 приведены спектры XANES на *K*-крае Рd для ряда исследованных образцов.



Рис. 5. Спектры XANES на *К*-крае Pd: PdCl₂(тв), водный раствор PdCl₂ и CuCl₂, образец №3 (катализатор, PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃).

Максимум поглощения в каждом спектре соответствует 1s \rightarrow 5p электронному переходу. Спектры XANES, приведенные на рис. 5, по форме и положению основных максимумов поглощения близки между собой. Это говорит о том, что электронное состояние Pd в PdCl₂(тв), водном растворе PdCl₂ (в присутствии CuCl₂) и на поверхности носителя γ -Al₂O₃ различается не существенно. По всей видимости, в процессе приготовления катализатора сохраняется степень окисления палладия +2 и плоско-квадратное координационное окружение из атомов хлора.

На рис. 6 приведены спектры XANES на *К*-крае Cu.

Максимум поглощения соответствует 1s→4p электронному переходу. Второстепенные пики и плечи отражают переходы электронов на незанятые орбитали в соответствии с дипольными правилами отбора. Очень слабый предкраевой резонанс на Е~8976 эВ относится к формально дипольно-запрещенному 1s->3d электронному переходу, который проявляется за счет частичной *p-d* гибридизации и квадрупольного вклада. Он служит надежным спектральным индикатором наличия соединений меди(II). Спектры двух водных растворов и нанесенных образцов №2 и №3 попарно неразличимы в пределах экспериментальной погрешности. Асимметричная форма спектрального максимума с выраженным низкоэнергетическим плечом в случае нанесенных катализаторов и репера (CuCl₂·2H₂O(тв)) указывает на смешанное кислородно-хлорное окружение атомов меди. В случае водных растворов CuCl₂, в которых происходит гидролиз и акватация CuCl₂, смешанное кислородно-хлорное окружение меняется на полностью кислородное, форма спектров близка к ожидаемой для тетрагональнопирамидальной координации атомов мели атомами кислорода.



Рис. 6. Спектры XANES на *К*-крае Сu: CuCl₂·2H₂O(тв), водный раствор CuCl₂, водный раствор PdCl₂ и CuCl₂, образец №2 (CuCl₂/γ-Al₂O₃), образец №3 (катализатор, PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃).

Более детальная и однозначная информация о параметрах локального окружения атомов меди и палладия в образцах №2 и №3 и растворах солей – предшественников может быть получена из количественного анализа спектров EXAFS.

В табл. 1 и на рис. 7 приведены результаты обработки спектров EXAFS на *К*-крае Pd.

рассто	ояние, σ², А² – пара	метр Д	(ебая-Валлера, R _f – фак	тор недосто	верности.
Образец	Связи в КС	Ν	R, Å	σ^2 , Å ²	R_{f}
РdCl ₂ (тв.)	Pd-Cl	4	2.29 (2.30-2.31) ^{a)}	0.0027	0.007
	PdPd	4	3.28 (3.28-3.33)	0.0146	
	PdCl	1	3.37 (3.34)	0.0013	
	$PdPd_2$	1	3.72 (3.77)	0.0040	
	Pd-Cl-Pd-Cl	2	4.57 (4.60-4.62)	0.0026	
Раствор CuCl ₂ +PdCl ₂	Pd-Cl	4	2.28	0.0022	0.030
	Pd-Cl-Pd-Cl	2	4.56	0.0050	
Образец №3	$Pd-Cl_1$	3	2.26	0.0015	0.019
$(PdCl_2 - CuCl_2/\gamma - Al_2O_3)$	Pd-Cl ₂	1	2.36	0.0015	

Табл. 1. Параметры локального окружения по результатам обработки спектров EXAFS на *K*-крае Pd: КС – координационные сферы, N – координационное число, R, Å – межатомное расстояние, σ², Å² – параметр Дебая-Валлера, R_f – фактор недостоверности.

^{а)}В скобках приведены межатомные расстояния из кристаллографических данных [20].



Рис. 7. Кривые радиального распределения атомов (PPA), полученные Фурье-преобразованием спектров EXAFS на *К*-крае Pd для исследованных образцов: PdCl₂(тв), водный раствор PdCl₂ и CuCl₂, образец №3 (катализатор, PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃).

В исследованном образце PdCl₂(тв) по данным EXAFS локальное окружение палладия соответствует аналогичному окружению в кристаллической структуре В-модификации PdCl₂(тв), включающей в качестве структурных блоков гексамеры Pd₆Cl₁₂ с октаэдрами из атомов палладия в вершинах, связанных µ₂-хлоридными мостиками (табл. 1). без образования связей Pd-Pd. Каждый атом Pd координируется четырьмя атомами хлора с образованием координационного полиэдра в виде квадрата. Важно отметить, что вклады несвязывающих контактов Pd...Pd на расстоянии 3.3 Å проявляются удивительно слабо.

В водном растворе $PdCl_2$ и $CuCl_2$, по всей видимости, присутствуют изолированные плоско-квадратные фрагменты $[PdCl_4]^{2-}$ (табл.

1). Какого-либо специфического взаимодействия Pd...Cu не обнаружено.

В катализаторе (образец №3) сохраняется плоско-квадратное окружение палладия атомами хлора, но есть небольшое искажение: по результатам уточнения данных EXAFS оптимальное соответствие между экспериментом и теорией наблюдается для модели локального окружения палладия атомами хлора с одной связью Pd–Cl несколько длиннее остальных (табл. 1). На кривой PPA для катализатора проявляются пики дальних расстояний в интервале 3–4 Å, но они не описываются, как вклады Pd...Pd или Pd...Cu, а скорее Pd...Al, что может указывать на образование мостиковых связей Pd–Cl–Al с ионно-обменными позициями носителя при хемосорбции.

На рис. 8 и в табл. 2 приведены результаты обработки спектров EXAFS на *К*-крае Cu.



Рис. 8. Кривые РРА, полученные Фурьепреобразованием спектров EXAFS на *К*-крае Си для исследованных образцов: CuCl₂•2H₂O(тв), водный раствор CuCl₂, водный раствор PdCl₂ и CuCl₂, образец №2 (CuCl₂/γ-Al₂O₃), образец №3 (катализатор, PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃).

Образец	Связи в КС	Ν	R, Å	σ^2 , Å ²	$R_{\rm f}$
CuCl ₂ ·2H ₂ O	Cu–O	2	$1.95(1.94)^{a}$	0.0045	0.030
	Cu-Cl	2	2.27 (2.28)	0.0035	
	CuCl	2	2.86 (2.93)	0.0148	
Раствор CuCl ₂	Cu-O _{eq}	4	1.97	0.0043	0.021
1 <u> </u>	Cu-O _{ax}	2	2.29	0.0210	
Раствор CuCl ₂ +PdCl ₂	Cu-O _{eq}	4	1.97	0.0044	0.018
-	Cu-O _{ax}	2	2.30	0.0203	
Образец №2	$Cu-O_1$	2	1.99 (1.98)	0.0026	0.016
$(CuCl_2/\gamma - Al_2O_3)$	Cu–O ₂	3	2.05 (2.11)	0.0266	
× • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	CuCl	1	2.85 (2.79)	0.0065	
				0.0186	
	CuCu ₁	4	3.09 (3.06)	0.0093	
	$CuCu_2$	2	3.47 (3.41)		
Катализатор №3	$Cu-O_1$	2	1.99 (1.98)	0.0028	0.016
$(PdCl_2-CuCl_2/\gamma-Al_2O_3)$	Cu–O ₂	3	2.09 (2.11)	0.0400	
	CuCl	1	2.89 (2.79)	0.0072	
	CuCu1	4	3.09 (3.06)	0.0157	
	CuCu ₂	2	3.47 (3.41)	0.0116	

Таблица 2. Параметры локального окружения по результатам обработки спектров EXAFS на *K*-крае Сu: КС – координационные сферы, N – координационное число, R, Å – межатомное расстояние, σ², Å² – параметр Дебая-Валлера, R_f – фактор недостоверности.

^{а)}В скобках приведены межатомные расстояния из кристаллографических данных [21, 22].

Спектры EXAFS CuCl₂·2H₂O(тв) полностью соответствует литературным структурным данным [21] (табл. 2). Окружение меди представляет собой плоский квадрат из 2 атомов хлора и двух атомов кислорода воды, и структура построена по сути из таких изолированных квадратов. Есть 2 дополнительных вторичных взаимодействия Cu...Cl, достраивающих координационный полиэдр атомов меди до тетрагональной бипирамиды и формирующих бесконечные стопки квадратов CuCl₂O₂.

В растворах CuCl₂ (без палладия и с ним) окружение атомов меди меняется на чисто кислородное и при этом тетрагонально-бипирамидальное, обусловленное эффектом Яна-Теллера, что характерно для соединений меди(II) [23, 24]), то есть по данным EXAFS существуют 2 неэквивалентных расстояния: экваториальное и аксиальное (рис. 8 и табл. 2). С точки зрения локального окружения меди значимых различий между растворами нет.

Таким образом, в соответствии с данными, полученными при исследовании катализатора (образец №3) до реакции методами порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 1), EXAFS (табл. 2) и растровой электронной микроскопии (рис. 4), на поверхности у-Al₂O₃ находится кристаллическая фаза Cu₂Cl(OH)₃ со структурой паратакамита с пр. гр. R-3m. На дифрактограммах катализатора (образец №3) не наблюдается дифракционных отражений для кристаллических фаз палладия (рис. 1). Это свидетельствует или о малом количестве этих фаз, выходящем за пределы чувствительности метода, или о аморфном состоянии палладия. По данным EXAFS локальное окружение палладия плоский квадрат из атомов хлора с одной более

длинной связью Pd–Cl по сравнению с другими. Возможно, через этот хлор палладий взаимодействует с доступными электрофильными центрами γ –Al₂O₃. По данным EXAFS, прямого контакта между палладием и медью не обнаружено.

Методами XAFS показано, что в процессе приготовления катализатора PdCl2-CuCl2/γ-Al2O3 не происходит изменения степени окисления палладия и меди. Тем не менее, локальное окружение меди в процессе приготовления каталзатора изменяется от тетрагонально-пирамидального в CuCl₂·2H₂O(тв) (координационный полиэдр тетрагональная пирамида – два атома хлора и два атома кислорода воды в экваториальной плоскости образуют плоский квадрат и два атома хлора в аксиальном положении) чисто кислородное тетрагональночерез пирамидальное в пропиточных растворах CuCl₂ (без палладия и с ним, причем с точки зрения локального окружения меди значимых различий между растворами нет) до несколько нерегулярного кислородного окружения со вторичными взаимодействиями Cu...Cl в катализаторе. С другой стороны, координационное окружение палладия (плоский квадрат из атомов хлора) не претерпевает существенных изменений при переходе от PdCl₂(тв.) к состоянию палладия в образце №3.

На поверхности γ –Al₂O₃ возникают уникальные условия для формирования Cu₂Cl(OH)₃ при нанесении CuCl₂ из водного раствора (образец №2) или совместно с PdCl₂ (образец №3). В первом случае 75% от первоначально введенного количества Cl⁻ должно уйти на γ –Al₂O₃, во втором – это количество меньше, поскольку часть Cl⁻ забирает на себя Pd (по данным EXAFS, на K-крае Pd локальное окружение палладия составляют четыре иона хлора). Основные свойства поверхности γ -Al₂O₃ могут способствовать протеканию более полного гидролиза CuCl₂ в пропиточных растворах для образцов №2 и №3.

Из полученных данных следует, что на поверхности катализатора до контакта с оксидом углерода(II) отсутствует единый активный центр, ответственный за проведение

реакции окисления монооксида углерода кислородом. Для проведения дискриминации гипотез, выдвинутых ранее [2], необходимо получить информацию о природе интермедиатов, образующихся в ходе процесса с участием СО, О₂ и воды. Это будет предметом дальнейших исследований.

*Авторы признательны к.х.н. Прокудиной Н.А. за измерение удельной поверхности γ-Al₂O₃.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ракитская, Т. Л. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, В. Я. Паина. – М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. – 40 с.

2. Кинетика и механизм окисления монооксида углерода на нанесённом металлокомплексном катализаторе PdCl₂*CuCl₂/γ-Al₂O₃ / И. А. Котарева [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 5. – С. 22–30.

3. Pat. 3790662 U.S., C01b 31/20, 17/68. Palladium compositions suitable as oxidation catalysts / W. G. Lloyd, D. R. Rowe. – N 223970; filed 07.02.72; patented 05.02.74.

4. Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst / M. N. Desai [et. al.] // J. of catalysis. – 1983. – Vol. 79, № 2. – P. 95–103.

5. Восстановление солей меди(II) окисью углерода в водных растворах комплексов палладия(II) / В. А. Голодов [и др.] // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25, № 2. – С. 330.

6. Окисление оксида углерода дикислородом в присутствии палладиевых катализаторов. Перспективы создания новых низкотемпературных катализаторов реакции / Л. И. Кузнецова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 25, № 5. – С. 1029–1043.

7. Palladium-copper-DMF complexes involved in the oxidation alkenes / Takahiro Hosokawa [et. al.] // J. of Organometallic Chemistry. – 1998. – Vol. 551. – P. 387–389.

8. Выбор носителя для приготовления катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода / И. А. Котарева [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 72–77.

9. Effects of copper phase on CO oxidation over supported wacker-type catalysts / E. D. Park, J. S. Lee // J. of catalysis. – 1998. – Vol. 180. – P. 123–131.

10. Park, E. D. Effect of surface treatment of the support on CO oxidation over carbone-supported wackertype catalysts / E. D. Park, J. S. Lee // J. of catalysis. – 2000. – Vol. 193. – P. 5–15.

11. Механизм низкотемпературного окисления оксида углерода в воздухе на катализаторе PdCl₂*CuCl₂/γ-Al₂O₃ / Д. Н. Титов [и др.] // Актуальные проблемы нефтехимии : докл. III Рос. конф., Звенигород, Россия, 27 – 30 окт. 2009. – Звенигород, – 2009. – Ч. 2. – С. 141–142.

12. Supported $PdCl_2$ -CuCl_2 catalysts for carbon monoxide oxidation II. XAFS characterization / J. S. Lee [et. al.] // Applied catalysis B: environmental. – 1996. – Vol. 7. – P. 199–212.

13. Structure and electronic state of $PdCl_2$ -CuCl₂ catalysts supported on activated carbon / Yasushi Yamamoto [et. al.] // J. of catalysis. – 1996. – Vol. 161. – P. 577–586.

14. Choi, K. I. CO oxidation over Pd and Cu catalysts II. Unreduced bimetallic PdCl₂–CuCl₂ dispersed on Al₂O₃ or carbon / K. I. Choi, M. A. Vannice // J. of catalysis. – 1991. – Vol. 127. – P. 489–511.

15. Пат. № 2267354 РФ, МПК В 01 J 23/89, В 01 J 31/30, В 01 D 53/62. Катализатор для очистки воздуха от монооксида углерода / Л. Г. Брук [и др.]. – № 2004126047/04 ; заявл. 27.08.04 ; опубл. 10.01.06, Бюл. № 1.

16. Hammersley, A. P. FIT2D V9.129. Reference Manual. V3.1. ESRF Internal Report: ESRF98HA01T / A. P. Hammersley. – 1998.

17. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // J. synchrotron rad. – 2005. – Vol. 12. – P. 537.

18. Real-space multiple-scattering calculation of XANES / A. L. Ankudinov [et. al] // Phys. rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 7565.

19. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results / A. A. Chernyshov [et. al] // Nucl. instr. meth. phys. res. A. – 2009. – Vol. 603. – P. 95.

20. Molecular structure of Pd_6Cl_{12} on single crystals chemically grown at room temperature / D. B. Dell'Amico [et. al.] // Angew. chem. (int. ed. engl.). – 1996. – Vol. 35. – P.1331–1333.

21. A redetermination of the crystal structure of cupric chloride dehydrate / S. Brownstein [et. al] // Z. kristallogr. – 1989. – Vol. 189. – P. 13–15.

22. The crystal structure of paratacamite / M.E. Fleet // Acta crystallogr. B. – 1975. – Vol. 31. – P. 183–187.

23. Ohtaki, H. Structure and Dynamics of Hydrated Ions / H. Ohtaki, T. Radnai // Chem. rev. - 1993. - Vol. 93. - P. 1157-1204.

24. A computational and experimental study on the Jahn-Teller effect in the hydrated copper(II) ion. Comparisons with hydrated nickel(II) ions in aqueous solution and solid Tutton's salts / B. Beagley [et. al.] // J. phys.: Condens. Matter. -1989. - Vol. 1. - P. 2395-2408.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 577.088.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ 8-ОКСО-2'-ДЕЗОКСИГУАНОЗИНА К 2'-ДЕЗОКСИГУАНОЗИНУ В ДНК С ПОМОЩЬЮ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ В СОЧЕТАНИИ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ ДЕТЕКЦИЕЙ

*Д.С. Есипов, доцент, *Е.В. Сидоренко, младший научный сотрудник, О.В. Есипова, доцент, Т.А. Горбачева, магистр, Т.С. Невредимова, студентка, *А.Л. Крушинский, старший научный сотрудник,

*В.С. Кузенков, инженер, **В.П. Реутов, ведущий научный сотрудник кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова * Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

** Институт высшей нервной деятельности и нейрофизиологии РАН

e-mail: esipov@mail.bio.msu.ru

Ваботе проведена оптимизация метода определения отношения 8-оксо-2'-дезоксигуанозина, вобразующегося в ДНК в результате действия активных форм кислорода, к 2'-дезоксигуанозину методом обращенно-фазовой ВЭЖХ в сочетании с амперометрической детекцией. Показано увеличение этого отношения при окислительном стрессе, вызванном действием больших доз аскорбиновой кислоты, в образцах ДНК, выделенных из печени экспериментальных крыс.

The article presents an optimized method for the determination of the ratio of 8-oxo-2'-deoxyguanosine (formed in DNA due to the action of active forms of oxygen) to 2'-deoxyguanosine. The ratio was determined by reverse phase HPLC combined with amperometric detection. It was shown that the ratio increases upon oxidative stress caused by the action of large doses of ascorbic acid in samples of DNA isolated from the liver of experimental rats.

Ключевые слова: 8-оксо-2'-дезоксигуанозин, окислительный стресс, аскорбиновая кислота, обращенно-фазовая ВФЖХ, амперометрическая детекция.

Key words: 8-oxo-2'-deoxyguanosine, oxidative stress, ascorbic acid, reverse phase HPLC, amperometric detection.

Введение

Одним из следствий окислительного стресса на молекулярном уровне является окислительное повреждение нуклеиновых кислот, вызванное действием активных форм кислорода. Среди многих окислительных повреждений ДНК одним из наиболее исследованных соединений является 8-оксо-2'-дезоксигуанозин (8-оксо-7,8-дигидро-2'-дезоксигуанозин) (8-охоdG), что обусловлено, с одной стороны, высокой чувствительностью его измерений, а с другой – его мутагенностью [1]. Поэтому 8-охоdG может рассматриваться как биомаркер окислительного стресса. Предложено несколько методов, позволяющих точно измерять уровни 8-охо-dG в ДНК: иммуноферментный метод, аффинная хроматография, хроматография в сочетании с масс-спектрометрией [2]. Однако большинство из них требует сложного и высокоточного оборудования и/или дорогих реактивов, недоступных многим лабораториям. Поэтому основной задачей данной работы была оптимизация метода определения 8-охо-dG в условиях среднестатистической лаборатории.

Одним из методов измерения уровня 8-охоdG является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в сочетании с электрохимической (амперометрической) детекцией (ЭХД). ВЭЖХ-ЭХД позволяет определять 8-охо-dG в смеси нуклеотидов с точностью 10⁻¹² моль, что является особенно актуальным, так как его концентрация обычно составляет $10^{-9} \div 10^{-12}$ моль на 30–50 мкг клеточной ДНК [3]. Поскольку количество 8-охо-dG в ДНК примерно на 5 порядков ниже количества 2'-дезоксигуанозина (dG), его трудно различить в гидролизате нуклеиновых кислот с помощью УФ-детектора, тогда как использование высокочувствительной электрохимической детекции дает возможность определять количество 8-охо-dG в пробе ДНК с достаточной точностью.

В данной работе описан простой в исполнении метод определения отношения 8-охо-dG к dG в ДНК с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ) в сочетании с амперометрической детекцией, который может быть использован в исследованиях, связанных с окислительным стрессом.

Результаты и их обсуждение

Амперометрическое детектирование является сравнительно новым методом, применяющимся в аналитической хроматографии. Последние разработки российских производителей хроматографического оборудования по чувствительности сравнимы с приборами, производимыми зарубежными фирмами. Для количественного анализа 8-охо-dG в биологическом материале нами был выбран амперометрический детектор фирмы «Химавтоматика» (Россия). Принцип действия этого детектора заключается в измерении силы электрического тока в ячейке, возникающего при окислении (восстановлении) анализируемого вещества на поверхности рабочего электрода при подаче на него потенциала определенного значения [4]. Стоимость отечественного прибора на порядок ниже стоимости зарубежных аналогов. Важным достоинством отечественной разработки также является возмоность выбора различных режимов детектирования, например, импульсного или постоянного или их комбинации. Это позволяет осуществлять очистку рабочего электрода непосредственно во время проведения анализа, либо в ходе промывки колонки. Кроме того, есть возможность выбирать различные температурные параметры анализа, что является еще одним достоинством российского прибора, поскольку чувствительность амперометрического детектора существенно зависит от температуры, при которой происходит детектирование. Однако из-за сравнительно недавнего появления такого детектора на нашем рынке данные о его использовании для проведения биохимических анализов весьма ограничены [5–7]. Нам необходимо было убедиться в достаточной чувствительности выбранного амперометрического детектора к 8-охо-dG и, фактически, разработать методику проведения исследований с помощью такого оборудования.

Свидетель (8-охо-dG) для калибровки детектора синтезировали из 2'-дезоксигуанозина (dG) в присутствии 20 мМ ЭДТА, 20 мМ аскорбиновой кислоты и 2 мМ FeSO₄ при 37°С, пропуская кислород воздуха через раствор в течение 3 ч (рис. 1) [8]. Выделение и очистку 8охо-dG проводили с помощью полупрепаративной ОФ ВЭЖХ. Структуру полученного соединения подтверждали данными УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии (рис. 2А, Б).



Рис. 1. Схема синтеза 8-охо-dG.

Учитывая данные литературы [9–11], нами были оптимизированы условия хроматографического анализа 8-охо-dG с помощью ОФ ВЭЖХ с использованием электрохимической детекции на колонке Диасфер-110-С18 (4.0×250 мм). Был выбран изократический режим элюирования 6% ацетонитрилом в присутствии 0.1 М ацетата аммония (pH 7.5); время выхода dG и 8-охо-dG составило 6.8 и 7.5 мин соответственно. Таким образом, эти условия обеспечивают хорошее разделение нуклеозидов при минимальных затратах времени.



Рис. 2. УФ-спектр (A) и ESI-масс-спектр (Б) 8-охо-dG.

В данных условиях был установлен нижний предел обнаружения 8-охо-dG на амперометрическом детекторе, который составил 0.5 пмоль (0.142 нг) при постоянном напряжении на

электроде +0.4 В при соотношении шум/сигнал 1:5. Принимая во внимание, что обычно соотношение 8-охо-dG : dG в ДНК составляет примерно $1:10^5$, для достоверного анализа уровня 8-охо-dG в смеси нуклеозидов минимальное количество гидролизуемой ДНК должно составлять не менее 2 о.е.

Калибровку метода проводили, используя по четыре образца dG и 8-охо-dG с различными концентрациями (см. Эксп. часть). По результатам калибровки получены градуировочные зависимости концентраций от площади пиков. Для dG (УФ-детекция): Q = $2.00217 \times 10^{-3} \times A$ (где A – площадь пика, мВ×сек); среднеквадратичное отклонение 2.996%; коэффициент корреляции 0.998. Для 8-охо-dG (амперометрическая детекция): Q = $0.20075 \times V$ (где V – площадь пика, нА×сек); коэффициент корреляции 0.994.

Нами было установлено, что через некоторое время работы с электрохимическим детектором чувствительность амперометрической ячейки падает. По-видимому, это происходит из-за отравления поверхности рабочего электрода продуктами электролиза, вследствие полученные результаты необходимо чего корректировать. Чтобы решить эту проблему, мы применили внутренний стандарт, в качестве которого был использован глутатион. 0.75 мг глутатиона детектировали с помощью электрохимического детектора в подобранных ранее условиях. Время удерживания глутатиона составляет 12.4 мин, его пик полностью отделяется от пика 8-охо-dG (рис. 3); глутатион не определяется УФ-детектором в выбранных условиях, т.е. не влияет на УФ-детекцию нуклеозидов. При анализе одного и того же количества внутреннего стандарта изменение площади пика глутатиона свидетельствует об изменении чувствительности детектора. В этом случае необходимо провести регенерацию рабочего электрода.



Рис. 3. Хроматограмма ОФ ВЭЖХ смеси 8-охо-dG и глутатиона. Колонка Диасфер-110-C18 (4.0×250 мм), подвижная фаза ацетонитрил – 0.1 М ацетат аммония (pH 7.5), 6 : 94, скорость потока 0.8 мл/мин. Амперометрическая детекция, постоянное напряжение на электроде +0.4 В.

Для подтверждения возможности использования разработанного нами метода определения 8-охо-dG как биомаркера окислительного стресса в диагностике, мы провели серию экспериментов по определению отношения 8охо-dG/dG в ДНК печени крыс, подверженных окислительному стрессу, вызванному большими дозами аскорбиновой кислоты. Общепринято, что аскорбиновая кислота является наиболее важным антиоксидантом плазмы крови. В то же время известно, что в избытке аскорбиновая кислота становится мощным прооксидантом [12]. Она переводит ионы Fe³⁺ в восстановленное состояние и, тем самым, индуцирует разложение органических перекисей.

В эксперименте использовали крыс-самцов в возрасте 4.5 мес линии Крушинского-

Молодкиной. Данная модель оказалась удобной для исследования условий и факторов, оказывающих влияние на аудиогенные судорожные припадки и стрессорные повреждения (нарушения движений, смертность и внутричерепные кровоизлияния), возникающие у животных в условиях акустического стресса. Преимущество проведения экспериментов на генетической линии животных, предрасположенных к геморрагическим инсультам, состояло в том, что эта модель не связана с фототромбированием, электрокоагуляцией или перевязкой артерий и наиболее адекватна к реальным моделям геморрагических инсультов. Крысы были разделены на две группы: контрольную (6 особей) и экспериментальную (6 особей). Последним вводили аскорбиновую кислоту в дозе 20 мг/100 г массы тела за 1 ч до про-

ведения акустического воздействия, вызывающего развитие геморрагического инсульта. Контрольным животным в это время же время вводили физиологический раствор. Определение уровня 8-охо-dG в гидролизате нуклеиновых кислот осуществляли с помощью ОФ ВЭЖХ с применением амперометрической детекции.

После проведенной серии анализов результаты показали, что при внутрибрюшинном введении крысам аскорбиновой кислоты отношение 8-охо-dG/dG в ДНК печени достоверно повышено по сравнению с контролем (рис. 4, табл. 1), т.е. аскорбиновая кислота в «ударных» дозах проявляет прооксидантные свойства и является причиной окислительного стресса, в результате которого происходит повышение уровня 8-охо-dG в ДНК. Таким образом, 8-охоdG может быть использован как биохимический маркер окислительного повреждения ДНК, вызванного различными эндогенными факторами, а предложенный метод является перспективным для клинического применения.

Таблица 1. Результаты исследования влияния аскорбиновой кислоты (20 мг/100 г массы тела) на отношение 8-охо-dG/dG в ЛНК печени крыс.

Группа животных	№ образца	S(8-охо-dG), нА×сек	Количество 8-охо-dG, пмоль	S(dG), MB×cek	Количество dG, нмоль	(8-oxo-dG/ dG)×10 ⁵	Среднее значение (8-охо-dG/dG)×10 ⁵	Стандартное отклонение	Доверительный интервал
	1	8.902	1.79	6600.48	13.31	13.43			
<u>දු</u> 2	2	9.952	2.00	7422.02	14.97	13.36			
od	3	5.897	1.18	4382.85	8.84	13.40	13.07	0.57	0.38
ГНО	4	8.677	1.74	6395.13	12.90	13.51			
Х	5	9.204	1.85	7275.65	14.67	12.60			
	6	9.849	1.98	8084.11	16.30	12.13			
БI	1	10.397	2.09	7008.18	14.13	14.78			
©B5 ≈	2	12.618	2.53	8335.46	16.81	15.08			
бин ота	3	7.159	1.44	4753.61	9.59	15.00	14 79	0.31	0.21
op(4	12.944	2.60	8578.63	17.30	15.03	11.75	0.51	0.21
ACK KJ	5	8.498	1.71	5833.09	11.76	14.51			
7≫	6	10.075	2.02	7007.22	14.13	14.32			





Экспериментальная часть

ESI-масс-спектры регистрировали на массспектрометре «Agilent» (США) серии 6100, УФспектры – на спектрофотометре «Unicam β» (Великобритания).

Синтез 8-охо-dG

В колбе на 500 мл смешали 267.0 мг 2'дезоксигуанозина (Serva, США), 126 мг FeSO₄·7H₂O (Реахим, Россия), 45.4 мл 0.1 М аскорбиновой кислоты (Люми, Россия), 9.0 мл 0.5 М ЭДТА (Fluka Chemika, Швейцария) и довели объем раствора дистиллированной водой до 230 мл. Поместили на водяную баню. Через реакционную смесь пропускали кислород воздуха в течение 3 ч, поддерживая температуру 37°С. Контроль реакции осуществляли с помощью ОФ ВЭЖХ. Через 3 ч добавили 6.7 мл 1 н. HCl (Реахим, Россия) до pH 3.0. В колбу добавили 2.5 г активированного угля и встряхивали 30 мин. Фильтровали раствор от угля на стеклянном фильтре, промыли 10 мл воды (фракция № 1) и 10 мл смеси ацетон-вода, 1 : 1 (фракция № 2).

Ацетоновую фракцию, предварительно упаренную досуха, перерастворили в 2 мл воды, отфильтровали через фильтр (RAININ, Nylon-66 Filters, 0.45 мкм, Ø 13 мм). Выделение 8-охо-dG из реакционной массы проводили с помощью
полупрепаративной ОФ ВЭЖХ на колонке ZORBAX ODS (9.4×250 мм) в воде с градиентом концентрации метанола 0–10% за 30 мин. Выход 8-охо-dG: 6.5 мг (2.3%). УФспектр (λ_{max} , нм, H₂O): 245, 293. Масс-спектр, ESI (m/z): 284.1 [M + H⁺].

Проведение ОФ ВЭЖХ в сочетании с амперометрической детекцией

ВЭЖХ проводили хроматографе на «Beckman-Gold» (Beckman coulter, CIIIA), оснащенном насосом модели 126, инжектором «Весктал» с объемом петли 250 мкл, УФдетектором модели 166 с переменной длиной волны, электрохимическим детектором фирмы «Химавтоматика» (Россия). Использовали колонку Диасфер-110-С18 (4.0×250 мм) фирмы «Биохиммак» (Россия), подвижная фаза ацетонитрил – 0.1 М ацетат аммония (рН 7.5), 6:94, скорость потока 0.8 мл/мин. Детекцию осуществляли на УФ-детекторе при 254 нм и на амперометрическом детекторе при постоянном напряжении на электроде +0.4 В. Запись хроматограмм проводили с помощью программы «Мультихром» (Ampersand Ltd. версия 1,52u, Россия) для УФ-детектора и Z-lab (Zхром, Россия) для амперометрического детектора. Статистические расчеты проводили с помощью программы Excel (Microsoft).

Калибровку метода проводили, используя водные растворы dG с концентрацией 564.0 мкМ и 8-охо-dG с концентрацией 38.4 нМ и растворы, полученные последовательным разбавлением исходных растворов в 2, 4 и 8 раз. По результатам обработки полученных хроматограмм была проведена градуировка метода с помощью программного обеспечения, применявшегося для записи хроматограмм, а также с помощью программы Excel (Microsoft).

Проведение *ОФ* ВЭЖХ с использованием внутреннего стандарта

Для ОФ ВЭЖХ использовали 50 мкл смеси, содержащей 50 мкл раствора 8-охо-dG (0.00105 о.е./мл, 10.5×10⁻⁵ мМ) и 50 мкл раствора глутатиона (Reanal, Польша) с концентрацией 15 мг/мл. Проводили разделение в системе ацетонитрил (Лекбиофарм, Россия) – 0.1 М ацетат аммония (Amresco, США) (рН 7.5), 6 : 94.

Биологические материалы

В экспериментах использовали 12 крыссамцов линии Крушинского-Молодкиной (КМ) в возрасте 4.5 мес массой 260±40 г. Стандартизацию животных осуществляли в результате отбора крыс линии КМ по возрасту, массе тела, полу. Крысы содержались в условиях вивария при свободном доступе к воде и пище, с естественной сменой дня и ночи, при 20°С, по 6-7 животных в клетке Животные были разделены на 2 группы по 6 животных в каждой. Моделирование нарушений мозгового кровообращения геморрагического типа проводили по стандартной схеме. Животное помещали в камеру и подвергали действию акустического раздражителя по следующей схеме:

• Звуковое раздражение начинали с 1.5минутного непрерывного воздействия сильного электрического звонка (110-115 дБ);

• Затем в течение 15 мин следовала серия чередующихся сильных и слабых (80-90 дБ) звуковых сигналов длительностью 10 секунд с 10-ти-секундными интервалами между ними;

• Далее следовал 3-х-минутный перерыв, в течение которого звонок в экспериментальной камере был выключен;

• После 3-х-минутного перерыва в камере снова включали звонок, который непрерывно давал в течение одной минуты сильный звуковой сигнал (110-115 дБ).

Опытным животным вводили внутрибрюшинно аскорбиновую кислоту в дозе 20 мг/100 г массы тела за 1 ч до проведения акустического воздействия. Контрольным животным в это же время вводили физиологический раствор. В экспериментах по выделению ДНК использовали печень крыс.

Выделение ДНК из печени крыс

Образец печени крыс (~100 мг) гомогенизировали в 250 мкл буфера (рН 8.0), содержащего 150 мМ NaCl, 10 мМ Трис-HCl (Reanal, Польша), 10 мМ ЭДТА. После гомогенизации к 250 мкл гомогената печени добавляли 12.5 мкл 20% додецилсульфата натрия (Reanal, Польша) и 3.0 мкл раствора протеиназы К (Sigma, США) (10 мг/мл) до конечной концентрации 100 мкг/мл. Образец перемешивали на аппарате «Vortex», а затем помещали на водяную баню на 3 ч при 50°С. После инкубации добавляли 68 мкл 5 М LiClO₄ и 25 мкл 3 М ацетата натрия и перемешивали. К раствору добавляли 400 мкл смеси хлороформ – изоамиловый спирт, 24:1, и центрифугировали при 8000 g и 4°С в течение 10 мин, отбирали супернатант. Данную процедуру проводили 3 раза. Водную фазу переносили в центрифужную пробирку объемом 2 мл и прибавляли 1.5 мл холодного 96% этанола, перемешивали переворачиванием. Образец выдерживали ночь при -20°С и центрифугировали при 10000 g и 4°С в течение 10 мин. Осадок дважды промывали 75% этанолом и высушивали в эксикаторе под вакуумом водоструйного насоса. Повторно растворяли в 200 мкл дистиллированной воды. Концентрацию нуклеиновых кислот определяли с помощью УФ-спектроскопии. Выход ДНК составил ~10 о.е./100 мг печени.

Гидролиз нуклеиновых кислот

Лиофилизованные нуклеиновые кислоты (~4 о.е.) растворяли в 100 мкл дистиллированной воды и добавляли 60 мкл буфера, содержащего 20 мкл 10 мМ (AcO)₂Zn и 40 мкл 0.1 М AcONa. Прогревали раствор 3 мин при 95°С. Быстро охлаждали, добавляли 5 ед.акт. нуклеазы PI (USBiological, США) и инкубировали при 50°С в течение 2 ч. Затем добавляли 1 ед.акт. термолабильной щелочной фосфатазы (Хеликон, Россия) в 20 мкл 1 М Трис-HCl (pH 8.6) и инкубировали при 37°С в течение 1 ч. Прогревали 3 мин при 90°С и центрифугировали 5 мин при 10000 g.

Гидролизаты нуклеиновых кислот, выделенных из печени экспериментальных животных, (объем образца 50 мкл) анализировали с помощью ОФ ВЭЖХ в сочетании с амперометрической детекцией по вышеприведенной методике.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Cooke, M. S. Oxidative DNA damage: mechanisms, mutation, and disease / M. S. Cooke, M. D. Evans // FASEB J. – 2003. – Vol. 17. – P. 1195–1214.

2. Hwang, E. DNA damage, a biomarker of carcinogenesis: its measurement and modulation by diet and environment / E. Hwang, P. E. Bowen // Food Science & Nutrition. – 2007. – Vol. 47. – P. 27–50.

3. Haghdoost, S. Biomarker of oxidative stress and their application for assessment of individual radio sensitivity / S. Haghdoost. – Stockholm : Stockholm University, 2005. – 43 p.

4. Яшин, А. Я. Аналитические возможности жидкостного хроматографа «ЦветЯуза» с электрохимическими детекторами / А. Я. Яшин, Я. И. Яшин // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. обва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI, № 4. – С. 109–115.

5. Савин, П. В. Исследование антиоксидантных свойств желейного мармелада / П. Н. Саввин, В. М. Болотов // Химия раст. сырья. – 2008.– № 4. – С. 177–179.

6. Комплексная оценка состояния системы про-/антиоксиданты в различных биологических средах у хирургических больных с гнойно-септическими осложнениями / И. И. Павлюченко [и др.] // Успехи соврем. естествознания. – 2006. – № 6. – С. 82–83.

7. Сравнительная антиоксидантная емкость некоторых отечественных и импортных чайных напитков / И. М. Быков [и др.] // Успехи соврем. естествознания. – 2005. – № 10.– С. 40–41.

8. Cheng, K. C. 8-Hydroxyguanine, an abundant form of oxidative DNA damage, cause $G \rightarrow T$ and $A \rightarrow C$ substitutions / K. C. Cheng, D. S. Cahill // J. Biol. Chem. – 1992. – Vol. 267, $N \ge 1. - P. 166-172$.

9. Takagi, A. Inhibitory effects of vitamin E and acid on 8-hydroxydeoxyguanosine formation in liver nuclear DNA of rats treated with 2-nitropropane / A. Takagi, K. Sai, T. Umemura // Cancer Lett. – 1995. – Vol. 91. – P. 139–144.

10. Huang, X. Importance of complete DNA digestion in minimizing variability of 8-oxo-dG analyses / X. Huang, J. Powell // Free Radical Biology & Medicine. – 2001. – Vol. 31. – P. 1341–1351.

11. Phenolic extraction of DNA from mammalian tissues and conversion to deoxyribo-nucleoside-5'monophosphates devoid of ribonucleotides / O. <u>Shimelis</u> [et al.] // <u>J. Chromatography</u>. – 2004. – <u>Vol. 1053.</u> – P. 143–149.

12. Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты / Е.Б. Меньщикова, В. З. Ланкин, Н. К. Зенков, И. А. Бондарь. – М. : Слово, 2006. – 556 с.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК: 547.979.733::543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ. 2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

Д.С. Лутохина, аспирант, Г.С. Верясов, студент, А.В. Бахтин, аспирант, Ю.М. Киселев, профессор кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: yu m@mail.ru

етодом Кнудсена изучена летучесть октаэтилпорфиринатов кобальта, никеля и меди и получены термодинамические характеристики сублимации указанных соединений. The volatility of cobalt, nickel, and copper octaethylporphyrinates was studied by the Knudsen method. Thermodynamical characteristics of sublimation of these compounds were obtained. **Ключевые слова:** метод Кнудсена, металлопорфирины, давление насыщенного пара, тонкопленочные сенсоры. **Кеу words:** Knudsen method, metalloporphyrins, gas sensors, vapor pressure.

Несмотря на то, что макроциклические тетрапиррольные комплексы металлов, или металлопорфирины (МП) интенсивно изучаются уже на протяжении нескольких десятилетий, характеристики сублимации большинства из них, к нашему удивлению, так и не были определены. Тем не менее, эта информация важна для технических приложений, поскольку МП привлекают внимание исследователей в качестве базовых пленочных материалов, газовых сенсоров, приборов микроэлектроники и т.д. [1–4].

Ранее нами рассматривалось поведение октаэтилпорфиринатов (ОЭП) кобальта, никеля и меди в условиях масс-спектрометрии при электронной ионизации [5] и было, в частности, показано, что указанные МП при этом существуют в газовой фазе практически без разложения. Это позволяет, помимо установления оптимальных условий переведения в газ МП, еще и провести количественное изучение термодинамики сублимации ОЭП кобальта, никеля и меди методом Кнудсена, что является задачей настоящей работы.

Экспериментальная часть

В работе использовали магнитный массспектрометр с ординарной фокусировкой МИ-1201 и с электронной ионизацией (90°; r = 200 мм), а также ионный источник, специально сконструированный для проведения высокотемпературных экспериментов в соответствии с рекомендациями [6]. В качестве источника молекулярного пучка использовалась никелевая эффузионная ячейка. В качестве стандарта применяли бакминстерфуллерен C₆₀.

В экспериментах использовали коммерческие октаэтилпорфирины кобальта – Co(OEP), никеля – Ni(OEP) и меди – Cu(OEP) фирмы Aldrich. Чистоту изученных металлопорфиринов в газовой фазе характеризовали с помощью метода MALDI, традиционно применяемого к такого рода объектам в различных исследованиях (см., например, [7]), и было установлено практическое отсутствие в газовой фазе посторонних примесей (их не более 3%).

Условия испарения металлопорфиринов устанавливали по данным работы [5]. Массспектры изученных октаэтилпорфиринатов в наших экспериментах получали при ускоряющем напряжении 2 кВ отдельно для стандарта – фуллерена С₆₀ при 436°С и изучаемых веществ при разных температурах. Для этого образец соответствующего вещества помещали в эффузионную (кнудсеновскую) ячейку, которую затем нагревали печью. Температуру измеряли Pt/Pt-Rh-термопарой с погрешностью ±2 К.

Истекающий из эффузионного отверстия молекулярный пучок ионизировали электронами с энергией 70 эВ. Для отделения необходимого сигнала от фонового молекулярный пучок перекрывали подвижной заслонкой. По частям сигналов, перекрываемым заслонкой, рассчитывали парциальные давления компонентов насыщенного пара *P* по формуле:

$$P_{j} = k(Q_{i})^{-1} \sum (I_{ij}) T, \qquad (1)$$

где k – константа чувствительности прибора; Q_i – полное сечение ионизации молекулы металлопорфирина j; $\sum (I_{ij})$ – сумма ионных токов, образованных при ионизации молекул j; T – абсолютная температура.

Давление насыщенного пара фуллерена C₆₀ определяли по соотношению

 $ln P = -(9154 \pm 150)/T + (11.28 \pm 0.20),$ (2) где P – давление, Па, T – температура, К [8]. Расчет давлений насыщенного пара продукта осуществляли на основе соотношений

$$P_{\rm cr} = \frac{k'}{\sigma_{\rm cr}} I_{\rm cr} T_{\rm cr}, \qquad (3)$$

$$P_{_{\rm H,B.}} = \frac{k'}{\sigma_{_{\rm H,B.}}} I_{_{\rm H,B.}} T_{_{\rm H,B.}}, \qquad (4)$$

следовательно

$$P_{\text{H.B.}} = P_{\text{cr}} \frac{\sigma_{\text{cr}} I_{\text{H.B.}} T_{\text{H.B.}}}{\sigma_{\text{H.B.}} I_{\text{cr}} T_{\text{cr}}},$$
(5)

где все величины, относящиеся к стандарту, помечены индексом – «ст», а к исследуемому

Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 3

веществу - индексом «н.в.».

Сечения ионизации рассчитывали по аддитивной схеме [6].

По наблюдаемым давлениям насыщенного пара получены зависимости $ln P_{\text{H.B.}} = f(1/\text{T})$ (табл. 1), которые легко представляются в виде уравнений ln P = -A/T + B (где константы A и B, очевидно, равны $\Delta_{\text{s}}H_{\text{T}}/R$ и $\Delta S_{\text{T}}/R$, а R – газовая постоянная; табл. 2). Это позволило рассчи-Таблица 1 Л тать (II закон) энтальпии и энтропии сублимации исследуемых веществ, которые составили:

 Δ_{s} H°_{543K Co(OEP)} = 126 ± 11 кДж/моль; $\Delta S^{\circ}_{543K Co(OEP)}$ = 207 ± 21 Дж/моль·К; Δ_{s} H°_{540K Ni(OEP)} = 158 ± 3 кДж/моль; $\Delta S^{\circ}_{540K Ni(OEP)}$ = 266 ± 6 Дж/моль·К; Δ_{s} H°_{508K Cu(OEP)} = 94 ± 10 кДж/моль; $\Delta S^{\circ}_{508K Cu(OEP)}$ = 168 ± 20 Дж/моль·К.

~	1	Π						1	
опина		Парцения	USCLIII	PUUOTO	πana	OKTADTH	πποη	hu	NUUSTOD
олица	1.	давления	пасыщ	cillior	mapa	UNIAJIN	mop	pri	prinatob.

		ruomiqu ii p		i o napa onitaon	
	Ni(OEP)		u(OEP)	Co(OEP)	
Т, К	ln P	Т, К	ln P	Т, К	ln P
504	-5.7185	417	-5.87066	511	-5.1926
505	-5.2355	468	-4.44469	518	-4.1103
513	-5.0126	471	-4.15625	522	-3.9917
517	-4.7622	483	-3.76598	529	-3.7591
519	-5.7420	506	-2.45003	541	-3.5569
522	-4.6156	509	-2.32726	554	-2.3746
525	-4.2828	513	-1.88497	563	-1.9807
528	-4.0645	515	-1.74755	576	-1.5790
540	-3.1560	521	-1.34731		
558	-2.2987	540	0.046147		
562	-1.7701	545	0.326189		
575	-1.2502				

Таблица 2. Константы уравнения $ln P = -A/T + $					
Ni(C	DEP)	Cu(C	DEP)	Co(C	DEP)
А	В	А	В	А	В
19032 ± 405	31.9 ± 0.8	11299 ± 1190	20.3 ± 2.4	15162 ± 1330	24.8 ± 2.5

При вычислениях предполагали отсутствие зависимости энтальпий и энтропий сублимации от температуры. Расчет «по третьему закону» в настоящее время невозможен из-за отсутствия термодинамических функций металлопорфиринов.

Интересно, что при прочих равных условиях давление пара Cu(OEP) существенно выше, чем в случае других изученных ОЭП. Так, при температуре 540 ± 1 К давление пара производного меди примерно на 2 порядка выше по сравнению с порфиринатами никеля и кобальта ($P_{Co(OEP)} = 2.852 \cdot 10^{-2}$ Па, $P_{Ni(OEP)} = 4.259 \cdot 10^{-2}$ Па, $P_{Cu(OEP)} = 1.047 \cdot 10^{0}$ Па). При этом давление пара Co(OEP) приблизительно в 1.5 раза ниже такового в случае ОЭП никеля. Последнее, на наш взгляд, можно связать с различием в окислительных состояниях кобальта (Co^{III}) и никеля (Ni^{II}), посколь-

ку по данным ЭПР в случае ОЭП кобальта образцы диамагнитны, а соединение никеля является парамагнетиком (эти результаты будут представлены дополнительно).

Достаточно большие значения ΔS могут быть обусловлены сложностью изучаемых МП, в состав которых входит до 80 атомов.

Таким образом, в работе впервые получены термодинамические характеристики сублимации октаэтилпорфиринатов кобальта, никеля и меди.

Авторы благодарны доктору химических наук Н.С. Чилингарову и кандидату химических наук В.Д. Долженко за помощь в работе.

Работа частично поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 08-03-00686, 09-03-01041).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Березин, Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина / Б. Д. Березин. – М. : Наука, 1973. – 280 с.

2. Березин, Б. Д. Металлопорфирины / Б. Д. Березин, Н. С. Ениколопян. – М. : Наука, 1988. – 159 с.

3. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж. Ж. Андре. – М. : Мир, 1998. – 379 с.

4. Сравнительный анализ влияния фото- и термоактивации на сенсорные свойства пленок этиопорфирина кобальта (II) / М. А. Гольдштрах, Н. Н. Кононов, Ю. М. Киселев, С. Г. Дорофеев, А. А. Ищенко // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 10. – С. 1960–1962.

5. Масс-спектрометрия металлопорфиринов. 1. Масс-спектры октаэтилпорфиринатов меди, никеля и кобальта / А. А. Перов, Д. С. Лутохина, А. В. Бахтин, Ю. М. Киселев // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 88–90.

6. Сидоров, Л. Н. Масс-спектральные термодинамические исследования / Л. Н. Сидоров, М. В. Коробов, Л. В. Журавлева. – М. : Изд-во МГУ, 1985. – 208 с.

7. Газочувствительные свойства тонких пленок металлокомплексов этиопорфирина-II / М. А. Гольдштрах, Н. Н. Кононов, С. Г. Дорофеев, А. А. Ищенко // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 12. – С. 1276–1280.

8. Vapor pressure of C₆₀ bukminsterfullerene / V. Piacente, G. Gigli, P. Scardala, A. Giustini, D. Ferro // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99, № 38. – P. 14052–14057.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 678.031.8 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СФЕРИЧЕСКИХ АМОРФНЫХ НАНОЧАСТИЦ ИЗ ТРИТЕРПЕНОИДОВ БЕРЕСТЫ С БИЛИРУБИНОМ

Л.А. Поручикова, аспирант, Т.Н. Лыу, магистр, Д.А. Безруков, ассистент, А.П. Каплун, профессор

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

e-mail: alex.kaplun@mtu-net.ru

оказано, что сферические аморфные наночастицы тритерпеноидов лупанового ряда в концентрации 0.835 мг/мл адсорбируют от 47 до 62% билирубина при его содержании в плазме крови, превышающем норму от 1.5 до 12 раз.

It has been shown that spherical amorphous nanoparticles of lupane series triterpenoids at 0.835 mg/ml concentration adsorb 47 ÷ 62% of bilirubin when the content of the latter in blood plasma is 1.5 ÷ 12 times higher than normal. Ключевые слова: сферические аморфные наночастицы, тритерпеноиды бересты, билирубин, адсорбция. Key words: spherical amorphous nanoparticles, birchbark triterpenoids, bilirubin, adsorption.

Билирубин — желчный пигмент, образующийся из гемоглобина в результате распада эритроцитов в клетках ретикулоэндотелиальной системы печени и селезенки. В нормальных условиях билирубин аккумулируется в печени и экскретируется с желчью. Избыточное содержание билирубина в крови наблюдается при заболевании гепатитами; он накапливается в крови и по достижении определенных концентраций диффундирует в ткани, окрашивая их в желтый цвет. При высоких концентрациях билирубин обладает выраженной токсичностью: он легко проникает через плазматическую мембрану нервных клеток, нарушает процессы окислительного фосфорилирования и приводит к повреждениям нервной системы. Очищение крови от находящихся в ней

вредных веществ производится путем экстракорпоральных методов: гемодиализ, гемофильтрация и гемодиафильтрация, плазмаферез, иммуносорбция, реоферез, плазмосорбция. Однако данные методы имеют ряд недостатков – это дорогие процедуры; некоторые из них могут привести к увеличению риска инфекционных осложнений, гипотонии. Поэтому остается востребованным поиск новых методов очистки крови.

Ранее нами было показано, что сферические аморфные наночастицы (САНЧ), полученные из смеси гидрофобных лупановых тритерпеноидов бересты (основные компоненты: бетулин, лупеол и кофеат бетулина, рис. 1), служат переносчиками гидрофобных лекарственных субстанций, таких как лидокаин, силимарин, доксорубицин, рифабутин [1] и др.





Рис. 1. Структура бетулина (А), лупеола (Б) и кофеата бетулина (В).

Вероятно, САНЧ, благодаря гидрофобной поверхности, могут адсорбировать гидрофобные вещества, находящиеся в крови, например, билирубин, тем самым очищая кровь.

Таким образом, актуальным представляется исследование взаимодействия САНЧ с билирубином, так как это, возможно, окажет помощь в создании нового метода очистки крови.

Экспериментальная часть

В работе использовали смесь лупановых тритерпеноидов бересты (ООО «Березовый мир», Москва); реактивы и растворители квалификации ч.д.а. или х.ч. («Химмед», Москва).

Получение САНЧ

В круглодонную колбу к раствору смеси лупановых тритерпеноидов бересты в $T\Gamma\Phi$ (1 мл, 5 мг/мл) при интенсивном перемешивании

быстро добавляли 25 мл дистиллированной воды путем впрыскивания по каплям с помощью шприца и перемешивали в течение 5 мин при комнатной температуре. Растворитель удаляли на роторном испарителе при 35-40°С. Полученную дисперсию обрабатывали на ультразвуковой бане Sonorex TK-52 (Bandelin, Германия) в течение 3 мин при комнатной температуре и концентрировали на роторном испарителе до конечного объема 3 мл.

Изучение адсорбции билирубина на САНЧ

Билирубин (15 мг) растворяли в 2 мл водного раствора NaOH (25 мг/мл). К 1 мл пулированной гепаринизированной плазмы добавляли 4, 8, 12 и 16 мкл раствора билирубина (до конечной концентрации 50, 100, 150 и 200 мкМ, соответственно). Каждый полученный образец, а также образец исходной плазмы (1 мл) смешивали с 1 мл дисперсии САНЧ (1.67 мг/мл) и инкубировали 30 мин при 37°С. Смесь центрифугировали 60 мин при 10000 g, отбирали 100 мкл каждого образца и определяли концентрацию билирубина спектрофотометрически (спектрофотометр DU[®]-7, Beckman, США). Для этого к 100 мкл пробы добавляли 1 мл реактива 1 (30 мМ сульфаниловая кислота, 50 мМ соляная кислота, 7 М ДМСО), 50 мкл реактива 2 (29 мМ нитрит натрия) и определяли оптическую плотность при 555 нм относительно дистиллированной воды. В случае образца сравнения к 1 мл реактива 1 добавляли 100 мкл пробы и измеряли оптическую плотность. Концентрацию билирубина определяли по формуле:

Собщий билирубин (мкМ) = 327 х (Апробы – Аобразца сравнения).

Результаты и их обсуждение

Свободный билирубин, попадая из клеток ретикулоэндотелиальной системы в сыворотку крови, связывается с альбумином и транспортируется в печень. В гепатоцитах билирубин взаимодействует с глюкуроновой кислотой, образуя коньюгат – водорастворимое соединение, которое выводится почками. Также гепатоциты обладают способностью экскретировать билирубин с желчью [2, 3].

Связывание билирубина с альбумином играет ключевую роль в понижении концентрации билирубина в крови, и, следовательно, токсичности билирубина. Сферические аморфные наночастицы, по-видимому, действуют аналогично, уменьшая пиковую концентрацию билирубина в крови.

Мы предположили, что гидрофобная поверхность САНЧ может адсорбировать билирубин, находящийся в крови. Для определения количества билирубина в плазме крови использовали реакцию Ван ден Берга [4–6], которая основана на взаимодействии билирубина с диазотированной сульфаниловой кислотой, в результате чего образуется окрашенное соединение. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию билирубина в исследуемой пробе [7]. Результаты исследования адсорбции билирубина на САНЧ представлены в табл. 1.

Установлено, что сферические аморфные наночастицы в концентрации 0.835 мг/мл адсорбируют от 47 до 62% билирубина при его содержании в крови, превышающем нормальное от 1.5 до 12 раз (т.е. от 29 до 229 мкМ).

Таблица 1. Адсорбция билирубина	а САНЧ (0.835 мг/мл)	после инкубации с	плазмой крови.
---------------------------------	----------------------	-------------------	----------------

					-
Исходная концентрация билирубина, мкМ	29	79	129	179	229
Концентрация билирубина после инкубации с САНЧ, мкМ	18	46	80	96	108
Доля билирубина, адсорбировавшегося на САНЧ, %	62	58	62	54	47

Таким образом, можно рассчитать предельно допустимую концентрацию билирубина в крови (38 мкМ), при которой введение САНЧ (0.835 мг/мл) позволит существенно понизить влияние токсического действия билирубина на ткани организма, приводя его содержание к нормальному, составляющему от 3.5 до 19 мкМ [8]. Желтушная окраска кожи появляется при содержании билирубина в крови 30 ÷ 35 мкМ. В этом случае САНЧ, возможно, могут рассматриваться как перспективные системы для очистки крови. Однако, при заболевании гепатитами содержание билирубина в крови значительно превышает данные значения, например, при тяжелых формах гепатита В его концентрация может составлять более 170 мкМ. При этом использование САНЧ будет недостаточно эффективным, т.к. даже если они адсорбируют 50% билирубина, его «остаточная» концентрация будет превышать нормальную в 4.5 раза.

Таким образом, что полученные нами результаты могут оказаться полезными при разработке нового метода очистки крови, а также привнесут вклад в исследуемые в настоящее время свойства и применение сферических аморфных наночастиц тритерпеноидов бересты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (Государственный контракт № 02.512.11.2328).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сферические аморфные наночастицы, загруженные противотуберкулезной субстанцией рифабутином / А. П. Каплун, Н. И. Пахарькова, Л. А. Поручикова, Д. А. Безруков, В. И. Попенко, В. И. Швец // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 73–75.

2. Щербинина, М. Б. Низкий уровень билирубина крови: возможное диагностическое и прогностическое значение / М. Б. Щербинина // Клиническая медицина. – 2007. – Т. 85, № 10. – С. 10–14.

3. Титов, В. Н. Методические приемы исследования билирубина / В. Н. Титов, М. Г. Творогова // Клиническая лабораторная диагностика. – М. : Медицина, 1994. – № 5. – С. 36– 38.

4. Landis, J. B. Kinetics of the reactions of unconjugated and conjugated bilirubins with *p*-diazobenzenesulfonic acid / J. B. Landis, H. L. Pardue // Clin. Chem. – 1978. – Vol. 24. – P. 1690–1699.

5. Michaelsson, M. Bilirubin determination in serum and urine / M. Michaelsson // Scand. J. Clin. Lab. Invest. – 1961. – Vol. 13, № 56. – P. 1–80.

6. Nosslin, B. The direct diazo reaction of bile pigments in serum. Experimental and clinical studies / B. Nosslin // Scand. J. Clin. Lab. Invest. – 1960. – Vol. 12, № 49. – P. 1–176.

7. Meites, S. Studies on the use of the van den Bergh reagent for determination of serum bilirubin / S. Meites, C. K. Hogg // Clin. Chem. – 1959. – Vol. 5. – P. 470–478.

8. Биохимия человека / Р. Марри, Д. Греннер, П. Мейес, В. Родуэлл. – Т. 2. – М. : Мир, 1993. – 415 с.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 547.436

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА 2-АМИНОЭТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (ТАУРИНА)

Н.Ю. Рубаняк, студент, Э.Ю. Булычев, доцент кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: nataly @inbox.ru

сследована технология получения высокочистого таурина (2-аминоэтансульфоновой кислоты) с целью применения ее в промышленных масштабах.

The technology of obtaining high-purity taurine (2-aminoethanesulfonic acid) was investigated for the purpose of applying the technology on an industrial scale.

Ключевые слова: 2-аминоэтансульфоновая кислота, таурин, промышленный синтез, моноэтаноламин, сульфит натрия, электродиализ.

Key words: 2-aminoethanesulfonic acid, taurine, industrial synthesis, monoethanolamine, sodium sulfite, electrodialysis.

Таурин – 2-аминоэтансульфоновая кислота (H₂N-CH₂-CH₂-SO₃H) – был открыт в 1827 году Леопольдом Гмелиным [1] как основной элемент бычьей желчи, откуда и получил свое название – «taurus» в переводе с латыни означает «бык». Он содержится во всех жизненно важных органах человека (мозг, сердце, печень, почки, поджелудочная железа, сетчатка глаза и др.), входит в состав материнского молока и плазмы крови. Его часто относят к серусодержащим аминокислотам, хотя в отличие от них он не содержит карбоксильную группу и не

входит в состав белков. С типичными аминокислотами его роднит то, что в водных физиологических растворах он присутствует в виде цвиттер-иона: $H_3N^+CH_2CH_2SO_3^-$ и может входить в состав короткоцепочечных пептидов. За многообразную биологическую активность многие исследователи относят таурин к витаминоподобным веществам.

В организме человека он производится из двух серусодержащих аминокислот, заменимой и незаменимой – цистеина и метионина. Схема превращения *L*-цистеина в таурин представлена ниже:

HSCH2CH(NH2)COOH	1 HO ₂ SCH ₂ CH(NH ₂)COOH 2				
Ι	П				
HO ₂ SCH ₂ CH ₂ NH ₂	3 HO ₃ SCH ₂ CH ₂ NH ₂				
Ш	IV				
I – <i>L</i> -цистеин; II – цистеинсульфиновая кислота; III – гипотаурин; IV – таурин;					

1 – цистеиноксидаза; 2 – цистеинсульфинатдекарбоксилаза; 3 – гипотауриндегидрогеназа + витамин В_{6.}

Кроме того, его можно дополнительно получать с пищей (до 0.4 г в день в зависимости от состава рациона). Больше всего таурина содержится в морепродуктах (ракообразных, моллюсках, кальмарах), также он присутствует в мясных продуктах, в яйцах и в рыбе. Растительная пища (овощи, фрукты, злаки) таурин не содержит.

Довольно длительный период времени (с момента открытия и до 70-х годов прошлого столетия) отношение ученых к таурину было нейтральным и только в последние десятилетия в связи с ростом заболеваний, вызванных ухудшением экологической обстановки в местах проживания населения, интерес к этому соединению сильно вырос.

В ходе многочисленных исследований были установлены следующие виды биологического действия таурина [2]:

• Таурин нормализует внутриклеточный обмен кальция;

- Стабилизирует клеточные мембраны;
- Играет роль иммуномодулятора;

• Необходим как фактор роста;

• Требуется для осуществления функций зрения;

• Тормозит повышение концентрации холестерина в крови;

• Важен для функционирования желчной системы;

• Стимулирует выделение инсулина поджелудочной железой;

• Обладает антисклеротическим, антитоксическим и антиоксидантным действиями;

• Может использоваться в качестве радиопротектора.

Ввиду такого широкого спектра действия, таурин применяется в медицине (препараты Тауфон, Дибикор и др.), в пищевой промышленности (БАДы, компоненты детских молочных смесей и энергетических напитков и т.п.), в ветеринарии (средства профилактики глазных заболеваний у кошек и важный компонент сухих питательных кормов). В связи с этим возникает проблема промышленного производства таурина, поскольку в нашей стране он, если и производится, то в небольших объемах; основная потребность в нем покрывается крупными поставками субстанций таурина из-за рубежа (Китай, страны Западной Европы).

Существуют два способа получения таурина: из пищевого сырья (морепродукты, моллюски, кальмары, гидробионты, петушиные гребни и др.) и химический синтез.

Для получения небольших партий, В метод, основном, используется первый основанный на экстракции таурина водными органическими растворителями (этанол, метанол, ацетон и др.) из содержащего его природного сырья животного происхождения. Этот довольно простой способ позволяет получать технический таурин, непригодный для медицинских целей, так как в готовом продукте содержатся примеси органической и неорганической природы, от которых довольно трудно избавиться. Очистка таурина от этих примесей сильно усложняет технологический процесс: стадий, увеличивается возрастает число количество отходов, растут затраты сырья и вспомогательных материалов, а также трудо- и энергозатраты.

Довольно интересная и перспективная

технология получения таурина из кератинсодержащего сырья была разработана в РХТУ им. Д.И.Менлелеева [3]. В основе этой технологии лежит микробиологический процесс переработки рогокопытного сырья – отхода мясокомбинатов, с последующей многостадийной очисткой. Богатое серусодержащими аминокислотами исходное сырье в начале ферментативному подвергается глубокому гидролизу с помощью протеаз, выделенных из поджелудочной железы. Образующиеся в результате гидролиза L-цистеин, L-цистин, Lметионин подвергаются биотрансформации в целевой продукт – таурин с помощью группы ферментов, содержащихся в печени убойных животных. Выход таурина (содержание основного вещества 96%) составляет 70%. Однако, эта технология пока еще окончательно не отработана, поэтому выход, чистота целевого продукта и другие технологические параметры будут оптимизированы.

Таким образом, химический синтез пока является, видимо, наиболее реальным методом для промышленного производства таурина. В основе различных модификаций этого способа получения таурина лежат две реакции:

1) Взаимодействие моноэтаноламина с серной кислотой:

$H_2NCH_2OH+H_2SO_4 \rightarrow H_2NCH_2CH_2OSO_3H+H_2O$

2) Реакция производного моноэтаноламина с раствором сульфита натрия (в кислой среде):

$H_2NCH_2CH_2OSO_3H + Na_2SO_{3 P-P} \rightarrow H_2NCH_2CH_2SO_3H + Na_2SO_4$

Главной проблемой химического синтеза таурина является отделение таурина от органических солей (сульфатов и сульфитов), а также от примесей. На наш взгляд, наиболее перспективным является использования для этой цели электродиализа. Отечественными авторами [4] была предложена оригинальная многокамерного конструкция (8) камер) аппарата для электродиализа с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами. Этот высокопроизводительный аппарат, работающий в непрерывном режиме, позволяет очистить таурин от солей и от примесей до очень высокой степени (содержание основного вещества в конечном продукте не ниже 99%, что превосходит показатели лучших зарубежных образцов). Вышеописанный метод синтеза таурина и способ его очистки с помошью отечественного аппарата лля электродиализа были положены в основу проектируемого крупнотоннажного производства таурина на основе моноэтаноламина. Сущность этой технологии может быть

проиллюстрирована следующей блок-схемой (рис. 1).

Как видно из приведенной схемы, производство таурина базируется на доступном и дешевом отечественном сырье, имеет небольшое число стадий. Количество отходов невелико, и их можно легко обезвредить или направить на рецикл. Целевой продукт – таурин получается высокого качества, превосходя по этому показателю лучшие зарубежные образцы.

По данному процессу были выполнены предварительные технико-экономические расчеты, которые показали, что поскольку аналогов препарата такого качества нет даже за рубежом, актуальной задачей в современных условиях является организация отечественного производства субстанции таурина, с последующим увеличением промышленного выпуска препарата для удовлетворения потребностей нашей страны и для экспорта за рубеж.

Авторы благодарят профессора С.А. Кедика за предоставленные материалы и консультации при написании данной статьи.



ЛИТЕРАТУРА:

1. Hilton, J. The biosynthesis, function and deficiency signs of taurine in cats / J. Hilton // Can.Vet. J. – 1988. – Vol. 29, № 7. – P. 598–601.

2. Нефедов, Л. И. Таурин: биохимия, фармакология и медицинское применение / Л. И. Нефедов. – Минск, 1999. – 145 с.

3. Соболева, А. В. Разработка основ технологии получения таурина из кератин-содержащего сырья: автореф. дис...канд. хим. наук : 03.00.23 / Соболева Анна Викторовна. – М., 2004. – 17 с.

4. Пат. 2066312 РФ МКИ С07С309/14, С25В3/10. Способ получения 2-аминоэтансульфоновой кислоты / Е. И. Нестерова, А. А. Конарев, М. Г. Кочеткова, Л. С. Помогаева, Б. М. Фельдман, Е. Ф. Прохода, В. В. Заболоцкий (РФ). – Заявка 4951139/04 от 27.06.1991; опубл. 10.09.1996, бюл.15/2002.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 544.143:537.17.084

ПОЛУЧЕНИЕ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ТЕСТ-СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АМИНОКИСЛОТОЙ

*3.Б. Артыкова, аспирант; *И.А. Грицкова, профессор; **С.А. Гусев, профессор; **Л.Ю. Басырева, старший научный сотрудник; ***В.А. Сочилин, заведующий лабораторией; ****М.И. Штильман, профессор; ****А.В. Горячая, аспирант; *Г.П. Хейнман, инженер; *С.А. Кедик, профессор; *Н.И. Прокопов,

профессор * МИТХТ им.М.В. Ломоносова

** ФГУ «Научно-исследовательский институт физико-химической медицины» Федерального

медико-биологического агенства России

*** АНО «Синтез полимерных сорбентов»

****РФХТУ им.Д.И.Менделеева

e-mail: ser-gus@mail.ru

Методом затравочной полимеризации в присутствии растворимого в мономерной фазе кремнийорганического карбоксилсодержащего ПАВ были синтезированы сополимерные стиролдивинилбензольные микросферы диаметром 6 мкм с карбоксильными группами на поверхности. Было показано, что карбоксильные группы доступны для ковалентного связывания биолигандов и поливинилпирролидона, модифицированного аланином. Высказано предположение о перспективности применения поливинилпирролидона, модифицированного аланином, для получения диагностических систем на основе полимерных микросфер.

Styrene-divinylbenzene particles (6 microns in diameter) with carboxyl groups on the surface have been synthesized by seed polymerization in the presence of an organosilicon carboxyl-containing surfactant soluble in the monomer phase. It has been shown that carboxyl groups on the microsphere surface are accessible for covalent immobilization of bioligands and alanine-modified polyvinylpyrrolidone. It was supposed that applying modified polyvinylpyrrolidone for obtaining diagnostic systems based on polymer microspheres is very perspective.

. Ключевые слова: кремнийорганическое карбоксилсодержащее поверхностно-активное вещество, полимерные микросферы, поливинилпирролидон, модифицированный аминокислотой.

Key words: organosilicon surfactant containing carboxyl groups, polymer microspheres, polyvinylpyrrolidone modified with amino acid.

Полимерные микросферы нашли широкое применение в различных областях биотехнологии. Одна из них – это область создания диагностических тест-систем [1]. Носители биолигандов биологического происхождения (бактерии, дрожжи, эритроциты и т.д.) не обладают абсолютной инертностью, так как кроме иммобилизованного биолиганда содержат на поверхности собственные биологически активные компоненты. Это побудило исследователей обратиться к синтетическим носителям, применение которых открыло возможность контроля состава носителя, направленного выбора способа иммобилизации лиганда, регулирования визуализации реакции и т.д.

Узловыми моментами в создании стабильной технологии получения полимерных носителей биолигандов являются проблема синтеза полимерных суспензий с заданным диаметром и узким распределением частиц по размерам и проблема агрегативной устойчивости микросфер в физиологических жидкостях.

Анализ опубликованных экспериментальных исследований по применению синтетических полимерных носителей показал, что универсальные частицы для получения тест-систем различного целевого назначения синтезировать невозможно. Это объясняется необходимостью в каждом конкретном случае синтезировать полимерные микросферы с определенным диаметром и функциональными группами на поверхности частиц для ковалентного связывания с функциональными группами биолиганда.

Однородность частиц по размерам дает определенное преимущество для использования их в диагностических реакциях, так как позволяет достаточно точно определить площадь поверхности носителя и установить степень ее покрытия биолигандом.

Выбор метода синтеза полимерных микросфер (эмульсионная, суспензионная, дисперсионная, осадительная или затравочная полимеразации) определяется, в первую очередь, требованием к диаметру частиц и содержанию в их межфазных адсорбционных слоях функциональных групп определенной природы.

Затравочная полимеризация является наиболее общим и удобным методом получения композиционных полимерных частиц на основе полистирола с самой разнообразной морфологией [2, 3, 4].

«Вестник МИТХТ», 2010, т. 5, № 3

На первой стадии любым методом гетерофазной полимеризации (эмульсионной, суспензионной, дисперсионной, полимеризацией в отсутствие эмульгатора и т.д.) синтезируют исходные, затравочные, обычно полистирольные, частицы, которые используются на втором этапе синтеза композиционных полимерных частиц.

На второй стадии к синтезированной полимерной суспензии добавляют мономер иной природы (или смесь мономеров), эмульгатор, инициатор или другие целевые компоненты и проводят полимеризацию. При этом условия полимеризации подбирают таким образом, чтобы исключить образование новых частиц, т.е. чтобы полимеризация протекала исключительно в частицах затравки. При необходимости можно аналогичным образом провести третью, четвертую и т.д. стадии процесса до образования частиц необходимого диаметра, но обычно ограничиваются двумя стадиями [5].

Частицы полимерных суспензий, должны содержать на поверхности группы, способные непосредственно реагировать с амино-, карбоксильными или сульфгидрильными группами биомолекул [6] (это хлорметильные, хлорсульфоновые, альдегидные, эпоксидные и сульфгидрильные группы) или функциональные группы, которые неспособны к прямому взаимодействию с белками, однако могут образовывать с ними химическую связь после относительно простой реакции активации [6] (это карбоксильные, гидроксильные, аминные, амидные и гликолевые группы).

Наиболее часто в качестве носителей биолигандов используют полимерные микросферы с карбоксильными группами на поверхности [7]. Это объясняется тем, что способы их синтеза относительно просты и хорошо изучены. Их получают сополимеризацией гидрофобных мономеров (чаще всего стирола) с ненасыщенными кислотами (акриловой, метакриловой, итаконовой и т.д.) в присутствии или при отсутствии эмульгатора, затравочной полимеризацией ненасыщенных кислот на полистирольных затравочных частицах, полимеризацией стирола с поверхностно-активными сомономерами или инициаторами, содержащими в своих молекулах карбоксильные группы, а также полимеризацией стирола в присутствии нерастворимых в воде карбоксилсодержащих ПАВ. Такое многообразие разрабатываемых методов синтеза карбоксилсодержащих полимерных микросфер не случайно и объясняется поиском наиболее технологически простого и доступного способа их получения. Сложность процесса состоит в необходимости исключения полимеризации полярного сомономера в водной фазе (для получения суспензий с узким распределением частиц по размерам) и в концентрировании карбоксильных групп на

поверхности частиц. Распределение карбоксильных групп между поверхностью частиц и их объемом, обычно наблюдаемое при синтезе, является причиной постоянного изменения их свойств при хранении вследствие миграции карбоксилсодержащих фрагментов полимерных цепей к границе раздела фаз. [8].

Перспективным направлением является получение полимерных микросфер с карбоксильными группами на поверхности при проведении полимеризации в условиях синтеза ПАВ на границе раздела фаз и в присутствии карбоксилсодержащих кремнийорганических ПАВ [9]. Эти способы синтеза позволяют получать полимерные суспензии с разнообразным диаметром частиц, устойчивые при синтезе, хранении и использовании.

Известно, что устойчивость полимерных частиц определяется формированием в их межфазном слое электростатического и структурно-механического факторов стабилизации. Этого достигают применением ПАВ различной природы, а также проведением сополимеризации мономеров с ионогенными сомономерами, функциональные группы которых, ориентируясь на границе раздела двух фаз, вносят в стабильность частиц существенный вклад за счет формирования электростатического фактора стабилизации, а также в присутствии карбоксилсодержащих кремнийорганических ПАВ, нерастворимых в воде.

В данном исследовании были использованы полимерные микросферы, полученные в присутствии карбоксилсодержащих кремнийорганических ПАВ. Микросферы получали путем затравочной полимеризации стирола на затравочных полимерных микросферах диаметром 6 мкм и узким распределением по размерам.

Было показано, что карбоксильные группы, расположенные на поверхности этих ПМС, доступны, в первую очередь, для ковалентного связывания биолигандов, а также доступны для ковалентного связывания соединений, препятствующих физической сорбции белков. Одним из таких соединений является поливинилпирролидон, модифицированный аланином. Есть основания полагать, что ковалентная иммобилизация на поверхность ПМС модифицированного аланином поливинилпирролидона поможет подойти к решению одной из основных проблем, возникающих при разработке сложных систем анализа, состоящую в том, что кроме целевого, то есть специфически связанного с лигандом белка, на поверхность ПМС сорбируются неспецифические к данному лиганду белки. Присутствие этих белков затрудняет процесс выявления заданного целевого белка в многокомпонентной системе (плазме крови), снижает чувствительность и точность биохимических анализов [10].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Стирол – очищенный технический продукт, использовали фракцию, кипящую при t = 41 °C (10 мм.рт.ст.) d_4^{20} =0.906г/см³, n_d^{20} =1.5450;

Додецилсульфат натрия (далее ДСН) (Sigma Aldrich);

Персульфат калия (ПК) (Sigma Aldrich);

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), очищали перекристаллизацией из метанола;

Кремнийорганическое соединение (α,ω– бис[10-карбоксидецил]полидиметилсилоксан) (далее КС₂) общей формулы:



где Me = CH₃- синтезирован в ГНИИХТЭОС, имеет MM=2728 г/моль, % COOH_{практ} = 3.60 %; $\eta^{25^\circ}=132$ cCT;

Карбодиимид (далее КДИ) (MERCK), *N*ethyl-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride, $C_8H_{17}N_3HCl$;

Лизин – аминоуксусная кислота (Sigma Aldrich);

Фосфорно-физиологический раствор (далее ФФР) (Sigma);

Нингидрин «хч»;

Фосфатный буфер – 0.3М, рН=7.4;

Поливинилпирролидон (Sigma);

Поли-*N*-винилпирролидон с содержанием звеньев β-аланина (далее ПВПм) синтезирован М.И. Штильманом в РФХТУ им. Д.И. Менделеева.

Полистирольные микросферы с карбоксильными группами на поверхности частиц диаметром 6 мкм получали затравочной полимеризацией стирола, содержащего карбоксилсодержащий кремнийорганический ПАВ, на затравочных микросферах среднего диаметра ~6 мкм, полученных сополимеризацией стирола и дивинилбензола.

Затравочную полимеризацию проводили в стеклянном реакторе объемом 100 мл, снабженном теплообменной рубашкой, двухрядной стеклянной пропеллерной мешалкой и системой для продувки инертного газа (азота или аргона). Для поддержания необходимой температуры полимеризации через теплообменную рубашку реактора с помощью термостата прокачивали воду, температуру которой поддерживали на уровне $60 \pm 0.5^{\circ}$ С.

В реактор загружали затравочную полистирольную суспензию, в которой растворены водорастворимые компоненты и проводили дегазацию в течение 15-20 минут. В стироле растворяли ДАК и кремнийорганическое ПАВ. Дегазацию вели еще в течение 2-3 минут. Загружали в реактор после набухания полистирольной суспензии в стироле при комнатной температуре в течение 24 ч, реактор подключали к термостату, доводили температуру до 60.0±0.5°С и отмечали время начала полимеризации [11].

Размеры частиц полимерных суспензий определяли с помощью электронного микроскопа S-570 «Hitachi» (Япония). Каплю разбавленной полимерной суспензии наносили на предметный столик микроскопа, предварительно подвергавшийся гидрофилизации для равномерного распределения суспензии по поверхности. Столик помещали в вакуумную камеру ионного напылителя IB-3, EIKO ENGINE-ERING (Япония), где при силе тока - 6 mA, напряжении на электродах - 900 В и вакууме 0.05 торр образец напыляли золотом. Анализ микрофотографий был осуществлен с помощью программы ImageJ.

Очистку полимерных суспензий от водорастворимых примесей проводили методом ультрафильтрации на ячейках типа ФМ-1000.

При последнем цикле очистки фильтрование вели до тех пор, пока в ячейке останется необходимый объем полимерной суспензии, при котором концентрация сухого остатка равна ~ 10%.

Для определения аггрегативной устойчивости суспензии микросфер 0.5 мкл 4%-ой полимерной суспензии смешивали на стекле с равным объемом раствора электролита (NaCl) с концентрацией 0.15 М. Регистрацию устойчивости суспензии проводили визуально.

С целью адсорбировать на поверхность ПМС поливинилпирролидон с содержанием звеньев β-аланина и лизин к 10%-ой суспензии ПМС добавляли раствор ПВПм и лизина в требуемых концентрациях. Инкубировали в течение 1 часа при комнатной температуре на шейкере. Суспензию трижды промывали от не связавшегося ПВПм и лизина ФФР-буфером.

Ковалентную иммобилизацию лизина на поверхность ПМС проводили по следующей методике. К 4 %-ой суспензии микросфер добавляли водный раствор КДИ с концентрацией 10 мкг/мл в массовом соотношении 10:1 и инкубировали в течение 1 часа при комнатной температуре на шейкере. Затем суспензию трижды промывали ФФР от непрореагировавшего КДИ. Суспензию доводили до 4% и смешивали с раствором лизина в ФФР, концентрация которого составляет 30 мкг/мл (из расчета, что на 1 мл 4%-ой суспензии требуется добавить 0.3 мкг лизина). Инкубировали в течение 1 часа при комнатной температуре на шейкере. От несвязавшегося лизина суспензию микросфер трижды промывали ФФР методом центрифугирования и доводили суспензию до концентрации 10%.

Ковалентную иммобилизацию на поверхность ПМС поли-*N*-винилпирролидона с содержанием звеньев β-аланина проводили по следующей методике. К 4 %-ой суспензии микросфер добавляли водный раствор КДИ с концентрацией 10 мкг/мл в массовом соотношении 10:1 и инкубировали в течение 1 часа при ком-

«Вестник МИТХТ», 2010, т. 5, № 3

натной температуре на шейкере. Затем суспензию промывали буфером ФФР от непрореагировавшего КДИ. Суспензию доводили до 10% и смешивали с раствором ПВПм в ФФР в требуемых концентрациях. Инкубировали в течение 1 часа при комнатной температуре на шейкере. От несвязавшегося поли-*N*-винилпирролидона суспензию микросфер трижды промывали ФФР.

Качественное определение иммобилизованного на поверхности полимерных микросфер лизина и поли-*N*-винилпирролидона с содержанием звеньев β-аланина проводили калориметрическим методом. На пластинку наносили 5 мкл суспензии микросфер с иммобилизованным на поверхности лизином или поли-*N*-винилпирролидона с содержанием звеньев β-аланина, затем прикапывали 5 мкл 0.5%-ного спиртового раствора нингидрина. После этого пластинку выдерживали в течение 20 минут в термостате при температуре 100°С и проводили учет реакции. Окрашивание образца (рисунок 1.Б) в сине-фиолетовый цвет указывает на наличие аминокислоты.





Рис. 1. Качественное определение аминокислоты, А – аминокислота отсутствует, Б – аминокислота присутствует.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для получения полимерных микросфер был выбран способ получения полистирольной суспензии методом затравочной полимеризации в присутствии растворимого в мономерной фазе кремнийорганического карбоксилсодержащего ПАВ.

Выбор этого способа синтеза был обусловлен простотой и надежностью (воспроизводимостью) его проведения. В качестве затравочных частиц были выбраны полистиролдивинилбензольные микросферы со средним диаметром ~6 мкм (рис. 2.).



Рис. 2. Затравочные полистиролдивинилбензольные микросферы со средним диаметром 6 мкм.



Рис. 3. Частицы полимерной суспензии после проведения затравочной полимеризации.

Рецептура синтеза полимерной суспензии, полученной методом затравочной полимеризации в присутствии кремнийорганического ПАВ, приведена в таблице 1.

Таблица 1. Рецептура проведения затравочной полимеризации стирола на поли-

	стирольных	частицах 6 мкм.
Наименовал	ние	Массовые
компонент	га	части
Полимерная	I	100
суспензия 6	МКМ	100
Стирол		10
Вода		2400
ДАК		0.08
ПК		0.31
KC ₂		2.50

Полученные в присутствии кремнийорганического ПАВ полимерные суспензии имели частицы диаметром 6 мкм (рис.3), узкое распределение частиц по размерам (рис.4), коэффициент полидисперсности, равный 1.014, и агрегативную устойчивость микросфер в растворе электролита не менее 0.2 М.



Рис. 4. Распределение диаметров частиц полимерной суспензии после проведения затравочной полимеризации.

Выбор лизина в качестве лиганда объясняется тем, что он специфически взаимодействует с плазминогеном, одним из белков плазмы крови.

Учитывая, что при развитии онкопатологии увеличивается интенсивность фибринолиза, определение количества плазминогена и анализ различных его изоформ в плазме крови представляет определенный интерес для диагностики раковых заболеваний. [12,13]

Для разработки таких методов диагностики могут быть использованы полимерные микросферы с ковалентно иммобилизованными лизином и поли-*N*-винилпирролидоном с содержанием звеньев β-аланина.

Лизин и ПВПм ковалентно иммобилизовали и физически адсорбировали на поверхность полимерных частиц, содержащую карбоксильные группы.

Для активации карбоксильных групп микросферы предварительно инкубировали с КДИ. Стандартная схема активации карбоксильных групп на поверхности частиц в присутствии водорастворимого карбодиимида (1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид гидрохлорид) при pH=6.8 с последующим взаимодействием полученных реакционноспособных групп с лизином и поли-*N*-винилпирролидоном приведена на рис. 5:

Рис. 5. Схема ковалентного связывания лизина и модифицированного аланином поливинилпирролидона с карбоксильными группами ПМС.

Концентрацию КДИ, лизина и поли-Nвинилпирролидона выбирали, опираясь на расчетное количество карбоксильных групп на одной ПМС (4.52·10⁸) таким образом, чтобы обеспечить эквивалентные соотношения.

Для оценки результатов ковалентной иммобилизации лизина и поли-*N*-винилпирролидона на поверхности ПМС был проведен качественный анализ наличия аминокислоты на поверхности полистирольных микросфер. Хорошо известно, что специфическим реагентом на α-аминокислоту является нингидрин, который реагирует со всеми аминокислотами, исключая пролин и оксипролин. При этом образуется бесцветный гидриндантин, альдегид, диоксид углерода и аммиак.



В слабокислом растворе (рН 3-4) избыток нингидрина взаимодействует с гидриндантином



и аммиаком, образуя продукт пурпурного цвета.



Это окрашенное соединение можно использовать для определения α-аминокислот.

На рис. 6 представлены результаты проведенного анализа.

Из данных рисунка 6 видно, что лизин и ПВПм, адсорбированные на поверхность полимерных микросфер, полностью эллюируются с этой поверхности трехкратным объемом раствора ФФР (рис. 6 Б и Д). Лизин и ПВПм, ковалентно связанные с поверхностными карбоксильными группами, в аналогичных условиях эллюции остаются на поверхности (рис. 6 ВиΓ).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что лизин и поливинилпирролидон, модифицированный аминокислотой, ковалентно связываются с функциональными группами, расположенными на полимерной поверхности.

Совокупность полученных данных по агрегативной устойчивости полимерных суспензий в растворах электролита, распределению частиц по размерам, способности ковалентно связывать лиганды и соединения, препятствующие сорбции неспецифических белков, позволяют сделать вывод о том, что синтезированные полимерные носители могут эффективно

использоваться при разработке иммунохимических диагностических систем.



Рис. 6. Качественный анализ определения лизина на поверхности полистирольных микросфер, содержащих карбоксильные группы. (А) – исходная суспензия микросфер диаметром 6 мкм с карбоксильными группами на поверхности; (Б)- суспензия микросфер с физически адсорбированным на их поверхность лизином; (В) – суспензия микросфер с ковалентно иммобилизованным на их поверхность

лизином; (Г) – суспензия микросфер с физически адсорбированнымна их поверхность модифицированным поливинилпирролидоном; (Д) – суспензия микросфер с ковалентно иммобилизованным на их поверхность модифицированным поливинилпирролидоном.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bangs, L. B. Immunological applications of microspheres / L. B. Bangs // The Latex Course.-1996. – N. 4. – P. 1–29.

2. Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alkohol / C. M. Tseng [et al.] // J. Polym. Sci. -1986. - Vol. 24. - P. 2995-3007.

3. Tuncel, A. Monosize Polystyrene Microbeads by Dispersion Polymerization / A. Tuncel, R. Kahraman, E. Piskin // J. of Appl. Polym. Sci. –1993. – Vol. 38, No. 2. – P. 303–319.

4. О свойствах и микроструктуре композиционных латексных полимеров / В. И. Елисеева [и др.] // Высокомол. соединения. – 1989. – Т. 31А, № 2. – С. 283–268.

5. Arshady, R. Suspension, emulsion and dispersion polymerigation: A methodological survey / R. Arshady // Colloid. Polym. Sci. – 1992. – Vol. 270, № 8. – P. 717–732.

6. Bastosgonzalez, D. Electrokinetic Bihavior of Polystyrene Latexes with Differnt Surface Groups-Effect of Heat-Treatment / D. Bastosgonzalez, R. Hidalgoalvarez, F. J. Delasnieves // J. of Colloid and Interface Science. – 1996. – Vol. 177, iss. 2. – P. 372–379.

7. Получение антительных диагностических тест-систем заданной специфичности / И. А. Грицкова, А. Н. Лобанов, Я. М. Станишевский, Н. И. Прокопов, Э. Г. Кравцов // Биотехнология .- 2003. – Вып. 2 – С. 81–85.

8. Прокопов, Н. И. Синтез монодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований / Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова, В. Р. Черкасов. – М. : Центр БМТ ВИЛАР, 2005. – 137 с.

9. Analisis of Surface Aldehide Functions on Surfacant-Free Polystyrene/Polyacrolein Latex / C. Ledissez [et al.] // Macromoleculas. – 1996. – Vol. 29, iss. 3. – P. 953–959.

10. Waterboer, T. Suppression of non-specific binding in serological Luminex assays / T. Waterboer, P. Sehr, M. Pawlita // J. of Immunological Methods. – 2006. – Vol. 309. – P. 200–204.

11. Синтез полимерных суспезий для иммунохимических исследований / И. А. Грицкова, Н. И. Прокопов, А. Н. Лобанов, Я. М. Станишевский // Молодые ученые и аспиранты МГТУ : тез. докл. научно-техн. конф., Мурманск, РФ, 18 – 20 апр. 2001. – Мурманск, 2001. – С. 323–324.

12. Черногубова, Е. А. Роль сериновых протеиназ в патогенезе рака простаты / Е. А. Черногубова, И. В. Браславская, А. Ю. Голиков // Вестник Южного научного центра. – 2009. – Т. 5, № 1. – С. 81–93.

13. Протеомные методы исследования в идентификации биомаркеров рака предстательной железы в моче / Е. Ф. Шин [и др.] // Вестник Южного научного центра. – 2009. – Т. 5, № 1. – С. 107–120.

УДК 678:541

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ СИСТЕМЫ СОПОЛИМЕР СТИРОЛА И НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ – ПОЛИУРЕТАН В РАСТВОРАХ

М.Ю. Бокша, аспирант, М.М. Антипова, студент, О.М. Попова, студент, Ю.А. Наумова, доцент кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф.Кошелева

кифеори лимии и технологии перериоотки элистомеров им. Ф.Ф.Кошеле МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: naumova yulia@mail.ru

зучено на основании визкозиметрических исследований влияние химической природы растворителя на совместимость системы сополимер стирола и акрилонитрила – полиуретан в растворах.

The influence of solvent's chemical nature on the compatibility of styrene-acrylonitrile copolymer and polyurethane in solutions was investigated using data obtained from viscosity measurements.

Ключевые слова: смеси полимеров, сополимер акрилонитрила и стирола, полиуретан, раствор, растворитель, вязкость, совместимость полимеров.

Key words: polymer blends, styrene-acrylonitrile copolymer, polyurethane, solution, solvent, viscosity, compatibility of polymers.

Увеличивающиеся темпы роста промышленности диктуют все более жесткие условия эксплуатации изделий на основе полимеров. Повышенные температуры, агрессивные среды, высокие механические нагрузки, все это требует применение материалов с новым комплексом эксплуатационных свойств. Однако разработка и синтез новых полимеров является долгосрочным и дорогостоящим процессом. Один из эффективных способов решения данной задачи – применение смесей уже существующих полимеров, которые сочетают в себе сбалансированный комплекс свойств, присущих индивидуальным компонентам [1].

Совмещение различных видов полимеров может происходить как технологически (на оборудовании), так и через растворы. В настоящее время выпускается большой объем изделий, получаемых переработкой полимерных материалов через раствор – растворные адгезионные композиции, нетканые волокнистые материалы, покрытия, лаки, краски и др. [2–4]. В связи с этим исследование влияния растворителя и полимеров, их соотношения на совместимость полимеров в растворе является важной научнотехнической задачей в технологии производства полимерных материалов и изделий.

Существует несколько методов оценки совместимости полимеров, например такие, как определение предела расслаивания, температур стеклования и др. Однако, анализ литературных данных [5] и полученные экспериментальные данные [3, 6], свидетельствуют о необходимости разработки эффективных количественных критериев, характеризующих совместимость полимеров в растворе.

Сказанное выше позволяет сделать вывод, что наиболее простым и эффективным является вискозиметрический метод [7–9], основанный на определении удельной, приведенной, относительной, характеристической показателей вязкости систем: растворитель 1 – полимер 2 и растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3).

Вискозиметрические исследование системы растворитель (1) – сополимер стирола и акрилонитрила (2) – полиуретан (3) проводились на вискозиметре Оствальда и согласно алгоритму, описанному ниже.

Основное уравнение вязкости растворов полимеров – уравнение Марка-Куна-Хаувинка имеет вид: $[\eta] = KM^{\alpha}$, (1)

где K и α – константы, характеризующие данную систему полимер – растворитель; M – молекулярная масса полимера.

Характеристическая вязкость раствора полимера представляет собой величину, равную:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{y\partial}}{2} \right) = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{omu}}{2} \right).$$
(2)

Показатели относительной (η_{omh}) и удельной ($\eta_{v\partial}$) вязкостей определяли согласно (3) и (4):

$$\eta_{om\mu} = \frac{\eta}{\eta_0} \tag{3}$$

$$\eta_{y\partial} = \eta_{om\mu} - 1, \qquad (4)$$

где η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя.

Так как концентрации разбавленных растворов полимеров, реализуемых в эксперименте малы, можно считать, что плотности раствора и растворителя равны. Тогда имеем:

$$\eta_{omh} = \frac{\tau}{\tau_0},\tag{5}$$

где τ – время истечения раствора, с; τ_0 – время истечения растворителя, с.

Качественная оценка совместимости тройной системы основана на предположении, что сжатие макромолекул может вызывать их взаимное

отталкивание, так что вязкость смеси понижается ниже величины, расчитанной согласно значениям вязкости чистых компонентов по принципу аддитивности. Если существует взаимодействие между полимеров, то образуются сформированные ассоциаты обоих видов макромолекул и вязкость повышается. Количественная интерпретация вискозиметрических данных проводилась согласно модели, предложенной авторами [8, 9].

В соответствие с [7–9] и уравнением Хагтинса, можем записать:

$$\left(\eta_{sp}\right)_{m} = \left[\eta\right]_{m} c_{m} + b_{m} c_{m}^{2}, \qquad (6)$$

где C_m – сумма концентраций компонентов 2 и 3 $C_m = C_2 + C_3$

Согласно [7, 8] характеристическая вязкость равна:

$$[\eta]_{m} = [\eta]_{2} Y_{2} + [\eta]_{3} Y_{3}, \qquad (7)$$

где Y_2 , Y_3 – доля 2 и 3 компонентов соответственно.

Параметр, характеризующий взаимодействие полимеров 2 и 3 выражается следующим образом:

$$b_m = b_{22}Y_2^2 + 2b_{23}Y_2Y_3 + b_{33}Y_3^2.$$
(8)

Параметра взаимодействия определяется:

$$b_{ii} = k' [\eta]_i^2.$$
⁽⁹⁾

где k' – константа Хаггинса, а b_{23} – параметр взаимодействия, характеризующий совместимость полимеров в растворе.

Величина b_{23} является сложным параметром, включающим термодинамическое и гидродинамическое взаимодействие и существование ассоциатов в растворе. Предполагая, что не существует никакого взаимодействия типа *i-i* или *j-j* в бинарной системе имеем:

$$b_{23}^{*} = (b_{22} \times b_{33})^{0.5} . \tag{10}$$

В соответствии с моделью [7, 8] информацию о взаимодействии молекул 2 и 3 полимеров можно получить из сравнения экспериментальной и теоретической величин:

$$\Delta b_{23} = b_{23} - b_{23}^{*}. \tag{11}$$

Отрицательное значение Δb_{23} свидетельствует, что система, представлена несовместимой парой полимеров, и, соответственно, положительное значение – об их взаимодействии и совместимости в исследуемом растворителе.

Известно [1, 2, 4], что большое влияние на свойства полимерных материалов как на основе индивидуальных полимеров, так и их смесей, полученных переработкой полимеров через раствор оказывает растворитель. Одним из способов оценки термодинамического качества растворителя является определение значений характеристической вязкости раствора полимера и константы Хаггинса. Поэтому, для оценки влияния роли растворителя были проведены эксперименты с использованием растворителей, различных химических классов.

Эксперимент

В качестве объектов исследования являлись термоэластопласт полиуретан (ПУ) Desmocoll 400 фирмы «Bayer» [10] и сополимер стирола и акрилонитрила (САН) SAN 350N Kumho [11]. Измерение вязкости осуществлялось на вискозиметре Оствальда ВПЖ-2, в органических растворителях различных химических классов (этилацетат (ЭА), метилэтилкетон (МЭК), *N*,*N*-диметилформамид (ДМФА). Исследуемые концентрации растворов находились в диапазоне 0.1 – 2.0 г/дц.

Методика выполнения эксперимента:

Раствор полимера и растворитель предварительно фильтровали. Объем раствора полимера в количестве 6 мл заливали в вискозиметр, термостатировали при температуре 25°С в течении 10 мин. Затем с помощью секундомера замеряли время истечения раствора при 5 концентрациях. Разбавление исходного раствора проводили непосредственно в вискозиметре, путем добавления растворителя. Время истечения растворителя замеряли до измерения времени истечения раствора.

Промежуточные концентрации раствора вычисляли по следующей формуле:

$$C_i = C_0 \frac{V_0}{V_i},\tag{12}$$

где C_i — концентрация раствора, полученного путем разбавления, г/100 мл; C_0 - концентрация исходного раствора г/100 мл, которую определяли по сухому остатку; V_i — объем раствора после разбавления, мл; V_0 — начальный объем раствора, мл.

Обсуждения и результаты

Согласно полученным результатам по определению относительной, удельной вязкости при промежуточных концентрациях разбавляемых растворов, проводили вычисление величин η_{yo}/C и $ln\eta_{omut}/C$, и строили графики, характеризующие зависимости η_{yo}/C от C и $ln\eta_{omut}/C$ от C. Уравнение, отвечающее зависимостям $\eta_{yo}/C = f(C)$ и $ln\eta_{omut}/C = f(C)$, имеет следующий вид: y=a+bx. Где показатель характеристической вязкости численно равен параметру a данного уравнения, а параметр b отвечает тангенсу наклона кривой и служит для определения константы Хаггинса согласно выражению (13)

$$\frac{\eta_{y\partial}}{C} = [\eta] + k'_k [\eta]^2 C \tag{13}$$

На основании вычисленных вязкозиметрических показателей, были построены зависимости удельной вязкости тройной системы растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) от соотношения полимеров при постоянных концентрациях (диапазон концентраций 0.4-1.2 г/дц) для систем ЭА – САН – ПУ, МЭК – САН – ПУ и ДМФА – САН – ПУ. На рис. 1 представлены экспериментальные и теоретические кривые. Теоретические кривые получены путем подстановки в уравнение (8) b_{23}^* , вычисленной по уравнению (10).



Рис. 1. Зависимость удельной вязкости растворов от концентрации и соотношения полимеров САН-ПУ. (растворитель: а–ЭА; б – МЭК; в – ДМФА) «---*----» – теоретические кривые; « —о-о- » – экспериментальные кривые.

Как видно из представленных данных для смеси САН – ПУ в ДМФА экспериментальные кривые лежат ниже теоретических, следовательно, согласно [7–9], данные полимеры не совместимы в данном растворителе. В свою очередь, для растворов в метилэтилкетоне, сопоставительный анализ теоретических и экспериментальных значений удельной вязкости позволяет сделать заключение, что полимеры совместимы в данном растворителе. Интересная ситуация складывается для растворов смеси полимеров в этилацетате. Сополимер стирола и акрилонитрила– полиуретан не совместимы при соотношении полимеров 20/80 и 80/20, а при соотношении 50/50 наблюдается их совместимость. Характер кривых хорошо согласуется с рассчитанными значениями Δb_{23} (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость Δb_{23} от соотношения
полимеров и растворителя.

				-
Содер	жание		۸haa	
компо	нентов		Δb_{23}	
ПУ	CAH	ДМФА	МЭК	ЭА
0.2	0.8	-0.076	0.009	-0.034
0.5	0.5	-0.067	0.139	0.029
0.8	0.2	-0.080	0.210	-0.053

Отмеченные отклонения экспериментальных значений удельной вязкости растворов смесей полимеров от теоретических значений, полученных по принципу аддитивности, являются характеристикой взаимодействия макромолекул полимера (2) и полимера (3) в растворителе, то есть их можно рассматривать как количественную меру совместимости в случае положительных значений Δb_{23} , либо их несовместимости при условии $\Delta b_{23} < 0$.

Следуем отметить, что для всех систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) при переходе в область более высоких концентраций отклонение экспериментальных кривых от теоретических становится более значимым.

В представленной работе оценку взаимодействия совмещаемых в растворе полимеров в зависимости от химической природы растворителя также осуществляли путем определения разности констант Хаггинса $\Delta k'_m$, согласно следующему выражению:

$$\Delta k'_{m} = \frac{b_{m}^{\scriptscriptstyle SKC}}{[\eta]_{m}^{2_{\scriptscriptstyle SKC}}} - \frac{b_{m}^{\scriptscriptstyle meop}}{[\eta]_{m}^{2_{\scriptscriptstyle meop}}}, \qquad (14)$$

где $[\eta]_m^{meop}$ вычислено из уравнения (2) и b_m^{meop} из уравнения (8) для случая $b_{23} = b_{23}^*$.

Зависимость $\Delta k'_m$ от доли полиуретана в смеси представлена для трех растворителей на рис. 2. Пролученные результаты хорошо согласуются с выводами, сделанными выше, касающими влияния природы растворителя на совместимость исследованных полимеров в растворе. Аналогично характеру изменения Δb_{23} , положение кривой отражающей зависимость $\Delta k'_m = f(Y_{\Pi y})$ в области положительных значений $\Delta k'_m$ свидетельствует о формировании термодинамически устойчивой системы полимеров САН – ПУ.



Рис. 2. Зависимость $\Delta K'_m$ от соотношения полимеров и растворителя.

В заключении можно отметить, что Δb_{23} и $\Delta k'_m$, определяемые на основании вискозимет-

рических исследований тройных систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) представляют собой эффективные количественные характеристики, которые отражают особенности физико-хичисеких процессов, протекающих при формировании дисперсных систем на основе смесей полимеров в растворах. Однако нельзя игнорировать тот факт, что параметр b_{23} включает все виды межмолекулярного взаимодействия в растворе, которые реализуется между макромолекулами изучаемых полимеров и молекулами растворителя; макромолекулами полимеров, формирующих смесь и т.д., В некоторых случаях взаимодействие однородных макромолекул в растворе может играть важную роль. Было бы полезным в дальнейшем изучить влияние этого вида взаимодействия на величину b₂₃

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ЛИТЕРАТУРА:

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

2. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков – М. : Химия, 1971. – 364 с.

3. Небратенко, М. Ю. Использование эластомерных добавок при получении волокнистых материалов / М. Ю.Небратенко, Ю. Н. Филатов, Ю. А. Наумова // Нетканые материалы. – 2009. – № 2. – С. 22–26.

4. Наумова, Ю. А. Синергические системы растворителей для адгезионных композиций на основе хлоропреновых каучуков : дис...канд. тех. наук : 051706 : защищена 24.12.01 : утв. 15.03.02 / Наумова Юлия Анатольевна. – М., 2001. – 205 с.

5. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко – М. : Научный мир, 1999. – 544 с.

6. Небратенко, М. Ю. Органические растворители и свойства прядильных растворов / М. Ю.Небратенко, Ю. Н.Филатов, Ю. А. Наумова // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, вып. 3. – С. 31–38.

7. Bohmer, B. On the possibility of estimating polymer compatibility from viscosity measurements of ternary systems polymer-polymer-solvents / B. Bohmer, D. Berek, S. Florian // Europen Polymer Journal. – 1970. – Vol. 6. – P. 471–478.

8. Krigbaum, William R. Viscosities of binary polymeric mixtures / R. William Krigbaum, Frederic T. Wall // J. of polymer science. -1950. - Vol. 5, N = 4 - P. 505 - 514.

9. Cragg, L. H. The viscosity slope constant k' - ternary systems: Polymer-polymer-solvent / L. H. Cragg, C. C. Bigelow // J. of polymer science. – 1955. – Vol. 16. – P. 177–191.

10. http://www.bayermaterialsciencenafta.com/

11. www.kkpc.com/SGS/SAN350N.pdf

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541(64+14)

ФОТООКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛОВОГО СПИРТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА

*В.Б. Иванов, заведующий лабораторией, С.И. **Войнов, магист,

А.А. Ольхов, старший научный сотрудник, **М.В. Солин, профессор,

***М.А. Гольдштрах, старший преподаватель каф. АХ, **С.В. Власов, профессор

*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН

** кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов ***кафедра Аналитической химии им. МИТХТ им. М.В. Ломоносова ****Российский государственный социальный университет

e-mail: olkhov@miitht.rssi.ru

зучено влияние поли(3-гидроксибутирата) (10-20 масс.%) на расходование и накопление хромофорных групп, а также поглощение кислорода при фотоокислении сополимера вини-лового спирта и винилацетата. Предложена кинетическая модель расходования и накопления функциональных групп при фотоокислении сополимера винилового спирта и винилацетата, а также смесей на его основе

The influence of poly(3-hydroxybutyrate) (10-20 weight %) on the expenditure and accumulation of chromophore groups was studied, as well as oxygen absorption upon photooxidation of a vinyl alcohol – vinyl acetate copolymer. The article suggests a kinetic model of the expenditure and accumulation of functional groups upon photooxidation of the mentioned copolymer and of blends based on it..

Ключевые слова: полигидроксибутират, сополимер винилового спирта с винилацетатом, фотоокисление, полимерные смеси.

Key words: polyhydroxybutyrate, copolymer of vinyl alcohol with vinyl acetate, photooxidation, polymer blends.

введение

Широкое использование полимерных материалов позволяет успешно решать многие технические и экологические проблемы, но одновременно порождает и новые, связанные, в частности, с поиском возобновляемых источников сырья, а также необходимостью регулировать устойчивость материалов в природных условиях. В связи с этим значительный интерес представляет природный полимер поли(3гидроксибутират) (ПГБ), обладающий высокой биосовместимостью и биоразрушаемостью. Хорошо известными недостатками этого полимера, однако, являются относительно низкие физико-механические характеристики. Этим обусловлено большое число исследований, посвященных разработке и изучению материалов на основе смесей ПГБ с другими полимерами [1, 2], главным образом с полиэтиленом [3, 4]. Дополнительный интерес к таким смесям связан с разработкой новых материалов медицинского назначения, в которых с помощью ПГБ, как и других полимеров умеренной гидрофильности [5], можно регулировать их диффузионные и сорбционные характеристики, с целью контролировать таким образом скорость выделения лекарственных средств в организме.

Фотоокисление и фотодеструкция полимерных материалов являются одними из важнейших факторов, определяющих срок службы, а также способность разлагаться в природных условиях после их использования. Выбор в качестве объекта данного исследования смесей на основе сополимера винилового спирта и винилацетата (СВСВА) и ПГБ обусловлен несколькими обстоятельствами. Весьма ограниченная совместимость ПГБ с полимерами других классов, наряду с высокой кристалличностью самого ПГБ, приводит к резкому возрастанию светорассеяния таких смесей даже при использовании оптически прозрачных полимеров, выбранных в качестве второго компонента. Это существенно затрудняет количественный анализ процессов фотоокисления смесей на основе ПГБ. важных для понимания роли основных реакций, определяющих устойчивость таких материалов в природных условиях. Выгодно отличаются от многих других систем в этом отношении смеси СВСВА и ПГБ, обладающие при невысоком (≤ 20%) содержании ПГБ достаточно хорошей прозрачностью, что делает их перспективным объектом исследования. Принципиальным дополнительным стимулом является наличие данных о частичной совместимости фаз в таких смесях [6], что позволяет рассчитывать на существенные эффекты взаимного влияния компонентов. С практической точки зрения интерес к их исследованию связан с перспективностью использования в качестве биосовместимых материалов медицинского назначения, а также упаковочных материалов, пригодных, в частности, для пищевых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПГБ, производимый путем микробиологического синтеза компанией

«Вестник МИТХТ», 2010, т. 5, № 3

ВІОМЕR[®] (Германия) в виде белого мелкодисперсного порошка (молекулярная масса ~ 340000, температура плавления 176°С, степень кристалличности 69%), а также промышленный СВАВС марки 8/27 (Россия) с содержанием винилацетата 27% и молекулярной массой 38000.

Из механических смесей с заданным массовым соотношением компонентов формовали пленки толщиной 60 ± 5 или 200 ± 10 мкм с помощью одношнекового экструдера АРП-20 (Россия) с диаметром шнека 20 мм и отношением диаметра к длине 25. Температура по зонам экструдера изменялась от 150 до 190°С.

Образцы облучали на воздухе светом ртутной лампы высокого (ДРШ-1000) или низкого давления (ДБ-60), а также в аппарате для ускоренных испытаний светостойкости «SUNTEST XLS+», излучение в котором практически полностью соответствует солнечному в природных условиях.

Скорость поглощения кислорода определяли манометрическим методом на специальной установке с термостатируемой кварцевой ячейкой, имеющей чувствительность около 2^{-10⁻⁸} моль. Температуру образцов при облучении поддерживали постоянной с точностью 0.1 °C помощью водяного термостата. В качестве поглотителя продуктов окисления использовали твердый КОН.

Спектры поглощения исходных пленок, а

также их изменения при облучеии регистрировали с помощью спектрофотометров «Specord UV-Vis» и «MultiSpec-1501».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Облучение пленок из смесей СВСВА и ПГБ, как и пленок из индивидуального СВСВА, светом с λ = 254 нм ртутной лампы низкого давления ДБ-60 или светом с λ > 290 нм ксеноновой лампы в аппарате «SUNTEST XLS+», приводит к сложному изменению спектров поглощения в ближней УФ- и видимой области: в начале облучения оптическая плотность довольно резко уменьшается, а затем относительно медленно возрастает, приближаясь при продолжительном облучении к своему стационарному значению. Как показано на рис. 1, период облучения, за который оптическая плотность достигает первоначальной величины, существенно зависит от состава образцов и тем меньше, чем выше содержание ПГБ в смеси. Особенно хорошо этот эффект заметен при сравнении образцов из смеси СВСВА и ПГБ (20%) и из индивидуального СВСВА (рис. 1, кривые 3 и 1). По-видимому, это обусловлено более высокой скоростью образования хромофорных групп в присутствии ПГБ. С этим же, вероятно, связано и более высокое значение стационарной оптической плотности для образца из смеси полимеров.



Рис. 1. Изменение относительной оптической плотности в области 357 нм при облучении на воздухе светом ртутной лампы низкого давления ДБ-60 с λ = 254 нм пленок толщиной 0.2 мм из СВСВА (1) и смесей СВСВА с 10 (2) или 20% ПГБ (3). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчеты по уравнению (1).

Данные рентгеноструктурного анализа, а также зависимости температуры плавления и стеклования от состава, полученные ранее [6], свидетельствуют о совместимости ПГБ и СВСВА. Взаимодействие, однако, имеет ограниченный характер, что проявляется, в частности, в наличии выраженных характерных

рефлексов кристаллической фазы ПГБ на дифрактограммах пленок, содержащих ≥ 30% ПГБ. На основании анализа зависимостей физико-механических характеристик (разрушающего напряжения при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости), а также коэффициента диффузии воды от соотношения компонентов установлено, что при содержании ПГБ смеси вплоть до 20% непрерывную фазу образует СВСВА, частично модифицированный поли(3-гидроксибутиратом) [6]. ПГБ достаточно легко окислятся под действием коротковолнового УФ-света [7], и, по-видимому, выступает в смеси с СВСВА в качестве своеобразного высокомолекулярного фотоинициатора, увеличивающего скорость фотопревращения СВСВА с образованием окрашенных продуктов.

О заметном влиянии ПГБ на старение смесей СВСВА и ПГБ свидетельствуют также результаты исследовании кинетики фотоокисления. Показано, что облучение пленок из смеси СВСВА и ПГБ (20%) приводит к изменению давления в манометрической ячейке, связанному с поглощением кислорода. Как и для индивидуального ПГБ, скорость фотоокисления смесей СВСВА и ПГБ существенно зависит от температуры. Определяемая по наклону прямой в координатах уравнения Аррениуса энергия активации фотоокисления составляет 20 кДж/моль. Это значение находится в хорошем соответствии с определенной нами ранее энергией активации фотоокисления индивидуального ПГБ (16 кДж/моль [7]), но значительно больше, чем энергия активации фотоокисления индивидуального ВС-ВА (9 кДж/моль). Таким образом, результа-A_t/A_o

ты исследования кинетики поглощения кислорода при фотоокислении смесей СВСВА и ПГБ свидетельствуют о том, что определяющим фактором является именно фотоокисление ПГБ.

Изученный в работе СВСВА довольно сильно поглощает свет в УФ-области (максимум при 275 нм и плечо при 313 нм). Это поглощение, в соответствии с литературными данными [8], характерно и для ПВС, и для ПВА. Обычно его относят к карбонильным группам, образующимся при синтезе полимеров в присутствии примесей ацетальдегида и кислорода [8]. Однако в некоторых работах это поглощение связывают с полисопряженными структурами, в частности с триенами [9]. Детальное спектрофотометрическое исследование, выполненное на тонких образцах СВСВА, позволило получить подтверждение сделанного выше предварительного вывода о высокой фотохимической активности этих групп. Как видно на рис. 2, уже при небольших временах облучения, ≤ 50 час, соответствующее поглощение практически полностью исчезает. Превращение этих групп лишь в незначительной мере сопровождается появлением широкого бесструктурного поглощения в ближней УФ- и видимой области, относимого нами, в соответствии с литературными данными, к полисопряженным структурам (максимум поглощения при 280-290 нм).



Рис. 2. Изменение относительной оптической плотности в области 357 (1), 312 (2) или 278 нм (3) при облучении на воздухе светом ртутной лампы низкого давления ДБ-60 с $\lambda = 254$ нм пленок CBCBA толщиной 60 мкм. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчеты по уравнению (1). Значения параметров k_0 , k_1 и k_2 для зависимости (1) (в скобках – для зависимости (2)) составляют 7.14^{-10⁻²}, (5.74^{-10⁻²}), 3.48^{-10⁻³} (3.17^{-10⁻³}) и 3.48^{-10⁻³} час⁻¹ (5.01^{-10⁻³}), а параметров *а* и *b* – 0.221 (0.224) и 2.38 (1.26), соответственно.

Значительный индукционный период накопления вторичных хромофорных групп свидетельствует о сложном характере процесса, включающем несколько стадий. В анализируемом случае это можно представить в виде последовательности двух реакций 1-го порядка, учитывающих превращение звеньев полимера РН с образованием слабо поглощающих фотохимически активных групп РАG, в свою очередь превращающиеся в полисопряженные структуры PCS:

$$PH \xrightarrow{k_1} PAG \xrightarrow{k_2} PCS$$

Необходимо, также, естественно, учесть и

расходование имеющихся **CBCBA** в хромофорных кислородсодержащих групп ОСG, образующихся при синтезе сополимера и превращающихся под действием света также по реакции 1-го порядка с образованием не поглощающих в ближней УФ- и видимой

 $A/A_0 = a + (1 - a) e$

где *а* и *b* – параметры, учитывающие поглощение при «бесконечно большом» времени облучения t, а k_0 , k_1 и k_2 – константы скорости превращения ОСС, РН и РАС, соответственно.

Как видно на рис. 2, имеющиеся экспериментальные данные хорошо описываются выражением (1). Существенно, что величины констант k_1 и k_2 практически на два порядка меньше величины k₀. Следовательно, первичные хромофорные группы ОСС не являются непосредственными предшественниками образующихся при длительном облучении полисопряженных структур PCS, а также выступающих в качестве промежуточных продуктов фотохимически активных групп PAG.

Уравнение (1) хорошо описывает и изменение поглощения при облучении более толстых пленок, полученных из СВСВА, а также из смесей СВСВА и ПГБ (рис. 1). И в этих случаях, как свидетельствует кинетический анализ, накопление продуктов при длительном

области групп NAG:

 k_0 $OCG \rightarrow NAG$

Тогда изменение относительного поглощения (оптической плотности) А/А₀ должно соответствовать следующему уравнению:

$$\exp(-k_0t) + b + [b/(k_2/k_1 - 1)] \exp(-k_2t) - \{b k_2/[k_1(k_2/k_1 - 1)]\} \exp(-k_1t),$$
(1)

фотолизе не связано непосредственно с расходованием первичных хромофорных групп. Отметим, что характерный вид изменения поглощения при облучении пленок из СВСВА и из смесей СВСВА и ПГБ не зависит от спектрального состава света. Аналогичного вида зависимости получены и при действии полихроматического света ртутной лампы, а при облучении образцов также светом ксеноновой лампы в аппарате «SUNTEST XLS+».

Скорость расходования (w) хромофорных групп ОСС, содержащихся в СВСВА, существенно зависит от температуры (Т). На рис. З приведена зависимость w от обратной температуры в соответствии с уравнением Аррениуса

 $\ln w = \ln w_0 - (E/R)(1/T - 1/T_0),$ (2)где w₀ – скорость при «стандартной» температуре T_0 (в данном случае $T_0 = 293$ К), E- энергия активации, *R* - универсальная газовая постоянная.



Рис. 3. Зависимость относительной скорости расходования функциональных групп ОСG от температуры при облучении на воздухе полихроматическим светом ртутной лампы высокого давления пленок из смеси СВСВА и ПГБ (20%) (1) или индивидуального СВСВА (2). Точки – экспериментальные данные, прямая – расчет по уравнению (2) при значениях параметров $w_0 = 1$, $T_0 = 293$ K, E = 30.4 кДж/моль.

Определяемая по уравнению (2) энергия активации процесса в интервале 20 - 70°С составляет 30 кДж/моль. Это значение близко

по величине к энергии активации разрывов и сшивок в ПВА в диапазоне 30 - 80°С (39 кДж/моль, облучение светом с $\lambda = 254$ нм в вакууме [10]). Как и следовало ожидать на основании приведенных выше результатов, ПГБ слабо влияет на скорость расходования хромофорных групп при фотолизе смесей СВСВА и ПГБ. Энергия активации этого процесса для смесей, содержащих 20% ПГБ, практически не отличается от аналогичной величины для индивидуального СВСВА (рис. 3).

Эти результаты являются дополнительным свидетельством того, что влияние ПГБ на фотоокисление СВСВА не связано с изменением активности хромофорных групп СВСВА в областях частичной совместимости фаз и вблизи межфазной границы. Можно полагать поэтому, что это влияние обусловлено в значительной мере образованием в ПГБ-фазе при ее фотоокислении активных низкомолекулярных радикалов, диффундирующих в фазу СВСВА и инициирующих ее окисление. Этими радикалами, по-видимому, являются радикалы [•]ОН, поскольку вода, наряду с СО₂, является основным продуктом фотоокисления ПГБ [7].

Таким образом, ПГБ, как более легко окисляющийся компонент, в смесях с СВСВА значительно снижает индукционный период и увеличивает скорость накопления полисопряженных структур, приводящих к пожелтению материала под действием УФ-света. Соответствие энергии активации фотоокисления смесей СВСВА и ПГБ (20 кДж/моль) и индивидуального ПГБ, с учетом данных о частичной совместимости фаз, позволяет сделать вывод о том, что именно процессы в ПГБ-фазе и превращение ПГБ на межфазной границе ответственны за ускорение фотоокисления СВСВА в смесях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Волова, Т. Г. Полиоксиалканоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины / Т. Г. Волова, В. И. Севастьянова, Е.И. Шишацкая. – Красноярск : ГК «Платина», 2006. – 130 с.

2. Фомин, В. А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В. А. Фомин, В. В. Гузеев // Пластические массы. – 2001. – № 2. – С. 42–46.

3. Шибряева, Л. С. Структура и свойства смесей поли-3-оксибутирата и этиленпропиленового сополимера / Л. С. Шибряева, А. А. Ольхов, Ю. В. Тертышная // Высокомолек. соединения. Б. – 2002. – Т. 44, № 11. – С. 2043–2047.

4. Климатическое старение композиционных пленок на основе ПЭНП и полигидроксибутирата (ПГБ) / А. А. Ольхов, В. Б. Иванов, С. В. Власов, А. Л. Иорданский // Пластические массы. – 1998. – № 6. – С. 19–23.

5. Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils. / J. Mergaert [et al.] // Appl. Environ. Microbiol. – 1993. –Vol. 59, № 10. – P. 3233–3238.

6. Фазовая структура и диффузионные свойства смесей полигидроксибутирата и сополимера винилового спирта с винилацетатом / А. А. Ольхов, А. Л. Иорданский, О. В. Шаталова, А. В. Кривандин, С. В. Власов // Высокомолек. соединения. А. – 2003. –Т. 45, № 12. – С. 2010–2016

7. Фотоокисление полигидроксибутирата / В. Б. Иванов, Е. Ю. Хавина, С. И. Войнов, А. А. Ольхов // Пластические массы. – 2008. – № 1. – С. 31–33.

8. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – М. : Мир, 1978. – 676 с.

9. Geuskens, G. Photolysis and radiolysis of polyvinylacetate—II : Volatile products and absorption spectra / G. Geuskens, M. Borsu, C. David // Eur. Polym. J. – 1972. – Vol. 8, № 7. – P. 883–892.

10. Geuskens, G. Photolysis and radiolysis of polyvinylacetate—III : Effect of temperature on the photolysis / G. Geuskens, M. Borsu, C. David // Eur. Polym. J. – 1972. – Vol. 8, № 12. – P. 1347–1353.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УЛК:678

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАУЧУКА НА СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

*Т. В. Коновалова, студент, *В.Д. Юловская, доцент,

**О.А. Серенко, ведущий научный ссотрудник

* кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов

МИТХТ им. М.В.Ломоносова

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

e-mail: vicyul@rambler.ru

роведен анализ влияния на свойства смесей и динамических термоэластопластов на основе полиэтилена природы вводимого эластомера. Показано, что природа каучука оказывает влияние на характер деформирования и механические свойства материалов. При искусственном старении динамические термоэластопласты на основе 1,2- полибутадиена сохраняют свои свойства и более стабильны, чем таковые на основе этиленпропилендиенового

The influence of the elastomer nature on the properties of mixtures and of dynamic thermoplastic elastomers based on polyethylene was analyzed. It was shown that the nature of rubber affects the character of deformation and mechanical properties of materials. The dynamic thermoplastic elastomers based on 1,2-polybutadiene retain their properties upon artificial ageing and are more stable than those based on ethylenepropylenedienic rubber (EPDM).

Ключевые слова: термоэластопласт, композиционные материалы, этиленпропилендиеновый каучук, физико-механические характеристики ДТЭП, старение образцов.

Key words: thermoplastic elastomer, composites, EPDM, physical and mechanical characteristics, ageing of samples.

Динамические термоэластопласты (ДТЭП) являются разновидностью термоэластопластов (ТЭП) и получаются путем смешения каучука с термопластичным полимером при одновременной вулканизации эластомера в процессе смешения (метод динамической вулканизации). Эти материалы характеризуются однородным распределением частиц каучуковой фазы в непрерывной матрице термопласта [1, 2].

Свойства ДТЭП зависят от многих факторов: от типа вулканизующей системы, ее концентрации, от природы используемых полимеров, соотношения компонентов термопласт – каучук, размера каучуковых частиц, их степени сшивания и т.д. [1–4]. При содержании каучука более 40 мас.% механические свойства этих материалов определяются не только термопластом, но и, в большей мере, диспергированным в термопластичной матрице вулканизованным каучуком [1, 5]. Таким образом, меняя параметры каучуков, можно варьировать характеристики ДТЭП и расширить сырьевую базу для получения этих материалов.

Наибольшее распространение нашли ДТЭП на основе ПП [1, 2]. Для производства ДТЭП на основе полиэтилена (ПЭ) в качестве каучука чаще всего используют этилен-пропилендиеновые каучуки (СКЭПТ), которые обладают высокой стойкостью к атмосферным воздействиям, термо- и окислительной стойкостью и близостью химической природы с ПЭ [6, 7]. Аналогичными свойствами обладает и 1,2полибутадиен (ПБ), имеющий в основной цепи небольшое количество двойных связей [7]. Можно предположить, что ДТЭП, содержащий этот каучук, также будет обладать ценными свойствами.

Цель работы – сравнительная оценка свойств композиций на основе ПЭ, СКЭПТ и 1,2-полибутадиена (1,2-ПБ) для определения влияния природы каучука на характеристики ДТЭП.

Методика эксперимента

В качестве матричного полимера был выбран ПЭНД марки 276-73 со следующими характеристиками: плотность 0.91 г/см³; прочность при разрыве 41 МПа; относительное удлинение при разрыве 620%; степень кристалличности 64%. Марки и параметры использованных каучуков приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные параметры каучуков							
Характеристики	СКЭПТ	1,2-ПБ					
Марка	712						
Содержание 1,2-/1,4-	_	68/66					
цис-звеньев, %	-	08 / 0.0					
Соотношение	52.48						
этилен: пропилен, %	52.40	-					
Вязкость по Муни	63	31					
Содержание этилиден-	15						
норборнена, мас. %	4.3	-					

Для получения ДТЭП применяли предварительно пластицированные каучуки. Пластикацию проводили на вальцах при комнатной температуре. Для их вулканизации и для проведения динамической вулканизации смеси ПЭ – каучук была выбрана серная вулканизующая система, состоящая (на 100 мас.ч. каучука) из серы (0.75 мас.ч.), оксида цинка (1.88 мас.ч.), стеариновой кислоты (0.75 мас.ч.), тиурама Д (0.53 мас.ч.), альтакса (0.19) [8]. Контроль технологических свойств резиновых смесей проводили на реометре «Монсанто-100» с биконическим ротором при частоте вибродеформации 50 кол/мин. Испытания проводили при температуре 165°С.

Для определения оптимального времени вулканизации смеси каучук – вулканизующая система прогревали в прессе при температуре 170°С под давлением 10 МПа в течение разных промежутков времени. Степень сшивания характеризовали обратной величиной равновесного степени набухания в бензоле при 20°С. Сушку набухших образцов проводили не менее 24 час до постоянной массы также при комнатной температуре. Массу 1 моля отрезка цепи между узлами сетки рассчитывали по уравнению Флори-Ренера [10], принимая константу Хаггинса, равной 0.49 для СКЭПТ и 0.42 для 1,2- ПБ [7]; мольный объем бензола, 89.4 см³/моль [9]; плотность каучуков, равную 0.85 (СКЭПТ) и 0.91 г/см³ (1.2-ПБ) [7].

Реакционное смешение ПЭ и каучука осуществляли при 170°С и скорости вращения роторов 90 об/мин в микросмесителе типа «Брабендер» при одновременной загрузке полимеров в камеру смесителя. Вулканизующую систему вводили на 5-ой минуте после перехода термопласта и каучука в вязкотекучее состояние, общее время смешения – 15 мин. Концентрация каучука в смеси составляла 30 и 40 мас.%. Количество вулканизующей системы рассчитывали с учетом концентрации вводимого каучука.

Полученные смеси прессовали при температуре 170°С в течение 10 мин. Из пластин вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части 5х35 мм. Толщину образцов измеряли микрометром с точностью измерения ±0.01 мм. Деформацию при разрыве и прочность материалов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине AUTOGRAPH AGS-H фирмы «Shimadzu». Скорость растяжения 20 мм/мин. В работе представлены величины напряжений и прочности при растяжении, рассчитанные на исходное сечение образцов.

Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе DTAS-1300 в температурном интервале от 25 до 180°С при скорости нагрева 16 град/мин.

Искусственное старение материалов проводили в воздушной среде при температуре 70°С в течение 24 ч.

Результаты и их обсуждение

Способность веществ к взаимному растворению, т.е. образованию гомогенной термодинамически устойчивой смеси, характеризует параметр растворимости δ. Существует несколько способов его расчета. Например, при известной структурной формуле соединения, широко используют метод Смола, основанный на предположении об аддитивности действия сил сцепления отдельных атомных групп, входящих в состав молекулы низкомолекулярного вещества или элементарного звена макромолекулы [9].

Рассчитанные параметры растворимости 1,2-ПБ, СКЭПТ и ПЭ близки: $\delta_{(\Pi\ni)} = 16.48$; $\delta_{(CKЭПТ)} = 16.79$; $\delta_{(1,2-ПБ)} = 17.05 \ Дж/см^3$. Следовательно, можно ожидать высокий уровень технологической совместимости компонентов как в композиции ПЭ-СКЭПТ, так и в ПЭ-1,2-ПБ.

Одним из факторов, оказывающим влияние на свойства ДТЭП, является степень сшивания каучука [1, 8, 10]. В связи с этим был изучен процесс сшивания каучуков серосодержащей вулканизующей системой (табл. 2).

		каучуков
	Ка	аучуки
Характеристики	1,2-ПБ	СКЭПТ 712
	Парал	метры
	вулкан	изации
Время начала вулканизации, т. мин.	4.00	3.00
Оптимальное время вулка- низации, τ_{c90} , мин.	18.00	8.00
Скорость вулканизации, V _c , %/мин	7.1	20
	Вулкани	зованные
2	кау	чуки
$M_{c} \cdot 10^{-3}$, моль/см ³	15	1.7
Условная прочность при растяжении, МПа	2.2±0.1	5.5±0.2
Относительное удлинение при разрыве, %	480±20	390±15

Таблица 2. Вулканизационные характеристики каучуков

Как видно из представленных данных, для СКЭПТ характерно сшивание с более высокой скоростью, чем для 1,2-ПБ. При 165°С оптимальное время вулканизации СКЭПТ составляет 8 мин, а 1,2-ПБ – 18 мин. Оба каучука вулканизуются без реверсии в узком временном интервале, индукционный период составляет 3 – 4 мин.

Реакционное смешение ПЭ и 1,2-ПБ проводили при 170°С в течение 10 мин. Учитывая, что температурный коэффициент серной вулканизации равен двум [11], можно ожидать, что этого времени будет достаточно для формирования сетчатой структуры каучука. Данные по равновесному набуханию образцов 1,2-ПБ вулканизованных при температуре 170°С показывают, что при 10 минутах достигается оптимальная густота сетки для выбранной вулканизующей группы.

Для оценки влияния каучука на структуру ПЭ были проведены калориметрические исследования полученных композиций (табл. 3).

Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 3

Таблица 3. Свойства ПЭ и динамических термоэластопластов состава 70 мас.% ПЭ и 30 мас.% каучука

			itter finder
Характеристики	ПЭ	Марка Д	каучука в ГЭП
		1.2-ПБ	СКЭПТ
Температура плавления, °С	134±1	132±2	132±2
Степень кристал- личности, %	64±1	65±1	60±1

Температуры плавления и степень кристалличности термопласта в составе материалов близки к исходным. Можно заключить, что тип каучука и реакционное смешение не оказывают влияние на кристаллическую структуру матричного полимера в динамическом вулканизате.

ПЭ деформируется с образованием шейки, которая распространяется на всю рабочую часть образца. Его разрыв происходит на стадии деформационного упрочнения (рис. 1а).



Рис. 1. Кривые растяжения композиций ПЭ (а, кривая 5), ПЭ-СКЭПТ (а) и ПЭ-1,2-ПБ (в): невулканизованные смеси, содержащие 30 (1) и 40 мас.% (2) каучука; вулканизованные композиции с содержанием каучука 30 (3) и 40 мас.% (4).

Сопоставление кривых нагрузка – удлинение показало различное поведение вулканизованных и невулканизованных смесей. При растяжении систем ПЭ – СКЭПТ, содержащих как 30, так и 40 мас.% каучука, образуется шейка (рис. 1а). Вулканизованная композиция состава 30 мас.% СКЭПТ – 70 мас.% ПЭ также деформируется неоднородно, и на ее диаграмме наблюдается зуб текучести. С увеличением концентрации каучука до 40 мас. % образец растягивается однородно, и зуб текучести вырождается.

Невулканизованные и вулканизованные системы, содержащие 1,2-ПБ, вне зависимости от концентрации каучука деформируются однородно (рис. 1б). Различие между ними заключается в характере разрушения. Разрыв смеси, содержащей 30 мас.% этого каучука, происходит хрупко, а более корректно, на начальной стадии пластического течения. Об этом свидетельствует вид разрушенных образцов, деформационное поведение которых отслеживали по заранее нанесенным меткам (рис. 2а).

Растяжение динамического вулканизата на основе смеси того же состава осуществляется однородно пластично (рис. 2б). На пластичный характер растяжения указывают большие остаточные деформации образцов. Таким образом, природа каучука влияет на характер деформирования и разрушения материалов, полученных методом динамической вулканизации.



Рис. 2. Вид разрушенных образцов на основе невулканизованной (а) и вулканизованной (б) смеси состава 30 мас.% 1,2-ПБ – 70 мас.% ПЭ.

Разное деформационное поведение исследуемых систем предопределяет и большие различия в их механических характеристиках (табл. 4).

Следует отметить, что при одинаковом ха-

рактере растяжения вулканизованных смесей, наблюдаемом при концентрации каучука 40 мас.%, при близких величинах относительного удлинения при разрыве прочность материала ПЭ-СКЭПТ выше, чем ПЭ – 1,2-ПБ. Разница в прочности при растяжении обусловлена, очевидно, разной величиной степени сшивания каучука. В табл. 2 приведены величины М_с СКЭПТ и 1,2-ПБ, вулканизованных при 170°С в течение 10 мин под давлением. Видно, что они различаются на порядок. При меньшей густоте сетки каучук 1,2-ПБ характеризуется и меньшей прочностью при разрыве.

Каучук	Концентрация каучука, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	
	0	39 ± 3	620 ± 15	600 ± 10	
СКД-СР	20	12.1 ± 0.5	60 ± 15	30 ± 5	
	30	14.7 ± 0.3	$\overline{230\pm20}$	$\overline{130\pm10}$	
	40	10.9 ± 0.5	70 ± 10	23 ± 3	
		$\overline{13.8\pm0.4}$	$\overline{320\pm18}$	$\overline{154\pm10}$	
СКЭПТ	30	15.5±0.5	260 ± 10	200 ± 8	
	50	40.3 ± 0.8	$620\pm\!15$	370 ± 13	
	40	12.0 ± 0.6	220 ± 9	180 ± 7	
		24.2 ± 0.7	$\overline{360 \pm 15}$	140 ± 8	

Таблица 4. Механические свойства смесей на основе ПЭ и разных каучуков.

в числителе – невулканизованные смеси, в знаменателе – вулканизованные композиции.

Для оценки работоспособности полученных композиций в условиях повышенной температуры были проведены исследования по определению стойкости материалов к искусственному старению. Характер деформирования (рис. 3, кривые 3,4) и механические характеристики (табл. 5) состаренного динамического вулканизата на основе 1,2-ПБ не изменяются, что говорит о его стабильности.

Для динамических вулканизатов на основе СКЭПТ наблюдается незначительное увеличение относительного удлинения и прочности при растяжении после термоокислительного старения (рис. 3 кривые 1, 2, табл. 5). Следует отметить и такой нежелательный факт, как снижение модуля при небольших удлинениях, что может отрицательно сказаться на работоспособности изделий из этого материала. Следовательно, ДТЭП на основе 1,2-ПБ более стабильны в условиях искусственного старения по сравнению с ДТЭП на основе СКЭПТ. Свойства первых под действием повышенной температуры изменяются незначительно.



Рис. 3. Кривые растяжения исходного (1,3) и состаренного (2,4) динамического вулканизата на основе 1,2-ПБ (3,4) и СКЭПТ (1,2). Содержание каучука 40 мас.%.

подвергшихся термоокислительному старению*. Содержание каучука в материалах 40 мас.%.						
ДТЭП	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлине- ние при разрыве ,%	Остаточное удлинение,%			
ПЭ - СКД-СР	$\frac{13.8}{13.9}$	$\frac{320}{270}$	$\frac{150}{120}$			
ПЭ - СКЭПТ	$\frac{24.0}{24.5}$	$\frac{330}{570}$	$\frac{360}{330}$			

Таблица 5. Механические свойств	и динамических вулканизатов	з ПЭ- СКЭПТ и ПЭ - СКД-СР,
подвергшихся термоокислительно	иу старению*. Содержание ка	аучука в материалах 40 мас.%.

в числителе – свойства исходных, в знаменателе – состаренных ДТЭП

образом. провеленный Таким анализ свойств смесей и динамических вулканизатов на их основе показал, что природа каучука оказывает влияние на характер деформирования и механические свойства материалов. При искусственном старении ДТЭП на основе 1,2ПБ сохраняют свои свойства и более стабильны, чем ДТЭП на основе СКЭПТ.

Работа выполнена Госув рамках дарственного контракта № 02.740.11.0143 от 15.06.2009

ЛИТЕРАТУРА:

1. Прут, Э. В. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере – реакторе / Э. В. Прут, А. Н. Зеленецкий // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 72–87.

2. Вольфсон, С. И. Динамически вулканизованные термоэластопласты / С. И. Вольфсон – М. : Наука, 2004. – 170 с.

3. Coran, A. Y. Dynamic vulcanization: a new rout to thermoplastic elastomers / A. Y. Coran // Polym. Process. Eng. – 1987-1988. – Vol. 5, № 3-4. – P. 317–326.

4. Пол, Д. Полимерные смеси : в 2 т. / Д. Пол, К. Бакнелл : пер. с анг. под ред. В. Н.Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – Т. 2. – Функциональные свойства. – 606 с.

5. Влияние микроструктуры этилен-пропилен диенового каучука на свойства динамических термоэластопластов на основе полиэтилена / Т. В. Задеренко, Г. П. Гончарук, В. Д. Юловская, О. А. Серенко, А. Н. Зеленецкий // Каучук и резина. – 2009. – № 1. – С. 2–5.

6. Гугуева, Т. А. Влияние вулканизующей системы на свойства термопластичных эластомеров на основе композиции этилен-пропиленового каучука и полиэтилена / Т. А. Гугуева, А. А. Канаузова, С. В. Резниченко // Каучук и резина. – 1998. – № 4. – С. 7–11.

7. Стереорегулярные каучуки : в 2 т. / Под ред. У. Солтмена. – М. : Мир, 1981. – Т. 2. – 512 с.

8. Влияние состава вулканизующей системы на структуру и свойства динамически вулканизованных смесей изотактического полипропилена и этиленпропиленового эластомера / Т. И. Мединцева [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48, № 9. – С. 1616–1627.

9. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кревелен. – М. : Химия, 1976. – 416 с.

10. Новокшонов, В. В. Влияние частичной сшивки СКЭПТ на упругопрочностные свойства смесей ПП–СКЭПТ / В. В. Новокшонов, И. Н. Мусин, В. И. Кимельблат // Каучук и резина. – 2009. – № 4. – С. 15–18.

11. Корнев, А. Е Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : НППА «Истек», 2009. – 134 с.

УДК 678.067.5

ОСОБЕННОСТИ РЕОКИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ДИАНОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК АМИННЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ.

И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой, А.Ю. Зарубина, магистр, А.Н. Трофимов, соискатель, П.В. Суриков, доцент,

Л.К. Щеулова, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: zaroubina@yandex.ru

сследовано влияние молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, гетерогенности и содержания низкомолекулярной фракции на реокинетику эпоксидных олигомеров: DER-332, DER-330, ЭД-20, ЭД-16, отверждаемых отвердителем аминного типа триэтилентетрамином (ТЭТА). Установлены три характерные стадии отверждения эпоксидных олигомеров, которые определяются их молекулярными характеристиками.

The influence of molecular weight, molecular mass distribution, heterogeneity and low-molecular fraction content on the rheokinetics of epoxy resins DER-332, DER-330, ED-20, ED-16 cured with an amine-type hardener triethylenetetraamine was studied. Three characteristic stages of the epoxy oligomers curing were determined. The stages depend on the molecular characteristics of the oligomers.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, отвердитель, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, фракционный состав, кинетика отверждения эпоксидных олигомеров.

Key words: epoxy resins, hardener, molecular weight, molecular mass distribution, fractional composition, kinetics of curing of epoxy oligomers.

Эпоксидные олигомеры дианового ряда (ЭО), выпускаемые отечественной и зарубежной промышленностью, широко используются в качестве связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ) различного назначения: армированных пластиков, клеев, замазок, покрытий и др.

Известно, что промышленные марки ЭО являются полидисперсными веществами с разным молекулярно-массовым распределением и средней молекулярной массой [1]. Назначение ЭО может быть разным, и при этом они должны обладать соответствующим комплексом требуемых технологических и эксплуатационных свойств. Это достигается получением марочного ассортимента ЭО с заданными молекулярными характеристиками – средней молекулярной массой (ММ_{ср}) и молекулярно-массовым распределением (ММР) [2]. Таким образом, прослеживается связь молекулярных характеристик со свойствами ЭО промышленных марок.

В работе [3] показано, что для описания MMP эпоксидных олигомеров, получаемых при промышленном синтезе, можно использовать распределение Флори, что позволяет рассчитывать молекулярные характеристики выпускаемых марок ЭО.

Нами впервые разработана методика расчета молекулярных характеристик (MM_{cp}, MMP) для смесей эпоксидных олигомеров любых составов и сочетаний с использованием данных для исходных промышленных марок ЭО [4]. В работе [4] экспериментально установлено, что технологические характеристики (вязкость, смачивание, адсорбция) промышленных марок ЭО и их смесей определяются средней молекулярной массой и содержанием низкомолекулярной фракции с n = 0 (1-ой фракции) дианового эпоксидного олигомера. Впервые получены корреляционные обобщенные зависимости, связывающие вязкость с MM_{ср} и содержанием 1-ой фракции для ЭО марок DER-330 и DER-332 (фирма Dow Chemical) и ЭД-20, ЭД-22, ЭД-16 и ЭД-8 и смесей любого состава и сочетания во всем возможном диапазоне молекулярных масс и содержания 1-ой фракции.

При формовании изделий из ПКМ на основе ЭО происходят процессы отверждения и формирования трехмерной сетчатой структуры в присутствии отвердителей разной природы. Исследование реокинетики (изменение вязкости во времени при прохождении химической реакции между ЭО и отвердителем), как показано в работе [5], позволяет находить характерные области и времена различных этапов образования трехмерной структуры при отверждении ЭО и, соответственно, определять технологические параметры для разных процессов переработки.

Формирование трехмерной структуры при отверждении ЭО достаточно сложный многостадийный процесс [6]. О начальных стадиях можно судить с достаточной достоверностью по изменению вязкости во времени при заданной температуре отверждения.

Для исследования влияния температурновременных параметров на процесс отверждения

Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 3

разных промышленных марок ЭО был выбран реологический метод. В качестве объекта использовали выпускаемые отечественной промышленностью эпоксидные олигомеры марок ЭД-20 и ЭД-16 (ГОСТ 10587-84), а также импортные образцы марок DER-330 и DER-332 (фирма Dow Chemical). Выбор марок ЭО обусловлен их различием по MM_{ср}, MMP и содержанию 1-ой фракции в фракционном составе ЭО.

Данные по молекулярным характеристикам ЭО приведены в работе [1], а по содержанию ассоциатов (начальная гетерогенность структуры ЭО) взяты из работы В. Г. Хозина [7].

В качестве отвердителя ЭО использовали выпускаемый в промышленности жидкий отвердитель аминного типа - триэтилентетрамин (ТЭТА) (фирма Dow Chemical), в котором содержится четыре аминных группы функциональный отвердитель), (4-x что способствует формированию В процессе отверждения ЭО трехмерной пространственной структуры. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов.

Реокинетические кривые отверждения ЭО получали из данных по изменению вязкости при температурах 20, 30, и 40°С во времени, которые определяли на вискозиметре «Брукфильд» [8]. Рассчитывали значения относительной вязкости ($\eta_{\text{отн}}$), как отношение вязкости при i-ом времени к начальной и строили реокинетические кривые.

На рис. 1 приведены реокинетические зависимости, полученные для исследованных систем при температуре 20°С и 30°С.



Рис. 1. Зависимость относительной вязкости реакционных систем DER-332 + ТЭТА (1); DER-330 + ТЭТА (2); ЭД-20 + ТЭТА (3) при 20°С и ЭД-16+ТЭТА (4) при 30°С от времени отверждения.

Вид реокинетических кривых для систем ЭО+ТЭТА с разными ММ_{ср}, ММР и содержанием 1-ой фракции практически одинаков, имеет характерную форму и аналогичен зависимостям, приведенным в работе [9]. Из кривых видно, что до определенного значения времени относительная вязкость практически не изменяется, а затем возрастает во времени.

Зависимости, полученные при 30°С и 40°С, практически аналогичны, однако уменьшается время, на котором значение относительной вязкости постоянно и наблюдается более интенсивное нарастание вязкости во времени. Характер наблюдаемых изменений можно объяснить увеличением скорости реакции отверждения с повышением температуры. Кроме того, реакция отверждения ЭО аминами является экзотермической, что, возможно, вносит дополнительный вклад в разогрев системы и повышение температуры.

Представляло интерес по полученным реокинетическим кривым определить характерные точки, определяющие временные параметры начальных стадий процесса отверждения ЭО. Ранее в работах [9, 10] были предложены разные подходы к решению этой задачи, заключающиеся в различной обработке экспериментальных данных по реокинетике отверждения ЭО.

Нами с этой целью были построены реокинетические зависимости в координатах: относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) – время процесса отверждения (t) (рис. 2) и величина обратная значению относительной вязкости ($1/\eta_{\text{отн}}$) – время процесса отверждения (рис. 3).



Рис. 2. Зависимость относительной вязкости реакционной системы DER-330 + ТЭТА при 20°С от времени отверждения.

Так по зависимостям, представленным на рис. 2 и 3, можно определить наличие трех характерных участков (стадий) на реокинетических кривых: 1-стадия характеризуется практически линейным участком, на котором вязкость системы меняется не существенно во времени до точки $t_{\rm Hr}$ (точки – время начала гелеобразования); 2-ая стадия – переходная область от точки $t_{\rm Hr}$, от которой наблюдается постепенное нарастание вязкости во времени до точки $t_{\rm nr}$ и 3-я стадия, соответствующая резкому нарастанию вязкости во времени от точки $t_{\rm nr}$ до точки t_{Γ} (точки гелеобразования – потери текучести). Точка перехода 2-ой стадии в 3-ю – $t_{\Pi\Gamma}$ находится между точками $t_{\Pi\Gamma}$ и t_{Γ} . (рис. 2).



отверждения для систем DER – 330 + ТЭТА (1) и ЭД – 20 + ТЭТА (2) при 20°С.

Начальный участок кривой до $t_{\rm Hr}$ (почти горизонтальный) вероятно обусловлен, как отмечено в работах [7, 9] тем, что на 1-ой стадии до начала формирования пространственной трехмерной структуры (до точки $t_{\rm Hr}$), т.е. в начальной стадии процесса отверждения ЭО аминами, в основном идут химические реакции, сопровождающиеся линейным ростом молекулярной цепи с увеличением MM_{cp} до значения MM ~ 1000 равной длине кинетического сегмента для диановых ЭО.

Характерную переходную точку гелеобразования (t_{nr}) можно получить пересечением экстраполяционных прямых, построенных для начального практически горизонтального участка 1 и участка 3, где наблюдается значительное увеличения вязкости (рис. 2). Для ЭО марок DER-330 ($MM_{cp} = 364$) и ЭД-20 ($MM_{cp} = 402$) с содержанием низкомолекулярной 1-ой фракции с n = 0 равным 92 и 81 масс. %, соответственно, t_{nr} зависит от температуры и при 20°С достигает 103 и 61 минут.

При 30°С t_{nr} для более высокомолекулярных марок ЭД-20 ($MM_{cp} = 402$) и ЭД -16 ($MM_{cp} = 635$) уменьшается и составляет – 24 и 15 мин, соответственно, по сравнению с низкомолекулярными DER-332 и DER-330 – 89 и 57 мин.

Получаемое при этом значение $t_{\rm nr}$ близко по величине к значению времени, при котором наблюдается изменение зависимости вязкости от времени согласно данным работ [9, 10] от линейной к степенной с показателем степени, аналогичным показателю степени α =3.4 в уравнении $\eta = K \cdot M^{\alpha}$.

Характерно, что чем больше начальная молекулярная масса ЭО (содержание фракций с n > 1) и меньше содержание 1-ой низко-молекулярной фракции с n = 0, тем меньше

время t_{пг}, что подтверждается данными по реокинетике для исследованных систем ЭО+ТЭТА с разной начальной MM_{ср}.

На 2-ой переходной стадии согласно схеме, предложенной в работе А. А. Берлиным [11], вероятно, начинают образовываться разветвленные молекулы с подвешенными связями. Такие разветвленные реакционноспособные структуры названы β -полимерами. В предгелевый период линейные и разветвленные β -полимеры растворяются в реакционной среде или в растворителях, что указывает на отсутствие пространственной трехмерной структуры в отверждаемых эпоксидных полимерах. Системы обладают достаточно высокой вязкостью, характерной для этой стадии, и растворимостью.

Значение времени гелеобразования $t_{\rm r}$ можно определить экстраполяцией зависимости величины обратной значению относительной вязкости ($1/\eta_{\rm 0TH}$) от времени к нулю, т.е. бесконечно большому значению относительной вязкости, при котором прекращается течение (рис. 3).

Следует отметить, что скорость формирования пространственной сетки (угол наклона кривых на рис. 3) также зависит от молекулярных характеристик ЭО и несколько возрастает с увеличением ММ_{ср} и содержания 1-ой фракции. Это означает, что при приближении к точке гелеобразования, в момент интенсивного нарастания вязкости, процесс отверждения ЭО имеет общий механизм, однако исходные молекулярная структура и начальная гетерогенность структуры еще продолжают оказывать свое влияние на формирование трехмерной структуры полимера.

Непрерывная трехмерная в объеме структура эпоксидного полимера начинает формирование согласно теории упаковок при содержании 25 – 34 об. % данной фазы для кубической упаковки и заканчивает при 65 об.%. При этом система перестает течь (достигается точка т.н. гелеобразования – 3-я стадия), однако процесс отверждения на этом не заканчивается и формирование полностью отвержденной системы гелеобразования) (4-стадия после точки продолжается еще достаточно длительное время, практически до содержания трехмерной сшитой структуры (фазы) равной 90-98 об. %. С образованием высоковязкой трехмерной пространственной сетки процесс отверждения резко замедляется и переходит в диффузионную область, что хорошо подтверждается данными по молекулярной подвижности, определяемой диэлектрическими методами или релаксационной спектроскопии в процессе отверждения олигомерных систем [7]. Все стадии процесса отверждения ЭО характеризуются своим временем, однако только начальные стадии (1-3 стадии) зависят от молекулярных характеристик и структурной неоднородности исходных ЭО. По изменению вязкости (реологическим методом) можно получить важную информацию о кинетике и особенностях структурообразования только на начальных стадиях процесса (1-3 стадии) отверждения ЭО.

Поскольку значения t_{nr} определяются скоростью процесса отверждения ЭО, то можно, построив зависимости t_{nr} от температуры в координатах уравнения Аррениуса, оценить значения энергии активации. В табл. 1 приведены значения энергии активации, рассчитанные из реокинетических зависимостей. Как видно, значения энергии активации для разных ЭО практически одинаковы и определяется, в основном, их химической природой и практически не

зависят от начальных молекулярных характеристик ЭО.

Значения величин энергий активации позволяет оценить время $t_{\rm nr}$ при разных температурах, которое является важным технологическим параметром процесса переработки ЭО.

Необходимо также отметить, что повышение температуры приводит к уменьшению времени достижения t_{пг}. Увеличение MM_{cp} и, соответственно, уменьшение содержания 1-ой фракции в ЭО приводит к снижению t_{пг}.

Анализ полученных зависимостей вязкости от времени отверждения (реокинетических кривых) был бы не полным без учета влияния на этот процесс структурной неоднородности гетерогенности исходных ЭО.

Таблица 1. Молекулярные характеристики ЭО и характеристики процесса отверждения.

Эпоксилиций	MM _{cp}	Содержание 1-	$t_{\rm nr}$ (мин) при температурах, ^о С			Энергия
олигомер, марка		ой фракции, масс. д.	20	30	40	активации, кДж/моль
DER-332	346	0.99	175	89	35	61
DER-330	364	0.92	103	57	25	54
ЭД-20	402	0.81	61	24	15	56
ЭД-16	635	0.43	-	15	-	-

В работе В. Г. Хозина [7] приведены данные о наличии в промышленных ЭО при комнатных температурах организованных структур из ассоциатов. Установлено, что их содержание зависит от средней молекулярной массы ЭО. Причем существенный рост количества ассоциатов от 10 до 80 об. % наблюдается с увеличением MM_{cb} от 360 до 900, а затем их количество практически не изменяется. Объемная доля ассоциатов в каждом конкретном ЭО будет зависеть от ММ_{ср}, содержания и количества высокомолекулярных фракций с n ≥ 1. Так для ЭД-16 (ММ_{ср} = 635) и ЭД-8 (MM_{ср} = 1203) доля ассоциатов равна 25 и 70 об. %, а для DER-332 (MM_{cp} = 346) и DER- $330 (MM_{cp} = 364)$ соответственно – 0 и 10 об. %. Возможно также, что ассоциаты представляют собой нерастворимые в низкомолекулярных фракциях (с n = 0) при 20°С образования из высокомолекулярных фракций ЭО (с n >1), так как растворимость существенно снижается при возрастании ММ.

Как показано в работах [6, 11], наличие организованных структурных неоднородностей в исходных олигомерах (ассоциаты и сиботаксисы) с кинетической точки зрения выгодны для прохождения химической реакции. Начальная скорость химической реакции для организованных структур выше, чем для неорганизованных, так как локальная концентрация функциональных групп в агрегатах выше, чем усредненная по объему.

На реокинетику отверждения ЭО оказывает влияние не только их молекулярные характеристики, но и исходная гетерогенная структура олигомера. Гетерогенная ассоциативная структура ЭО при повышении температуры согласно данным работы [7] разрушается, что должно сказаться на реокинетике и формировании пространственной структуры на 1-3 стадии процесса ЭО. Увеличение содержания ассоциатов с ростом MM_{ср} ЭО должно привести к снижению t_{пг}, т.е. к ускорению процесса отверждения.



Рис. 4. Зависимость относительной вязкости от времени отверждения ЭД-20+ТЭТА без предварительного нагрева (1) и с нагревом (2) при 120°С в течение 3 часов.

На рис. 4 показаны реокинетичекие кривые отверждения ЭО, полученные для ЭД-20+ТЭТА без предварительного прогрева и с прогревом системы при 120°С в течение 3 часов с последующим охлаждением. Температура прогрева выбрана из условия разрушения всех агрегатов в ЭО с заданными молекулярными характеристиками. Как видно из полученных данных (рис. 4), разрушение начальной гетерогенной структуры в ЭД-20 приводит к увеличению продолжительности 1-ой стадии процесса отверждения и времени t_{nr} с 42 до 61 минут и смещению кривой в область больших времен, что полностью подтверждает данные работы [7].

Представляло интерес привести обобщенные данные о влиянии начальной гетерогенности (содержание ассоциатов) ЭО с различными молекулярными характеристиками на их реокинетические зависимости, начальные стадии процесса отверждения и характерные времена.

На рис. 5 впервые в обобщенном виде представлены данные о влиянии начальной гетерогенности (содержания ассоциатов) ЭО на время t_{nr} и t_{r} .

Впервые для ЭО по данным реокинетики показано, что наличие ассоциатов в начальной структуре ЭО существенно влияет на начальные стадии процесса отверждения. Причем, чем больше количество ассоциатов, тем быстрее идет процесс организации трехмерной пространственной структуры при отверждении ЭО аминами. Так для низкомолекулярных ЭО $(DER-332 - MM_{cp} = 346 \text{ и DER}-330 - MM_{cp} =$ 364) с малым количеством ассоциатов (от 0 до 10 об. %) время t_{пг} и t_г достигает значений 100 – 230 минут и затем оно снижается до содержания ассоциатов равным 30-35 об. % до 50 мин и далее практически не изменяется с ростом содержания ассоциатов до 65 об.%. Такое поведение ЭО служит прямым доказательством теории упаковок, когда при 35 об. % в объеме начинает формирование квазинепрерывная в трех направлениях структура из ассоциатов и дальнейшее их увеличение до 65 об. % только совершенствует уже сформированную структуру. Квазинепрерывная в объеме структура из ассоциатов способствует более быстрому формированию трехмерной пространственной сетки при отверждении ЭО аминами, причем химические связи могут возникать как внутри ассоциатов, так и между отдельными ассоциатами в системе, создавая каркасную достаточно прочную структуру.



содержания ассоциатов в ЭО с разными молекулярными характеристиками.

Данные по характерным временам отверждения – t_{пг} и t_г и о влиянии на них молекулярных характеристик и гетерогенности исходных ЭО приведены в табл. 2.

К сожалению, по полученным данным пока не удается разделить влияние молекулярных характеристик ЭО и содержания в них ассоциатов на реокинетку и временные параметры процесса отверждения.

					-	-
Эпоксидный	ММ	Содержание	Содержание	Среднее число	Время разн	ых стадий
олигомер,	IVI IVI _{cp}	1-ой фракции,	ассоциатов	молекул в	отверждения	ЭО при 20 С
марка	•	масс. д.	[7], об. д.	ассоциате [7]	t _{пг} , мин	t _г , мин
DER-332	346	0.99	-	-	175	230
DER-330	364	0.92	0.1	-	103	120
ЭД-20	402	0.81	0.17	$7.3 \ 10^3$	61	95
ЭД-16	635	0.43	0.51	$5.8 \ 10^3$	(17)	(23)

Таблица 2. Молекулярные характеристики, гетерогенность начальной структуры ЭО и характеристические времена их отверждения.

Примечание – в скобках приведены значения характеристик при 30°С.

Таким образом, проведенные исследования позволили по реокинетическим кривым определить временные границы начальных стадий процесса отверждения (стадии 1-3) и их параметры, а также установить количественную связь временных параметров отверждения $t_{\rm nr}$ и $t_{\rm r}$, на начальных стадиях 1-3 с молекулярными характеристиками и гетерогенностью исходной структуры ЭО. Предложена методика для определения времен начала гелеобразования, переходной области и гелеобразования в реакционной системе ЭО+ТЭТА. Оценена энергия активации процесса отверждения на 2-ой стадии и установлена ее связь с молекулярными характеристиками ЭО.

Все это позволяет прогнозировать температурно-временные параметры процесса отверждения и определить в зависимости от условий его проведения время, в течение которого данная система может быть переработана; время заданной липкости препрега и начала формирования непрерывной трехмерной структуры в объеме материала.

Для установления более полных обобщенных реокинетических зависимостей и влияния на них молекулярных характеристик и гетерогенности исходных ЭО необходимо продолжить экспериментальные исследования по смесям ЭО, в которых можно направленно варьировать фракционным составом, ММР, содержанием 1-ой фракции и значением MM_{cp} в более широких диапазонах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев [и др.]. – Киев : Наук. Думка, 1990. – 200 с.

2. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / 3. А. Кочнова [и др.]. – М. : Пэйнт-Медиа, 2006. – 200 с.

3. Влияние молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров / П. В. Суриков [и др.]. // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 5. – С. 87–90.

4. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства / П. В. Суриков [и др.] // Пластические массы. – 2009. – № 9. – С. 3–6.

5. Малкин, А. Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин. – М. : Химия, 1985. – 285 с.

6. Межиковский, С. М. Химическая физика отверждения олигомеров / С. М. Межиковский, В. И. Иржак. – М. : Наука, 2008. – 269 с.

7. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных олигомеров /В. Г. Хозин. – Казань : Изд-во ПИК «Дом печати». – 2004. – 446 с.

8. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. – М. : Химия, 1979. – 304 с.

9. Malkin, A. Y. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers. / A. Y. Malkin, S. G Kulichikhin. – John & Sons, Incorporated, 1998. – 326 c.

10. Тараненко, Е. В. Реологические свойства и реокинетика отверждения модифицированных термореактивных олигомеров / Е. В. Тараненко, Л. Б. Кандырин // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 82–88

11. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А. А. Берлин [и др.]. – М. : Химия, 1983. – 386 с.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК:620.3:678:620.17

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

И.Ю. Скворцов, аспирант, Л.Б. Кандырин, профессор, П.В. Суриков, доцент,

В.Н. Кулезнев, профессор

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИТХТ им. М.В.Ломоносова

e-mail: ivan@iskvortsov.ru

ассматривается влияние содержания малых концентраций углеродных нанотрубок на физикомеханические свойства эпоксидных композитов. Показано экстремальное изменение свойств в узком диапазоне концентраций модификатора.

It was considered the influence of the content of low concentrations of carbon nanotubes on physical and mechanical properties of epoxy composite. It was showed the extreme changes in the properties in a narrow range of concentrations of modifier.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, нанокомпозит, олигомер, композит, малые концентрации, эпоксидный, связующее, смола.

Key words: carbon nanotubes, nanocomposite, oligomer, composite, low concentrations, epoxy, binder, resin.

Среди наноматериалов, все большее распространение получают углеродные нанотрубки (УНТ). Они могут выступать как в форме отдельных нанообъектов, так и в виде совокупностей или набора частиц, размещенных в матрице другого материала. С момента своего первого получения, углеродные нанотрубки остаются объектом постоянных научных исследований – им свойственно редкое сочетание линейных размеров, высоких деформационных и прочностных характеристик – при малом удельном весе они отличаются особой регулярной структурой.

В опубликованных работах проводились исследования по влиянию малых концентраций нанотрубок, на физико-механические свойства композитов. Авторы, независимо друг от друга, отметили, что при малых концентрациях модификатора значимо меняются свойства композитов. Выявили наличие экстремума изменения свойств, приходящиеся на определенный концентрационный диапазон. Так в работе [1], исследовано структурообразование в термопластичных (ПММА) и термореактивных (ЭД-22) полимерах в присутствии УНТ (тонких многослойных УНТ) в диапазоне концентраций (0.001 до 0.1%), диспергированных в ультразвуковой ванне. Исследование механических свойств композитов, показало уменьшение податливости в 2 – 4 раза, по сравнению с исходными образцами. В статье [2], показано увеличение жесткости при концентрации УНТ 0.1%. Установлено, что добавка 0.5% нанотрубок по массе в эпоксидной матрице может как увеличивать, так и уменьшать температуру стеклования [3], причем последнее связано со снижением степени и скорости отверждения матрицы добавкой УНТ.

В настоящей работе проведено исследование по влиянию малых концентраций УНТ на физикомеханические свойства эпоксидных композитов. При получении образцов особое внимание уделено статистической достоверности экспериментальных результатов и равномерному распределению УНТ в эпоксидной матрице. Проведена оценка необходимого числа экспериментальных серий, проверка однородности полученных результатов и проверка адекватности априорных и апостериорных погрешностей. Для этого было выполнено несколько серий экспериментов, при одинаковых условиях. Каждая серия состояла из 10 – 15 образцов. По полученным данным строились эмпирические гистограммы и оценивались параметры закона распределения. Подтверждена гипотеза о нормальном распределении параметров и однородности серий между различными группами экспериментов. Таким образом, все обнаруженные эффекты являются статистически достоверными.

При разработке методики получения композитов, основными задачами являлись отработка технологии устойчивого получения образцов со стабильными характеристиками и выявление закономерности изменения свойств при изменении концентрации в исследуемом диапазоне.

В данной работе использованы неактивированные однослойные короткие УНТ. В качестве полимерной матрицы был выбран эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отверждаемый в присутствии стандартного аминного отвердителя – триэтилентетрамина (ТЭТА). Получены и исследованы образцы, содержащие от 0% до 1% (объемн.) УНТ.

Прочность и модуль упругости композита при растяжении определяли согласно ГОСТ 11262-76 на динамометре «Инстрон-1122», при изгибе – по ГОСТ 25.604-82.

Реакционную смесь готовили в два этапа: на первом нанотрубки добавляли в эпоксидный олигомер до концентрации 5% и перемешивали лопастной мешалкой в течение 5 минут. На втором этапе долю данной, концентрированной смеси, повторно перемешивали с олигомером в количестве, взятом для достижения необходимой концентрации УНТ в матрице. После чего в полученную смесь добавляли отвердитель и композицию вновь
Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 3

тщательно перемешивали и заливали в формы. Образцы выдерживали 24 часа при 20°С и 10 часов при 150°С. Таким образом, были получены композиты с полностью отвержденной эпоксидной матрицей.

Полученные смеси и образцы были черного цвета, при концентрациях менее 0.1% становились прозрачными, равномерной серой окраски. Нанотрубки очень легко диспергировались в неотвержденном эпоксидном олигомере, не образуя видимых агрегатов. Полученные суспензии вели



себя по-разному – при концентрациях 5% и 1%, бо́льшая часть УНТ в течение нескольких часов оседала на дно колбы в виде густого черного осадка. Смеси с концентрациями менее 0.2%, даже после нескольких недель выдержки при 20°С не проявляли сколь-либо заметной седиментации.

По представленным ниже графикам можно количественно оценить влияние концентраций УНТ на исследуемые свойства модифицированных эпоксидных композиций, рис. 1.



Рис.1. Зависимость прочности и модуля упругости при изгибе (1) и растяжении (2) от концентрации УНТ.

Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что зависимость модуля упругости от содержания УНТ в эпоксидной матрице носит экстремальный характер. Рост модуля наблюдался при 0.2% модификатора, что может быть объяснено влиянием добавки жесткого дисперсного наполнителя. Обычно, максимальную величину эффекта при высоких концентрациях частиц, можно объяснить достижением предельного содержания наполнителя (ϕ_{max}) – величины, соответствующей максимально плотной упаковке частиц модификатора в связующем. При этом известно, что для частиц сверхмалого размера, распределенных в матрице композита и обладающих повышенной адсорбционной активностью, более важную роль играет величина ϕ_{lim} – предельная концентрация наполнителя, соответствующая ф_{тах} с учетом размера, формы и толщины межфазного слоя. Рассчитать ее можно по формуле:

$$\varphi_{\rm lim} = \varphi_{\rm max} \cdot \left(1 + s_{y\vartheta} \cdot \rho \cdot \delta \right)^{-1}, \tag{1}$$

где ρ – плотность УНТ (1.8 г/см³), $s_{y\partial}$ – удельная поверхность УНТ (600 м²/г), δ – толщина межфазного слоя (0.1 мкм).

Значение φ_{max} экспериментально определяли по отношению насыпной плотности к истинной и оно составило 20%. С учетом известных из литературы значений удельной поверхности, плотности и толщины межфазного слоя [4, 5], по формуле (1) была рассчитана величина φ_{lim} , его значение составило около 0.2%, что хорошо коррелирует с концентрацией максимального проявления эффекта.

С учетом высокой адсорбционной активности нанотрубок, косвенно подтверждаемой величиной φ_{max} , в три раза меньшей, чем характерная для волокнистых частиц, можно предположить, что при повышении концентрации трубок начинается агрегация. При этом, их концентрация в смеси значительно падает, и вклад межфазного слоя уменьшается – свойства композитов возвращаются к изначальным.

Заключение

Установлено, что УНТ при концентрациях менее 0.2% равномерно распределяются по объему смеси, образуя устойчивую дисперсию с частицами нанометрового размера.

Для всех испытанных образцов обнаружено значение концентрации модификатора, при переходе через которое изменяется характер зависимостей изучаемых свойств (прочность и модуль упругости при сжатии и изгибе). В узком диапазоне концентраций от 0.1 до 0.3% обнаружено увеличение модуля упругости и прочности, что можно объяснить достижением предельной концентрации наполнителя в композите.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Механизм наноструктурирования полимерных матриц, легированных углеродными нанотрубками. / Е. Н. Каблов [и др.] // Наноматериалы : докл. Харьковской нанотехнол. ассамблеи-2008, Харьков, Украина, 26 – 30 мая 2008. – Харьков, 2008. – Т. 2. – С. 177–180.

2. Золотухин, И. В. Новые направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж : Издательство Воронежского государственного университета, 2000. – 360с.

3. Повышение свойств эпоксидных полимеров малыми добавками функционализированных углеродных наночастиц / Р. В. Акатенков [и др.] / Rusnanotech 08 : докл. Междунар. форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08», М., Россия, 3 – 5 декаб. 2008. – М., 2008. – С. 410—412.

4. Ajayan, P. M. Nanocomposite Science and Technology / P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA , 2003. – 236 p. – ISBN: 3-527-30359-6.

5. Раков, Е. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Е. Г. Раков // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 10. – С. 934–973.

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.