

Федеральное агентство
по образованию**Вестник
МИТХТ****6/2009
декабрь****Научно-технический
журнал**Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяцаУчредитель
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.
проф. Озерин А.Н.
проф. Серафимов Л.А.
проф. Сухорукова С.М.
проф. Тверской В.А.
акад. РАН Цивадзе А.Ю.
акад. РАМН Швеи В.И.
доц. Юловская В.Д.**СОДЕРЖАНИЕ****ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ***Л.И. Матиенко, Л.А. Мосолова, Г.Е. Заиков.*
Металлокомплексный катализ в окислительных процессах. Кинетика и механизм 3*С.А. Решетов, А.К. Фролкова, А.А. Музыка.* Влияние некоторых структурных свойств ионных жидкостей на гомогенные и гетерогенные свойства их смесей с водой и спиртами 33
А.Л. Таран, Н.В. Конохова, В.Е. Кучинский, Ю.А. Таран, Д.С. Яковлев, Д.А. Кузина, И.П. Титова. Предложения по реконструкции агрегатов производства аммиачной селитры под производство пористой аммиачной селитры и аммиачной селитры с наполнителями 40*В.М. Мясоеденков, Г.А. Носов, Е.М. Хайбулина.* Влияние теплоотдачи на эффективность разделения бинарных смесей при использовании метода противоточной фракционной кристаллизации 45**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ***Н.А. Брагина, Ю.Г. Кириллова, А.И. Лютик, А.Ф. Миронов, В.И. Швеи.* Организация и методическое обеспечение теоретического обучения аспирантов по специальностям «Биоорганическая химия» и «Биотехнология» 52*М.А. Грин, И.С. Лонин, Е.С. Ольшанская, А.Ф. Миронов.* Синтез гликоконъюгатов бактериохлорофилла *a* и лиганда галектинов на основе производного β -лактозиламина 56*Л.Ю. Гурьева, А.К. Большебородова, Ю.Л. Себякин.* Синтез углеводсодержащих компонентов липидных транспортных систем направленного действия методом «click-chemistry» 61*Н.Н. Комова, Т.А. Никольская.* Влияние магнитного поля на седиментацию клеток, содержащих магнитные частицы 67**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ***С.П. Князев, А.Д. Кирилин, Е.А. Чернышев, П.А. Стороженко.* Исследование реакций «прямого синтеза» алкоксисиланов и органоалкоксисиланов из кремния, спиртов и эфиров методами квантовой химии 75*В.Ф. Третьяков, А.М. Илолов, Р.М. Тальшинский, Н.А. Французова, А.С. Попов.* Термодинамический и кинетический анализ химического сопряжения с реакцией дегидрирования метанола в формальдегид 83**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ***А.А. Горшков, В.А. Ломовской, Е.К. Наими.* О природе фона внутреннего трения в поликристаллическом палладии. 85*К.А. Джусь, И.Г. Штатный, С.А. Григорьев.* Наноструктурные электрокатализаторы для водородного компрессора с твердым полимерным электролитом 90*Г.М. Кузьмичева, А.А. Сатарова.* Расчет границ изоморфной смесимости в системе $\text{Ln}_3[\text{M}]_2\text{M}_3\text{O}_{12} - \text{Ln}_3[\text{Sc}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}, \text{Y}$; $\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) 95**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ***М.Ю. Бокша, Ю.Н. Филатов, В.А. Козлов, Ю.А. Наумова.* Прогнозирование растворимости фторполимеров 100*И.Ю. Филатов, Н.А. Груздев, Ю.Н. Филатов.* Влияние полимерных добавок на процесс электроформования и структуру нановолокнистых материалов 103**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ***Э.М. Карташов.* Основные принципы термоупругости в динамической постановке 107*М.И. Скворцова, Н.С. Рукк.* Моделирование связи между структурой и температурой плавления производных пиразолона: топологический подход 110

Abstracts 116

Review MITHT

6/2009

Редакция:

Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
Семерня Л.Г.
Середина Г.Д.

Адрес редакции:

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

Подписано в печать
20.12.2009 г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 572.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- L.I. Matienko, L.A. Mosolova, G.E. Zaikov.* Metallocomplex catalysis in oxidation processes. Kinetics and mechanisms 3
- S.A. Reshetov, A.K. Frolkova, A.A. Muzyka.* Influence of some structural characteristics of the ionic liquids on homogeneous and heterogeneous characteristics of their mixtures with water and alcohols 33
- A.L. Taran, N.V. Konochova, V.E. Kuchinsky, Yu.A. Taran, D.S. Yakovlev, D.A. Kuzina, I.P. Titova.* Suggestions on converting ammonium nitrate manufacturing capacity for production of porous ammonium nitrates and ammonium nitrate with fillers 40
- V.M. Myasoedenkov, G.A. Nosov, E.M. Khaibulina.* The effect of heat transfer on the efficiency of binary mixture separation in the method of countercurrent fractional crystallization 45

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- N.A. Bragina, J.G. Kirillova, A.I. Lutik, A.F. Mironov, V.I. Shvets.* The organization and methodical support of the theoretical education of the graduate students specializing in the «Bioorganic chemistry» and «Biotechnology» 52
- M.A. Grin, I.S. Lonin, E.S. Ol'shanskaya, A.F. Mironov.* Synthesis of glycolconjugates of bacteriochlorophyll *a* and galectins ligand based on β -lactosylamine derivative 56
- L.Yu. Guryeva, A.K. Bolsheborodova, Y.L. Sebyakin.* Synthesis of the hydrocarbon components of the lipid transport systems using click-chemistry 61
- N.N. Komova, T.A. Nikolskaya.* Magnetic field influence on the sedimentation of cells containing magnetic particles 67

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- S.P. Knyazev, A.D. Kirilin, E.A. Chernyshov, P.A. Storozhenko.* Investigation of the reaction of the Direct Synthesis of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes from silicon, alcohols and ethers by quantum chemistry methods 75
- V.F. Tretyakov, A.M. Ilolov, R.M. Talyshinsky, N.A. Frantsuzova, A.S. Popov.* Thermodynamic and kinetic analysis of the chemical reaction of methanol dehydration to formaldehyde 83

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- A.A. Gorshkov, V.A. Lomovskoy, E.K. Naimi.* About the nature of the background in the internal friction spectrum of polycrystalline palladium 85
- K.A. Dzhus, I.G. Shtatnii, S.A. Grigoriev.* Nano-structured electrocatalysts for hydrogen compressor with solid polymer electrolyte 90
- G.M. Kuz'micheva, A.A. Sattarova.* Calculation of the isomorph mixture limit in the system $\text{Ln}_3[\text{M}]_2\text{M}_3\text{O}_{12} - \text{Ln}_3[\text{Sc}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$; $\text{M} = \text{Ga, Al}$) 95

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- M.Y. Boksha, Y.N. Filatov, V. A. Kozlov, Y.A. Naumova.* Predicting solubility of fluoropolymers 100
- I.Yu. Filatov, N.A. Gruzdev, Yu.N. Filatov.* Influence of polymeric additives on the process of electro casting and structure of nanofibrous materials 103

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

- E.M. Kartashov.* Basic principals of thermoelasticity in dynamic approximation 107
- M.I. Skvortsova, N.S. Rukk.* Modeling the relationship between the structure and melting point of pyrazolone derivatives: topological approach 110
- Abstracts 116

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ

Л.И. Матиенко, ведущий научный сотрудник; Л.А. Мосолова, старший научный сотрудник; Г.Е. Заиков, заведующий отделом биологической и химической физики полимеров

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

e-mail: matienko@sky.chph.ras.ru

В обзоре кратко рассмотрены описанные в литературе за последние 10-15 лет различные методы, которые используются для увеличения каталитической активности комплексов переходных металлов в процессах окисления алкиларенов молекулярным кислородом. Представлен предложенный авторами и развитый в их работах метод управления каталитической активностью комплексов переходных металлов $M(acac)_n$ ($M=Ni(II), Fe(II,III), Co(II)$) с помощью добавок электронодонорных моно- или мультидентатных экстра лигандов-модификаторов L^2 в реакциях окисления алкиларенов (этилбензола и кумола) молекулярным кислородом в соответствующие гидропероксиды. Моделирование каталитически активных комплексов никеля в качестве селективных катализаторов окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид при введении в бинарную систему $\{Ni(II)(acac)_2 + L^2\}$ третьего компонента фенола (PhOH), а также активных комплексов никеля и железа при использовании четвертичных солей аммония и макроциклических полиэфиров в качестве L^2 , успешно реализовано авторами. Обсуждается роль H-связей в механизмах гомогенного катализа. Предлагается стратегия управления каталитической активностью комплексов $Fe(II,III)(acac)_n$ с R_4NBr или 18-краун-6 (18C6) с помощью добавок малых концентраций H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л). Оценивается роль микро стадий зарождения цепей (активация O_2) и продолжения цепей при участии катализатора ($Km + RO_2^* \rightarrow$) в механизмах окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид при катализе комплексами никеля и железа.

Ways of increasing catalytic activity of complexes of transition metals towards oxidation of alkylarenes with molecular oxygen, described in the literature within last 10-15 years, are reviewed. Attention is focused on the original method of controlling the catalytic activity of complexes of $M(acac)_n$ ($M=Ni(II), Fe(II,III), Co(II)$) in the oxidation reactions of alkylarene (e.g., ethylbenzene and cumol) to hydroperoxides by introducing the mono- or polydentate electron-donating ligands L^2 . Modeling of the catalytically active complexes of nickel as selective catalysts for ethylbenzene oxidation to α -phenylethylhydroperoxide by introducing phenol (PhOH) in the binary system $\{Ni(II)(acac)_2 + L^2\}$, and also active complexes of nickel or iron by using quaternary ammonium salts and macrocyclic polyethers as L^2 , is successfully realized by the authors. The role of H-bonding in the mechanisms of the homogeneous catalysis is discussed. A strategy of controlling the catalytic activity of $Fe(II,III)(acac)_n \cdot L^2$ complexes ($L^2 = R_4NBr$ or 18-crown-6 (18C6) by introducing small amounts of H_2O ($\sim 10^{-3}$ mol/l) is proposed. The activity of Ni and Fe catalysts in the processes of radical chain initiation (O_2 activation) and radical chain propagation ($Catalyst + RO_2^* \rightarrow$) in the reactions of ethylbenzene oxidation is discussed. The bibliography includes 144 references.

Ключевые слова: гомогенный катализ, окисление, алкиларены, гидропероксиды, молекулярный кислород, $Ni(II)$ -, $Fe(II,III)$ ацетилацетонаты, ГМФА, ДМФА, MSt ($M=Na, Li, K$), четвертичные соли аммония, макроциклические полиэфиры, PhOH, добавки малых концентраций H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л).

Key words: homogeneous catalysis, oxidation, alkylarenes, hydroperoxides, molecular oxygen, $Ni(II)$ - $Fe(II,III)$ acetylacetonates, HMPA, DMF, MSt ($M=Na, Li, K$), quaternary ammonium salts, macrocyclic polyethers, PhOH, low concentration of H_2O ($\sim 10^{-3}$ mol/l).

1. ВВЕДЕНИЕ

Главные направления в исследованиях механизма окисления углеводородов мотивированы потребностями постоянно растущей полимерной промышленности. Функционализация углеводородов по реакции с воздухом или молекулярным кислородом обычно рассматривается как простейший путь для получения полезных химических соединений [1]. Исследования, выполненные под руководством Н.Н. Семёнова (реакции газофазного окисления) [2] и позднее Н.М. Эмануэля [3] и других [4] (реакции жидкофазного окисления углеводородов молекулярным кислородом) обосновали концепцию цепных реакций автоокисления углеводородов и поставили теорию свободнорадикального автоокисления на прочный фундамент. Промышленное производство развивалось параллельно.

Развитие промышленных процессов окисления зависит главным образом от способности исследователей управлять этими процессами. Одним из эффективных методов контроля скорости и механизма свободнорадикального автоокисления углеводородов является изменение среды, в которой это окисление происходит (пионерские работы профессора Г.Е. Заикова [5] и последующие исследования [1, 6]). Гомогенный катализ процессов жидкофазного окисления играет не менее важную роль в управлении процессами окисления. Селективное окисление углеводородов молекулярным кислородом в качестве окислителя в целевые продукты в настоящее время является приоритетным направлением катализа и предполагает использование металлокомплексных катализаторов. В последние годы развитие исследований в сфере

гомогенного катализа происходит по двум направлениям – свободнорадикальное цепное каталитическое окисление и катализ комплексами металлов, моделирующих действие ферментов. Однако большинство реакций, осуществляемых в промышленных масштабах, основано на реакциях автоокисления. Низкие выходы продуктов окисления в расчёте на израсходованный углеводород, обусловленные быстрой дезактивацией катализатора, являются главным препятствием для применения большинства биомиметических систем в промышленных масштабах [1, 7, 8].

В работах Н.М. Эмануэля и его школы, впервые было установлено, что соединения металлов переменной валентности принимают участие во всех элементарных стадиях цепного процесса окисления молекулярным кислородом, стадиях зарождения $Kt + O_2$ (активация O_2), разветвления $Kt + ROOH$, продолжения ($Kt + RO_2 \cdot \rightarrow$) и обрыва цепей [9–14]. Впоследствии эти открытия были подтверждены и описаны в обзорах и монографиях [15–20]. Однако полное понимание механизма до сих пор отсутствует. Внимание исследователей было сконцентрировано на изучении роли соединений металлов в стадиях генерации свободных радикалов (реакциях зарождения цепей и распада гидропероксидов). Реакция продолжения цепей при взаимодействии катализатора с пероксидными радикалами ($Kt + RO_2 \cdot \rightarrow$) исследована недостаточно. Катализ соединениями никеля ($Ni(acac)_2$, $NiSt_2$) был детально исследован только в работах Л.И. Матиенко совместно с З.К. Майзуз, Л.А. Мосоловой, Э.Ф. Брином [12, 21–23].

Наиболее трудным является решение проблемы селективного окисления углеводородов в гидропероксиды, первичные продукты окисления. Для алкиларенов с активированными связями С-Н (этилбензол, кумол) селективность окисления в $ROOH$ на неглубоких стадиях (~1–2%) достаточно высока ($S \sim 80–95\%$) [20]. В этом случае проблема заключается в получении целевого продукта с высокими скоростями и выходом. Следует отметить, что кроме каталитических систем, развитых авторами, до настоящего времени не были предложены эффективные катализаторы селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид (ФЭГ), несмотря на то что процесс окисления этилбензола при катализе как гомогенными, так и гетерогенными катализаторами хорошо изучен, ему посвящено большое число публикаций и монографий [20, 24–27].

Помимо теоретического интереса проблема селективного окисления алкиларенов (этилбензола и кумола) в гидропероксиды, $ROOH$, весьма актуальна и с практической точки зрения. Гидропероксиды в качестве промежуточных продуктов используются в многотоннаж-

ных производствах, таких как совместное производство мономеров, пропилен оксида и стирола (α -фенилэтилгидропероксид), или совместное производство фенола и ацетона (гидропероксид кумила) [1, 28].

Окисление алкиларенов молекулярным кислородом при катализе моделями биологических систем, способных осуществлять селективное внедрение атомов кислорода по С-Н связям органических молекул (моно- и диоксигеназы) [29–31], происходит, главным образом, в спирты и карбонильные соединения. К сожалению, неизвестны диоксигеназы, способные осуществлять реакции диоксигенирования алканов [30].

Недавно открытый молибденсодержащий фермент этилбензол дегидрогеназа (EBDH) катализирует независимое от кислорода окисление этилбензола в (S)-1-фенилэтанол [32].

Авторами [33] впервые был предложен метод модификации комплексов $Ni(II)$, $Fe(II,III)$, $Co(II)$ добавками экстра лигандов-модификаторов, моно- и мультидентатных, для увеличения селективности катализированного окисления алкиларенов (этилбензола и кумола) молекулярным кислородом в соответствующие гидропероксиды. Механизм действия лигандов-модификаторов был установлен, и были сконструированы новые эффективные катализаторы селективного окисления этилбензола в ФЭГ [33].

2. ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРЕНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Известные процессы селективного радикально-цепного окисления алкиларенов молекулярным кислородом при использовании каталитических систем на основе соединений металлов переменной валентности – это, главным образом, процессы, приводящие к образованию продуктов глубокого окисления [6, 34]. Одним из наиболее ярких примеров является окисление алкиларенов в карбонильные соединения и карбоновые кислоты в присутствии т. н. МС-катализаторов (ацетаты $Co(II)$ и $Mn(II)$, HBr , $HOAc$) [6].

Комплексы кобальта с пиридином, например, катализируют окисление этилбензола в отсутствие растворителя в ацетофенон с селективностью 90% и конверсией 70% [35]. Комплексы Mn с порфирином катализируют окисление этилбензола молекулярным кислородом в присутствии ацетальдегида в 3:14 смесь метилфенилкарбинола и ацетофенона [36].

Система $CuCl_2$ –краун-эфир в присутствии ацетальдегида – эффективный катализатор окисления этилбензола, индана, тетралина молекулярным кислородом в соответствующие спирты и кетоны (70°C) с высоким значением TON (TON – число оборотов катализатора) [37]. Было установлено, что реакция окисления происходит по радикально-цепному механизму, а не при

участии металл-оксо интермедиата. В реакции окисления индана при комнатной температуре гидропероксид является главным продуктом реакции, как в присутствии, так и в отсутствие краун-эфира [38].

Окисление этилбензола молекулярным кислородом в отсутствие растворителя при катализе FeTPFP ($\text{TPFP} = 5, 10, 15, 20$ -тетракис(пентафторфенил) порфирина) при $70\text{--}110^\circ\text{C}$ даёт смесь α -фенилэтилгидропероксида, метилфенилкарбинола и ацетофенона (1:1:1). Окисление происходит по радикально-цепному механизму при степени превращения этилбензола не более 5%. [39].

Продуктами окисления этилбензола воздухом при средних условиях ($T > 60^\circ\text{C}$, атмосферное давление), катализируемого $[\text{TPPFe}]_2\text{O}$ или $[\text{TPPMn}]_2\text{O}$ (μ -оксо-бис(тетрафенилпорфирилат) железа (марганца)) в отсутствие каких-либо добавок, являются метилфенилкарбинол и ацетофенон. В этом случае также окисление происходит по радикально-цепному механизму. Соотношение кетон/спирт (моль/моль) составляет 3.76 ($[\text{TPPMn}]_2\text{O}$, конверсия этилбензола – 8.08%), 2.74 ($[\text{TPPFe}]_2\text{O}$, конверсия этилбензола – 3.73%) [40].

3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ

Металлокомплексный катализ открывает возможность регулирования относительных скоростей элементарных стадий: $\text{Kt} + \text{O}_2$, $\text{Kt} + \text{ROOH}$, $\text{Kt} + \text{RO}_2^\cdot$, и таким образом управлять скоростью и селективностью процессов радикально-цепного окисления [20]. Варьируя лигандное окружение при металлическом центре комплекса, используя различные активирующие добавки, можно воздействовать на выход целевых продуктов окисления и таким образом контролировать селективность реакции.

Кроме того, исходная форма катализатора часто является лишь предшественником истинных каталитических частиц. При этом функционирование катализатора в значительной степени сопровождается процессами его дезактивации. Введение в реакцию окисления различных модификаторов может ускорить образование каталитически активных форм и предотвратить или затормозить процессы, ведущие к дезактивации катализатора. Понимание механизма действия активирующих добавок при образовании активных форм катализатора и участия катализатора в элементарных стадиях радикально-цепного окисления, по-видимому, может привести к созданию новых эффективных каталитических систем и селективных процессов окисления.

В гетерогенном катализе широко исполь-

зуется метод модификации катализаторов различными добавками, повышающих их активность и препятствующих их дезактивации. Исследования, направленные на использование различных модификаторов в гомогенном катализе, представляют, главным образом фактический материал, и часто носят случайный характер. Исследования механизма действия различных лигандов-модификаторов редко встречаются, и направлены главным образом, на изучение влияния добавок лигандов-модификаторов на активность катализатора в стадиях инициирования цепей (активация O_2 , гомолитический распад ROOH) [20, 24]. Кроме того, реакция активации O_2 комплексом металла переменной валентности в схемах каталитического радикально-цепного окисления в большинстве случаев не принимается во внимание.

Добавки, обычно являющиеся аксиальными лигандами, как правило, рассматриваются в моделях, имитирующих активный центр ферментов моно- и диоксигеназ. В настоящее время известны примеры различных каталитических реакций, когда добавка определённого соединения в малых количествах драматически увеличивает скорость реакции, и редко – выход продукта. Как правило, механизмы действия добавок не доказаны, хотя авторы предлагают вероятные схемы, объясняющие действие лигандов-модификаторов [41].

В работах Эллиса и Лайонса и позже Грея и Лабингера предлагается селективное окисление лёгких алканов в спирты молекулярным кислородом при средних условиях, катализируемое галогенизированными металл-порфиринами (100°C) [42–45]. При этом использование различных аксиальных лигандов способствовало росту активности катализатора. Однако замещённые алканы, такие как 2-метилбутан, 3-метилпентан, 2,3-диметилбутан и 1,2,3-триметилбутан, окисляются в смесь продуктов вследствие окислительного распада C–C связи [43].

Включение галогидных электроноакцепторных заместителей в порфириновый лиганд увеличивает стабильность к окислительной деструкции и активность галогенизированных порфириновых комплексов железа [42, 43]. Тем не менее, относительно низкие конверсии объясняются быстрым распадом катализатора. В настоящее время считается, что радикально-цепное окисление с участием свободных пероксидных радикалов в этих системах наиболее вероятно по сравнению с механизмом окисления алканов, осуществляемым Цитохромом P-450 и метанмонооксигеназой (перенос атома кислорода к субстрату при участии активного высоковалентного металл-оксо-интермедиата) [44, 45, 46].

Расчёты подтвердили механизм радикально-цепного автоокисления изобутана молекуляр-

ным O_2 , катализируемого галогенизированными порфириновыми комплексами железа, в котором ключевая роль электроотрицательных заместителей состоит в увеличении потенциалов $Fe(III)/(II)$ и ускорении распада интермедиата – *трет*-бутилгидропероксида комплексом $Fe(III)$ [44, 45, 46].

3а. Иммобилизация гомогенного катализатора на гетерогенном носителе

Различные исследования посвящены процессам окисления алкиларенов, катализируемым комплексами металлов, закреплённых на поверхности полимера или минерального носителя (кремнеземы, цеолиты) [47–54].

Преимуществом использования твёрдого катализатора является возможность отделения его от продуктов окисления, последующего использования, а также контроль активности катализатора через микроокружение, создаваемое подложкой. Комплексы металлов, закреплённые в порах цеолита, защищены от дезактивации, окисление лиганда другим комплексом не может быть реализовано. Увеличение стабильности энкапсулированного salen комплекса обеспечивается защитой инертного цеолитного каркаса, распад комплекса затрудняется благодаря стерической защите от атаки на более активные части лиганда, и таким образом время жизни salen катализатора возрастает. [48]. В то же время цеолит управляет образованием продуктов, оказывая электронное и стерическое влияние на переходное состояние реакции, цеолит также контролирует вход и выход реагентов и продуктов реакции. Одно из ограничений цеолитов состоит в том, что размеры туннелей и пор не превышают $10 \text{ \AA}$ [50]. Создание мезопор в цеолитных частицах для увеличения доступности к внутренней поверхности явилось объектом многих исследований (mesopore – modified zeolites). Различные способы химической обработки позволяют достичь размеров пор цеолита $\sim 5 - 50 \text{ нм}$ [48].

Низкая активность этих цеолитных катализаторов связана с их высокой гидрофильностью, что является результатом низкого отношения Si/Al . Дезактивация вследствие сорбции полярных продуктов и растворителя в порах цеолита всё ещё остаётся серьёзным фактором в случае окисления алканов (с низкой полярностью). Даже деалюминирование структуры, увеличение отношения $Si/Al > 100$, повышает активность только вдвое [48]. Создание гидрофобного окружения около активного места может решить проблемы активности катализатора и десорбции полярных продуктов.

В случае реакции окисления циклогексана в адипиновую кислоту воздухом в присутствии $Fe - \text{алюмофосфат-31}$ (ALPO-31) (с узкими

порами, диаметром 0.54 нм) циклогексан легко адсорбируется в микропорах [51]. Но десорбция первичных продуктов, таких как циклогексилпероксид или циклогексанон происходит медленно. Далее реакции распада циклогексильного кольца приводят к образованию линейных продуктов, которые достаточно мобильны, чтобы диффундировать из молекулярного сита. Наоборот, в случае больших пор $Fe - ALPO-5$, циклогексанол и циклогексанон составляют $\sim 60\%$. Таким образом, локализация свободно-радикальной реакции внутри микропор, по-видимому, может способствовать росту селективности реакции.

Часто активность катализатора практически не меняется, если используется гетерогенизированный комплекс металла. Так, иммобилизованный на поверхности силикагеля или полимера катализатор $Fe(III)$ тетраakis(пентафторфенил)порфирилат, $FeTF_5PP$ [49], катализирует окисление этилбензола молекулярным кислородом в те же три продукта α -фенилэтилгидропероксид, метилфенилкарбинол и ацетофенон (1:1:1), как и аналогичный гомогенный катализатор, что свидетельствует о подобии механизма реакции в обоих случаях. Однако гетерогенно-каталитическое окисление происходит в общем даже медленнее. Выход продуктов лимитируется соотношением стабильность/активность порфирина железа, что связано с загрузкой катализатора и микроокружением, создаваемым подложкой.

«Neat» и zeolite-Y-энкапсулированные три- и тетраазомакроциклические комплексы меди проявляют активность в региоселективном окислении **этилбензола** при использовании *трет*-бутилгидропероксида в качестве окислителя [52]. **Ацетофенон** был главным продуктом, небольшие количества *о*- и *п*-гидроксиацетофенона также образуются, что означает, что активация C–H связи имеет место как при бензильном атоме углерода, так и ароматического кольца. Последнее характерно для «neat» комплексов в гомогенной фазе, и существенно подавляется в случае энкапсулированных комплексов. Изоляция молекул и отсутствие интермолекулярных взаимодействий (что обнаруживают данные ЭПР спектроскопии), синергизм вследствие взаимодействия с каркасом цеолита и ограниченный доступ активного места к этилбензолу – возможные причины различий в соотношении активность/селективность энкапсулированных катализаторов. Различия в селективности связаны с образованием различных типов «active» copper-oxygen интермедиатов, таких как side-on peroxide, bis- μ -oxo комплексы, Cu-гидроксо частиц, в различных пропорциях для «neat» и энкапсулированных катализаторов.

Водорастворимые катализаторы, объеди-

няющие свойства комплексов металлов и ПАВ на основе терминально функционализированных полиэтиленгликолей и блок-сополимеров этилен оксида и пропилен оксида с различной комбинацией фрагментов этилен и пропилен оксида были исследованы в [53]. Полимеры, функционализированные дипиридилом и ацетилацетоном, были использованы в качестве лигандов для получения соответствующих комплексов Co(II) . Макро комплексы PEG-асас-Со оказались более активными по сравнению с их неполимерными аналогами в реакции окисления **этилбензола** молекулярным кислородом при той же температуре (120°C). **Ацетофенон** был единственным продуктом окисления. Кобальт был фиксирован на конце полимерной цепи с помощью асас-лиганда в окружении атомов кислорода PEG цепи. Такое окружение лабильно и не препятствует активации кислорода.

В окислении циклооктана молекулярным кислородом при катализе катионными металл-порфиринами (Co, Mn, Fe), энкапсулированными в NaX-цеолит, соотношение циклооктанон/циклооктанол выше, чем при использовании катализаторов, закреплённых на Si- или полистирольной подложках, и фактически совпадает с результатами, полученными с катионными металл-порфиринами в растворе [54].

36. Модификация металлокомплексных катализаторов добавками монодентатных аксиальных лигандов.

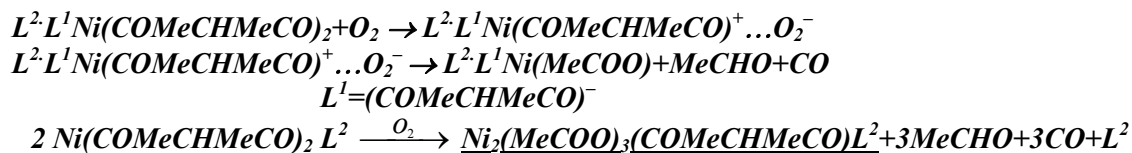
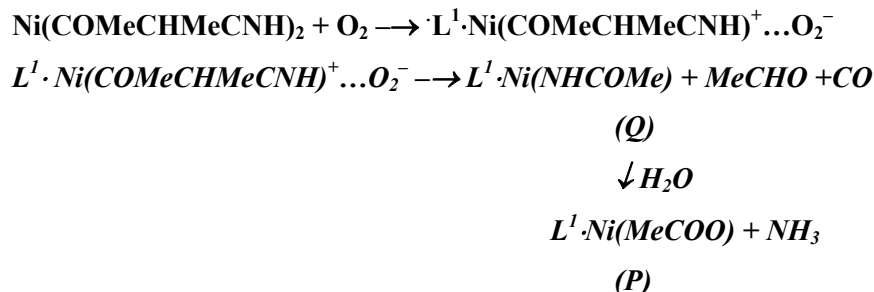
Феномен существенного увеличения не только начальной скорости w_0 , но также селективности $S = [\text{ROOH}] / \Delta[\text{RH}] \cdot 100\%$ и конверсии $C = \Delta[\text{RH}] / [\text{RH}]_0 \cdot 100\%$ окисления алкиларенов, этилбензола и кумола, в соответствующие ROOH молекулярным кислородом, катализируемого комплексами $\text{M(L}^1)_2$, $\text{M} = \text{Ni(II), Co(II), Fe(III)}$, $\text{L}^1 = (\text{асас})$, активированными добавками электронодонорных монодентатных лигандов L^2 ($\text{L}^2 =$ гексаметилфосфотриамид, ГМФА, диметилформамид, ДМФА, *N*-метилпирролидон-2, МП, MSt ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$)), был открыт авторами работ [55–57].

На примере окисления этилбензола (120°C) был установлен механизм контроля каталитической активности комплексов $\text{Ni(L}^1)_2$ добавками электронодонорных монодентатных лигандов L^2 [58–61].

Координация аксиального лиганда L^2 к $\text{Ni(L}^1)_2$ изменяет симметрию комплекса и его окислительно/восстановительную активность. Каталитическая активность образующихся *in situ* комплексов $\text{Ni(L}^1)_2 \cdot \text{L}^2$ возрастает, что выражается в увеличении скорости образования свободных радикалов в стадиях зарождения цепей (активация O_2) и гомолитического распада ФЭГ, и увеличении начальной скорости

окисления (I макро стадия) [58, 59]. В связи с этим селективность окисления этилбензола в ФЭГ в этой стадии окисления не высока. По мере развития процесса наблюдается рост селективности $S_{\text{ФЭГ}}$ ($S_{\text{ФЭГ,max}} \approx 90\%$) по сравнению с I макро стадией ($S_{\text{ФЭГ,max}} = 80\%$) и уменьшение скорости реакции w (II макро стадия). Установлено, что во II макро стадии реакции окисления лиганды L^2 контролируют трансформацию комплексов $\text{M(L}^1)_2$ в более активные селективные частицы. При этом рост $S_{\text{ФЭГ}}$ достигается за счёт участия трансформированной формы катализатора в стадии активации O_2 и уменьшения активности Кт в распаде ФЭГ (гомолитического, цепного и гетеролитического). Изменяется направление образования побочных продуктов ацетофенона (АФ) и метилфенилкарбинола (МФК): последовательное (при распаде ФЭГ) $\rightarrow$ параллельное в реакциях квадратичного обрыва радикалов, и главным образом, в стадии продолжения цепей ($\text{Кт} + \text{RO}_2^\bullet \rightarrow$) при участии новой активной формы катализатора. В III макро стадии происходит резкое падение $S_{\text{ФЭГ}}$, связанное с гетеролитическим распадом ФЭГ на фенол и ацетальдегид при катализе Ni(OAc)_2 , конечным продуктом трансформации первичного комплекса $\text{Ni(L}^1)_2 \cdot \text{L}^2$ [59–61].

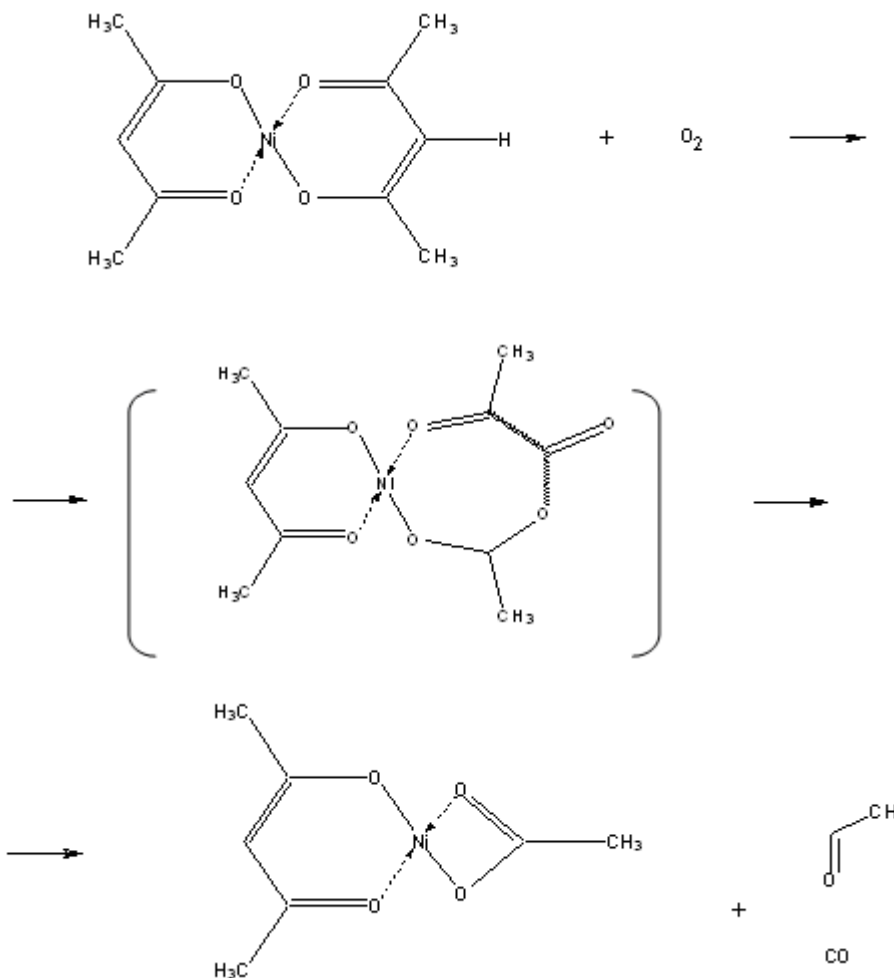
Мы установили, что селективный катализатор формируется в результате контролируемого лигандом L^2 региоселективного присоединения O_2 к нуклеофильному γ -атому углерода одного из лигандов L^1 . Координация электронодонорного аксиального лиганда L^2 комплексом $\text{Ni(L}^1)_2$, промотируя стабилизацию промежуточного цвиттериона $\text{L}^2(\text{L}^1\text{Ni(L}^1))^+\text{O}_2^-$, приводит к увеличению вероятности региоселективного присоединения O_2 к ацетилацетонатному лиганду, активированному в комплексе с ионом никеля(II). Дальнейшее внедрение O_2 в хелатный цикл, сопровождающееся переносом протона и перераспределением связей в образовавшемся переходном комплексе, приводит к разрыву циклической конфигурации с образованием иона $(\text{OAc})^-$, ацетальдегида, элиминированием CO (через перегруппировку Criegee). В результате формируются гомо- и гетеро полиядерные гетеролигандные комплексы общей формулы $\text{Ni}_x(\text{асас})_y(\text{L}^1_{\text{ox}})_z(\text{L}^2)_n$ ($\text{L}^1_{\text{ox}} = \text{MeCOO}^-$) («А») (Схемы 1-3) [59–61]. Трансформация комплексов $\text{Ni(асас)}_2 \cdot \text{L}^2$ ($\text{L}^2 = \text{ГМФА, ДМФА, МП, MSt}$) приводит к образованию гомоядерных ($\text{L}^2 = \text{ГМФА, ДМФА, МП}$) или гетероядерных ($\text{L}^2 = \text{MSt, M=Na, Li, K}$) гетеролигандных комплексов «А»: $\text{Ni}_2(\text{OAc})_3(\text{асас})\text{L}^2$ (Схема 1) [10]. Структура комплекса $\text{Ni}_2(\text{OAc})_3(\text{асас})\text{L}^2$ доказана кинетически и с применением различных физико-химических методов анализа (масс-спектрометрия, электронная и ИК- спектроскопия, элементный анализ).

Схема 1. Механизм трансформации комплексов $Ni(L^1)_2 \cdot L^2$ ($L^1 = (асас)^-$),Схема 2. Механизм трансформации комплексов $Ni(L^1)_2$ ($L^1 = (enamас)^-$).

Трансформация $Ni(L^1)_2$ ($L^1 = (enamас)^-$, хелатная группа (O/NH)) реализуется и в отсутствие лигандов-активаторов (L^2) ($L^1_{ок} = NHCOMe$ или $MeCOO$) (Схема 2) [60] по аналогии с реакциями оксигенирования, имитирующими действие L-триптофан-2,3-диоксигеназы [62, 63].

Аналогично действуют единственная извест-

ная Ni(II)-содержащая диоксигеназа – asireduction dioxygenase ARD, осуществляющая окислительный распад β -дикетонов [64], а также функциональные модели фермента кверцетин 2,3-диоксигеназы (Cu(II), Fe(II)), катализирующие енольный распад с образованием карбонильных соединений и выделением CO [65, 66].

Схема 3. Принципиальная схема оксигенирования лиганда $(асас)^-$ в комплексе с Ni(II), инициированного координацией аксиального лиганда L^2 .

Подобие кинетических закономерностей окисления этилбензола в присутствии $\{\text{Ni(II)(асас)}_2\text{L}^2\}$ и $\{\text{Fe(III)(асас)}_3\text{L}^2\}$ ($\text{L}^2=\text{ДМФА}$) (120°C) позволило сделать следующее предположение. Трансформация комплексов $\text{Fe(II)(асас)}_2\cdot\text{ДМФА}$, образующихся в начальной стадии окисления этилбензола, катализируемого системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3+\text{ДМФА}\}$ в более активные селективные каталитические частицы, также может быть результатом контролируемого лигандом L^2 региоселективного присоединения O_2 к $\gamma\text{-C}$ атому ацетилацетонатного лиганда [67]. Однако вследствие благоприятной ком-

бинации электронных и стерических факторов, проявляющихся при внутри- и внешнесферной координации (водородное связывание) лиганда ДМФА к Fe(II)(асас)_2 окисгенирование ацетилацетонатного лиганда возможно проходит по другому механизму. В этом случае вполне вероятно аналогия с действием ацетилацетон диоксигеназой Fe(II) (Dke 1). Внедрение кислорода в C-C связь (а не в C=C связь, как это имеет место для комплекса никеля(II)) через **интермедиат 1,2-диоксетан** завершается образованием метилглиоксаля в качестве второго продукта распада в дополнение к $(\text{OAc})^-$ иону (Схема 4) [68].

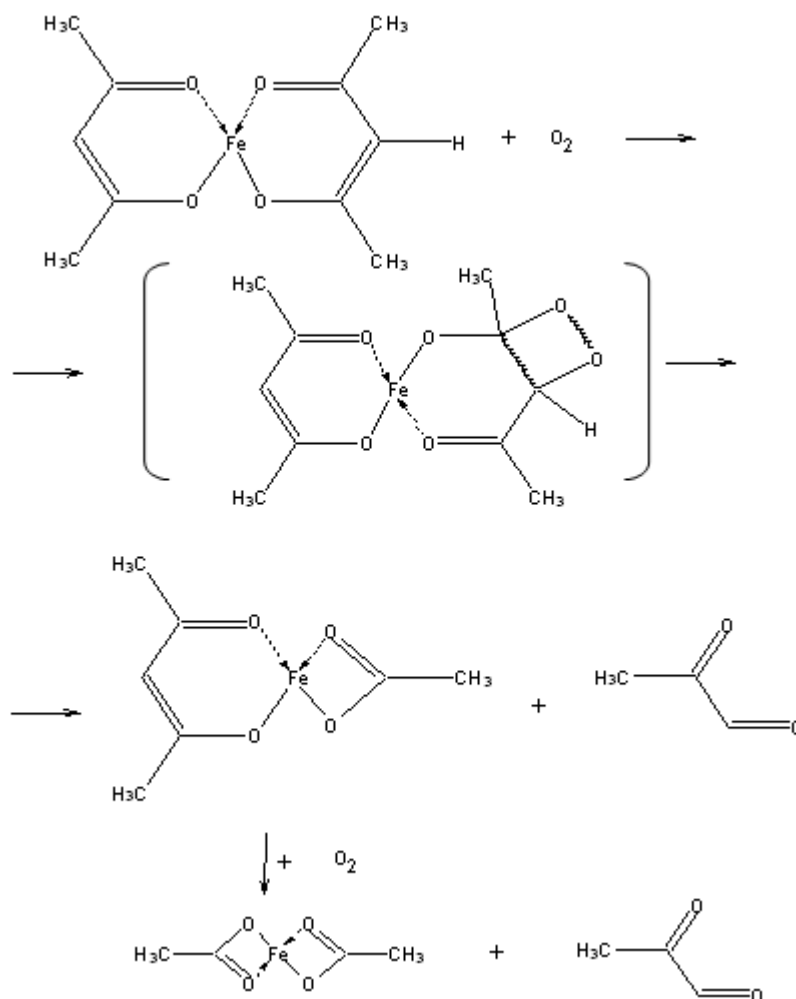


Схема 4. Принципиальная схема O_2 -зависимой конверсии 2,4-пентандиона, катализируемой ацетилацетон диоксигеназой Fe(II) .

Как и в случае катализа комплексами никеля, активные селективные продукты трансформации – полиядерные гетеролигандные комплексы вероятной структуры:

$\text{Fe(II)}_x(\text{асас})_y(\text{OAc})_z(\text{L}^2)_n$ ($\text{L}^2=\text{ДМФА}$) [56, 67].

Конечный продукт трансформации ацетилацетонатных лигандов, Fe(II)(OAc)_2 (Схема 4), как и ацетат никеля(II), катализирует гетеролитический распад ФЭГ на фенол и ацетальдегид. С образованием полностью окисленной формы катализатора связано резкое падение селективности $\mathcal{S}_{\text{ФЭГ}}$ [56, 59, 67].

Распад C-C связей в β -дикетонах, осуществ-

ляемый ферментами, вызывает растущий интерес в связи с различными аспектами медицины, биокатализа, физиологии млекопитающих. Механизмы, по которым этот распад осуществляется, удивительно разнообразны [69]: от гидролитических процессов с участием металлов [69] до реакций, катализируемых диоксигеназами [68]. CO , один из продуктов распада $(\text{асас})^-$ иона молекулярным кислородом, направления распада, осуществляемого Ni(II) -содержащей асиредуктоном диоксигеназой, ARD (и в случае окисгенирования L^1 ($\text{L}^1=(\text{асас})^-$, $(\text{енатас})^-$) в комплексах $\text{Ni(L}^1)_2\text{L}^2$ (Схемы 1-3)), который

ранее считался токсичным и ненужным продуктом, в настоящее время рассматривается в качестве представителя нового класса передатчиков нервных импульсов [68].

3в. Моделирование каталитической активности комплексов переходных металлов с помощью добавок четвертичных солей аммония и макроциклических полиэфиров в качестве лигандов-модификаторов. Н-связи в механизме катализа.

Четвертичные соли аммония – хорошо известны в качестве катионных ПАВ. Эти амфифильные молекулы в водном растворе ассоциируются в мицеллы, и при более высоких концентрациях – в лиотропные (типичный представитель цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ) или термотропные мезофазы. Кроме того, четвертичные соли аммония используются в качестве межфазных катализаторов и ионных жидкостей (ILs) в синтезе наноразмерных катализаторов [70–74].

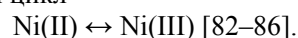
Ранее было установлено, что четвертичные соли аммония R_4NX могут играть две различные роли в каталитической реакции в водно-органической системе. Эти соли могут действовать в качестве катализаторов межфазного переноса, но также R_4NX часто сами непосредственно включаются в каталитическую реакцию. Так, например, в реакциях оксигенирования ароматических соединений липофильная соль аммония переносит H_2O_2 в органическую фазу, а также, являясь кислотой Льюиса, образует $R_4NBr(Br_2)_n$ или $R_4NBr(HBr)_n$ аддукты, активируя Br_2 или соли HBr по отношению к электрофильной атаке ароматического кольца [75]. В реакциях каталитического окисления стирола в бензальдегид пероксидом водорода в системах вода – органический растворитель соли аммония за счёт образования водородных связей полностью переносят в органическую фазу H_2O_2 и катализатор (Ru, Pd). Помимо этого, изменяют свойства катализатора: образуя комплексы с катализатором, воздействуют на его активность (скорость и селективность реакции) [75]. В окислении *n*-ксилола в водно-органической системе в присутствии $CoBr_2$ и R_4NBr каталитически активными являются комплексы $CoBr_2$ с R_4NBr [76]. Известно также, что каталитическая активность ЦТАБ в присутствии соединений металлов зависит от структурных изменений в образовавшихся обращённых мицеллах [77, 78].

Установлена способность четвертичных солей аммония к образованию комплексов с соединениями переходных металлов. Доказано, например, что $M(acac)_2$ ($M=Ni, Cu$) образуют с R_4NX ($X=(acac)^-$, $R=Me$) комплексы состава

$[R_4N][M(acac)_3]$. Получены спектральные доказательства октаэдрической геометрии для этих комплексов [79]. Синтезированы и изучены физические свойства комплексов $[Me_4N]NiBr_3$ [80].

Способность краун-эфиров к избирательному комплексообразованию является одним из их привлекательных свойств. Краун-эфиры представляют интерес как катализаторы межфазного переноса и в качестве моделей активных центров ферментов [71, 81]. Интермолекулярные и интрамолекулярные водородные связи играют важную роль в процессах с участием краун-эфиров [81].

Интерес к изучению структуры и каталитической активности комплексов никеля (особенно комплексов никеля с макроциклическими лигандами) значительно возрос в последние годы в связи с открытием никель-содержащих ферментов. Это, уже упомянутая $Ni(II)$ -содержащая диоксигеназа *acireductone dioxygenase*, ARD. Уреаза с биядерным комплексом никеля с N/O-донорными лигандами в составе активного центра фермента. Окислительно-восстановительные ферменты метил-S-коэнзим-M-редуктаза с кофактором тетра-аза-макроциклическим комплексом никеля с гидрокорфином $Ni(I)F_{430}$, аксиально координированным внутри полости фермента; $[NiFe]$ гидрогеназа с комплексом $Ni(III)$ в составе активного центра; никельсодержащий фермент супероксиддисмутаза, включающий каталитический цикл



Включение катионов переходных металлов в полость макроциклических полиэфиров к настоящему времени доказано различными физико-химическими методами. При этом конкретная структура комплекса определяется не только геометрическим соответствием иона металла и полости краун-эфира, но всей совокупностью электронных и пространственных факторов, создаваемых атомом металла, полиэфиром, другими лигандами, а также растворителем [87].

Способность четвертичных солей аммония, а также краун-эфиров к образованию комплексов с соединениями металлов переменной валентности, была использована нами при дизайне эффективных каталитических систем.

Ранее нами было установлено, что при относительно низких концентрациях никелевого катализатора ($Ni(L^1)_2 \sim 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($L^1=(acac)^-$ ($enamac^+$))) селективность окисления этилбензола в ФЭГ существенно высокая: $S_{ФЭГ, max} = 90\%$. Этот факт можно объяснить, анализируя схему катализированного окисления, включающую участие катализатора в иницировании цепей при взаимодействии Кт с $ROOH$, в продолжении цепей ($Кт + RO_2^{\cdot} \rightarrow$), и учитывая цепной распад $ROOH$. При этих условиях уменьшение концентрации катализатора должно привести не только к снижению скорости реакции, но и к увеличению максималь-

ной концентрации гидропероксида $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ [8]. Действительно, при уменьшении $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]_0$ ($\leq 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) мы наблюдали рост $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$, при этом величина $S_{\text{ФЭГ, max}}$ также возрастала. Мы установили, что изменяется направление образования побочных продуктов. АФ и МФК при этих условиях образуются не при распаде ФЭГ, а параллельно ФЭГ, т.е. $w_{\text{P}} / w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ ($\text{P} = \text{АФ}$ или МФК). Кроме того, $w_{\text{АФ}} / w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, что указывает на параллелизм образования АФ и МФК [33, 59, 60]. Добавки электронодонорных монодентатных лигандов L^2 в реакцию окисления этилбензола, катализируемую комплексом никеля при $[\text{Кт}]_0 \leq 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л оказываются не эффективными, и изменений в значениях $S_{\text{ФЭГ, max}}$ и $C_{S=90\%}$ в случае $\text{L}^2 = \text{ГМФА}$, МП практически не наблюдается [33, 56, 59].

Мы предположили, что введение 18К6 или R_4NX в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_2$ ($[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]_0 \sim 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) может привести к увеличению параметра C при сохранении $S_{\text{ФЭГ, max}}$ не менее чем 90%. Это предположение было основано на следующих литературных данных.

Известна, например, способность краун-эфиров катализировать электрофильные реакции присоединения по γ -С атому ($\text{асас})^-$ лиганда [71, 88].

Известно также, что R_4NX образуют с ацетилацетоном в углеводородных средах комплексы с сильной водородной связью $\text{R}_4\text{N}^+(\text{X} \dots \text{НОСMe}=\text{CHCOMe})^-$, в которых ацетилацетон полностью енолизирован [89]. Вполне вероятным является контролируемое R_4NX региоселективное присоединение O_2 по γ -С-атому ($\text{асас})^-$ лиганда в комплексе $\text{M}(\text{асас})_n \cdot \text{R}_4\text{NX}$. Различные электрофильные реакции в комплексах $\text{R}_4\text{N}^+(\text{X} \dots \text{НОСMe}=\text{CHCOMe})^-$ проходят по γ -С-атому ацетилацетона. [71, 89].

Очевидно, благоприятное сочетание водородного связывания, электронных и стерических факторов, проявляющихся при координации 18К6 и R_4NX , могут не только способствовать формированию активных n -ядерных гетеролигандных комплексов (Схемы 1-4), но и затормозить трансформацию активного катализатора в неактивные частицы.

При введении добавок 18К6 (Me_4NBr) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$, были получены экстраординарные результаты.

Наблюдалось значительное увеличение конверсии окисления этилбензола в ФЭГ от $C=4-6$ ($\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2$) до $C=12\%$ ($\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 \cdot (\text{18К6})_n$ ($n=1, 2$)) и от $C=12$ ($\text{Ni}(\text{II})(\text{енамас})_2$) до $C=16\%$ в случае катализа ($\text{Ni}(\text{II})(\text{енамас})_2 \cdot \text{18К6}$) ($S_{\text{ФЭГ}} =$ не ниже 90%). Кроме этого существенно возрастала начальная скорость окисления w_0 (рис. 1) и максимальная селективность окис-

ления этилбензола в ФЭГ $S_{\text{ФЭГ, max}}$ (от 90% до 98–99%) [33, 90, 91]. В этом случае $S_{\text{ФЭГ, max}}$ наблюдается в начале реакции.

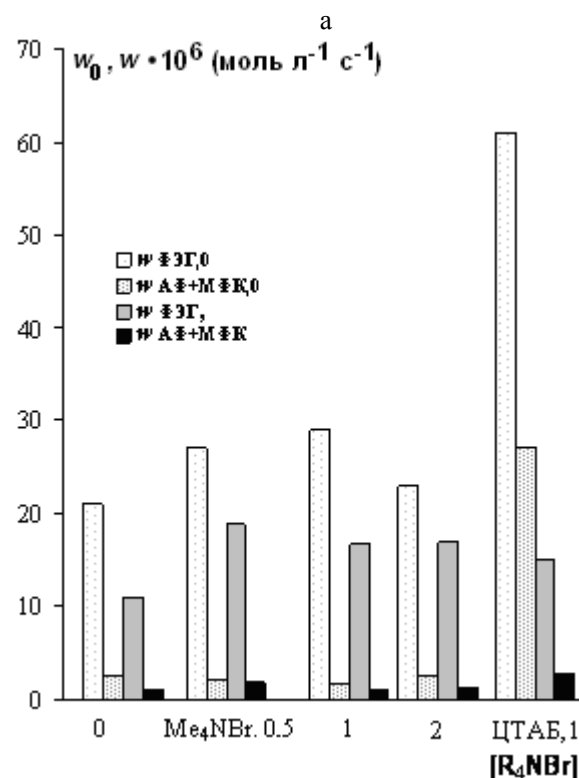
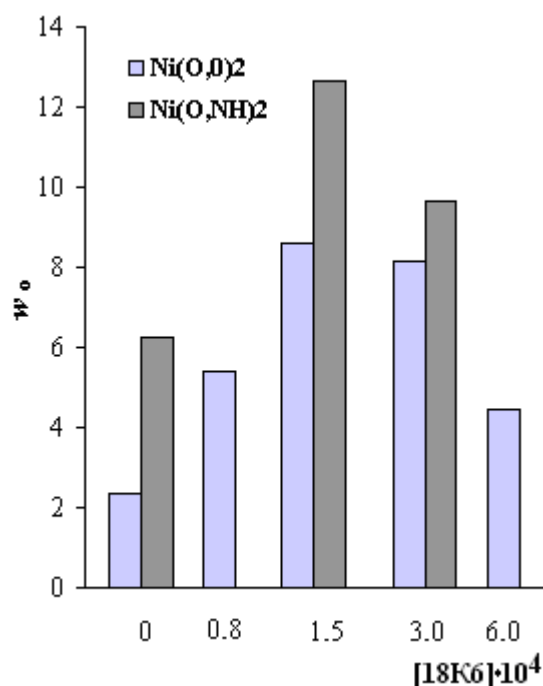


Рис. 1: а. Зависимости начальных скоростей $w_0 \cdot 10^5$ (моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$) от концентрации $[\text{18К6}]$ (моль/л) в реакции окисления этилбензола, катализируемых $\{\text{M}(\text{L}^1)_2 + \text{18К6}\}$ ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$, $\text{L}^1 = \text{асас}^{-1}$, енамас^{-1}). $[\text{M}(\text{L}^1)_2] = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 120°C .

б. Зависимости начальных скоростей w_0 и скоростей w в реакции окисления этилбензола, катализируемой $\{\text{M}(\text{L}^1)_2 + \text{R}_4\text{NBr}\}$ ($\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$, $\text{L}^1 = \text{асас}^{-1}$) от $[\text{R}_4\text{NBr}] \cdot 10^3$ (моль/л). $[\text{M}(\text{L}^1)_2] = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 120°C .

При введении добавок Me_4NBr в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2$ также наблюдается рост максимальной селективности окисления в ФЭГ ($S_{\text{ФЭГ, max}}=95\%$) и w_0 . Селективность в границах $90\% < S \leq 95\%$ сохраняется при более глубоких степенях превращения этилбензола $C \approx 19\%$, чем при использовании 18К6 в качестве L^2 ($C \approx 12\%$). При этом в отличие от $L^2 = 18\text{К6}$ $S_{\text{ФЭГ, max}}$ наблюдается при $C=2-3\%$. [33, 92, 93].

Добавки 18К6 или Me_4NBr в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$, приводят к существенному торможению гетеролиза ФЭГ с образованием фенола, реакции, которая ответственна за снижение селективности $S_{\text{ФЭГ, max}}$ катализированного окисления в развившемся процессе. При этом период индукции образования PhOH в присутствии добавок Me_4NBr значительно выше, чем в случае $L^2 = 18\text{К6}$ [90–93].

Влияние добавок четвертичной соли аммония на каталитическую активность $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2$ в качестве селективного катализатора окисления этилбензола в ФЭГ чрезвычайно зависит от строения радикала R аммонийного катиона. Если используется **цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)** в качестве R_4NBr , т.е. при замене одного метильного радикала в аммонийном катионе на радикал $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $S_{\text{ФЭГ, max}}$ снижается до 80–82% [92, 93]. При этом существенно возрастает начальная скорость реакции w_0 , в ~ 4 раза по сравнению с катализом окисления этилбензола комплексом $\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2$ в отсутствие добавок лиганда. Начальная скорость накопления ФЭГ $w_{\text{ФЭГ, 0}}$ выше, чем в случае катализируемого системой $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$ окисления этилбензола. Однако при этом значительно возрастают также начальные скорости накопления побочных продуктов АФ и МФК (рис. 1б). Образование фенола, продукта гетеролиза ФЭГ, и уменьшение селективности $S_{\text{ФЭГ}}$ наблюдается при более низких конверсиях РН.

Анализ последовательности образования продуктов окисления этилбензола, катализируемого системами $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_2 + 18\text{К6}\}$ и $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{R}_4\text{NBr}\}$ показал, что механизм образования продуктов не меняется по сравнению с катализом $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ или $\{\text{Ni}(\text{L}^1)_2 + \text{ГМФА}\}$ ($[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]_0 = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Было установлено, что на протяжении всей реакции окисления этилбензола ФЭГ, АФ и МФК образуются параллельно ($w_{\text{Р}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$), АФ и МФК – также параллельно ($w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$).

Катализ окисления этилбензола системой $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{ЦТАБ}\}$, по-видимому, не связан с формированием микрофазы по типу обращённых мицелл, поскольку мицеллярный эффект ЦТАБ, проявляющийся при $t < 100^\circ\text{C}$ [77], как правило, не важен при $t \geq 120^\circ\text{C}$. Кроме того, как мы видели, система $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{ЦТАБ}\}$

не активна в распаде ROOH .

Для оценки каталитической активности комплексов никеля в качестве катализаторов окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид мы предложили использовать параметр $S \cdot C$. Здесь S – усреднённая селективность окисления этилбензола в ФЭГ, изменяющаяся в ходе окисления в границах от S_0 в начале реакции до некоторого значения S_{lim} , условной величины, выбранной в качестве стандарта, C – степень конверсии углеводорода при $S = S_{\text{lim}}$. Для серии сравниваемых по селективности каталитических реакций за S_{lim} была выбрана величина $80\% \approx S_{\text{ФЭГ, max}}$ в реакции некатализированного окисления этилбензола. Значения селективности оценивались в границах: $S_0 \leq S \leq S_{\text{lim}}$ ($S_{\text{max}} > 80\%$) [33, 60]. Система $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$ по значению параметра $S \cdot C$ ($S \cdot C \sim 24 \cdot 10^2$ (%)) наиболее активный катализатор окисления в ФЭГ по сравнению с $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_2 + L^2$ ($L^2=0$, ГМФА)} и $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{L}^1)_2 + 18\text{К6}\}$ [91].

Мы установили, что в присутствии 18К6 или R_4NBr только, без никелевого комплекса, наблюдается автокаталитическое развитие процесса окисления этилбензола с начальными скоростями, на порядок величины меньшими. Значение $S_{\text{ФЭГ, max}}$, равное 85% (18К6) или 95% (Me_4NBr) в начале окисления, быстро снижается с увеличением конверсии этилбензола. Образование PhOH наблюдается с самого начала реакции. Синергические эффекты увеличения параметров w_0 и $S \cdot C$ свидетельствуют об образовании активных комплексов $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ с (L^2) [94] состава 1:1 и 1:2 ($L^1 = (\text{асас})^-$, ($\text{енамас})^-$; $L^2 = 18\text{К6}$), 1:1 ($L^1 = (\text{асас})^-$; $L^2 = \text{R}_4\text{NBr}$) [90–93], а также продуктов их трансформации (рис. 1 (а, б), 2). Стабильность гомо- и полиядерных гетеролигандных комплексов $\text{Ni}_x(\text{L}^1)_y(\text{L}^1_{\text{ox}})_z(\text{L}^2)_n$ ($L^1_{\text{ox}} = \text{MeCOO}^-$, $L^2 = 18\text{К6}$, R_4NBr) («А»), формирующихся в ходе окисления, может быть следствием как интра-, так и интермолекулярных водородных связей. Вероятность образования супрамолекулярных структур в этом случае высока [95–97].

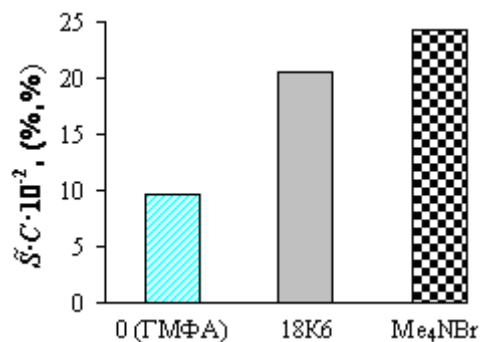


Рис. 2. Параметр $S \cdot C \cdot 10^2$ (%·%) в реакциях окисления этилбензола при катализе каталитическими системами $\{\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2 + L^2\}$, где $L^2=0$ (ГМФА), 18К6, Me_4NBr . $[\text{Ni}(\text{II})(\text{асас})_2] = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 120°C .

Образование комплексов $Ni(L^1)_2$ с $L^2=18K6$ или R_4NBr было также подтверждено спектрофотометрически при анализе УФ – спектров поглощения растворов $Ni(L^1)_2$ и R_4NBr (18K6) и их смесей. При этом L^2 координируется с ионом металла с сохранением лиганда L^1 во внутренней координационной сфере комплекса [90, 92]. При образовании комплексов $Ni(L^1)_2$ с L^2 помимо аксиальной координации по пятому координационному месту иона никеля(II) вполне вероятна внешнесферная координация L^2 (Н-связывание) с L^1 -ионом.

Возможность внешнесферной координации R_4NX с β -дикетонатами ($Ni(II)$, $Fe(III)$) была продемонстрирована нами при использовании комплексов $Fe(III)(асас)_3$ в присутствии различных R_4NX . Трис(ацетилацетонат)железа(III) имеет в УФ-области спектра полосу поглощения при $\nu=37\cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ ($CHCl_3$), обусловленную $\pi - \pi^*$ -переходом в сопряжённом цикле (асас) – иона [92, 93]. В присутствии солей Me_4NBr , $n-C_{16}H_{33}Me_3NBr$ (ЦТАБ), $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_3C_6H_5NCl$, Bu_4NI и Bu_4NBr наблюдается уменьшение максимума поглощения и bathochromный сдвиг п.п. до $\nu=36\cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\lambda \approx 10\text{ нм}$). Такое изменение в спектре отражает влияние R_4NX на сопряжение в (асас) лиганде при внешнесферной координации. Изменение сопряжения в хелатном кольце ацетилацетонатного комплекса может происходить вследствие участия кислородных атомов (асас) – иона в образовании координационных связей с ионом аммония, либо водородных связей с алкильными заместителями иона аммония [92, 93].

Как и в случае окисления этилбензола, катализируемого комплексами никеля $Ni(L^1)_2$, величина $S_{ФЭГ, \max}$ при катализе $Fe(III)(асас)_3$ увеличивается при уменьшении концентрации [Кт]. Однако это увеличение менее существенное, от $S_{ФЭГ} = 42\text{--}46\%$ до $S_{ФЭГ} = 65\%$. Мы также наблюдали уменьшение скорости окисления этилбензола при снижении $[Fe(III)(асас)_3]$. Однако зависимость $[ФЭГ]_{\max}$ от $[Fe(III)(асас)_3]$ проходит через максимум, что указывает на более сложный механизм катализа в этом случае [67, 93, 98].

$Fe(III)(асас)_3$, и $Fe(II)(асас)_2$, формирующийся в ходе окисления этилбензола не проявляют активности в распаде ФЭГ [67, 93, 98]. В наших работах было установлено, что в реакциях окисления этилбензола при катализе $Fe(III)(асас)_3$ в широком диапазоне концентраций [Кт] ($[Кт]=(0.5\div 5)\cdot 10^3\text{ моль/л}$, (80, 120°C)) продукты окисления МФК и АФ также, как и ФЭГ, являются основными продуктами. МФК и АФ образуются параллельно ФЭГ в начале реакции и при более глубоких стадиях окисления: $w_P/w_{ФЭГ}$ постоянная величина, отличная от нуля, при $t \rightarrow 0$ ($P=АФ$ или МФК) [67, 93, 98]. Влияние электро-

нодонорных экстра лигандов-модификаторов 18K6, R_4NBr на параметры w , $S_{ФЭГ}$ и $C(S \cdot C)$ окисления этилбензола, катализируемого $Fe(III)(асас)_3$ изучено нами при $[Кт] = 5\cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$ (80°C). Как было установлено ранее, при окислении этилбензола, катализируемом $Fe(III)(асас)_3$ ($5\cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$) в отсутствие лиганда модификатора L^2 , окисление лиганда (асас) ионом $Fe(III)$, сопровождающееся снижением $S_{ФЭГ}$, мало вероятно. Концентрация $[ФЭГ] = [ФЭГ]_{\max}$. Окисление после периода автоускорения, связанного с переходом $Fe(III)$ в $Fe(II)$, в стационарном режиме реакции развивается с постоянной максимальной скоростью $w_0 = w_{\max} = w_{\lim} = \text{const}$.

В присутствии монодентатного лиганда ГМФА величина $S_{ФЭГ, \max}$ возрастала от 42 до ~57%, конверсия C от 5 до 15%. Это максимальные эффекты роста $S_{ФЭГ}$ и C окисления этилбензола, катализируемого $Fe(III)(асас)_3$, достигаемые при использовании электронодонорных монодентатных экстра лигандов-модификаторов [67, 93].

В реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{Fe(III)(асас)_3(5\cdot 10^{-3}\text{ моль/л}) + R_4NBr(0.5\cdot 10^{-3}\text{ моль/л})\}$ ($R_4NBr=ЦТАБ$) (80°C) величина $S_{ФЭГ, \max}=65\%$, выше, чем в случае применения добавок монодентатного лиганда ГМФА, и наблюдается в развившемся процессе (рис. 4а (1, 2)) [93]. Быстрое падение $S_{ФЭГ}$ на начальных стадиях окисления этилбензола связано с трансформацией комплексов $Fe(III)$ в комплексы $Fe(II)$ (период автоускорения). При катализе формирующимися комплексами $(Fe(II)(асас)_2)_m \cdot (R_4NBr)_n$ наблюдается рост $w_{ФЭГ, 0}$, снижение $w_{P, 0}$ и $[ФЭГ]_{\max}$. С ростом глубины реакции происходит увеличение $S_{ФЭГ}$, сопровождаемое значительным снижением скоростей образования АФ и МФК в параллельных стадиях продолжения цепи ($Кт + RO_2^* \rightarrow$), и квадратичного обрыва цепи ($w_P/w_{ФЭГ} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, $w_{АФ}/w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$). Конверсия возрастает от $C = 4$ до ~8% (при $S_{ФЭГ}=40\text{--}65\%$) (рис. 4а). Добавки ЦТАБ в реакцию окисления этилбензола, катализируемую $Fe(III)(асас)_3$, приводят к существенному торможению гетеролиза ФЭГ с образованием фенола, ответственного за снижение $S_{ФЭГ}$.

Параметр $S \cdot C$ возрастает ~ в 2.6, 2.36, 1.4 раз для $R_4NBr=ЦТАБ$, $(C_2H_5)_4NBr$, Me_4NBr , соответственно, по сравнению с катализом $Fe(III)(асас)_3$ ($S \cdot C=2.1\cdot 10^2$ (%,%)). В данном случае в качестве стандарта $S_{\lim}$ мы приняли величину $S_{\lim}=40\%$, значение селективности, приблизительно равное $S_{ФЭГ}$ окисления этилбензола в присутствии $Fe(III)(асас)_3$ ($5\cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$) (80°C) в стационарном режиме реакции.

C – Конверсия, при которой $S_{ФЭГ} \leq S_{\lim}$. Неаддитивные (синергические) эффекты роста параметров $S \cdot C$ и w_0 , наблюдаемые в реакциях окисления этилбензола, катализиру-

емых Fe(III)(асас)_3 в присутствии добавок R_4NBr , а также полученные кинетические закономерности указывают на образование каталитически активных комплексов [94], предположительно, $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_m \cdot (\text{R}_4\text{NBr})_n$ а также комплексов, формирующихся в процессе окисления этилбензола в результате трансформации $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_m \cdot (\text{R}_4\text{NBr})_n$.

Таким образом, наибольший эффект роста $S \cdot C$ получен в случае добавок ЦТАБ. Как показано выше, при катализе комплексами никеля Ni(II)(асас)_2 $S_{\text{ФЭГ, max}}$ снижалась от 90 до 80–82% в присутствии добавок ЦТАБ, а в случае добавок Me_4NBr наблюдалось увеличение $S_{\text{ФЭГ, max}}$ до 94% [93].

Вследствие благоприятной комбинации электронных и стерических факторов, проявляющихся при внутри- и внешнесферной координации (Н – связи) ЦТАБ с Fe(II)(асас)_2 , окислительный распад ацетилацетонатного лиганда может происходить по «dioxygenase-like», механизму, представленному Схемой 4. Вероятность образования стабильных комплексов структуры $\text{Fe(II)}_x(\text{асас})_y(\text{ОАс})_z(\text{ЦТАБ})_n$ («В») велика. При внешнесферной координации ЦТАБ, очевидно, могут возникнуть стерические препятствия для региоселективного окисления (асас) – лиганда, и превращения промежуточного комплекса («В») в конечный продукт диоксигенирования.

В случае катализа системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ДМФА}\}$ образующиеся в ходе окисления этилбензола комплексы $\text{Fe(II)}_x(\text{асас})_y(\text{ОАс})_z(\text{ДМФА})_n$, не стабильны, хотя ДМФА подобно ЦТАБ образует Н – связи с (асас) – ионом [67]. Наблюдается быстрое снижение $S_{\text{ФЭГ}}$. Величина $S_{\text{ФЭГ, max}}$ при катализе системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ДМФА}\}$ не выше, чем при катализе Fe(III)(асас)_3 в отсутствие добавок. Если использовать ГМФА в качестве аксиального лиганда, формирующийся *in situ* комплекс $\text{Fe(II)(асас)}_2 \cdot \text{ГМФА}$ не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола, хотя ГМФА характеризуется более высоким значением донорного числа (по В. Гутманну): $\text{DN(ГМФА)} = 155.28$ кДж/моль, по сравнению с ДМФА: $\text{DN(ДМФА)} = 106.47$ кДж/моль [67].

Катализ окисления этилбензола системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ЦТАБ}\}$ (80°C) в случае использования малых концентраций ЦТАБ ($0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), на порядок меньших концентрации $[\text{Fe(III)(асас)}_3]$, по-видимому, не связан с образованием микрофазы по типу сферических мицелл [77, 78]. Система $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ЦТАБ}\}$ не активна в распаде ФЭГ, продукты ФЭГ, АФ, МФК образуются параллельно: $w_{\text{р}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$. Аналогичный механизм образования ФЭГ, АФ, МФК установлен при использовании добавок немицеллообразующих Me_4NBr или $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$. Увели-

чение $[\text{ЦТАБ}]$ ($[\text{ЦТАБ}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) приводит к резкому снижению скорости накопления ФЭГ и $[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$, по-видимому, за счёт ускорения распада ФЭГ, возможно, вследствие включения ФЭГ в мицеллы ПАВ, построенные по типу обращённых мицелл, вероятность образования которых возрастает с ростом $[\text{ЦТАБ}]$ [77, 78].

Таким образом, мы установили интересный факт – каталитический эффект малых концентраций $[\text{R}_4\text{NBr}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, на порядок меньших $[\text{Fe(III)(асас)}_3]$. Известно, что QX образуют с соединениями металлов комплексы с различным соотношением QX и металла в зависимости от растворителя [93]. Образование полиядерных гетеролигандных комплексов $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_m \cdot (\text{R}_4\text{NBr})_n$ (а также $\text{Fe(II)}_x(\text{асас})_y(\text{ОАс})_z(\text{R}_4\text{NBr})_n$) представляется весьма вероятным.

3г. Трёхкомпонентные каталитические системы, включающие бис(ацетилацетонат) никеля(II) и добавки электронодонорного соединения L^2 и фенола в качестве экстра лигандов-модификаторов.

Одним из эффективных методов контроля селективного окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид молекулярным кислородом является использование наряду с Ni(II)(асас)_2 и добавками электронодонорного лиганда L^2 ($L^2 = \text{MSt}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$), МП, ГМФА) третьего компонента каталитической системы – фенола (PhOH) [99].

Мы открыли феномен значительного увеличения параметров $S \cdot C$, C (при $S_{\text{ФЭГ}} \sim 85\text{--}90\%$) и концентрации гидропероксида ($[\text{ФЭГ}]_{\text{max}}$) в случае окисления этилбензола в присутствии трёхкомпонентной системы $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + L^2 + \text{PhOH}\}$, по сравнению с катализом бинарной системой $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + L^2\}$. Оказалось, что эффективность каталитической системы $\{\text{M}(L^1)_2 + L^2\}$, оцениваемая величиной параметра $S \cdot C$, значительно увеличивается в присутствии PhOH .

Полученные синергические эффекты увеличения $S \cdot C$ при катализе системой $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + \text{МП}\}$ в присутствии ингибитора фенола свидетельствовали о необычной каталитической активности образующихся тройных комплексов $[\text{M}(L^1)_2 \cdot (L^2)_n \cdot (\text{PhOH})_m]$. Зависимость $S \cdot C$ от концентрации $[\text{МП}]$ (при условиях $[\text{PhOH}] = [\text{Ni(II)(асас)}_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) имеет экстремум $(S \cdot C)_{\text{max}} \sim 17.5 \cdot 10^2$ (%), (при $[\text{МП}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что соответствует образованию комплексов $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot \text{МП}$ (1:1) (в отсутствие PhOH)). Характерно, что значение $(S \cdot C)_{\text{max}} \sim 17.5 \cdot 10^2$ (%), превышает величину $S \cdot C$ для комплексов $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot \text{МП}$ ($11.9 \cdot 10^2$ (%)) и координационно-насыщенных комплексов $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot 2\text{МП}$. Аналогичная экстремальная зависимость $S \cdot C$ от концентрации $[\text{Ni(II)(асас)}_2]$ наблюдалась при

$[\text{PhOH}] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{МП}] = \text{const} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($(S \cdot C)_{\text{max}} = 17.47 \cdot 10^2$ (%)) при $[\text{Ni(II)(асас)}_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Зависимость $S \cdot C$ от концентрации $[\text{PhOH}]$ (при $[\text{Ni(II)(асас)}_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{МП}] = \text{const} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л) достигает экстремума ($(S \cdot C)_{\text{max}} = 17.5$ и $18.12 \cdot 10^2$ (%)) при двух значениях $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ и $4.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно (рис. 3а).

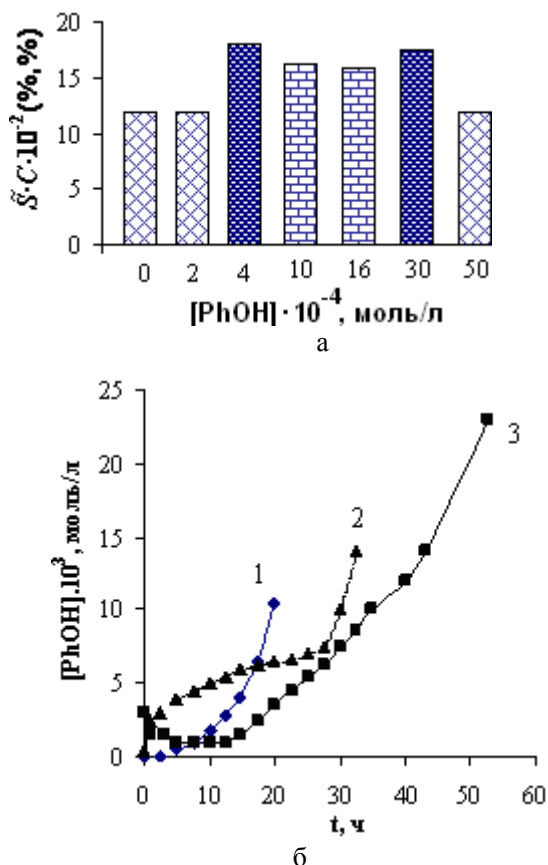


Рис. 3: (а) Зависимость параметра $S \cdot C \cdot 10^{-2}$ (%), от $[\text{PhOH}]$ в реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + \text{МП} + \text{PhOH}\}$.

$[\text{Ni(II)(асас)}_2] = \text{const} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{МП}] = \text{const} = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 120°C.

(б) Кинетика накопления PhOH в реакции окисления этилбензола, катализируемой бинарной системой $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + \text{МП}\}$ (1) и двумя тройными системами $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + \text{МП} + \text{PhOH}\}$ с различными значениями $[\text{PhOH}] = 4.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2) или $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3).

$[\text{Ni(II)(асас)}_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{МП}] = 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 120°C.

Анализ кинетических закономерностей окисления этилбензола при катализе двумя системами $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{МП} (7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) + \text{PhOH}\}$ при $[\text{PhOH}] = 3 \cdot 10^{-3}$ или $4.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л указывает на формирование в ходе окисления одних и тех же каталитически активных комплексов состава 1:1:1 [94, 99].

Небольшие различия, наблюдаемые в кинетике накопления ФЭГ и PhOH на начальных стадиях двух реакций, обусловлены различ-

ными начальными условиями формирования тройных комплексов $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot (\text{L}^2) \cdot (\text{PhOH})$. При катализе тройной системой с малой концентрацией фенола $[\text{PhOH}] = 4.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается быстрый рост концентрации фенола до $[\text{PhOH}] = (3-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л (при $t = 0-5$ ч). Концентрация $[\text{PhOH}] = (3-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л ~ соответствует $[\text{PhOH}]$ для комбинации $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{МП} (7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}) + \text{PhOH} (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ и образованию комплекса $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot (\text{L}^2) \cdot (\text{PhOH})$ (рис. 3б). Рост скорости накопления фенола в результате гетеролиза ФЭГ на начальных стадиях реакции можно объяснить усилением кислотных свойств фенола в результате внешнесферной координации PhOH с комплексом никеля $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot \text{МП}$ [100].

Это предположение подтверждается следующими фактами. Накопление фенола (а не расходование фенола) с максимальной начальной скоростью $w_{\text{PhOH},0} = w_{\text{PhOH},\text{max}}$ наблюдается при введении добавок PhOH ($3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в реакцию окисления этилбензола, катализируемую координационно-насыщенными комплексами $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot 2\text{МП}$. Аналогичные результаты получены при катализе окисления этилбензола бинарной системой $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 (3.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{PhOH} (4.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л})\}$ в случае, когда $[\text{МП}] = 0$ [99].

Необычные результаты получены нами в случае катализа трёхкомпонентной системой, включающей NaSt в качестве L^2 , $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 (3.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{NaSt} (3.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{PhOH} (3.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ (120°C). Параметры $C > 35\%$ (при $S_{\text{ФЭГ},\text{max}} = 85-87\%$), концентрация $[\text{ФЭГ}]_{\text{max}} = 1.6 - 1.8$ моль/л (~27% вес), $S \cdot C \sim 30.1 \cdot 10^2$ (%), намного выше, чем при катализе другими тройными каталитическими системами $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ и наиболее активными бинарными системами [99]. Эти данные и результаты, полученные при использовании других эффективных тройных систем (с $\text{L}^2 = \text{LiSt}$, МП, ГМФА) защищены патентом РФ № 2237050, дата регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 17 декабря 2004 г.; авторы Л.И. Матиенко, Л.А. Мосолова, патентообладатель Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН.

Подобие феноменологии окисления этилбензола в присутствии $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + \text{L}^2 + \text{PhOH}\}$ ($\text{L}^2 = \text{NaSt}$ или МП) позволило предположить аналогичный механизм селективного катализа в обоих случаях, т.е. при катализе формируемыми в ходе окисления тройными комплексами $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot \text{L}^2 \cdot \text{PhOH}$. Установлено параллельное образование ФЭГ и побочных продуктов АФ и МФК: $w_{\text{P}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ ($\text{P} = \text{АФ}$ или МФК) и $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$ в течение реакций окисления этилбензола, катализируемых системами $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 +$

МП(NaSt) + PhOH}. Рост $S_{ФЭГ}$ при катализе комплексами $Ni(II)(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH$ ($L^2=NaSt$, МП) по сравнению с некатализированным окислением связан с изменением направления образования побочных продуктов АФ, МФК: (АФ, МФК образуются не при распаде ФЭГ, как это имеет место в случае некатализированного окисления), а также торможением гетеролитического распада ФЭГ.

Преимуществом тройных систем является то, что образующиеся *in situ* комплексы $Ni(II)(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH$ активны в течение длительного времени, лиганд (acac) не подвергается трансформации в ходе окисления этилбензола. В связи с этим, по-видимому, введение в реакционную систему фенола наряду с $\{Ni(II)(acac)_2 + L^2\}$ в начале окисления этилбензола является одним из наиболее эффективных методов дизайна каталитических систем для селективного окисления этилбензола в ФЭГ. Высокая активность трёхкомпонентных систем $\{Ni(II)(acac)_2 + MSt + PhOH\}$ ($MSt=NaSt$, LiSt), как катализаторов селективного окисления этилбензола в ФЭГ обусловлена формированием чрезвычайно устойчивых **гетеробиядерных гетеролигандных комплексов** $Ni(II)(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH$, что приводит к эффектам значительного увеличения степени конверсии и выхода α -фенилэтилгидропероксида [99].

4. РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МЕХАНИЗМАХ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Как правило, при подборе подходящих аксиальных лигандов-модификаторов L^2 , контролирующих активность и селективность металлокомплексных гомогенных катализаторов, внимание исследователей сфокусировано, главным образом, на стерических и электронных свойствах L^2 . При этом наименее исследованы взаимодействия во внешней координационной сфере и роль водородных связей, которыми обычно трудно управлять [101, 102].

Известна роль вторичных взаимодействий (водородные связи, перенос протона) в активном центре металлоферментов. Важность Н-связей для связывания молекулярного кислорода O_2 и активации O_2 металлоферментами хорошо изучена [103]. Например, удаление из активного центра частей молекул, образующих Н-связи с $Fe-O_2$ комплексом в гемоглобинах, вызывает потерю дыхания [104]. К тому же, сродство к O_2 в гемоглобинах находится в определённом соотношении с сетью Н-связей, окружающей Fe -центр. Наблюдается дисфункция в Цитохроме Р450, если разрывается активное место с сетью Н-связей, располагающейся проксимально к $Fe-O_2$ [105].

Н-связывающие взаимодействия полезны для дизайна каталитических систем, имитирующих активность ферментов.

Участие Н-связей в связывании O_2 комплексами кобальта и активации O_2 изучено в [106]. Комплексы кобальта $[Co^{II}H_22^{iPr}]^-$ ($\{bis[(N'-трет-бутилуридо)-N-этил]-(N'-изопропилкарбамоилметил)-аминатокобальтат(II)\}$ калия) и $[Co^{II}H1^{iPr}]^-$ ($\{[(N'-трет-бутилуридо)-N-этил]-bis(N'-изопропилкарбамоилметил)-аминатокобальтат(II)\}$ калия) с множественными Н-донорными лигандами охотно связывают $(Co-O_2)$ и активируют молекулярный кислород ($Co(III)-OH$ комплексы). Чем больше число внутримолекулярных водородных связей, тем более стабильный $Co(III)-OH$ комплекс образуется. Комплекс кобальта $[Co^{II}H0^{iPr}]^-$ $\{трис((N'-изопропилкарбамоилметил)-аминатокобальтат(II))\}$ калия, в котором внутримолекулярные Н-связи не образуются, не реагирует с молекулярным кислородом. Комплексы $Co(II)$ с жёстким Н-связывающим каркасом не способны к образованию интермолекулярных Н-связей.

Моноядерные негемовые железо протеины включены в различные биологические процессы. Предполагается, что Fe центр с терминальным лигандом OH ($Fe-OH$) является активным местом во многих каталитических циклах ферментов, включая, например, *protocatechuate 3,4-dioxygenase* [107]. Синтез моноядерного $Fe-OH$ комплекса – сложная задача из-за его склонности к образованию мультядерных гидроксо- и оксо-мостиковых комплексов, и различные методы были использованы для синтеза стабильных моноядерных $Fe-OH$ комплексов [108, 109, 110]. Так, объёмный депротонированный, производный от *uiga* лиганд (H_6buea), стабилизирует $Fe-OH$ комплекс, образуя за счёт стерических факторов и внутримолекулярных водородных связей защищённую полость [110]. В [107] сообщается о первых моноядерных $Fe(II)$ гидроксо (1) и $Fe(III)$ дигидроксо (2) комплексах ($1=[Fe(II)(L)_2(OH)](BF_4)$, $2=[Fe(III)(L)_2(OH)_2](BF_4)$, $L=bis(N-метилимдазол-2-ил)-3-метилтиопропанол$), стабилизированных интермолекулярными Н-связями.

Принцип ускорения химических превращений вследствие благоприятной ориентации реагента, которая обеспечивается водородными связями или гидрофобными взаимодействиями, характерен для ферментативного катализа [111]. Пример каталитического процесса, для которого важным является ориентация реагентов во внешней координационной сфере металлического комплекса, – это образование уретанов в координационной сфере $Fe(III)(acac)_3$ [112]. Роль катализатора в этом процессе состоит в создании условий для образования между реагентами копланарного комплекса с оптимальной взаимной ориентацией изоциа-

нида и спирта, обеспечивающей снижение энергии активации.

Многие β -дикетонаты переходных металлов подобно ароматическим системам участвуют в разнообразных реакциях замещения. Метинные протоны хелатных колец β -дикетонатных комплексов могут замещаться различными электрофилами [114]. Это контролируемый металлами процесс образования C–C связи [115]. Наиболее эффективным катализатором этих реакций является Ni(II)(асас)_2 . Реакции формально аналогичны реакциям присоединения по Михаэлю [114]. Лимитирующей стадией этих реакций является образование резонансно-стабилизированного цвиттериона $\{\text{M(II)(L}^1\text{)}_n^+\text{E}^-\}$, в котором и происходит перенос протона с последующим образованием продуктов реакции [114, 115]. Появление новых полос поглощения в электронных спектрах поглощения смесей $\{\text{Ni(II)(асас)}_2 + \text{L}^2 + \text{E}\}$, которые можно отнести к полосам переноса заряда от донорной системы лигандов комплексов $\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot \text{L}^2$ к π -акцепторам E =тетрацианэтилен или хлоранил, свидетельствует в пользу образования КПЗ $\text{L}^2\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot \text{E}$. Внешнесферная реакция присоединения E к γ -C атому ацетилацетонатного лиганда следует за образованием КПЗ $\text{L}^2\text{Ni(II)(асас)}_2 \cdot \text{E}$ [33, 59].

Как уже упоминалось выше, аксиальная координация электронодонорных лигандов L^2 к $\text{M(II)(L}^1\text{)}_2$ контролирует образование первичных комплексов и последующие реакции во внешней координационной сфере β -дикетонатного комплекса. Координация электронодонорного экстралиганда L^2 комплексом $\text{M(II)(L}^1\text{)}_2$, способствующая стабилизации промежуточного цвиттериона $\text{L}^2\{\text{L}^1\text{M(L}^1\text{)}^+\text{O}_2\}$, приводит к увеличению вероятности региоселективного присоединения O_2 к C–H метиновой связи ацетилацетонатного лиганда, активированного координацией с ионом металла. Внешнесферная реакция внедрения O_2 в хелатный цикл зависит от металла и лиганда-модификатора L^2 . Так, в случае комплексов никеля реакция оксигенирования лиганда L^1 может происходить по аналогии с действием Ni(II) -содержащей диоксигеназы – *acireductone dioxygenase*, *ARD* [64], с реакциями оксигенирования, имитирующими действие кверцетин 2,3- диоксигеназы (Cu , Fe) [65, 66] ($\text{L}^1=\text{асас}$), или с действием *L*-триптофан-2,3-диоксигеназы ($\text{L}^1=\text{enатас}$) [62, 63] (Схемы 1-3). В случае комплексов железа $\text{Fe(II)(L}^1\text{)}_2$ ($\text{L}^1=\text{асас}$) вполне вероятна аналогия с действием ацетилацетон диоксигеназы Fe(II) (*Dke 1*) [68] (Схема 4).

Роль H-связей в механизме формирования каталитически активных комплексов была исследована нами посредством введения малых количеств H_2O в каталитическую реакцию [116, 117].

В последние годы всё больше внимания уделяется взаимодействию между молекулами фермента и молекулами окружающей воды, которое имеет решающее значение для ферментативной активности [118, 119].

Вода в активном месте протеина может играть не только чисто структурирующую роль: как нуклеофил и донор протонов, она может быть реагентом в биохимическом процессе [118].

Так, перенос протона, облегченный образующей мостик молекулой воды, по-видимому, имеет место в *horseradish Peroxidase*: от H_2O_2 , координированной к Fe , к *His* остатку [120] в активном месте – первая стадия в распаде O–O связи. Без образующей мостик воды, как показали *Ab Initio* расчёты, энергетический барьер значительно больше, чем найденный экспериментально. В [121] исследуется роль водородных связей воды в механизме действия *Neme oxugenase* (*НО*), неметаллического фермента. *НО* использует гемм (железо-протопорфирина IX) в качестве субстрата и кофактора при его распаде (по мезо позициям) на биливердин, железо и CO [122].

Добавки воды могут служить пробой на механизм реакции и способствовать пониманию истинного механизма ряда органокаталитических реакций [123]. Вода является нуклеофилом в палладий-катализированном окислительном карбогидроксилировании аллен-замещённых сопряжённых диенов [124]. Это пример катализированного палладием окисления в воде, ведущего к образованию C–C связи, с последующей атакой воды на (π -аллил) палладий интермедиат. Различное влияние концентрации воды на интра- и экстра-диольное оксигенирование 3,5-ди-*трет*-бутилкатехола молекулярным кислородом, в смеси тетрагидрофуран – вода, катализируемое FeCl_2 или FeCl_3 , указывает на различную природу интермедиатов двух реакций. Экстра-диольное оксигенирование проходит более селективно с Fe^{2+} , чем с Fe^{3+} (модель катехол-2,3-диоксигеназы) [125].

Мы предположили положительное влияние малых количеств воды на скорость трансформации комплексов железа с L^2 ($\text{L}^2 = \text{R}_4\text{NBr}$, 18K6) и, возможно, на параметры $S_{\text{ФЭГ}}$ и C в окислении этилбензола молекулярным кислородом, катализируемом системами $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{L}^2\}$. Внешнесферная координация молекул H_2O может промотировать стабилизацию промежуточного цвиттериона $\text{L}^2\{\text{L}^1\text{ML}^1\text{O}_2\}$ и, как следствие, можно ожидать роста вероятности региоселективного присоединения O_2 по γ -C-атому ($\text{асас})^-$ – лиганда. Хорошо известно, что стабильность цвиттерионов увеличивается в присутствии полярных растворителей [114]. Образование водородных связей между молекулой H_2O и цвиттерионом может также содействовать переносу протона внутри цвиттериона и

последующему превращению цвиттериона в конечные продукты по схеме 4 [114, 115]. В литературе известны случаи, когда незначительные количества воды, порядка миллимолей, приводили к росту соотношения продуктов алкилирования по γ -С-атому соли $R_4N(асас)$ при проведении реакции в апротонном растворителе [126]. Отмечаются аналогичные факты увеличения каталитической активности 18К6 по отношению к электрофильным реакциям по γ -С-атому (асас)⁻ лиганда в ТГФ в присутствии миллимолей воды [126].

Монодиаминный комплекс $Ni(II)LBr_2$ (L – (*R,R*)-*N,N'*-дибензилциклогексан-1,2-диамин) катализирует реакции присоединения по Михаэлю в присутствии воды [127].

В настоящее время известно очень мало примеров влияния малых концентраций H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л) на катализ окисления углеводородов молекулярным O_2 комплексами переходных металлов. Роль воды в качестве лиганда в реакциях окисления, катализируемых комплексами металлов, практически не изучена [111, 121, 128]. Неизвестны примеры каталитических реакций, когда добавки воды в следовых количествах ($\sim 10^{-3}$ моль/л) увеличивали бы скорость реакции и изменяли выход продуктов окисления. Известны некоторые факты, связанные с использованием оние-вых солей QX вместе с катализатором, соединением металла. Так, наблюдалось уменьшение скорости окисления тетралина, катализируемого анионными комплексами V(V) и катионными ПАВ в соотношении 1:1, образующих комплексы, построенные по типу ионных пар, в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O [129]. Окисление зависит от изменений в структуре обращённых мицелл, в зависимости от концентрации катализатора – ионной пары, существующей только в присутствии воды [130]. Более подробно исследовано влияние малых концентраций H_2O на катализ гомолиза ROOH оние-выми солями (включая четвертичные соли аммония). В [131] обсуждается механизм каталитического влияния H_2O на окисление углеводородов в присутствии оние-вых солей, QX, связанное, по мнению авторов, с ускорением распада ROOH. Как показали квантово-химические расчёты, ускорение гомолиза ROOH в присутствии H_2O возможно за счёт взаимодействия молекул H_2O с QX и ROOH через образование водородных связей [131]. Также важно понять роль малых количеств воды и в связи с тем, что некоторое количество воды всегда образуется в течение каталитического окисления углеводородов. Добавки малых концентраций $[H_2O] \sim 10^{-3}$ моль/л в углеводородный растворитель не нарушают гомогенности среды [130].

4а. Эффект малых концентраций H_2O в процессе окисления этилбензола моле-

кулярным кислородом, катализируемого системой $\{Fe(III)(асас)_3 + R_4NBr\}$.

Мы впервые установили увеличение каталитической активности системы на основе комплекса переходного металла и электронодонорного лиганда-модификатора, а именно, системы $\{Fe(III)(асас)_3 + ЦТАБ\}$, в качестве катализатора окисления этилбензола в ФЭГ при введении добавок малых количеств H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л) [116]. Было найдено, что малые концентрации H_2O вызывают неаддитивные (синергические) эффекты роста селективности ($S_{ФЭГ, max}$ (от 65 до $\sim 80\%$), степени конверсии C (в 2 раза) (параметра $S \cdot C$) окисления этилбензола по сравнению с катализом $\{Fe(III)(асас)_3 + ЦТАБ\}$. $S_{ФЭГ, max}$ возрастает вдвое, и $C \sim$ втрое по сравнению с катализом комплексом $Fe(III)(асас)_3$ в отсутствие добавок ($S \cdot C = 2.1 \cdot 10^2$ (%)) для $Fe(III)(асас)_3$ (рис. 4а,б).

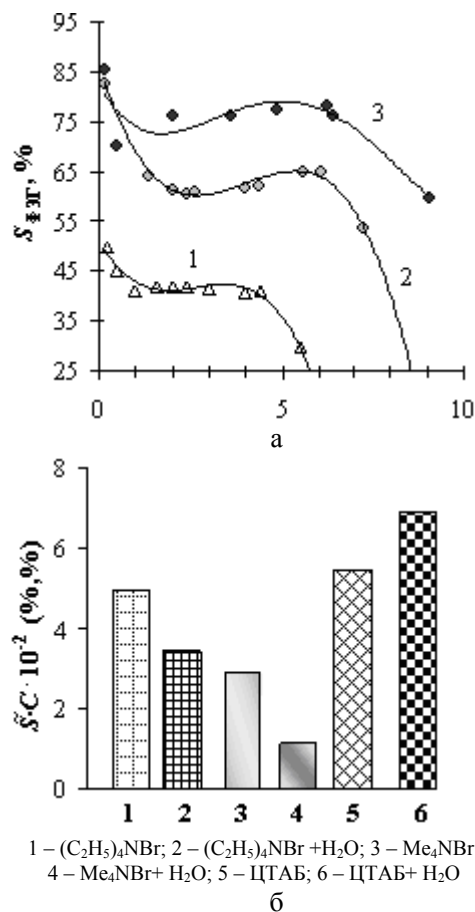


Рис. 4: а. Зависимости $S_{ФЭГ}$ от C в реакциях окисления этилбензола в присутствии $Fe(III)(асас)_3$ (1), $\{Fe(III)(асас)_3 + ЦТАБ\}$ (2) и $\{Fe(III)(асас)_3 + ЦТАБ + H_2O\}$ (3). б. Параметр $S \cdot C \cdot 10^{-2}$ (%)) в реакции окисления этилбензола при катализе $Fe(III)(асас)_3$, и каталитическими системами $\{Fe(III)(асас)_3 + R_4NBr\}$ и $\{Fe(III)(асас)_3 + R_4NBr + H_2O\}$. $[Fe(III)(асас)_3] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[R_4NBr] = 0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[H_2O] = 3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $80^\circ C$.

Эффект добавок малых концентраций воды на окисление этилбензола, катализируемое системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{R}_4\text{NBr}\}$, существенно зависит от строения радикала R аммонийного катиона R_4NBr . Наблюдалось снижение $S_{\text{ФЭГ, max}}$ и $S \cdot C$ в реакции окисления этилбензола, катализируемой системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{R}_4\text{NBr}\}$ ($\text{R} = \text{Me}$ или C_2H_5) в присутствии добавок H_2O ($\sim 10^{-3}$ моль/л). Зависимости $S_{\text{ФЭГ}}$ от C в этом случае (как и при катализе, системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ЦТАБ} + \text{H}_2\text{O}\}$) характеризуются наличием экстремума. Так, $S_{\text{ФЭГ, max}} \approx 43\%$ ($\text{Fe(III)(асас)}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr} + \text{H}_2\text{O}$) $< S_{\text{ФЭГ, max}} = 48\%$ (при катализе системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}(5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) $\}$ в отсутствие H_2O). $S_{\text{ФЭГ, max}} \approx 43\%$ ($\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{Me}_4\text{NBr}(5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) $+ \text{H}_2\text{O}$) $< S_{\text{ФЭГ, max}} = 64\%$ ($\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{Me}_4\text{NBr}$). Падение $S_{\text{ФЭГ, max}}$ и $S \cdot C$ объяснялось высокими скоростями превращения интермедиатов $\text{Fe(II)}_x(\text{асас})_y(\text{OAc})_z(\text{R}_4\text{NBr})_p(\text{H}_2\text{O})_q$ в конечные продукты окисгенирования комплексов $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_x(\text{R}_4\text{NBr})_y(\text{H}_2\text{O})_n$. При катализе комплексами $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_x(\text{Me}_4\text{NBr})_y(\text{H}_2\text{O})_n$ установлено увеличение начальной скорости окисления этилбензола (рис. 4б).

Открытый факт увеличения параметров $S_{\text{ФЭГ, max}}$, C (и $S \cdot C$) при катализе окисления этилбензола системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ЦТАБ} + \text{H}_2\text{O}(\sim 10^{-3}$ моль/л) $\}$, по-видимому, связано с увеличением стационарной концентрации селективных гетеролигандных интермедиатов $\text{Fe(II)}_x(\text{асас})_y(\text{OAc})_z(\text{ЦТАБ})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ (схема 4). Внешнесферная координация ЦТАБ может создавать стерические препятствия для координации молекул H_2O , ускоряющих распад активного комплекса. С другой стороны, часть молекул H_2O может поглощаться гидрофильным катионом $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Me}_3\text{N}^+$, что также может привести к снижению скорости превращения активных промежуточных комплексов типа «В» в конечные продукты окисгенирования.

В реакции окисления этилбензола в присутствии системы $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ЦТАБ}(5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) $+ \text{H}_2\text{O}(3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) $\}$ фенол в качестве продукта окисления этилбензола не образуется вплоть до 50 часов реакции. Этот факт можно объяснить существенным уменьшением активности в гетеролизе ФЭГ формирующихся каталитических комплексов, и торможением скорости образования Fe(OAc)_2 , ускоряющего гетеролиз ФЭГ [116].

Все исследованные реакции окисления этилбензола при 80°C развиваются автокаталитически. Окисление после периода автоускорения,

связанного с переходом Fe(III) в Fe(II) , в стационарном режиме реакции происходит с постоянной максимальной скоростью $w = w_{\text{max}} = w_{\text{lim}}(w_0)$. Основные продукты окисления ФЭГ, АФ и МФК образуются с периодом автоускорения, большим, чем при катализе комплексом железа в отсутствие добавок H_2O . В этих условиях изменения скорости реакции в обоих случаях связаны с изменением скоростей накопления ФЭГ и/или Р (АФ+МФК) [116].

Наблюдается увеличение w_0 при катализе комплексами $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_n(\text{Me}_4\text{NBr})_m$ в присутствии $3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O (по сравнению с катализом Fe(II)(асас)_2 и комплексами $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_n(\text{Me}_4\text{NBr})_m$ в отсутствие добавок H_2O [93]).

Скорость окисления этилбензола уменьшается незначительно при катализе $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_n((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr})_m$ в присутствии добавок H_2O (по сравнению с катализом комплексами $(\text{Fe(II)(асас)}_2)_n((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr})_m$) [93].

Это необычные результаты, если сравнить с известными фактами торможения скорости окисления углеводов в присутствии воды, вследствие сольватации активных $\text{RO}_2^\bullet$ радикалов молекулами воды [5], а также дезактивации катализаторов водой, образующейся в ходе радикально-цепного окисления углеводов молекулярным кислородом O_2 в неполярной среде [6].

При катализе $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{ЦТАБ} + \text{H}_2\text{O}\}$ наблюдается падение скорости реакции w_0 в ~ 2 раза (табл. 1).

Было установлено, что при добавках $3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O в реакции окисления этилбензола, катализируемые системами $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{R}_4\text{NBr}\}$, где $\text{R}_4\text{NBr} = \text{ЦТАБ}, \text{Me}_4\text{NBr}, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, механизм образования основных продуктов окисления не меняется. Как и в отсутствие H_2O , на всем протяжении реакции, три основных продукта ФЭГ, АФ и МФК образуются параллельно, АФ и МФК – также параллельно ($w_{\text{Р}}/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, и $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$) [116]. Эти результаты отличаются от известных фактов ускорения распада ФЭГ при катализе ЦТАБ и системами на основе ЦТАБ и комплекса переходного металла вследствие включения ФЭГ в мицеллы ЦТАБ. [78].

Таблица 1. Начальные скорости окисления этилбензола w_0 , а также расчетные скорости зарождения ($w_{i,0}$) и продолжения цепи ($w_{\text{пр},0}$) (моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$), параметр $(w_{i,0}/w_{\text{пр},0}) \cdot 100\%$ при катализе Fe(III)(асас)_3 ($L^2=0, L^3=0$), системами $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + L^2\}$ и $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + L^2 + L^3\}$. $[\text{Fe(III)(асас)}_3]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $L^3=[\text{H}_2\text{O}]=3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л 80°C .

L^2, L^3	$w_0 \cdot 10^6$	$w_{i,0} \cdot 10^7$	$w_{\text{пр},0} \cdot 10^6$	$(w_{i,0}/w_{\text{пр},0}) 100\%$
------------	------------------	----------------------	------------------------------	-----------------------------------

—	6.30	0.79	3.32	2.38
ЦТАБ	7.65	1.63	3.14	5.19
ЦТАБ+H ₂ O	4.85	1.21	0.98	12.24
18K6	2.63	0.24	0.93	2.58
18K6 + H ₂ O	6.94	0.15	5.58	0.27

46. Эффект малых концентраций H₂O в процессе окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализируемого системой {Fe(III)(асас)₃ + 18K6}.

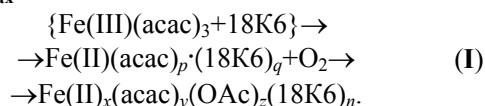
В реакции окисления этилбензола молекулярным кислородом в присутствии каталитической системы {Fe(III)(асас)₃(5·10⁻³ моль/л)+L²}, где L² = макроциклический полиэфир 18K6 (80°C) зависимость S_{ФЭГ} от C имеет экстремум, что характерно также и в случае L² = ДМФА или R₄NBr. S_{ФЭГ, max} = 70% ([18K6]₀ = 0.5·10⁻³ моль/л) и S_{ФЭГ, max} = 75.7% ([18K6]₀ = 5·10⁻³ моль/л), что выше S_{ФЭГ, max} = 65% при использовании ЦТАБ в качестве лиганда-модификатора и значительно выше, чем S_{ФЭГ} ≈ 40% в стационарном режиме катализируемого комплексом железа Fe(III)(асас)₃ окисления этилбензола (w = w_{max} = w_{lim} (w₀)) в отсутствие 18K6, при тех же глубинах превращения [91, 93, 117]. Конверсия возрастает в 2 раза от C=4 до 8(10)% (при S_{ФЭГ}=40–(70–75.7)%) [91, 93, 117] (рис. 5а, б).

Добавки 18K6 в реакцию окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализируемого Fe(III)(асас)₃, изменяют состав основных продуктов окисления. Наблюдается существенный рост [ФЭГ]_{max} в ~ 1.6 или 1.7 раз при [18K6]₀ = 0.5·10⁻³ моль/л, 5·10⁻³ моль/л соответственно, и значительное снижение концентраций АФ и МФК в ~ 4, 5 раз (рис. 6 а, б). Добавки 18K6 приводят к существенному торможению гетеролиза ФЭГ с образованием фенола. При введении макроциклического полиэфира 18K6 в реакцию окисления этилбензола, катализируемую Fe(III)(асас)₃, наблюдается синергический эффект увеличения параметра S·C, в 2.5 и 2.8 раза по сравнению с катализом Fe(III)(асас)₃ (рис. 5б) [91, 117].

Синергические эффекты роста S_{ФЭГ} и S·C, наблюдаемые в реакциях окисления этилбензола, катализируемых системами {Fe(III)(асас)₃ + 18K6((0.5–5)·10⁻³ моль/л)} [91], свидетельствовали о формировании в процессе окисления каталитически активных комплексов (Fe(II)(асас)₂)_p·(18K6)_q и продуктов их трансформации [94]. Известно, например, что галогениды Fe(II) и Fe(III) образуют с краун-эфирами комплексы различного состава (1:1, 1:2, 2:1) и структуры в зависимости от природы краун-эфира и растворителя [87].

Вследствие благоприятной комбинации электронных и стерических факторов, возникающих при внутри- и внешнесферной координации (водородные связи) 18K6 с

Fe(II)(асас)₂, существует высокая вероятность образования **стабильных** интермедиатов, полиядерных гетеролигандных комплексов обобщенной структуры Fe(II)_x(асас)_y(ОАс)_z(18C6)_n, (Схема 4). И как следствие, наблюдается рост S_{ФЭГ, max} и C:



При введении добавок 3.7·10⁻³ моль/л H₂O в реакцию окисления этилбензола, катализируемые системами {Fe(III)(асас)₃+18K6} (80°C), эффективность систем, оцениваемая параметрами S_{ФЭГ, max} и S·C, снижается (рис. 5 а, б). Однако при этом наблюдается рост конверсии C (при S_{ФЭГ, max} ≥ 40%) от 4% до ~ 6.5% ({Fe(III)(асас)₃+18K6(5·10⁻⁴ моль/л)+H₂O}) и 9% ({Fe(III)(асас)₃+18K6(5·10⁻³ моль/л)+H₂O}).

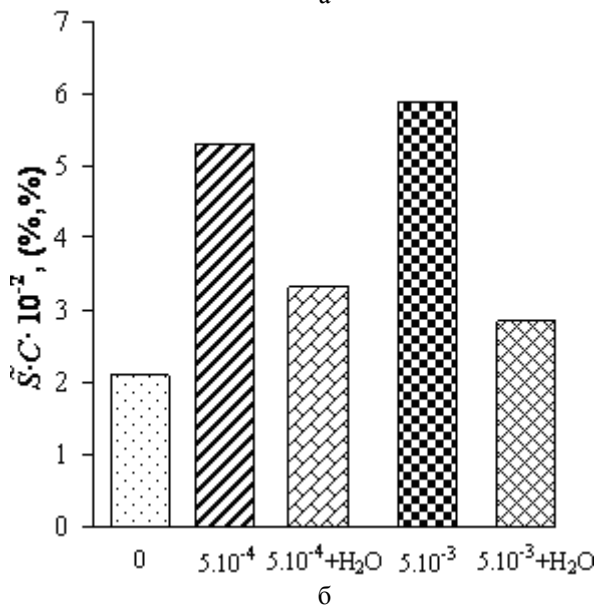
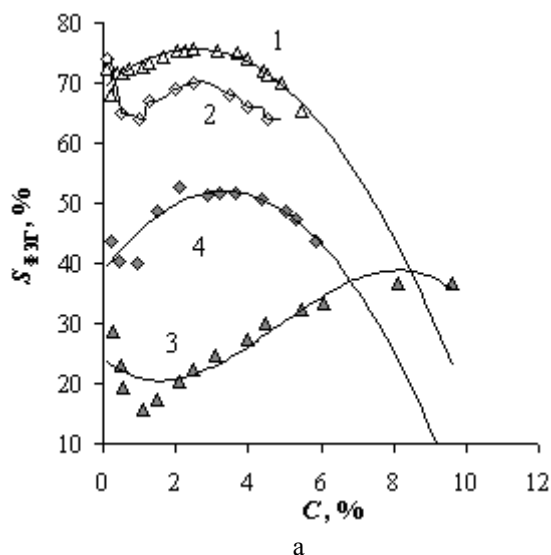


Рис. 5. а: Зависимости $S_{ФЭГ}$ от C в реакциях окисления этилбензола, катализируемых системами $\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6(5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ (1) и $\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6(0.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ (2) без добавок воды (1,2), и в присутствии $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ H_2O (3,4). $[Fe(III)(асас)_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. $80^\circ C$. б: Значения параметра $S \cdot C \cdot 10^{-2} (\%, \%)$ в реакции окисления этилбензола при катализе $Fe(III)(асас)_3$ ($[18K6] = 0$) или каталитическими системами $\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6(5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$ без добавок воды и в присутствии $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ H_2O . $[Fe(III)(асас)_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. $80^\circ C$.

Аналогичные факты уменьшения параметров $S_{ФЭГ, \max}$ и $S \cdot C$, как упомянуто выше, получены нами при катализе системами $\{Fe(III)(асас)_3 + R_4NBr(Me_4NBr, (C_2H_5)_4NBr)\}$ при добавках малых количеств воды [116].

Координация молекул воды с комплексами $(Fe(III,II)(асас)_n)_p \cdot (18K6)_q$ с образованием комплексов структуры $(Fe(II)(асас)_2)_x \cdot (18K6)_y \cdot (H_2O)_n$, а также трансформация последних в ходе окисления этилбензола может объяснить наблюдаемые закономерности в присутствии малых

концентраций H_2O (рис. 5, 6, табл. 1). По-видимому, координация H_2O не вызывает вытеснения $18K6$ во II координационную сферу комплексов железа [132], поскольку не наблюдается снижения активности системы $\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6\}$ в реакции окисления. Известно также, что молекулы H_2O могут образовывать с краун-эфирами молекулярные комплексы за счёт водородных связей (комплексы включения) [133], однако энтальпия их образования мала $\sim 8.38\text{--}12.57 \text{ кДж/моль}$ [134].

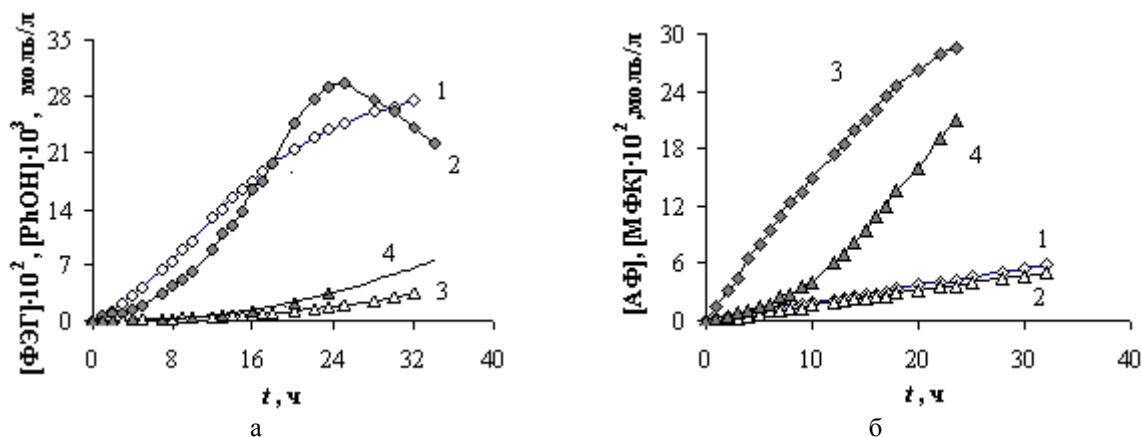


Рис. 6. а: Кинетика накопления ФЭГ (1,2) и PhOH (3,4) в реакциях окисления этилбензола, катализируемыми системами $\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6\}$ (1,3) и $\{Fe(асас)_3 + 18K6 + H_2O\}$ (2,4). б: Кинетика накопления АФ (1,3) и МФК (2,4) в реакциях окисления этилбензола, катализируемыми системами $\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6\}$ (1,2) и $\{Fe(асас)_3 + 18K6 + H_2O\}$ (3,4) $[Fe(асас)_3] = [18K6] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. $[H_2O] = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. $80^\circ C$.

Внешнесферная координация молекул H_2O к комплексу железа с $18K6$ [111], по-видимому, будет благоприятствовать трансформации комплексов $Fe(II)(асас)_2)_p \cdot (18K6)_q$ в частицы типа «В» (см. Схему 4), катализирующие окисление этилбензола в ФЭГ, о чём свидетельствует рост $S_{ФЭГ}$ в процессе реакции.

Снижение $S_{ФЭГ, \max}$ можно объяснить вполне вероятным ростом скорости превращения формирующихся в процессе окисления активных интермедиатов, $Fe(II)_x(асас)_y(OAc)_z(18K6)_m(H_2O)_n$ в конечный продукт трансформации, ацетат $Fe(II)$ [68], и снижением стационарной концентрации $Fe(II)_x(асас)_y(OAc)_z(18K6)_m(H_2O)_n$.

Получены факты, свидетельствующие об увеличении активности системы $\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6\}$ в качестве катализатора окисления этилбензола молекулярным кислородом при добавках малых концентраций воды ($3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

Наблюдается рост скорости окисления, как на начальных стадиях, так и в развившейся реакции окисления этилбензола в присутствии системы $\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6 + H_2O\}$, по сравнению с катализом в отсутствие добавок воды. Увеличение начальной скорости реакции связано, главным образом, с ростом скорости накопления ацетофенона.

В присутствии воды изменяется соотношение основных продуктов окисления. В начале

реакции окисления этилбензола, катализируемого системой $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + 18\text{K6}(5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{H}_2\text{O}\}$ ($C=1.0\%$) ацетофенон, АФ, а не ФЭГ, становится главным продуктом окисления этилбензола: $[\text{АФ}] > [\text{ФЭГ}]$ и $[\text{АФ}] \gg [\text{МФК}]$. Селективность окисления этилбензола в АФ ($S_{\text{АФ},0} = [\text{АФ}]/\Delta[\text{RH}] \cdot 100\%$) возрастает от $S_{\text{АФ},0}=24\%$ (в отсутствие добавок H_2O) до $S_{\text{АФ},0} \cong 70\%$ (в присутствии добавок H_2O). $S_{\text{ФЭГ},0}$ составляет всего $\approx 25\%$. Отношение $[\text{АФ}]/[\text{МФК}]$ увеличивается от 1.2 ($\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + 18\text{K6}(5.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})\}$) до 6,5 ($\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + 18\text{K6}(5.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) + \text{H}_2\text{O}\}$).

Добавки $3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O в реакции окисления этилбензола, катализируемые системами $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + (5 \cdot 10^{-4}, 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) 18\text{K6}\}$, не влияют на механизм образования основных продуктов окисления. На всём протяжении реакции три основных продукта ФЭГ, АФ и МФК образуются параллельно, АФ и МФК – также параллельно ($w_p/w_{\text{ФЭГ}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, и $w_{\text{АФ}}/w_{\text{МФК}} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$). Аналогичные результаты, как показано выше, получены и в случае введения малых добавок воды ($3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в реакции окисления этилбензола в присутствии каталитических систем на основе Fe(III)(асас)_3 и четвертичных солей аммония $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{R}_4\text{NBr}\}$ ($\text{R}_4\text{NBr} = \text{Me}_4\text{NBr}, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}, \text{ЦТАБ}$).

5. УЧАСТИЕ АКТИВНЫХ ФОРМ Fe и Ni КАТАЛИЗАТОРОВ В МИКРО СТАДИЯХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ, ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПЕЙ (АКТИВАЦИЯ O₂) И ПРОДОЛЖЕНИИ ЦЕПЕЙ (КТ + RO₂[•]→).

Мы предложили оригинальный метод оценки каталитической активности комплексов металлов в микро стадиях зарождения цепей (активация O₂) и продолжения цепей (КТ+RO₂[•]→) по упрощённой схеме, предполагающей квадратичный обрыв цепей и равенство нулю скорости гомолитического распада гидропероксида [33, 90–93]. В рамках радикально-цепного механизма скорость обрыва цепей в этом случае равна (1):

$$w_{обр} = k_6[RO_2^{\bullet}]^2 = k_6 \left\{ \frac{w_{ФЭГ}}{k_2[RH]} \right\}^2 \quad (1)$$

($w_{ФЭГ}$ – скорость накопления ФЭГ, k_6 – константа скорости реакции квадратичного обрыва цепи, k_2 – константа скорости реакции продолжения цепи $RO_2^{\bullet} + RH \rightarrow$).

Мы установили, что комплексы $M(L^1)_n$ ($M=Ni(II)$ ($[Kt]=(0.5-1.5) \cdot 10^{-4}$ моль/л), $Fe(II,III)$ ($[Kt]=(0.5-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л)) не активны в гомолитическом ФЭГ. Продукты МФК и АФ образуются параллельно, по-видимому, в стадиях квадратичного обрыва цепей и продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$). Действительно, $w_0 \sim [Kt]^{1/2}$ и $w_{i,0} \sim [Kt]$, и линейный обрыв радикалов на катализаторе можно не учитывать. В случае квазистационарности по радикалам $RO_2^{\bullet}$ значения $w_{обр}$, определённые по формуле (1), равны w_i , и являются, таким образом, мерой активности комплексов металлов по отношению к молекулярному O₂. Расхождение между $w_{АФ+МФК}$ и $w_{обр}$ в условиях отсутствия линейного обрыва цепей связано с дополнительным образованием спирта и кетона в стадии продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$):

$$w_{пр} = w_{АФ+МФК} - w_{обр} \quad (2)$$

В пользу участия комплексов никеля и железа в стадии продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$) свидетельствует прямая пропорциональная зависимость $w_{пр}$ от $[Kt]$.

Мы предположили, что условия $w_0 \sim [Kt]^{1/2}$ и $w_{i,0} \sim [Kt]$ будут выполняться и в присутствии добавок L^2 . По-видимому, введение добавок L^2 не изменяет механизма катализированного окисления этилбензола. Продукты окисления ФЭГ, АФ и МФК, как и при катализе комплексами металлов в отсутствие L^2 , образуются параллельно, АФ и МФК также параллельно, т.е. $w_p/w_{ФЭГ} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, $w_{АФ}/w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$.

Кроме теоретического рассмотрения [24], активность комплексов переходных металлов в стадии продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$) в

реакции окисления этилбензола оценивается только в наших работах [33, 90–93, 116, 117].

Исследование реакционной способности пероксидных комплексов $[LM-OOR]$ ($M=Co, Fe$), предварительно синтезированных по реакциям соединений Co и Fe с $ROOH$ или $RO_2^{\bullet}$ -радикалами [135–137], подтверждает их участие в качестве интермедиатов в реакциях окисления углеводородов.

Схемы радикально-цепного окисления, включающие промежуточное образование $[LM-OOR]$ [135–138] с последующим гомолитическим распадом пероксокомплексов ($[LM-OOR] \rightarrow R'C=O (ROH)+R'$) (внутриклеточный «скрыто-радикальный» механизм) могут объяснить параллельное образование спирта и кетона при окислении этилбензола в присутствии $M(L^1)_n$ ($L^1 = enamac, asac$) и их комплексов с лигандом – модификатором L^2 ($18K6, R_4NBr, ГМФА, ДМФА$).

В [20, 24] было показано, что в реакции некатализированного окисления этилбензола при повышенных температурах (образование активных центров происходит в реакции зарождения цепей при взаимодействии RH с O₂ и при цепном распаде ФЭГ) селективность $S_{ФЭГ}$ в значительной степени определяется фактором нестабильности ФЭГ β : $\beta = (w_{ФЭГ}^-) / (w_{ФЭГ}^+)$, где $(w_{ФЭГ}^-)$ – суммарная скорость распада ФЭГ (термического (молекулярного) и цепного), $(w_{ФЭГ}^+)$ – скорость её образования. Действительно, величина β в ходе некатализированного процесса окисления этилбензола растёт за счёт увеличения скорости цепного распада ФЭГ, что приводит к уменьшению $S_{ФЭГ}$ в развившемся процессе.

В наших работах впервые установлено, что в условиях окисления этилбензола, катализируемого $Ni(L^1)_2, Ni(L^1)_2 \cdot 18K6_n, Ni(asac)_2 \cdot R_4NBr$, величина $\beta = (w_{ФЭГ}^-) / (w_{ФЭГ}^+) \rightarrow 0$ в начале и в развившемся процессе. Изменяется направление образования АФ и МФК (последовательное (при распаде ФЭГ)→ параллельное). Селективность окисления этилбензола $S_{ФЭГ}$ зависит от активности катализатора в микро стадиях зарождения цепей (активация O₂) и продолжения цепей ($Kt+RO_2^{\bullet} \rightarrow$).

Катализ комплексами никеля.

Расчёты показали, что высокая активность первичных комплексов $Ni(II)(L^1)_2 \cdot 18K6_n$ как катализаторов окисления этилбензола в ФЭГ связана с 5-ти ($L^1 = enamac^{-1}$, хелатная группа (O/NH)) и 20-ти ($L^1 = asac^{-1}$, хелатная группа (O/O))-кратным ростом $w_{i,0}$ по сравнению с катализом комплексами $Ni(II)(L^1)_2$. Существенно снижается скорость реакции продолжения цепи $w_{пр,0}$ (формулы (1) и (2)).

При катализе комплексами $Ni(II)(asac)_2 \cdot 18K6_n$ ($n=1, 2$) и $Ni(II)(enamac)_2 \cdot 18K6_n$ ($n=1$) определённые экспериментально $w_{АФ+МФК,0}$ совпадают

с значениями $w_{обр,0}$, рассчитанными по формуле (1), что свидетельствует в пользу предложенной модели. В этом случае $w_{пр,0}=0$, возможно, вследствие стерических препятствий для координации радикалов $RO_2^\bullet$ каталитически активными комплексами $Ni(II)(O,O)_2 \cdot 18K6_n$ ($n=1, 2$) и $Ni(II)(O,NH)_2 \cdot 18K6$, и единственной реакцией образования АФ и МФК является квадратичный обрыв цепей.

Комплексы $Ni(II)(O,NH)_2 \cdot 18K6_n$ вдвое активнее $Ni(II)(O,O)_2 \cdot 18K6_n$ в стадии зарождения свободных радикалов ($w_{i,0}$), хотя «краун-эффект» (увеличение w_0 и $w_{i,0}$ под влиянием добавок 18K6), наблюдаемый в случае катализа $Ni(II)(O,NH)_2 \cdot 18K6_n$, меньше. Это можно объяснить уменьшением акцепторных свойств комплекса $Ni(II)(O,NH)_2$ по сравнению с $Ni(II)(O,O)_2$ по отношению к координации 18K6, что обусловлено ковалентным характером связей Ni-NH и снижением эффективного заряда иона металла.

Условия, позволяющие оценить $w_{пр}$ и w_i ($w \sim [Kt]^{1/2}$ и $w_i \sim [Kt]$) в развившемся процессе, выполняются при катализе комплексами $Ni_x(L^1)_y(L^1_{ox})_z$ и $Ni_x(L^1)_y(L^1_{ox})_z \cdot 18K6_n$ ($L^1 = \text{епамас}^{-1}$). Как показывают расчёты, роль реакции продолжения цепи в развившейся реакции окисления этилбензола в этом случае возрастает. Формирующиеся в процессе реакции каталитические частицы $Ni_x(L^1)_y(L^1_{ox})_z$ и $Ni_x(L^1)_y(L^1_{ox})_z \cdot 18K6_n$ менее активны в реакции активации кислорода (w_i) и проявляют более высокую активность по отношению к радикалам $RO_2^\bullet$ ($w_{пр}$) по сравнению с $Ni(L^1)_2$ и $Ni(L^1)_2 \cdot 18K6_n$.

В реакции окисления этилбензола, катализируемой $Ni(II)(L^1)_2$ ($L^1 = \text{асас}^{-1}$, епамас^{-1}) в отсутствие добавок краун-эфира, в отличие от катализа комплексами $Ni(II)(L^1)_2$ с 18K6, рост начальной скорости окисления связан, в основном, с участием катализатора в стадии продолжения цепи. При этом при катализе комплексом $Ni(II)(O,NH)_2$ величина $w_{пр,0}$ вдвое больше, чем при катализе $Ni(II)(O,O)_2$. В то же время скорость зарождения цепи почти на порядок превышает $w_{i,0}$ в реакции окисления, катализируемой $Ni(II)(O,O)_2$. Как видно, наличие донорных NH – групп в хелатном узле комплекса никеля способствует существенному увеличению роли реакции активации молекулярного кислорода в механизме катализа, что согласуется с литературными данными [33].

Высокая активность «первичных» комплексов $Ni(II)(\text{асас})_2 \cdot \text{Me}_4\text{NBr}$ в качестве катализаторов селективного окисления этилбензола в ФЭГ, как и активность $Ni(L^1)_2 \cdot 18K6_n$, связана с ростом $w_{i,0}$ по сравнению с катализом $Ni(L^1)_2$, и торможением $w_{пр,0}$ (рис. 7).

Как видно из рис. 7, минимальное значение

$w_{пр,0}$ наблюдается при концентрации $[\text{Me}_4\text{NBr}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что соответствует образованию комплекса состава 1:1. Очевидно, что при координации Me_4NBr (как внутри – так и внешнесферной) могут возникнуть стерические препятствия для координации радикалов $RO_2^\bullet$ с ионом металла, $w_{пр,0}$ падает. С ростом $[\text{Me}_4\text{NBr}]$ ($[\text{Me}_4\text{NBr}] > 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) увеличивается вероятность раскрытия хелатного кольца (асас) $^\bullet$ иона. Становится возможной координация $RO_2^\bullet$ с металлическим центром, $w_{пр,0}$ возрастает.

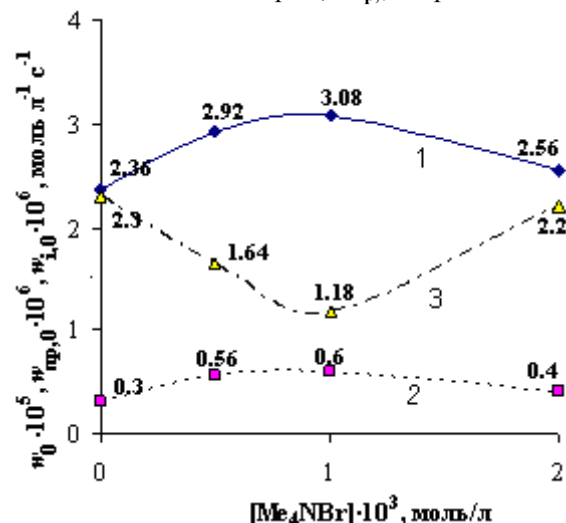
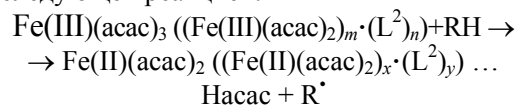


Рис. 7. Скорости окисления этилбензола в начале реакции w_0 (1), и рассчитанные скорости зарождения цепей $w_{i,0}$ (2), и продолжения цепей $w_{пр,0}$ (3) как функции $[\text{Me}_4\text{NBr}]$ в окислении этилбензола, катализируемом системой $\{Ni(II)(\text{асас})_2 + \text{Me}_4\text{NBr}\}$. $[Ni(II)(\text{асас})_2] = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 120°C.

При замене радикала CH_3 в катионе Me_4N^+ на радикал $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ (ЦТАБ) величина $S_{ФЭГ,0}$ (катализ комплексами $Ni(II)(\text{асас})_2 \cdot \text{ЦТАБ}$) снижается. Активность комплексов $Ni(II)(\text{асас})_2 \cdot \text{ЦТАБ}$ в стадиях зарождения и продолжения цепи возрастает в 4.6 и в 20.5 раз, соответственно. При этом скорость накопления ФЭГ ($w_{ФЭГ,0}$) увеличивается лишь в 2 раза, а $w_{АФ+МФК,0}$ – в 15.4 раз по сравнению с катализом комплексом $Ni(II)(\text{асас})_2 \cdot \text{Me}_4\text{NBr}$.

Катализ комплексами железа.

Инициирование цепей в реакциях окисления этилбензола молекулярным O_2 в присутствии Fe(III)(асас)_3 или $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + L^2\}$ ($L^2 = \text{R}_4\text{NBr}$, ГМФА, ДМФА) можно представить следующей реакцией.



Последующее взаимодействие образующегося комплекса Fe(II) с молекулярным кислородом ответственно за зарождение цепей $w_{i,0}$ в реакциях, катализируемых Fe(III)(асас)_3 или $\{\text{Fe(III)(асас)}_3 + \text{R}_4\text{NBr}(18\text{K6})\}$ (в области $w = w_{\max} = w_{\lim}$ (w_0) после периода индукции,

связанного с переходом Fe(III) в Fe(II)).

Как видно из табл. 1, скорость зарождения цепей в присутствии $\{Fe(III)(асас)_3 + R_4NBr(ЦТАБ)\}$ выше, чем в реакции, катализируемой Fe(III)(асас)₃, и много выше, чем в некаталитической реакции ($w_{i,0} \approx 10^{-9}$ моль л⁻¹ с⁻¹).

При катализе $\{Fe(III)(асас)_3 + ЦТАБ\}$ $S_{ФЭГ,0}$ зависит от активности катализатора в стадиях зарождения (активация O₂) и продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$). Так, рост $S_{ФЭГ,0}$ от 45 до ~ 65% в случае R₄NBr= ЦТАБ связан с увеличением $w_{i,0}$ в ~ 2 раза, незначительным уменьшением $w_{пр,0}$ (Таблица). При этом скорость накопления ФЭГ возрастает в ~ 1.5 раза, а скорость образования АФ и МФК снижается. Аналогичные результаты получены и в случае Me₄NBr. Если в реакции катализированного Fe(III)(асас)₃ окисления этилбензола в качестве лиганда-модификатора L² был использован (C₂H₅)₄NBr, наблюдалось снижение $S_{ФЭГ,0}$ вследствие более значительного роста $w_{АР+МРС,0}$ ($w_{пр,0}$) по сравнению с увеличением $w_{ФЭГ,0}$.

Как видно из табл. 1, увеличение $S_{ФЭГ,0}$ от ~ 40–50 до ~ 65–70% на начальных стадиях окисления этилбензола при катализе комплексами $(Fe(II)(асас)_2)_p \cdot (18K6)_q$ связано главным образом с уменьшением скоростей образования АФ и МФК в микростадиях продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$). По-видимому, вследствие стерических факторов, возникающих при внутри- и внешнесферной координации (Н-связывание) 18K6 с Fe(II)(асас)₂ вероятность координации O₂ ($w_{i,0}$) и RO₂[•] ($w_{пр,0}$) с ионом металла с образованием первичных комплексов с O₂ и/или RO₂[•] и последующего формирования активных частиц супероксидного и пероксидного типов снижается.

Таким образом, активность комплексов Fe(II)(асас)₂ с R₄NBr (18K6) в микростадиях зарождения и продолжения цепей зависит от строения аммонийного катиона R₄N⁺, от структуры формирующихся комплексов $(Fe(II)(асас)_2)_m \cdot (R_4NBr)_n \cdot ((Fe(II)(асас)_2)_p \cdot (18K6)_q)$.

Соотношение $w_{i,0}/w_{пр,0} \approx 2-5\%$ ($\{Fe(III)(асас)_3 + L^2\}$ L²=R₄NBr, 18K6 (а также ГМФА, ДМФА) [33]) означает, что комплексы железа более активны в стадии продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$), чем в реакции зарождения цепей (активация O₂). Продукты АФ и МФК образуются, главным образом, в стадии продолжения цепей, возможно, при гомолитическом распаде промежуточного комплекса $[L^2Fe(L^1)_2-OOR]$ [135–138]. В случае катализа комплексами Ni(L¹)₂ и Ni(L¹)₂ с L² при описанных выше условиях в зависимости от природы лигандного окружения центрального иона металла $w_{i,0}/w_{пр,0} \approx 11-50\%$, а при L²=18K6 $w_{пр,0}=0$ [33, 91, 93].

Комплексы Fe(II)(асас)₂ с ГМФА, электронодонорным монодентатным экстра лигандом,

образующиеся на начальных стадиях окисления этилбензола, катализируемого системой $\{Fe(III)(асас)_3 + ГМФА\}$, не подвергаются трансформации в ходе реакции [117]. Зависимости скорости реакции w и рассчитанных величин $w_{пр}$, w_i (формулы (1) и (2)) (а также параметра $S \cdot C$) от концентрации [ГМФА] в стационарном режиме окисления (80°C) имеют экстремальный характер. Максимальные значения этих параметров достигаются ~ при одной и той же концентрации [ГМФА] $\approx 2.5-5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это, по-видимому, соответствует образованию активных комплексов состава 1:1 **Fe(II)(асас)₂·ГМФА** и свидетельствует в пользу предложенного метода оценки величин w_i и $w_{пр}$.

Координация ГМФА с Fe(II)(асас)₂ приводит к снижению эффективных энергий активаций микро стадий зарождения (w_i) и продолжения цепей ($Kt + RO_2^{\bullet} \rightarrow$) ($w_{пр}$): на 48.19 кДж/моль ($E_{ак}(w_i)$), на 15.92 кДж/моль ($E_{ак}(w_{пр})$) по сравнению с аналогичными параметрами в случае катализа Fe(II)(асас)₂ в отсутствие ГМФА. Выигрыш в энергии активации реакции зарождения цепей при координации лиганда ГМФА, равный 48.19 кДж/моль, соответствует ~ энергии присоединения экстралиганда к ацетилацетонатам металлов (~ 41.9 кДж/моль [139]). Разница в $E_{ак}$ реакций зарождения (54.6 кДж/моль) и продолжения цепей (73.87 кДж/моль) в присутствии ГМФА может, по-видимому, объяснить тенденцию роста селективности окисления этилбензола в ФЭГ от 46% (120°C) до 57% (80°C) при уменьшении температуры.

Более высокая активность комплексов **Fe(II)(асас)₂·ДМФА** (подвергающихся трансформации в ходе окисления этилбензола) по сравнению с Fe(II)(асас)₂·ГМФА в стадиях зарождения ($w_{i,0}$) и продолжения цепей ($w_{пр,0}$), по-видимому, связано с π-донорными свойствами ДМФА и его способностью к образованию Н-связей [140]. Координация ДМФА может привести к росту вероятности образования первичных комплексов с O₂ (ДМФА·Fe(II)(асас)₂·O₂) [141, 142] и, возможно, увеличению активности формирующихся комплексов супероксидного типа $[ДМФА \cdot Fe(III)(асас)_2 \cdot O_2^{\bullet-}]$ в стадии зарождения радикалов ($w_{i,0}$). Схемы радикально-цепного окисления, включающие промежуточное образование пероксокомплексов $[LM-OOR]$ в стадии продолжения цепи могут объяснить наблюдаемое увеличение скорости и селективности реакции окисления этилбензола по МФК при катализе Fe(II)(асас)₂·ДМФА на начальных стадиях реакции ($S_{МФК,0} \approx 58\%$). Вполне вероятно, что координация π-донора ДМФА будет способствовать стабилизации оксочастиц ДМФА·Fe(III)-O[•], образующихся при гомолитическом распаде $[ROO-Fe \cdot ДМФА]$ по O-O связи $[L^2Fe-O^{\bullet}-OR] \rightarrow R'C=O(ROH)+R^{\bullet}$,

и росту вероятности выхода радикалов $RO\cdot$ из клетки растворителя (внутриклеточный «скрыто-радикальный» механизм).

Как уже отмечалось, механизм окисления этилбензола, катализируемого $\{Fe(III)(асас)_3 + R_4NBr (18K6)\}$, очевидно, не меняется при введении в реакцию малых количеств воды ($3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Продукты ФЭГ, АФ, МФК образуются параллельно, АФ и МФК – также параллельно ($w_p/w_{ФЭГ} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$, и $w_{АФ}/w_{МФК} \neq 0$ при $t \rightarrow 0$). По-видимому, можно пренебречь скоростью гомолитического распада ФЭГ на АФ и МФК по сравнению со скоростью образования ФЭГ ($w_{ФЭГ,0}$) (формула (1)). Предполагалось, что условия $w_0 \sim [Kt]^{1/2}$ и $w_{i,0} \sim [Kt]$ будут выполняться и при окислении этилбензола в присутствии каталитических систем $\{Fe(III)(асас)_3 + R_4NBr$ (или 18K6) + $3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л $H_2O\}$. Это позволяет оценить активность комплексов $(Fe(II)(асас)_2)_x \cdot (R_4NBr)_y \cdot (H_2O)_n$ или $(Fe(II)(асас)_2)_x \cdot (18K6)_y \cdot (H_2O)_n$ в микростадиях зарождения (активация O_2) и продолжения цепей ($Kt + RO_2\cdot \rightarrow$).

В реакции окисления этилбензола, катализируемой комплексами $(Fe(II)(асас)_3)_x \cdot (ЦТАБ)_y \cdot (H_2O)_n$ (табл. 1), уменьшение скорости реакции на начальных стадиях окисления связано со значительным снижением скорости продолжения цепи $w_{пр,0}$ в 3.2 раза. Величина $w_{i,0}$ уменьшается при этом всего в ~ 1.3 раза. Соотношение $(w_{i,0}/w_{пр,0}) \cdot 100\%$ возрастает в 2.35 раз. Это приводит к росту $S_{ФЭГ,0}$ на начальных стадиях реакции. Снижение скорости продолжения цепи $w_{пр,0}$ в случае катализа комплексами $(Fe(II)(асас)_3)_x \cdot (ЦТАБ)_y \cdot (H_2O)_n$ можно объяснить стерическими препятствиями, возникающими в этом случае для координации радикалов $RO_2\cdot$ с центральным ионом металла. Кроме того, молекулы H_2O могут поглощаться гидрофильным катионом $n-C_{16}H_{33}Me_3N^+$, в результате чего могут возникнуть неблагоприятные условия для координации радикалов $RO_2\cdot$.

В отличие от катализа комплексами $(Fe(II)(асас)_2)_x \cdot (R_4NBr)_y \cdot (H_2O)_n$ ($R_4NBr = ЦТАБ$) в случае других R_4NBr ($(C_2H_5)_4NBr$, Me_4NBr) наблюдалось снижение параметра $w_{i,0}/w_{пр,0}$ при добавках H_2O : в ~ 1.4 раз ($L^2 = (C_2H_5)_4NBr$ (главным образом в результате уменьшения $w_{i,0}$ в ~ 1.5 раза)); в ~ 1.22 раза ($L^2 = Me_4NBr$ (главным образом, за счёт уменьшения $w_{пр,0}$ в ~ 1.7 раз ($w_{i,0}$ увеличивается в ~ 1.4 раза))) по сравнению с катализом без добавок H_2O .

Как видно из представленных в табл. 1 данных, реакция продолжения цепи ($Kt + RO_2\cdot \rightarrow$) – основная реакция образования АФ и МФК при окислении этилбензола, катализируемом комплексами $(Fe(II)(асас)_3)_x \cdot (L^2)_y \cdot (H_2O)_n$ ($L^2 = R_4NBr$, 18K6). Вклад реакции обрыва цепей несущественен. Аналогичный результат, как мы видели, получен и при катализе окисления этил-

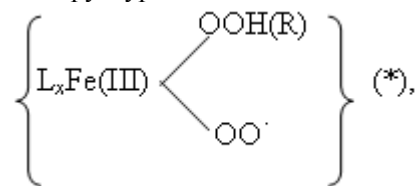
бензола, комплексами $(Fe(II)(асас)_2)_m \cdot (R_4NBr)_n$, $(Fe(II)(асас)_2)_p \cdot (18K6)_q$ или $Fe(II,III)(асас)_n$.

Добавки $3.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O в реакцию окисления этилбензола, катализируемую комплексами $\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6 (5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) $\}$ вызывают существенное снижение величины параметра $(w_{i,0}/w_{пр,0}) \cdot 100\%$ (за счёт, главным образом, роста $w_{пр,0}$), – в ~ 10 раз. В этом случае наблюдается самое низкое значение селективности окисления в ФЭГ на начальных стадиях реакции ($S_{ФЭГ,0} \approx 25\%$) и высокая селективность окисления этилбензола в АФ ($S_{АФ,0} = 70\%$). Соотношение $[АФ]/[МФК]$ увеличивается от ~ 1.2 ($\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6 (5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) $\}$) до 6.5 ($\{Fe(III)(асас)_3 + 18K6 (5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) + $H_2O\}$).

Известно, например, что окисление этилбензола ($70^\circ C$, CH_2Cl_2 , CH_3CHO) при катализе комплексами $Cu(II)$ с 18K6 [$(CuCl_2)_4(18-краун-6)_2(H_2O)$], приводит к преимущественному образованию кетона (АФ) по сравнению со спиртом (МФК) (выход кетона в 6.5 раз выше) [37]. Аналогичные результаты получены в случае окисления других углеводородов, например, индана, циклогексана, тетралина.

Селективность $S_{АФ,0} = 70\%$ в радикально-цепном окислении этилбензола O_2 ($80^\circ C$, $Kt = \{Fe(III)(асас)_3 + 18K6 (5.0 \cdot 10^{-3} M) + H_2O\}$) достаточно высокая, однако ниже, чем при катализе окисления этилбензола системами, имитирующими действие монооксигеназ, например, в присутствии системы Sawyer'a, одной из моделей ММО [143, 144].

При окислении этилбензола молекулярным кислородом O_2 ($24^\circ C$), катализируемого системой Sawyer'a $\{[(Fe(II)(Mn(III)))L_x(L_x = bpy, ru \text{ и др.}) + HOON(R)]$, полярные растворители $MeCN$, $ru + CH_3COOH$ $S_{АФ} \sim 100\%$ при $C = 0.4\%$. Катализ осуществляется частицами гипотетической структуры:



которые оксигенируют этилбензол с образованием ацетофенона. Частицы (*) формируются по реакции O_2 с пероксокомплексами $\{L_x Fe(II)OOH(R) + ruH^+\}$, которые образуются в начальной стадии реакции в результате нуклеофильного присоединения $HOON(R)$ к $L_x Fe(II)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема снижения активности гомогенного металлокомплексного катализатора в ходе реакции окисления углеводородов молекулярным кислородом является главной проблемой катализа, т.к. функционирование катализа-

тора всегда сопровождается процессами его дезактивации. В последнее время получила распространение идея иммобилизации металлокомплексов на поверхности полимера или минерального (силикагель, цеолит) носителя. Гетерогенизированные металлокомплексы в ряде случаев оказываются более активными селективными системами по сравнению с гомогенными аналогами не только вследствие защиты от дезактивации, но и увеличения времени жизни активной формы катализатора. В таких системах носитель может служить матрицей, которая соответствующим образом ориентирует катализатор и субстрат, увеличивая долю участия катализатора в каталитической реакции. Однако эти методы активации гомогенного металлокомплексного катализатора имеют ряд ограничений, связанных со структурными особенностями гетерогенной подложки.

Как правило, механизмы действия лигандов – модификаторов не доказаны, хотя авторы предлагают возможные объяснения механизмов.

Различные каталитические системы на основе соединений переходных металлов используются в промышленности для окисления алкиларенов молекулярным кислородом. Однако они катализируют окисление алкиларенов, главным образом, в продукты глубокого окисления.

Нами впервые предложен метод модификации гомогенных катализаторов, комплексов металлов переменной валентности $(M(L^1)_n)$, ацетилацетонат и енаминоацетонат никеля(II), ацетилацетонаты железа(III) и кобальта(II), добавками электронодонорных активирующих лигандов-модификаторов L^2 (моно- и мультидентатных), для увеличения селективности жидкофазного окисления алкиларенов (этилбензол, кумол) в соответствующие гидропероксиды.

На основании установленного (Ni) и предполагаемого (Fe) механизмов формирования каталитически активных частиц и механизмов действия катализаторов были смоделированы более эффективные каталитические системы $\{M(L^1)_n + L^2\}$ (L^2 = краун-эфиры или четвертичные соли аммония) для окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид, и таким образом, механизмы селективного катализа получили дополнительное подтверждение. Значения селективности $S_{ФЭГ, \max}$, конверсии и выхода ФЭГ при окислении этилбензола, катализируемого $Ni(II)(L^1)_2$ в случае применения L^2 = краун-эфир (18К6) или четвертичная соль аммония (Me_4NBr), значительно превосходят аналогичные параметры при катализе другими

системами $\{Ni(II)(L^1)_2 + L^2\}$ [33] и известными катализаторами окисления этилбензола в ФЭГ [24–27].

Высокая активность систем $\{M(L^1)_n + L^2\}$ (L^2 = краун-эфиры или четвертичные соли аммония) связана с образованием в ходе окисления этилбензола активных первичных комплексов $(M(II)(L^1)_2)_x \cdot (L^2)_y$, и гомо полиядерных гетеролигандных комплексов структуры $M(II)_x(L^1)_y(L^1_{ox})_z \cdot L^2_n$, («А» (Ni), «В» (Fe)). Стабильность комплексов «А» («В»), являющихся промежуточными продуктами окисгенирования $(M(II)(L^1)_2)_x \cdot (L^2)_y$, может быть связана с образованием интра- и интермолекулярных Н-связей.

Добавки малых количеств воды в каталитические системы $\{M(L^1)_n + L^2\}$ ($M=Fe$) были использованы нами в качестве пробы на механизм реакции. Результаты превзошли ожидания. Действительно, роль Н-связей в механизме образования частиц «В» подтвердилась. Кроме того, установлено увеличение каталитической активности систем на основе комплексов железа при добавках малых количеств воды. Наблюдался рост селективности и конверсии окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид при катализе системой $\{Fe(III)(acac)_3 + ЦТАБ + H_2O\}$.

Установлено значительное увеличение скорости и селективности окисления этилбензола в ацетофенон при катализе системой $\{Fe(III)(acac)_3 + 18К6 + H_2O\}$.

Открыта необычная активность гетероядерных или моноядерных гетеролигандных комплексов $Ni(II)(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH$ ($L^2 = MSt$ ($M=Na, Li$), N-метилпирролидон-2, ГМФА), включающих фенол, в качестве эффективных катализаторов окисления этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид. Роль Н-связывающих взаимодействий предполагается в механизме образования этих каталитически активных комплексов. Представляется весьма вероятным формирование стабильных супра-молекулярных структур на основе $\{Ni(II)(acac)_2 \cdot MSt \cdot PhOH\}$ в результате образования интра- и интермолекулярных Н-связей [95–97].

Каталитическая активность комплексов никеля и железа $M(II)(L^1)_2 \cdot (L^2)_y$ с $L^2 = 18К6$, R_4NBr , ГМФА, ДМФА в микро стадиях зарождения цепей (w_i , активация O_2) и продолжения цепей при участии катализатора ($w_{пр}$, $Kt + RO_2^* \rightarrow$) в процессе окисления этилбензола была оценена в рамках радикально-цепного механизма по оригинальному методу, предложенному авторами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Suresh, A. K. Industrial Hydrocarbon Oxidation / A. K. Suresh, M. M. Sharma, T. Sridhar // Ind.

Eng. Chem. Res. – 2000. – Vol. 39. – P. 3958–3970.

2. Семенов, Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н. Н. Семенов. – М. : Из-во АН СССР, 1958. – 150 с.

3. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1965. – 375 с.

4. Sheldon, R. A. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds / R. A. Sheldon, J. K. Kochi. – N. Y.: Acad. Press, 1981.

5. Эмануэль, Н. М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1973. – 279 с.

6. Partenheimer, W. Metodology and scope of metal/bromide autoxidation of hydrocarbon / W. Partenheimer // Catalysis Today. – 1991. – Vol. 23. – P. 69–158.

7. Meunier, B. Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage / B. Meunier // Chem. Rev. – 1992. – Vol. 92. – P. 1411–1456.

8. Sheldon, R. A. Biocatalytic, Biomimetic and Suprabiotic oxidation of alkanes / R. A. Sheldon, J. K. Kochi // Catalytic Activation and Functionalisation of Light Alkanes. Advances and Challenges. – Boston, 1998. – p. 259–295.

9. Денисов, Е. Т. Катализ солями металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления / Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль // Успехи химии. – 1960. – Т. 29. – С. 1409–1438.

10. Березин, И. В. Окисление циклогексана / И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. – М. : МГУ, 1962. – 302 с.

11. Скибида, И. П. Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений переходных металлов / И. П. Скибида // Успехи химии. – 1975. – Т. 44. – С. 1729–1747.

12. Матиенко, Л. И. Механизм гомогенного катализа жидкофазного окисления этилбензола соединениями никеля. Дис. канд. хим. наук. ИХФ АН СССР/ Матиенко Людмила Ивановна. – М., 1976. – 138 с.

13. Клеточный эффект при катализированном соединениями металлов распаде гидроперекисей / Л. И. Матиенко [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – № 2. – С. 287–292.

14. Влияние растворителей с подвижной связью С-Н на распад гидроперекисей в присутствии бис(ацетилацетоната) кобальта / Л. И. Матиенко [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – С. 1322–1327.

15. Sheldon, R.A. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds in Liquid Phase / R.A. Sheldon, J.K. Kochi // Advances in Catalysis / Eds. D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weiz. – N. Y., 1976. – P. 235–391.

16. Sheldon, R. A. New catalytic methods for selective oxidation / R. A. Sheldon // J. Mol. Catal. – 1983. – Vol. 20. – P. 1–26.

17. Mimoun, H. Activation and transfer of molecular oxygen catalyzed by transition-metal complexes / H. Mimoun // Chem. and phys. aspects of catal. oxid. – Paris, 1980. – P. 1–73.

18. Sheldon, R. A. A history of oxygen activation: 1973–1993 / R. A. Sheldon // The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation / Eds. D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer. – N. Y., 1993. – P. 9–30.

19. Mlodnicka, T. Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of Hydrocarbon with Dioxygen / T. Mlodnicka / Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation / Ed. R.A. Sheldon. – N. Y., 1994. – P. 261–295.

20. Эмануэль, Н. М. Проблемы селективного окисления углеводородов / Н. М. Эмануэль // Успехи химии. – 1978. № 47. – С. 1329–1396.

21. Матиенко, Л. И. Механизм самоторможения процессов окисления, катализированных соединениями никеля / Л. И. Матиенко, З. К. Майзус // Кинетика и катализ. – 1974. – № 15. – С. 317–322.

22. Maizus, Z. K. The Mechanism of Catalytic Oxidation of Aromatics with Nickel Compounds / Z. K. Maizus, L. I. Matienko // Cinetique et Mecanisme des Reactions d'Oxydation Degradation et Stabilisation des Polimers : 1-er Symposium Franco-Sovietique, Moscou, Rus., 1977. – М., 1977. – S. 128–149.

23. Влияние добавок фенола на катализированный ацетилацетонатом никеля распад гидроперекиси α-фенилэтила / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, З. К. Майзус, Э. Ф. Брин // Кинетика и катализ. – 1980. № 21. – С. 657–660.

24. Эмануэль, Н. М. Окисление этилбензола. Модельная реакция / Н. М. Эмануэль, Д. Гал. – М. : Наука, 1984. – 375 с.

25. Нориков, Ю. Д. Роль поверхности гетерогенного катализатора в механизме жидкофазного окисления углеводородов / Ю. Д., Нориков, Э. А. Блюмберг, Л. В. Салуквадзе // Проблемы кинетики и катализа. – 1975. – № 16. – С. 150–165.

26. Каталитическая активность смешанных катализаторов при окислении этилбензола / М. В. Нестеров [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1979. Т. 52. – С. 1585–1589.

27. Toribio, P. P. Liquid-phase ethylbenzene oxidation in hydrocarbon with barium catalysts / P. P. Toribio, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro // J. Mol. Catal. A : Chem. – 2005. – Vol. 227. – P. 101–105.

28. The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation / Eds. D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer. – N. Y. : Plenum Press, 1993. – 488 p.

29. Mansuy, D. New Model Systems for oxygenases / D. Mansuy // *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*. – N. Y., 1993. – P. 347–358.
30. Karasevich, E. I. Liquid-phase oxidation of alkanes in the presence of metals compounds / E. I. Karasevich // *Reactions and Properties of Monomers and Polymers* / Eds. A. D'Amore, G. Zaikov. – N. Y., 2007. – P. 43–67.
31. Kinetics and Mechanism of Oxygen-Independent Hydrocarbon Hydroxylation by Ethylbenzene Dehydrogenase / M. Szaleinec [et al.] // *Biochemistry*. – 2007. – Vol. 46. – P. 7637–7646.
32. Weissermel, K. *Industrial Organic Chemistry* / K. Weissermel, H.-J. Arpe. – N. Y.: VCH, 1997. – 427 p.
33. Matienko, L. I. Solution of the problem of selective oxidation of alkylarenes by molecular oxygen to corresponding hydroperoxides. Catalysis initiated by Ni(II), Co(II), and Fe(III) complexes activated by additives of electron-donor mono- or multidentate extra-ligands / L. I. Matienko // *Reactions and Properties of Monomers and Polymers*. – N. Y. : Nova Science Publ. Inc., 2007. – P. 21–41.
34. Yoshikuni, T. Cerium complexes with acetate acylbis (pyrazolinone) ligands as an efficient catalyst for the oxidation of cresols by molecular oxygen / T. Yoshikuni // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2002. – Vol. 187. – P. 143–147.
35. Synthesis and characterization of cobalt(III) complexes containing 2-pyridinecarboxamide ligands and their application in catalytic oxidation of ethylbenzene with dioxygen / J.-Y. Qi [et al.] // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 1294.
36. Murahashi, S.-I. Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkanes with Molecular Oxygen in the presence of Acetaldehyde / S.-I. Murahashi, T. Naota, N. Komiya // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36. – P. 8059–8062.
37. Komiya, N. Aerobic Oxidation of Alkanes in the presence of Acetaldehyde catalyzed by Copper-Crown Ether / N. Komiya, T. Naota, S.-I. Murahashi // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – Vol. 37. – P. 1633–1636.
38. Rudler, H. Copper(II) –catalyzed aerobic oxidation of indane in the presence of aldehydes: intermediate formation of hydroperoxides / H. Rudler, B. Denise // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2000. – Vol. 154. – P. 277–279.
39. Evans, S. Oxidation of ethylbenzene and other alkylaromatics by dioxygen catalyzed by iron(III)tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin and related iron porphyrins / S. Evans, J. R. L. Smith // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 200. – Vol. 2. – P. 1541–1551.
40. Selective oxidation of ethylbenzene with air catalyzed by simple μ -oxo dimeric metalloporphyrins under mild conditions in the absence of additives / C. Guo [et al.] // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2003. – Vol. 192. – P. 295–302.
41. Shul'pin, G. B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives; a review / G. B. Shul'pin // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2002. – Vol. 189. – P. 39–66.
42. Ellis, P. E. Selective air oxidation of light alkanes catalyzed by activated metalloporphyrins – the search for suprabiotic system / P. E. Ellis, J. E. Lyons // *Coord. Chem. Rev.* – 1990. – Vol. 105. – P. 181–193).
43. Lyons, J.E. // *Reactions of Alkanes with Dioxygen: Towards Suprabiotic Systems*. / J.E. Lyons, P.E. Ellis // *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*. / Ed. Sheldon R.A. – N.-Y., Basel, Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1994. – P.297–324.
44. Grinstaff, M. W. Mechanism of catalytic oxygenation of alkanes by halogenated iron porphyrins / M. W. Grinstaff, M. G. Hill // *Science*. – 1994. – Vol. 264. – P. 1311–1313.
45. Structures, Electronic Properties, and Oxidation-Reduction Reactivity of Halogenated Iron Porphyrins / M. W. Grinstaff [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1995. – Vol. 34. – P. 4896–4902.
46. The effect of peripheral substituents in metalloporphyrins on their catalytic activity in Lyons system / J. Haber [et al.] // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2003. – Vol. 198. – P. 215–221.
47. Punniyamurthy, T. Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen / T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105. – P. 2329–2364.
48. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization and Applications / Y. Tao [et al.] // *Chem. Rev.* – 2006. –Vol. 106. – P. 896–910.
49. Evans, S. Oxidation of ethylbenzene by dioxygen catalyzed by supported iron porphyrins derived from iron(III)tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin / S. Evans, J. R. L. Smith // *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* – 2001. – Vol. 2. – P. 174–180.
50. Highly Selective Ferric Ion Sorption and Exchange by Crystalline Metal Phosphonates Constructed from Tetrakisphosphonic Acids / J. Wu [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 7960–7971.
51. Sankar, G. Redox solid catalysts for the selective oxidation of cyclohexane in air / G. Sankar, R. Raja, J. M. Thomas // *Catal. Lett.* – 1998. – Vol. 55. – P. 15–23.
52. Bennur, T. H. Oxidation of ethylbenzene over “neat” and zeolite-Y-encapsulated copper tri- and tetraaza macrocyclic complexes / T. H. Bennur, D. Srinivas, S. Sivasanker // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 2004. – Vol. 207. – P. 163–171.
53. Macrocomplexes on the basis of functionalized polyethylene glycols and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide: Synthesis and catalysis / E. A. Karakhanov [et al.] // *J. Mol. Catal. A : Chem.* – 1996. – Vol. 107. – P. 235–240.
54. Poltowicz, J. The oxyfunctionalization of cycloalkanes with dioxygen catalyzed by soluble and supported

metalloporphyrins / J. Poltowicz, J. Haber // J. Mol. Catal. A : Chem. – 2004. – Vol. 220. – P. 43–51.

55. Мосолова, Л. А. Каталитическое действие ацетилацетоната никеля в присутствии добавок солей металлов постоянной валентности в процессах окисления / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, З. К. Майзус // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – С. 278–281.

56. Мосолова, Л.А. Окисление этилбензола в α -фенилэтилгидропероксид в присутствии ацетилацетонатов различных металлов и электронодонорных комплексообразующих добавок / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко // Нефтехимия. – 1985. – Т. 25. – С. 540–545.

57. Мосолова, Л.А. Активация бис(ацетилацетоната) никеля N-метилпирролидоном-2 в процессах окисления моноалкилбензолов до гидропероксидов / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29. – С. 1078–1083.

58. Мосолова, Л. А. Распад гидроперекиси α -фенилэтила, катализированный бис(ацетилацетонатом) никеля в присутствии комплексообразующих электронодонорных добавок / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, З. К. Майзус // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. – С. 1977–1980.

59. Мосолова, Л. А. Механизм образования катализатора селективного окисления этилбензола в присутствии бис(ацетилацетоната) никеля и электронодонорного лиганда I. Оптимизация реакции окисления / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28. – С. 479–484.

60. Матиенко, Л. И. Селективное окисление этилбензола молекулярным кислородом. Влияние природы хелатного узла при катализе бициклическими комплексами никеля / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – С. 55–60.

61. Мосолова, Л. А. Механизм образования катализатора селективного окисления этилбензола в присутствии бис(ацетилацетоната) никеля и электронодонорного лиганда II. Состав каталитически активного комплекса / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28. – С. 484–487.

62. Sagawa, T. Tryptophan Dioxygenase-like Catalysis of achiral and chiral manganese(II) porphyrins for dioxygen-inserted indol-ring opening reactions / T. Sagawa, K. Ohkubo // J. Mol. Catal. A : Chem.. – 1996. – Vol. 113. – P. 269–281.

63. Crystal Structure and Mechanism of Tryptophan 2,3-Dioxygenase, a Heme Enzyme Involved in Tryptophan Catabolism and Quinolate Biosynthesis / Y. Zhang [et al.] // Biochemistry. – 2007. – Vol. 46. – P. 145–155.

64. Dai Y., Y. Mechanistic Studies of Two Dioxygenases in the Methionine Salvage Pathway of *Klebsiella pneumonia* / Y. Dai Y., Th. C. Pochapsky, R. H. Abeles // Biochemistry. – 2001. – Vol. 40. – P. 6379–6387.

65. Gopal, B. The Crystal Structure of a Quercetin 2,3-Dioxygenase from *Bacillus subtilis* Suggests Modulation of Enzyme Activity by a Change in the Metal Ion at the Active Site(s) / B. Gopal [et al.] // Biochemistry. – 2005. – Vol. 44. – P. 193–201.

66. Balogh-Hergovich, É. Kinetics and mechanism of the Cu(I) and Cu(II) flavonolate-catalyzed oxygenation of flavonols, Functional quercetin 2,3-dioxygenase models / É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier // J. Mol. Catal. A : Chem.. – 2000. – Vol. 159. – P. 215–224.

67. Матиенко, Л. И. Влияние добавок гексаметилфосфортриамида или диметилформамида на механизм катализа трис (ацетилацетонатом) железа(III) при окислении этилбензола молекулярным кислородом / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – С. 42–51.

68. Straganz, G. D. Reaction Coordinate Analysis for β -Diketone Cleavage by the Non-Heme Fe^{2+} -Dependent Dioxygenase Dke 1 / G. D. Straganz, B. Nidetzky // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 12306–12314.

69. Structural Characterization of a β -Diketone Hydrolase from Cyanobacterium *Anabaena* sp. PCC 7120 in Naïve and Product-Bound Forms, a Coenzyme A- Independent Member of the Crotonase Suprafamily / J.P. Bennett [et al.] // Biochemistry. – Vol. 46. – 2007. – P. 137–144..

70. Binnemans, K. Ionic Liquid Crystals / K. Binnemans // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105. – P. 4148–4204.

71. Демлов, Е. В. Влияние структуры межфазного катализатора на селективность реакции / Е. И. Демлов // Изв. АН. Сер. хим. – 1995. – С. 2094–2101.

72. Pârvulescu, V.I. Catalysis in Ionic Liquids / V. I. Pârvulescu, Ch. Hardacre // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 2615–2665.

73. Dyson, P. J. Transition metal chemistry in ionic liquids / P. J. Dyson // Trans. Met. Chem. – 2002. – Vol. 27. – P. 353–358.

74. Dakka, J. Quaternary Ammonium Salts as Bifunctional Catalysts in the Oxybromination of Aromatic Compounds by Aqueous Hydrogen Bromide / Hydrogen Peroxide / J. Dakka, Y. Sasson // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1987. – P. 1421–1430.

75. Barak, J. Dual-function phase-transfer catalysis in metal-assisted oxidation by hydrogen peroxide of styrene to benzaldehyde, acetophenone / J. Barak, Y. Sasson // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1987. – P. 1266–1267.

76. Haruštiak, M. Kinetics and mechanism of cobalt bromide catalyzed oxidation of p-xylene in the presence of phase transfer catalysts / M. Haruštiak, M. Hrones, J. Ilavsky // J. Mol. Catal. – 1989. – Vol. 53. – P. 209–217.

77. Особенности жидкофазного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии солей Cu(II) в обратных мицеллярных системах / Л. П. Паничева [и др.] // Нефтехимия – 1994. – Т. 34. – С. 171–179.
78. Влияние поверхностно-активных веществ на окисление этилбензола. 4. Катализ окисления этилбензола цетилтриметиламмоний бромидом в сочетании с ацетилацетонатом кобальта(II) / Т. В. Максимова [и др.] // Нефтехимия. – 2001. – Т. 41. – С. 289–293.
79. Satpathy, Ms. M. Anion Complexes of Nickel(II) and Copper(II) Containing Uni-negative Bidentate Ligands / Ms. M. Satpathy, B. Pradhan // Asian J. Chem.. – 1997. – Vol. 9. – P. 873–876.
80. Specific-heat measurements on the quasi-one-dimensional magnet (CH₃)₄NNiBr₃ / H. Yamaguchi [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 1998. – Vol. 177–181. – P. 750–751.
81. Buschmann, H.-J. The complexation of some amino acids by isomers of dicyclohexano-18-crown-6 and 18-crown-6 in methanol / H.-J. Buschmann, L. Mutihac // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2002. – Vol. 42. – P. 193–195.
82. Cammack, R. Nickel in Metalloproteins / R. Cammack // Inorg. Chem. – N. Y., London, Tokyo, Toronto, 1988. – P. 297–333.
83. Halcrow, M. A. Biomimetic Chemistry of Nickel / M. A. Halcrow, G. Chistou // Chem. Rev. – 1994. – Vol. 94. – P. 2421–2481.
84. Kolodziej, A. F. The Chemistry of Nickel-Containing Enzymes / A. F. Kolodziej // Progress in Inorganic Chemistry / Ed. K.D. Karlin. – N. Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1994. – P. 493–597.
85. Lamble, S. E. Electrochemical Potential-Step Investigation of the Aerobic Interconversions of [NiFe]-Hydrogenase from *Allochrodatum vinosum*: Insights into the puzzling Difference between Unready and Ready Oxidized Inactive States / S. E. Lamble, S. P. J Albracht., F. A. Armstrong // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 14899–14909.
86. Pelmeshnikov, V. Nickel Superoxide Dismutase Reaction Mechanism Studied by Hybrid Density Functional Methods / V. Pelmeshnikov, E. M. Siegbahn Per // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 7466–7477.
87. Бельский, В. К. Структурно-химические аспекты комплексообразования в системах галогенид металла – макроциклический полиэфир / В. К. Бельский, Б. М. Булычев // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – С. 136–153.
88. Models for Enzyme Analogue Catalysis and Inhibition / H. - J. Schneider [et al.] // Nucleophility. – Washington, 1987. – P. 482.
89. Clark, J. H. Hydrogen Bonding in Organic Synthesis. Part 6. C-Alkylation of β -Dicarbonyl Compounds using Tetra-alkylammonium Fluoride/ J. H. Clark, J. M. Miller // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1977. – P. 1743–1750.
90. Мосолова, Л. А. Композиционные катализаторы окисления этилбензола на основе бис(ацетилацетоната) никеля(II) и катализаторов межфазного переноса в качестве лигандов. Сообщение 1. Макроциклические полиэфиры / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Изв. АН. Сер. хим. – 1994. – С. 1406–1411.
91. Матиенко, Л. И. Механизм селективного окисления этилбензола молекулярным O₂, катализируемого комплексами никеля (II), кобальта (II) и железа (III) с макроциклическими полиэфирами / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Успехи в области гетерогенного катализа и гетероциклов. – М., 2006. – С. 235–260.
92. Мосолова, Л. А. Композиционные катализаторы окисления этилбензола на основе бис(ацетилацетоната) никеля(II) и катализаторов межфазного переноса в качестве лигандов. Сообщение 2. Четвертичные соли аммония / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, И. П. Скибида // Изв. АН. Сер. хим. – 1994. – С. 1412–1416.
93. Matienko, L. I. Selective oxidation of ethylbenzene with dioxygen into α -phenylethylhydroperoxide. Modification of catalyst activity of Ni(II) and Fe(III) complexes upon addition of quaternary ammonium salts as exoligands / L. I. Matienko, L. A. Mosolova // New Aspects of Biochemical Physics. Pure and Applied Sciences / Eds. S. D. Varfolomeev, E. B. Burlakova, A. A. Popov, G. E. Zaikov. – N. Y., 2007. – P. 95–112.
94. Голодов, В. А. Синергические явления в катализе / В. А. Голодов // Росс. хим. журн. – 2000. – Т. 44. – С. 4557.
95. A bridged high-spin complex bis-[Ni(II)(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)]-2,5-pyridinedicaboxylate diperchlorate monohydrate / E. V. Basiuk [et al.] // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2000. – Vol. 38. – P. 45–56.
96. Dinickel complexes bridged by unusual (N,O,O)-coordinated α -amino acids: Synthesis, structural characterization and magnetic properties / L. Wang [et al.] // Trans. Met. Chem. – 2004. – Vol. 29. – P. 411–418.
97. Li, Q. Inclusion compounds of thiourea and paralkylated ammonium salts. Part VII. Hydrogen-bonded host lattices constructed from thiourea and anionic species derived from benzoic acid / Q. Li, T. C. W. Mak // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 1999. – Vol. 35. – P. 621–636.

98. Матиенко, Л.И. Окисление этилбензола молекулярным кислородом в присутствии каталитических систем на основе трис(ацетилацетоната) железа(III). I. Механизм катализированного Fe(III)(acac)_3 окисления этилбензола молекулярным кислородом / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – С. 354–359.
99. Matienko, L. I. Selective Ethylbenzene Oxidation into α -Phenylethylhydroperoxide with Dioxygen in the Presence of Triple catalytic systems Including Bis (Acetylacetonate) Ni(II) and Additives of Electron-Donor Compound L^2 and Phenol as Exo Ligands / L. I. Matienko, L. A. Mosolova // Chemical Physics and Physical Chemistry: Step Into The Future / Eds. G. E. Zaikov and G. Kirshenbaum. – N. Y., 2007. – P. 57–66.
100. Gutmann, V. Solvent effect of reactivities of organometallic compounds / V. Gutmann // Coord. Chem. Revs. – 1976. – Vol. 8. – P. 225–255.
101. Borovik, A. S. Bioinspired Hydrogen Bond Motifs in Ligand Design: The Role of Noncovalent Interactions in Metal Ion Mediated Activation of Dioxygen / A. S. Borovik // Acc. Chem. Res. – 2005. – Vol. 38. – P. 54–61.
102. Holm, R. H. Biomimetic Inorganic Chemistry / R. H. Holm, E. I. Solomon // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 347–348.
103. Structural and Functional Characterization of Second-Coordination Sphere Mutants of Soybean Lipoxygenase-1 / D. R. Tomchick [et al.] // Biochemistry. – 2001. – Vol. 40. – P. 7509.
104. Stereochemistry of cooperative mechanisms in hemoglobin / M. F. Perutz [et al.] // Acc. Chem. Res. – 1987. – Vol. 20. – P. 309–321.
105. The catalytic Pathway of Cytochrome P450cam at Atomic Resolution / I. Schlichting [et al.] // Science. – 2000. – Vol. 287. – P. 1615–1622.
106. A Modular Approach toward Regulating the Secondary Coordination Sphere of Metal Ions: Differential Dioxygen Activation Assisted by Intramolecular Hydrogen Bonds / R. L. Lucas [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 15476–15489.
107. Monomeric Iron(II) hydroxo and Iron(III) Dihydroxo Complexes Stabilized by Inter molecular Hydrogen Bonding / L. Benisvy [et al.] // Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 45. – P. 2403–2405.
108. Synthesis and Characterization of the Benzoylformate Ferrous Complexes with the Hindered Tris(pyrazolyl)borate Ligand as a Structural Model for Mononuclear Non-Heme Iron Enzymes / S. Hikichi [et al.] // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36. – P. 4539–4547.
109. Structural and Spectroscopic Feature of a cis (Hydroxo)- $\text{Fe(III)-(Carboxylato)}$ Configuration as an Active Site Model for Lipoxygenases / S. Ogo [et al.] // Inorg. Chem. – 2002. – Vol. 41. – P. 5513–5520.
110. Utilization of Hydrogen Bonds To Stabilize M-O(H) Units: Synthesis and Properties of Monomeric Iron and Manganese Complexes with Terminal Oxo and Hydroxo Ligands / C. E. MacBeth [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – P. 2556–2567.
111. Nekipelov, V. M. Outer-sphere coordination of organic molecules to electric neutral metal complexes / V. M. Nekipelov, K. I. Zamaraev // Coord. Chem. Revs. – 1985. – Vol. 61. – P. 185–240.
112. Катализ реакции образования уретана при внутри- и внешнесферной координации реагентов триацетилацетонатом железа / О.В. Нестеров [и др.] // Кинетика и катализ – 1980. – Т. 21. – С. 1238–1245.
113. Uehara, K. Bis(acetylacetonato) metal(II) –Catalyzed Addition of Acceptor Molecules to Acetylacetone / K. Uehara, Y. Ohashi, M. Tanaka // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1976. – Vol. 49. – P. 1447–1448.
114. Catalytic addition of electrophiles to β – dicarbonyles / J. H. Nelson [et al.] // Fundamental research in homogeneous catalysis. Vol. 3. – N.Y.-L., 1979. – P. 921–939.
115. Mass spectrometric behavior of bis(cyanoimino- β -carbonyleenolato)nickel(III) complexes / S. Daolio [et al.] // Inorg. Chem. – 1984. – Vol. 23. – P. 4750–4752.
116. Matienko, L. I. Modeling of Catalytic of Complexes $\text{Fe(II,III)(acac)}_n$ with R_4NBr or 18-Crown-6 in the Ethylbenzene Oxidation by Dioxygen in the Presence of Small Amounts of H_2O / L. I. Matienko, L. A. Mosolova // Success in Chemistry and Biochemistry / Ed. G. E. Zaikov. – N. Y., 2009. – P. 505–520.
117. Матиенко, Л. И. Влияние малых концентраций H_2O на механизм окисления этилбензола молекулярным кислородом, катализируемого комплексами ацетилацетонатов Fe(II,III) с макроциклическим полиэфиром 18-краун-6 / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – С. 368–377.
118. Klibanov, A. M. Asymmetric Transformations catalyzed by enzymes in organic solvents / A. M. Klibanov // Acc. Chem. Res. – 1990. – Vol. 23. – P. 114–120.
119. Ball, Ph. Water as an Active Constituent in Cell Biology / Ph. Ball // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – P. 74–108.
120. The Effect of a Water Molecule on the Mechanism of Formation of Compound 0 in Horseradish Peroxidase / E. Derat [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. P. 6346–6347.
121. Modulation of the Axial Water Hydrogen-Bonding Properties by Chemical Modification of the Substrate in Resting State, Substrate-Bound Heme Oxygenase from *Neisseria meningitidis*; Coupling to the

- Distal H-Bond Network via Ordered Water Molecules / Li-Hua [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 6391–6399.
122. Alkyl Peroxides Reveal the Ring Opening Mechanism of Verdoheme Catalyzed by Heme Oxygenase / T. Matsui [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – Vol. 130. – P. 4220–4221.
123. Clarification of the Role of Water in Proline-Mediated Aldol Reactions / N. Zotova [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 15100–15101.
124. Water as Nucleophile in Palladium-Catalyzed Oxidative Carbohydroxylation of Allene-Substituted Conjugated Dienes / J. Piera [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 14120–14121.
125. Extradiol Oxygenation of 3,5-Di-tert-butylcatechol with O₂ by Iron Chlorides in Tetrahydrofuran-Water as a Model Reaction for Catechol-2,3-dioxygenases / T. Funabiki [et al.] // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1994. – P. 1453–1454.
126. Demlov, E. Phase-transfer catalysis / E. Demlov, Z. Demlov. – M.: Mir Press, 1987. – 485 p.
127. Evans, D. A. Scope and Mechanism of Enantioselective Michael Additions of 1,3-Dicarbonyl Compounds to Nitroalkenes Catalyzed by Nickel(II)-Diamine Complexes / D. A. Evans, Sh. Mito, D. Seidel // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 11583–11592.
128. Mechanisms of nucleophilic addition to activated double bonds: 1,2- and 1,4- Michael addition of ammonia / L. Pardo [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 8263–8269.
129. Csanyi, L. J. Investigation of the catalytic behavior of ion-pair complexes of vanadium(V) in the liquid-phase oxidation of hydrocarbons with molecular O₂ / L. J. Csanyi, K. Jaky, G. Galbacs // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2000. – Vol. 164. – P. 109–124.
130. Onium-decavanadate ion-pair complexes as catalysts in the oxidation of hydrocarbons by O₂, / L. J. Csanyi [et al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2003. – Vol. 195. – P. 101–111.
131. The role of onium salts in the oxidation of hydrocarbons by O₂ catalyzed by cationic phase-transfer reagents / L. J. Csanyi [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 2. – P. 3801–3805.
132. Э.М. Курамшин, М.В. Кочинашвили, С.С. Злотский, Д.П. Рахманкулов, Влияние краун-эфиров на гомогенно-каталитическое окисление 1,3-диоксолана, Докл. АН СССР, 279, 1392–1393 (1984).
133. Wu, Hui-Fen. Study of Host – Guest Complexation of Alkaline Earth Metal Ion, Aluminium Ion and Transition Metal Ions with Crown Ethers by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry / Hui-Fen Wu, Li-Wei Chen // J. Chin. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 45. – P. 689–699.
134. Jaguar-Grodzinski, J. Protonation of Macrocyclic Polyethers / J. Jaguar-Grodzinski // Isr. J. Chem. – 1985. – Vol. 25. – P. 39.
135. Arasasingham, R. D. Detection of Alkylperoxo and Ferryl, (Fe^{IV}=O)²⁺, Intermediates during the Reaction of tert-Butyl Hydroperoxide with Iron Porphyrins in Toluene Solution / R. D. Arasasingham, Ch. R. Cornman, A. L. Balch // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – Vol. 111. – P. 7800–7805.
136. Syntheses, structures and Reactivities of Cobalt(III)-Alkylperoxo Complexes and Their Role in Stoichiometric and Catalytic Oxidation of hydrocarbon / F. A. Chaves [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120. – P. 9015–9027.
137. On the chemical properties of the transient complexes L_mMⁿ⁺¹-OOR. Part I. The case of (2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene)(H₂O)Co^{III}-OOCH₃²⁺ / E. Solomon-Rapaport [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – Vol. 299, № 1. – P. 41–46.
138. Семенченко, А. Е. Реакции циклогексилпероксирадикалов со стеаратами переходных металлов / А. Е. Семенченко, В. М. Соляников, Е. Т. Денисов // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47. – С. 1148–1151.
139. Graddon, D. P. Divalent Transition metal β -keto-enolate complexes as Lewis acids / D. P. Graddon // Coord. Chem. Rev. – 1969. – Vol. 4. – P. 1–28.
140. Алексеевский, В. А. Исследование комплексообразования β -дикетонатов 3d-металлов с аминами / В. А. Алексеевский // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. – М., 1982. – С. 65–77.
141. Thermodynamics of ligand and oxygen binding to cobalt protoporphyrin IX dimethyl ester in toluene solution / D. V. Stynes [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – Vol. 95. – P. 1796–1801.
142. Oxygen binding to iron porphyrins. An ab Initio calculation / A. Dedieu [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98. – P. 3717–3718.
143. Iron(II)/ Hydroperoxide (Fenton Reagent) – induced Activation of Dioxygen for (A) the Direct Ketoneization of Methylenic Carbon and (B) the Dioxygenation of cis-Stilbene / Ch. K. Kang [et al.] // Bioorg. and Medic. Chem. – 1991. – Vol. 1. – P. 125–140.
144. Matsushita, T. Mn(III)L_x/t-BuOOH - induced activation of dioxygen for the Dioxygenation of cyclohexene / T. Matsushita, D. T. Sawyer, A. Sobkowiak // J. Mol. Catal. A: Chem. – 1999. – Vol. 137. – P. 127.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ СВОЙСТВА ИХ СМЕСЕЙ С ВОДОЙ И СПИРТАМИ

С.А. Решетов, профессор; А.К. Фролова, профессор; А.А. Музыка, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nsreshet@yandex.ru

В работе исследована степень влияния на гомогенные и гетерогенные свойства растворов ионных жидкостей с водой и спиртами ряда формализованных структурных признаков ионных жидкостей, таких как длина алкильного радикала катиона, степень симметричности катиона, тип катиона, тип аниона и некоторых других.

The article presents a study of influence of the structural characteristics of ionic liquids, such as length of alkyl chain of the cation, cation's symmetry, type of the cation, type of the anion and some others, on the homogeneous and heterogeneous characteristics of the mixtures of ionic liquids with water and alcohol.

Ключевые слова: ионные жидкости, фазовое равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость, гетерогенные и гомогенные смеси.

Key words: ionic liquids, phase equilibrium of liquid – vapor and liquid – liquid, heterogeneous and homogeneous mixtures.

Теоретический и практический интерес к ионным жидкостям (ИЖ) обусловлен набором их специфических свойств и возможностью комбинирования различных катионов и анионов с целью получения ИЖ с нужными для потребителя прогнозируемыми свойствами. В технологиях разделения сложных смесей ионные жидкости перспективны как разделяющие агенты в процессах экстракции и экстрактивной ректификации, что обусловлено их высокой селективностью в силу ионного характера, очень малым давлением насыщенных паров и, как следствие, относительно простой регенерацией. Выбор из большого числа ионных жидкостей такой, которая наилучшим образом подходила бы для разделения конкретной смеси, является достаточно сложной проблемой.

Цель настоящей работы: выявить закономерности и степень влияния некоторых формализованных структурных признаков веществ на свойства водных и спиртовых растворов ИЖ. Наибольший интерес для нас представляют данные о фазовых равновесиях жидкость-пар и жидкость-жидкость.

Свойства смесей ИЖ с органическими веществами и водой в значительной степени определяются свойствами катиона ИЖ, аниона ИЖ, свойствами других веществ, входящих в рассматриваемую смесь, некоторыми общими свойствами раствора. Таким образом, задачу выбора наиболее подходящей для практических целей ионной жидкости можно рассматривать как комбинаторную задачу по определению вклада тех или иных параметров (в том числе и структурных) в совокупные свойства как самих ИЖ, так и их смесей (например, плотность

раствора, его вязкость, взаимная растворимость и т.д.). Эти совокупные комбинаторные свойства смесей с ИЖ (f_{IL}) являются функцией нескольких переменных, к которым можно отнести: длину алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n ; структуру (симметричность) катиона ИЖ, степень разветвленности и форму радикала (радикалов) – iR_n ; класс органического вещества (веществ), входящего в состав смеси (например, спирты или ароматические соединения) – K ; длину алкильной цепи в органическом веществе – C_n ; тип катиона ИЖ – KT ; тип аниона ИЖ – AT , влияние внешних факторов – At , наличие в растворе воды – C_{H_2O} ; наличие тех или иных функциональных групп в ИЖ – C_R ; собственно свойства самой смеси (например, азеотропна она или нет) – CC . Список переменных может быть и расширен. Большинство из них связано со спецификой межмолекулярных взаимодействий, которая определяет также и взаимную растворимость компонентов смесей.

Влияние переменных на f_{IL} может существенно различаться по величине и быть разнонаправленным. В целом зависимость свойств растворов, содержащих ИЖ, от перечисленных переменных можно записать следующим образом:

$$f_{IL} = f(R_n, iR_n, K, C_n, KT, AT, At, C_{H_2O}, C_R, CC)$$

Однако, прямое решение подобной задачи весьма затруднительно (или вообще невозможно). Можно лишь попытаться оценить влияние тех или иных переменных на f_{IL} , базируясь на опубликованных данных по экспериментальным свойствам растворов с различными ИЖ. К сожалению, для выявления полной

картины взаимосвязи всех переменных экспериментальных данных пока недостаточно.

Совокупное влияние перечисленных переменных на взаимную растворимость компонентов смесей с ИЖ можно оценить по размеру гетерогенной области (ГО) (фазовому равновесию жидкость–жидкость), ее форме, направлению нод жидкость–жидкость (для тройных смесей) и селективности.

СМЕСИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ВОДОЙ

Существуют два механизма взаимодействия ионных жидкостей с водой. Некоторые ИЖ обычно гидролизуются [1], в то время как другие растворяются в воде обычным образом. Так, ИЖ, основанные на хлориде алюминия, обычно очень гигроскопичны и их исследование необходимо проводить в отсутствие влажности [2]. ИЖ с анионом $[I_3]$ могут вызывать коррозию оборудования и их применение в промышленности невозможно [3]. ИЖ типа $[R_1R_2im][PF_6]$ распадаются в присутствии воды и при повышенных температурах с образованием фтористоводородной кислоты, что также ограничивает возможность использования таких ИЖ из-за проблем с оборудованием и техникой безопасности [3, 4]. ИЖ, анионом которых является $[BF_4]$, обычно стабильны в условиях влажности и имеют относительно высокую растворимость в воде. ИЖ, имеющие в качестве аниона $[PF_6]$ или $[NTf_2]$, обычно мало растворимы в воде.

Рассмотрим влияние некоторых из выше перечисленных переменных на гомогенные и гетерогенные свойства смесей ионных жидкостей с водой.

Влияние типа аниона ИЖ – АТ и длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n

При наличии в ИЖ аниона $[Cl]$ и имидазольных катионов $[R_1mim]$ при R_i от C_2H_5 до C_6H_{13} все растворы воды с ИЖ гомогенны [5–9]. Аналогичная картина наблюдается и для аниона $[Br]$ [7, 10]. Гомогенны и системы, образованные водой и ИЖ с анионом $[BF_4]$ и имидазольным катионом $[R_1mim]$ при R_i C_2H_5 [8, 10–17], с анионом $[DMP]$ и имидазольным катионом $[R_1mim]$ при R_i от C_1H_3 до C_2H_5 [7, 18, 19], с анионом $[N(CN)_2]$ и имидазольным катионом $[R_1mim]$ при R_i от C_2H_5 до C_4H_9 [8], с анионом $[Ac]$ и имидазольным катионом $[R_1mim]$ при R_i от C_2H_5 до C_6H_{13} [8, 9], с анионом $[Ac]$ и аммонийным катионом $[HR_1A]$ с моно-, ди- и триэтанольным радикалом R_i [20]. Известны и другие ИЖ, гомогенные с водой [21–26].

Ряд ИЖ образует с водой гетерогенные растворы. К таким ИЖ относятся $[R_1bim][PF_6]$, $[R_1mim][NTf_2]$, $[R_1mpyr][NTf_2]$, $[R_1pip][NTf_2]$, $[R_1eim][NTf_2]$, $[R_1mmim][NTf_2]$ (табл. 1). Во всех этих смесях, чем больше R_i тем больше размер ГО при одинаковой температуре. При этом, как видно из табл. 1, часто увеличение ГО не слишком выражено.

Таблица 1. Гетерогенные системы, образованные водой и ИЖ.

Катион	Анион	R_i	Размеры ГО, конц. воды,	%	Температура, °C	Литературная ссылка
$[R_1bim]$	$[PF_6]$	CH_3	98.04 – 2.3	вес.	23.5	6, 14, 25, 26
		C_2H_5	100 – 18	мол.	25	27
	$[NTf_2]$	C_2H_5	98.29 – 2.02	вес.	23.5	14
		C_4H_9	99.23 – 1.6	вес.	23.5	14
		C_6H_{13}	99.77 – 1.07	вес.	23.5	14
		C_8H_{17}	99.81 – 0.91	вес.	23.5	14
$[R_1mim]$	$[NTf_2]$	C_2H_5	98.29 – 2.02	вес.	к.т. ^a	25
		C_3H_7			25	28
		C_4H_9	99.27 – 1.58	вес.	к.т. ^a	25
		C_4H_9	99.72 – 1.1	вес.	23.5	14, 28
		C_6H_{13}	99.83 – 0.88	вес.	23.5	14
		C_8H_{17}	99.85 – 0.74	вес.	23.5	14, 28
$[R_1mpip]$	$[NTf_2]$	C_3H_7	6900 – 8000 ^b	ppm	25	28
		C_4H_9	3600 – 4400 ^b	ppm	25	28
		C_8H_{17}	<200 ^b	ppm	25	28
$[R_1eim]$	$[NTf_2]$	C_2H_5	100 – 39.8	мол.	60	27
		C_4H_9	100 – 22.4	мол.	25	27
		C_6H_{13}	100 – 22.8	мол.	47.9	27
$[R_1mmim]$	$[NTf_2]$	C_2H_5	98.84 – 1.5	вес.	к.т. ^a	25
		C_3H_7	99.25 – 1.33	вес.	к.т. ^a	25

^a – комнатная температура, ^b – растворимость ИЖ в воде.

Для гетерогенных смесей ИЖ с водой, исследованных при одинаковой температуре,

соотношения размеров ГО в случае различных катионов и анионов ИЖ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем вода – ионная жидкость.

Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
[emim]	$[NTf_2] > [B(CN)_4]$	15
[bmim]	$[Tf_3C] > [NTf_2] > [PF_6]$	15
[beim]	$[PF_6] > [NTf_2]$	29

Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR_n

Данных о влиянии переменной iR_n на гетерогенность в растворах вода – ИЖ практически нет. В [15] есть данные для двух ИЖ [hmpyr][NTf₂] и [hDMApyr][NTf₂]. Размер ГО для первой при 23.5⁰C 99.83 – 0.88% вес. воды, для второй 99.92 – 0.94% вес. В [27] сравниваются размеры ГО для [emim][NTf₂] и [emim][NTf₂] (см. табл. 1). В обоих случаях говорить о представительном влиянии переменной iR_n несколько затруднительно.

Влияние изменения внешних факторов - Δt

Влияние внешних факторов на растворимость ИЖ в рассматриваемых системах удается проследить только на примере изменения температуры. Из литературы [31, 32] известны данные о растворимости в системах ИЖ – вода для ряда бинарных смесей. Для ИЖ [(C₆H₁₃OCH₂)₂im][BF₄] растворимость в воде при изменении температуры с 288.53⁰C до 303.36⁰C изменяется от 72.08% мол. до 48.14% мол. То есть, с ростом температуры растворимость ИЖ в воде уменьшается. Для шести ИЖ, имеющих одинаковый катион [(C₆H₁₃)₃P(C₁₄H₂₉)], и анионы [NTf₂] (I), [N(CN)₂] (II), [Br] (III), [Cl] (IV), [CH₃(CH₂)₈CO₂] (V), [PO₂(C₂H₅(CH₃)CH₂C(CH₃)₃)] (VI), была определена растворимость воды в ИЖ. При увеличении температуры от 15⁰C до 45⁰C растворимость воды в ИЖ увеличивалась незначительно в диапазоне 1.9–3.3% мол и в ряду анионов VI > V > IV > III > II > I растворимость падала.

По имеющейся в нашем распоряжении информации, можно сделать вывод: все гетерогенные смеси ИЖ с водой имеют верхнюю критическую температуру растворения и чем больше R_i, тем больше верхняя критическая температура растворения [29, 31].

СМЕСИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ СО СПИРТАМИ

Значительное число смесей ИЖ с метанолом и этанолом, исследованных к настоящему времени экспериментально, гомогенны. Смесей ИЖ и спиртов с большим числом углеродных атомов в той или иной степени могут быть гетерогенны.

Влияние длины алкильной цепи в спирте – C_n

Рассмотрим, как влияет изменение числа углеродных атомов в молекуле спирта на гетерогенные свойства его смеси с ИЖ. Начиная с *n*-пропанола и далее, спиртовые растворы с [bmim][BF₄] гетерогенны, причем с ростом

числа атомов углерода (от 3 до 6) гетерогенная область увеличивается [8, 12, 13, 27, 33]. Гетерогенны и смеси [bmim][BF₄] с 1-бутанолом (I), 2-бутанолом (II), 3-бутанолом (III) и изобутанолом (IV) [27]. По величине ГО эти смеси можно расположить следующим образом: ГО(III)<ГО(II)<ГО(IV)<ГО(I). Отметим лишь, что ГО трех последних смесей отличаются не слишком сильно.

Для спиртов нормального строения аналогичная картина наблюдается и для смесей ИЖ [C₆H₁₃OCH₂mim][BF₄] со спиртами C₁ – C₁₀ [31], ИЖ [hmim][BF₄] со спиртами C₄ – C₈ [27], ИЖ [emim][NTf₂] со спиртами C₁ – C₈ [15, 29, 34–36], ИЖ [bmim][NTf₂] со спиртами C₄ – C₆ [27], ИЖ [hmim][NTf₂] со спиртами C₁, C₂, C₆, C₈ [34, 37], ИЖ [pmim][NTf₂] со спиртами C₄ – C₆ [27]. При этом смеси двух первых членов ряда спиртов во всех случаях гомогенны. Размер ГО в смеси спирт–ИЖ увеличивается с ростом числа углеродных атомов в молекуле спирта. Те же закономерности соблюдаются и для смесей ИЖ [C₆H₁₃OCH₂mim][NTf₂] со спиртами нормального строения C₄ – C₈ [31]. При этом смесь *n*-бутанола (C₄) с данной ИЖ гомогенна. Смесей остальных спиртов в этом случае гетерогенны.

Определенный интерес представляет склонность спиртов к образованию гетерогенных растворов в смеси с ИЖ на базе аниона [PF₆] и при катионе [bmim] (спирты C₂ – C₅) [2, 4, 7, 33, 38–40], [hmim] (спирты C₂ – C₅) [2, 4, 39–41], [omim] (спирты C₂ – C₈) [2, 37–41]. Смесей [bmim][PF₆] с этанолом одна из немногих, если не единственная из известных смесей этанола с ИЖ, проявляющая гетерогенные свойства [4, 38, 42]. В остальных случаях смеси этанола с ИЖ на базе имидазольного катиона и аниона [PF₆] гомогенны. Смесей ИЖ на базе аниона [PF₆] и при катионе [emim] со спиртами этанолом (I), 1-пропанолом (II), 2-пропанолом (III), 1-бутанолом (IV), 2-бутанолом (V), 3-бутанолом (VI) и изобутанолом (VII) образуют гетерогенные растворы [43]. Величины ГО в них можно расположить в следующем порядке: ГО(I)<ГО(III)<ГО(VI)<ГО(II)<ГО(V)<ГО(IV)<ГО(VII).

Отметим, что всегда размер гетерогенной области в смесях спиртов нормального строения и ИЖ увеличивается с ростом числа углеродных атомов в молекуле спирта.

Некоторые ИЖ образуют с рядами спиртов гомогенные смеси. К ним относятся: [(C₆H₁₃OCH₂)₂im][NTf₂] со спиртами C₆ – C₁₀

[31], [omim][Cl] со спиртами C_1 и C_2 [44, 45], [HDEA][Cl] со спиртами C_1 и C_2 [20], [emim][triflate] со спиртами $C_1 - C_3$ [26, 46–49].

Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n

Для гетерогенных смесей спиртов и ионных жидкостей отмечено, что для всех спиртов и любых видов анионов ИЖ при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается. Для n -пропанола в качестве примера таких смесей можно привести смеси с $[R_1\text{mim}][PF_6]$ [33, 38, 40], $[R_1\text{mim}][NTf_2]$ [35]. Причем в случае последней ИЖ, если $R_1 = C_2H_5$, то смесь гетерогенна, а при $R_1 = C_4H_9$ – гомогенна. Это означает, что с той или иной степенью достоверности можно судить о граничном (в смысле гомогенности или гетерогенности) значении R_i .

Для изопропанола, n -бутанола и n -

пентанола аналогичное поведение показывают смеси с $[R_1\text{mim}][PF_6]$ [33, 38, 40]. Для n -октанола – это смеси с $[R_1\text{mim}][NTf_2]$ [37], $[R_1\text{eim}][NTf_2]$ [15, 29], $[R_1\text{pyr}][NTf_2]$ [15], $[R_1R_2\text{pyr}][NTf_2]$ [15].

Обратим внимание на то, что в случае гетерогенных смесей ИЖ с водой, чем большее значение имела переменная R_i , тем больше был размер ГО. В случае смесей ИЖ со спиртами зависимость обратная: чем большее значение имеет переменная R_i , тем меньше размер ГО.

Влияние типа аниона ИЖ – AT

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ – спирт можно проследить для конкретного спирта и катиона ИЖ при различных анионах по данным, приведенным в табл. 3. В целом можно отметить, что более склонны образовывать гетерогенные области со спиртами ИЖ с анионами $[PF_6]$, $[BF_4]$, $[NTf_2]$.

Таблица 3. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем спирт – ионная жидкость.

Спирт	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
n -пропанол	[emim]	$[HSO_4] > [PF_6] > [NTf_2] > [BF_4] = [triflate] = 0$	13, 26, 35, 36, 43, 50
n -пропанол	[bmim]	$[PF_6] > [NTf_2] > [BF_4]$	13, 27, 33, 35, 38, 40
изопропанол	$[C_2OHmim]$	$[PF_6] > [BF_4] > [NTf_2] = [triflate] = 0$	4, 12, 13, 39
изопропанол	[bmim]	$[PF_6] > [BF_4]$	37
n -бутанол	[bmim]	$[PF_6] > [BF_4] > [NTf_2]$	27, 33, 38, 40
3-бутанол	[bmim]	$[BF_4] > [Cl] = [Ac] = 0$	9, 27
n -пентанол	[bmim]	$[PF_6] > [BF_4]$	33, 40
n -гексанол	[hmim]	$[BF_4] > [NTf_2]$	27, 37
n -гексанол	$[C_6H_{13}OCH_2mim]$	$[BF_4] > [NTf_2]$	31
n -октанол	[omim]	$[BF_4] > [NTf_2]$	37
$C_6 - C_{10}$	$[(C_6H_{13}OCH_2)_2im]$	$[BF_4] > [NTf_2] = 0$	31

Влияние изменения внешних факторов – Δt

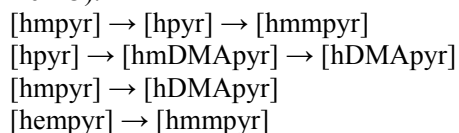
Имеющиеся литературные данные указывают на гетерогенность смесей ИЖ со спиртами и наличием верхней критической температуры растворения. Причем, чем больше C_n и/или чем меньше R_i , тем выше верхняя критическая температура растворения [15, 29, 31, 33, 37, 38]. Отметим, что для смесей ИЖ с водой наблюдалась обратная ситуация: чем больше R_i , тем больше верхняя критическая температура растворения.

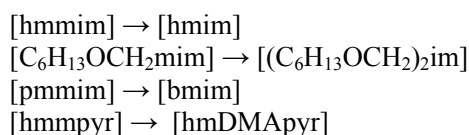
Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR_n

Данных о влиянии переменной iR_n на гетерогенность в растворах спирт – ИЖ немного. В [15] исследовано фазовое равновесие жидкость-жидкость в смесях, образованных n -октанолом с ИЖ, которые содержат катион на базе пиридина и анион $[NTf_2]$. Используя эти экспериментальные данные, можно проанализировать, как меняется величина ГО в результате изменения структуры пиридинового катиона при «появлении» в нем новых R_j или «замене» одних R_i на другие R_k . Существенную роль при

этом играет характер изменения структуры катиона в целом. Если, при прочих равных условиях, «появление» или «замена» радикалов в катионе ИЖ приводят к ухудшению его симметричности (асимметричности), то увеличивается размер ГО; если катион становится более симметричным – ГО уменьшается. То же можно сказать и о смесях, образованных n -октанолом с ИЖ $[hmim][NTf_2]$ и $[hmmim][NTf_2]$ [37], смесях n -бутанола и ИЖ $[bmim][NTf_2]$ и $[pmmim][NTf_2]$ [27], смесях n -октанола и ИЖ $[C_6H_{13}OCH_2mim][NTf_2]$ (менее симметричный катион) и $[(C_6H_{13}OCH_2)_2im][NTf_2]$ (более симметричный катион) [31], $[C_6H_{13}OCH_2mim][NTf_2]$ гетерогенна с n -октанолом, а $[(C_6H_{13}OCH_2)_2im][NTf_2]$ – нет.

Схема сравнения структур катионов ИЖ (iR_n) приведена ниже, символ $\rightarrow$ указывает направление улучшения симметрии (уменьшение ГО).





ВЫВОДЫ

Нами рассмотрено влияние переменных AT , R_n , iR_n , At , C_n , K на гетерогенные свойства систем вода – ИЖ и спирт – ИЖ.

Все гетерогенные смеси ИЖ с водой и спиртами имеют верхнюю критическую температуру растворения. В смесях с водой, чем больше R_i , тем выше критическая температура растворения. В смесях со спиртами, чем меньше R_i , тем больше верхняя критическая температура растворения.

Во всех гетерогенных смесях ИЖ с водой

при одинаковой температуре, чем больше длина алкильной цепи в катионе ИЖ R_i , тем больше размер гетерогенной области. В смесях со спиртами наблюдается обратная ситуация.

В гетерогенных смесях спиртов с ИЖ, чем больше число углеродных атомов в молекуле спирта C_n , тем больше размер ГО в смеси с одной и той же ионной жидкостью. Кроме того, чем больше C_n , тем больше верхняя критическая температура растворения.

Если, при прочих равных условиях, при «появлениях» или «заменах» радикалов в катионе ИЖ изменения структуры приводят к асимметрии катиона, то размер ГО в смесях ИЖ со спиртами увеличивается, если катион становится более симметричным, гетерогенная область уменьшается.

Список сокращений

Типы катионов ионных жидкостей

$[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}]$ – аммонийный; $[\text{R}_1\text{R}_2\text{im}]$ – имидазольный; $[\text{R}_1\text{R}_2\text{mim}]$ – метилимидазольный; $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{im}]$ – имидазольный; $[\text{R}_1\text{pip}]$ – пиперидиновый; $[\text{R}_1\text{R}_2\text{pyr}]$ – пиридиновый; $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{pyr}]$ – пиридиновый; $[\text{R}_1\text{R}_2\text{pyr}]\text{go}$ – пирролидиновый; $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{P}]$ – фосфорный; $[\text{R}_1\text{Chin}]$ – хинолиновый; $[\text{C}_n]$ – холиновый.

Заместители R_i и группы заместителей в катионах ионных жидкостей

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, при $n \geq 0$ – алкильные; C_2OH – 2-гидроксиэтильный; $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2$ – гексилоксиметильный; C_6H_5 – фенильный; ME, DE, TE – моноэтанольный, диэтанольный, триэтанольный; DMA – диметиламинный.

Анионы ионных жидкостей

$[\text{Ac}]$ – ацетат; $[\text{B}(\text{CN})_4]$ – тетрацианборат; $[\text{BF}_4]$ – тетрафторборат; $[\text{Br}]$ – бромид; $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2]$ – деканоат; $[\text{Cl}]$ – хлорид; $[\text{DEP}]$ – диэтилфосфат; $[\text{DMP}]$ – диметилфосфат; $[\text{EtOEtSO}_4]$ – этоксиэтилсульфат; $[\text{EtSO}_4]$ – этилсульфат; $[\text{HSO}_4]$ – гидросульфат; $[\text{I}_3]$ – трийодид; $[\text{MeSO}_4]$ – метилсульфат; $[\text{MDEGSO}_4]$ – диэтиленгликоля монометилового эфира сульфат; $[\text{N}(\text{CN})_2]$ – дицианамид; $[\text{NTf}_2]$ – бис(трифторметилсульфонил)имид; $[\text{OscSO}_4]$ – октилсульфат; $[\text{PF}_6]$ – гексафторфосфат; $[\text{PO}_2(\text{C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ – бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинат; $[\text{Tf}_3\text{C}]$ – трис(трифторметилсульфонил)месид; $[\text{TOS}]$ – тосилат; $[\text{triflate}]$ – трифторметилсульфонат.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Experimental measurement of the hydroscopic grade on eight imidazolium based ionic liquids / S. Cuadrado-Prado [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2009. – Vol. 278. – P. 36–40.
2. Liquid-Liquid Equilibria of Room-Temperature Ionic Liquids and Butan-1-ol / C.-T. Wu [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 486–491.
3. Meindersma, G. W. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate / G. W. Meindersma, A. Podt, A. B. de Haan // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 51, № 5. – P. 1814–1819.
4. Pereiro, A. B. Ternary Liquid-Liquid Equilibria Ethanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, 2-Propanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, and 2-Butanone + 2-Propanol + 1,3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate at 298.15 K. / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2138–2142.
5. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Butyl-1-methylimidazolium Chloride and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa / N. Calvar [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Vol. 51, № 6. – P. 2178–2181.
6. Study of the behavior of the azeotropic mixture ethanol-water with imidazolium-based ionic liquids / N. Calvar [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2007. – Vol. 259. – P. 51–56.
7. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure / J. Zhao [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – Vol. 242. – P. 147–153.
8. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol) / Y. Ge [et al.] // J. Chem. Thermodyn. – 2008. – Vol. 40. – P. 1248–1252.
9. Effect of ionic liquids on (vaper + liquid) equilibrium behavior of (water + 2-methyl-2-propanol) / L. Zhang [et al.] // J. Chem. Thermodyn. – 2009. – Vol. 41. – P. 138–143.

10. Vapor Pressures of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide + Water, 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water, and 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water Systems / K.-S. Kim [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 6. – P. 1550–1553.
11. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Isopropanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / Q. Li [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 1. – P. 275–279.
12. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + 2-Propanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / L. Z. Zhang [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 1. – P. 199–205.
13. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Three Ternary Systems: Water + 2-Propanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, Water + 1-Propanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, Water + 1-Propanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / L. Zhang [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1401–1407.
14. Aqueous biphasic composed of ionic liquids and fructose / Y. Zhang [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 257. – P. 173–176.
15. Liquid Phase Behavior of Ionic Liquids with Water and 1-Octanol and Modeling of 1-Octanol/Water Partition Coefficients / A. Chapeaux [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2462–2467.
16. Wu, B. Aqueous Biphasic Systems of Hydrophilic Ionic Liquids + Sucrose for Separation / B. Wu, Y. M. Zhang, H. P. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 4. – P. 983–985.
17. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems / C. York [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 4. – P. 852–857.
18. Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid / J. Zhao [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2006. – Vol. 247. – P. 190–198.
19. Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their mixtures in the presence of an ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate / J.-F. Wang [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 255. – P. 186–192.
20. Boiling temperature measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presence of a hydrochloric or acetic salt of mono-, di-, or tri-ethanolamine at 101,3 kPa / J.-F. Wang [et al.] // *J. Chem. Thermodyn.* – 2009. – Vol. 41. – P. 167–170.
21. Vapor Pressures for 1,4-Dioxane + Tetrabutylammonium Nitrate, Water + Tetrabutylammonium Nitrate, and 1,4-Dioxane + Water + Tetrabutylammonium Nitrate / A.V. Kurzin [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 1. – P. 207–210.
22. Viscosities, Vapor Pressures, and Excess Enthalpies of Choline Lactate + Water, Choline Glycolate + Water, and Choline Methanesulfonate + Water Systems / D. Constantinescu [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1280–1285.
23. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-1-methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquids at 101.3 kPa / N. Calvar [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 3. – P. 820–825.
24. Vapour pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-1-ethylimidazolium diethylphosphate / X.-C. Jiang [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 39. – P. 841–846.
25. Wang, J. F. Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate / J. F. Wang, C. X. Li, Z. H. Wang // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1307–1312.
26. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for 1-Propanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A. V. Orhilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 10. – P. 2426–431.
27. Liquid Phase Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alcohols / J.M. Crosthwaite [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108, № 16. – P. 5113–5119.
28. Anthony, J. L. Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water / J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, № 44. – P. 1094–10949.
29. Domanska, U. Solubility of 1-alkyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids in Water and 1-Octanol / U. Domanska, A. Rekawek, A. Marciniak // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 1126–1132.
30. Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids / J. Salminen [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 261. – P. 421–426.
31. Domanska, U. Phase behavior of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium and 1,3-dihexyloxymethyl-imidazolium based ionic liquids with alcohols, water, ketones and hydrocarbons: The effect of cation and anion on solubility / U. Domanska, A. Marciniak // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – V. 260. – P. 9–18.

32. Solubility of Water in Tetradecyltriethylphosphonium-Based Ionic Liquids / M.G. Freire [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 10. – P. 2378–2382.
33. Huo, Y. Solubility of Alcohols and Aromatic Compounds in Imidazolium-Based Ionic Liquids / Y. Huo, S. Xia, P. Ma // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 11. – P. 2535–2539.
34. Kato, R. Systems with ionic liquids: Measurements of VLE and γ^∞ data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(DO) and COSMO-RS(OL) / R. Kato, J. Gmehling // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – Vol. 37. – P. 603–619.
35. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 4. LLE of Binary Mixtures of [C₂MIM][NTf₂] with Propan-1-ol, butan-1-ol, and pentan-1ol and [C₄MIM][NTf₂] with Cyclohexanol, and 1,2-Hexanediol Including Studies of the Influence of Small Amounts of Water / A. Heintz [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol. 5, № 3. – P. 956–960.
36. Heintz, A. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Propan-1-ol, butan-1-ol, and pentan-1ol / A. Heintz, J. K. Lehmann, C. Wertz // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 472–474.
37. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions / J.M. Crosthwaite [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2005. – Vol. 228–229. – P. 303–309.
38. Liquid-Liquid Equilibria in Mixtures of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and an Alkanol / K. Sahandzhieva [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, № 5. – P. 1516–1525.
39. Pereiro, A. B. Ternary (liquid-liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – Vol. 39. – P. 1608–1613.
40. Pereiro, A. B. Experimental Liquid-Liquid Equilibria of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate with 1-Alcohols / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52, № 4. – P. 1408–1412.
41. Pereiro, A. B. A study on the liquid-liquid equilibria 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with ethanol and alkanes / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *Fluid Phase Equilibria.* – 2008. – Vol. 270. – P. 23–29.
42. Pressure, Isotope, and Water Co-solvent Effects in Liquid-Liquid Equilibria of (Ionic Liquid + Alcohol) Systems / V. Najdanovic-Visak [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107, № 46. – P. 12797–12807.
43. Domanska, U. Solubility of Ionic Liquid [emim][PF₆] in Alcohols / U. Domanska, A. Marciniak // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108, № 7. – P. 2376–2382.
44. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + an Alkanol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar / T.M. Letcher [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48, № 4. – P. 904–907.
45. Arce, A. Experimental Determination of Liquid-Liquid Equilibrium Using Ionic Liquids: tert-Amyl Ethyl Ether + Ethanol + 1-octyl-3-Methylimidazolium Chloride System at 298.15 K / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 3. – P. 514–517.
46. Ionic Liquids as Entrainers in Extractive Distillation: Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate / A.V. Orchilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 1. – P. 141–147.
47. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methyl Acetate + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate / A. V. Orchilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 3. – P. 915–920.
48. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ethyl Acetate + Ethanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A. V. Orchilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2325–2330.
49. Isobaric Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for Chloroform + Ethanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate at 100 kPa / A. V. Orchilles [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 11. – P. 2642–2648.
50. Naydenov, D. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Alcohol or Acetic Acid + Ester + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate at 313.2 K Using Headspace Gas Chromatography / D. Naydenov, H.-J. Bart // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – Vol. 54, № 1. – P. 43–47.
51. Domanska, U. Liquid phase behavior of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion / U. Domanska, A. Marciniak // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – Vol. 37. – P. 577–585.

ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО РЕКОНСТРУКЦИИ АГРЕГАТОВ ПРОИЗВОДСТВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ ПОД ПРОИЗВОДСТВО ПОРИСТОЙ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

*А.Л. Таран, профессор; Н.В. Конохова, аспирант; В.Е. Кучинский, аспирант; Ю.А. Таран, аспирант; Д.С. Яковлев, магистр; Д.А. Кузина, магистр; *И.П. Титова, доцент*

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

** кафедра Автоматизированных систем управления*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: capsula2@mail.ru

В работе предложен способ повышения конкурентоспособности отечественных пред-приятий, производящих азотсодержащие минеральные удобрения. Он заключается в минимальном переоборудовании существующего производства под выпуск аммиачной селитры с наполнителями (производство ASN, CAN, AC, NP, NK –удобрений и пористой аммиачной селитры (ПАС)) с возможностью гибкого и быстрого перехода на получение любого из названных выше продуктов.

The way of increasing competitiveness of the existing domestic factories manufacturing nitrogen containing chemical fertilizers is suggested. The approach involves minimal retooling of the existing equipment which will allow production of the ammonium nitrates containing fillers (e.g., manufacturing of ASN, CAN, AC, NP, NK fertilizers) as well as manufacturing of porous ammonium nitrate (PAN).

Ключевые слова: аммиачная селитра с наполнителями; гранулирование, пористая аммиачная селитра, технологии производства аммиачной селитры.

Key words: ammonium nitrate containing fillers, granulation, porous ammonium nitrate, ammonium nitrate manufacturing.

Отечественные производители азотсодержащих минеральных удобрений заинтересованы в переоборудовании существующих мощностей производства аммиачной селитры (АС) в грануляционных башнях под производство нового вида продукта: АС с наполнителями, либо АС для технических целей (ПАС).

Реконструкцию целесообразно производить с минимальными изменениями уже существующего производства аммиачной селитры, чтобы производители АС могли легко перейти от производства АС с наполнителями или ПАС обратно к производству АС.

Реконструкция агрегатов требует внесения некоторых незначительных изменений в существующую схему, установки дополнительного оборудования на отдельных стадиях производства, создания или модернизации системы КИПиА и АСУТП для новых узлов и оборудования. Система включает замену КИПиА на современные надежные приборы отечественного и импортного производства, а также широкое использование локальных технологических систем управления (ЛТС) на базе микропроцессоров в составе одноуровневой АСУТП. Разъединения линий транспортировки, упаковки и погрузки готового продукта из агрегатов, если их на заводе несколько и они работают по различным вариантам упаковки и отгрузки продукта [1, 2].

Например, если в плав аммиачной селитры

ввести 20% масс. сульфата калия при 190⁰С, то, как показывают наши исследования, можно получить НК-удобрение с пониженным содержанием азота (меньше 27%). При этом вязкость суспензии, образовавшейся при смешении двух солей, незначительно отличается от вязкости расплава нитрата аммония. Чтобы избежать засорения диспергирующих устройств в гранбашне, мы предлагаем заменить их на разработанные нами форсуночные или статические грануляторы [6].

В лабораторных условиях, путем имитации процесса гранулирования в башнях [3], были получены гранулы нитратно-калийного удобрения, которые обладают высокой прочностью – 60 Н/на гранулу. После проведения циклов нагрев ↔ охлаждение 60↔20⁰С, прочность гранул понизилась (после первых десятков циклов), но осталась без изменений -40 Н/на гранулу при дальнейшем выполнении циклов. Таким образом, разработанная и предложенная нами рецептура минерального удобрения обладает высокими потребительскими свойствами, к которым, прежде всего, относятся сбалансированные питательные свойства, технологическая безопасность, повышенная прочность и отсутствие слеживаемости при хранении. Производство аммиачной селитры с наполнителями, повышающими агрохимическую эффективность удобрения, технологическую и экономическую безопасность продукта и снижаю-

щими удельный расход аммиака на производство минерального азотосодержащего удобрения является привлекательным для заводов, на которых отсутствуют собственные агрегаты по получению аммиака («Ангарский АТЗ», «Мелеузовские минеральные удобрения» и др.).

Введение сульфата калия на фоне повышенного содержания азота обеспечивает сбалансированное питание растения в период вегетации. Такое NK удобрение особенно эффективно при выращивании ранних овощных культур. Наличие в предлагаемой рецептуре серы обеспечивает профилактику возникновения фитофтороза и появления корневой гнили.

Приведем несколько примеров разработанных нами вариантов реконструкции существующих агрегатов производства АС (на примере АС-72) под производство пористой аммиачной селитры (ПАС), сульфат-нитрата аммония (ASN) и известковой аммиачной селитры (CAN).

При переводе агрегата АС-72 на выпуск АС с наполнителями почти все стадии получения расплава аммиачной селитры, за исключением узла гранулирования, не претерпевают каких-либо существенных изменений [2].

Нереконструируемые стадии:

- стадия получения раствора аммиачной селитры (стадии нейтрализации и выпаривания);
- стадия подачи расплава аммиачной селитры на верх грануляционной башни;
- стадия гранулирования в башне;
- стадия охлаждения продукта в аппарате с «кипящим слоем»;
- стадия обработки антислеживателями;
- стадия упаковки и отгрузки готового продукта.

Дополнительными стадиями при производстве ASN являются:

- прием кристаллического сульфата аммония со склада в приемный бункер, его размол и подача на башню с последующим смешением его с плавом. В той или иной форме эта стадия останется и при производстве аммиачной селитры с другими наполнителями (т.е. при производстве CAN, АЦ, NP, NK и др.);
- введение азотно-кислотной вытяжки (АКВ) предлагаемой добавки или других жидких компонентов предлагаемых добавок [3] в донейтрализатор после аппарата ИТН;
- смешивание наполнителя при необходимости с предлагаемыми мелкодисперсными добавками, упрочняющими качество гранул [3], с плавом аммиачной селитры и получение суспензии (ASN, CAN, NK, NP, АЦ и др.);
- гранулирование суспензий (ASN, CAN, NK, NP удобрений) с использованием разработанного форсуночного гранулятора.

При производстве АС с наполнителями предполагается использовать порошок напол-

нителя, проходящий через сито 0,1 мм. Сульфат аммония, подвергнутый размолу, и многие другие наполнители (например, конверсионный мел), не требующие этой процедуры, обычно соответствуют упомянутому требованию. Как правило, чем меньше частица, тем выше скорость реакции между ней и расплавом АС. Иногда ее надо подавлять (например, при получении CAN [4]), а иногда увеличивать (например, при использовании в качестве наполнителя сульфата аммония) [5]. Это достигается использованием предлагаемых добавок.

На стадиях приёмки, размолу, подачи в расходный бункер и дозирования исходных наполнителей требуется обеспечение условий, не допускающих попадания в них веществ, несовместимых с нитратом аммония (органических веществ, цветных металлов, хлоридов и т.д. [1, 2]).

Введение растворов предлагаемых добавок в линии до ИТН или небольшое переоборудование уже существующей линии приготовления магниевой добавки, с добавлением в нее предлагаемых компонентов перед получением АКВ, необходимо для улучшения качества готового продукта и исключения других негативных явлений (например, сегрегации сульфата аммония к поверхности гранулы при получении ASN удобрения [4] или конверсии карбоната кальция в нитрат кальция при получении CAN).

При использовании других наполнителей на этом же оборудовании могут быть получены другие виды азотсодержащих минеральных удобрений. Например, при использовании Са, Mg-содержащих наполнителей получают CAN. Наполнитель системой пневмотранспорта подается в приемный бункер, вновь устанавливаемый около башни, из которого поднимается пневмотранспортом по обогреваемому пневмотрубопроводу на верх грануляционной башни для смешения с расплавом аммиачной селитры.

Система весового дозирования может быть установлена как на грануляционной башне, так и внизу, вблизи приемного бункера. Она обеспечивает подачу наполнителя на смешение с заданной точностью, в зависимости от расхода расплава. Воздух, используемый для транспортировки наполнителя, очищается в рукавных фильтрах и выбрасывается в атмосферу с содержанием пыли не более 30 мг/м^3 [4].

Приготовленная суспензия расплава аммиачной селитры с наполнителем распределяется по трем существующим стоякам и далее разбрызгивается на капли, которые кристаллизуются за время их свободного падения в грануляционной башне и превращаются в гранулы.

Для разбрызгивания суспензии предлагается использовать разработанные нами специальные

форсуночные грануляторы [6], так как грануляционная башня агрегата АС-72 имеет прямоугольное сечение 8·11 м. Форсуночные грануляторы присоединяются к стоякам на уровне отсекаелей.

Аналогичным образом могут быть реконструированы и другие агрегаты производства аммиачной селитры, включая устаревшие АС-60. Так как последние имеют круглую грануляционную башню диаметром ~ 16 м, в них для диспергирования суспензии аммиачной селитры с наполнителем использовали разработанные и запатентованные нами специальные центробежные грануляторы [7], безотказно работающие при диспергировании концентрированных суспензий. Такая работа успешно проведена нами применительно к производству CAN на ОАО «Невинномысский Азот».

Сформированные в грануляционной башне горячие гранулы поступают на стадию охлаждения в существующий аппарат с «кипящим слоем». После охлаждения продукт при необходимости подвергается рассеву на товарную и некондиционную фракции на грохотах в существующем отделении упаковки агрегата АС-72. Товарная фракция проходит обработку антислеживающими ПАВ по существующей схеме, а затем направляется на склад для упаковки. В случае заинтересованности Заказчика, для предотвращения слеживаемости могут быть применены отечественные ПАВ, которые разрабатываются нами в настоящее время.

Очистка парогазовой смеси, выходящей из грануляционной башни и отделения нейтрализации и выпарки, осуществляется в существующем промывочном скруббере.

Реконструкция включает:

новое строительство:

-приемный бункер;

-узел транспорта порошка в приемный бункер около башни;

-узел пневмотранспорта наполнителя на башню с одновременным подогревом;

-узел введения микродобавок.

Реконструируемые стадии:

-стадия гранулирования в башне (реконструкция Е-23, установка дозатора наполнителя, бака-смесителя, форсуночных (центробежных) грануляторов);

-узел растворения ретур и переработки слабых растворов;

-реконструкция и замена оборудования системы КИП и А;

Ориентировочные капитальные вложения в реконструкцию.

Общие затраты на реконструкцию верха грануляционной башни, строительство прицевого бункера, линии пневмотранспорта, узлов дозирования и растворения составят ~ 1.4÷1.7 млн евро.

На рис. 1 представлена блок-схема рекон-

струкции.

При переводе агрегата АС-72 на выпуск аммиачной селитры для технических целей (производства ПАС улучшенного качества) также все стадии получения расплава аммиачной селитры, за исключением узла гранулирования, не претерпевают каких-либо существенных изменений. Кроме того, по существующей линии вводится разработанная структурирующая добавка на основе магнезиальной [1, 2].

Новыми стадиями при производстве ПАС на агрегате АС-72, требующими специального оборудования, являются узлы приготовления порообразующей и эмульгирующей добавок:

-узлы разгрузки и складирования сырья для получения порообразующей и эмульгирующей добавок;

-узел приготовления водных растворов порообразующей и эмульгирующей добавок;

-узел подачи водных растворов порообразующей и эмульгирующей добавок на верх гранбашни;

-узлы ввода добавок в плав АС и гранулирование плава с добавками;

-реконструкция узла гранулирования - замена днища существующих грануляторов и отключение вибратора у вибростатических грануляторов.

Для приготовления структурирующей добавки существующая установка приготовления магнезиальной добавки дополняется следующими узлами:

-узел разгрузки и складирования структурирующего компонента;

-растаривание и дозирование структурирующего компонента в узел приготовления его азотно-кислотной вытяжки железа (АКВ).

-узел дозирования АКВ в узел смешения с магнезиальной добавкой, установленный на линии выдачи раствора с установки получения магнезиальной добавки в приемную емкость.

Существующий процесс гранулирования плава аммиачной селитры осуществляется в металлической грануляционной башне агрегата АС-72 сечением 8х11 м, обеспечивающей высоту падения гранул 50 метров [2, 3].

Плав аммиачной селитры со структурирующей добавкой из напорного бака через сетчатые фильтры, установленные для очистки от механических примесей, поступает в стояки акустических леечных грануляторов, у которых необходимо заменить днище и отключить вибросистему. Из стояка плава поступает в модернизированные леечные грануляторы (или другой тип грануляторов).

Вводы растворов порообразующей и эмульгирующей добавок максимально приближены к месту ввода плава в гранулятор. Распределение добавок в плаве АС происходит за счет вставленных в трубопровод предложенных вставок. В результате взаимодействия

плава амселитры и добавок образуются микропузырьки. Далее расплав с микропузырьками

равномерно в виде капель разбрызгивается по всему сечению полого объема гранбашни.

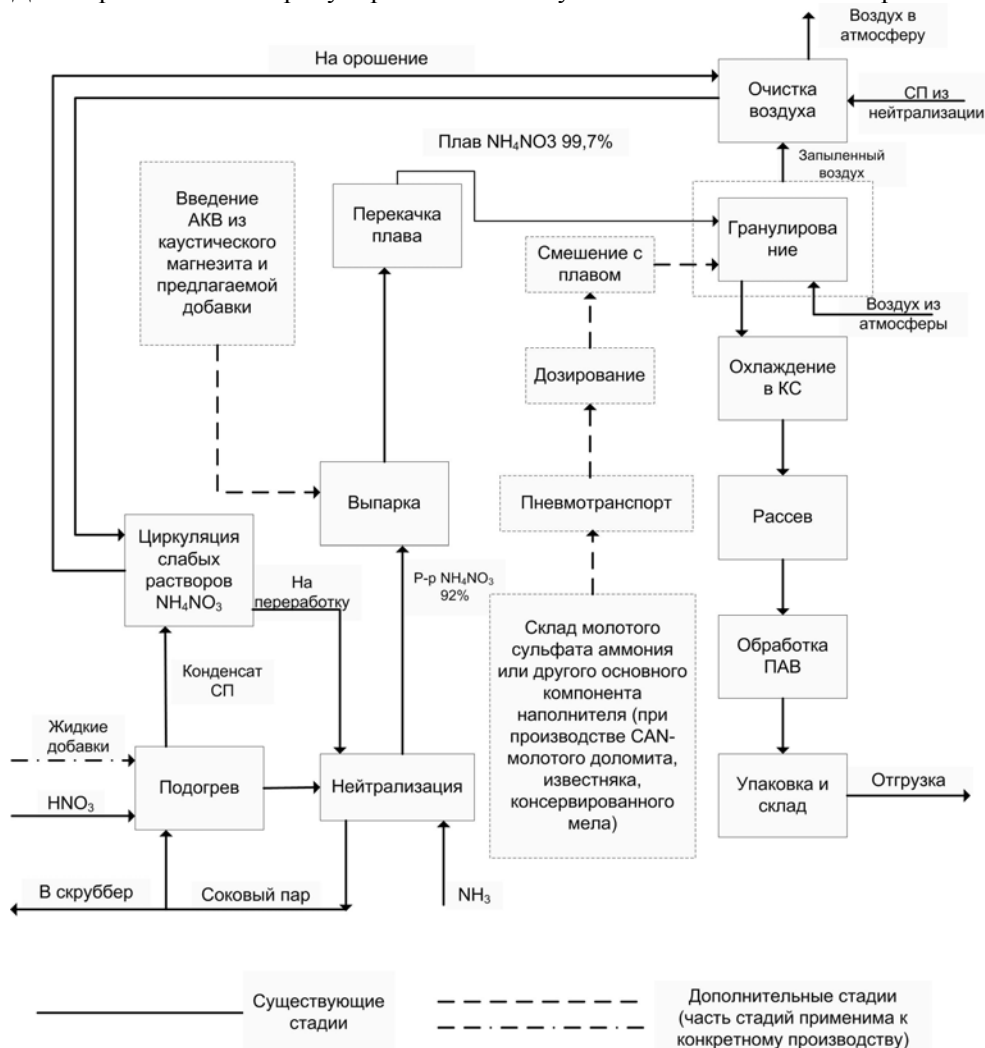


Рис. 1 Блок-схема реконструкции.

Встречным потоком воздуха, поднимающегося вверх со скоростью до 1.8 м/с, падающие капли расплава с микропузырьками охлаждаются и кристаллизуются в виде гранул с микропорами. Образующиеся гранулы ПАС падают на конусы гранбашни, выполненные из транспортной ленты, и поступают на конвейер.

Конвейером гранулы ПАС подаются в аппарат для охлаждения гранул в «кипящем» слое, состоящий из трех секций [2].

Охлажденные гранулы ПАС поступают на конвейер, которым транспортируются на стадию классификации и кондиционирования.

Для эксплуатации оборудования новых стадий и узлов создаваемого производства ПАС предусматривается использование существующих вспомогательных стадий, в том числе: пароснабжения; сбора и переработки сбросных растворов; сбор аварийных проливов; системы оборотной воды; системы воздуха КИПиА; противопожарного азота; электроснабжения и др.

Изложенные принципы были положены нами в основу реконструкции агрегата АС-72 под производство ПАС на одном из заводов,

который мы не можем назвать по условиям конфиденциальности заключенного с нами договора (рис. 2).

Проведенные оценки показали, что затраты на реконструкцию агрегатов производства АС под выпуск АС с наполнителями или ПАС окупаются менее, чем за месяц.

Предложенным в данной работе инженерным решениям, опробованным в промышленных условиях, предшествовал цикл НИР и НИОКР по исследованию процессов кристаллизации, полиморфных превращений, гранулирования и диспергирования вспененных расплавов и концентрированных суспензий на основе аммиачной селитры. Разработано математическое описание процесса гранулирования кристаллизацией капель расплавов в башнях и алгоритм его численного решения. Исследовано влияние технологических параметров (температур расплава и охлаждающего воздуха, размера гранул и их полидисперсности, типа диспергирующего устройства и удельного расхода хладоагента) на ход процесса гранулирования и показатели качества гранул. Упомянутые материалы частично изложены в работах [3–10].

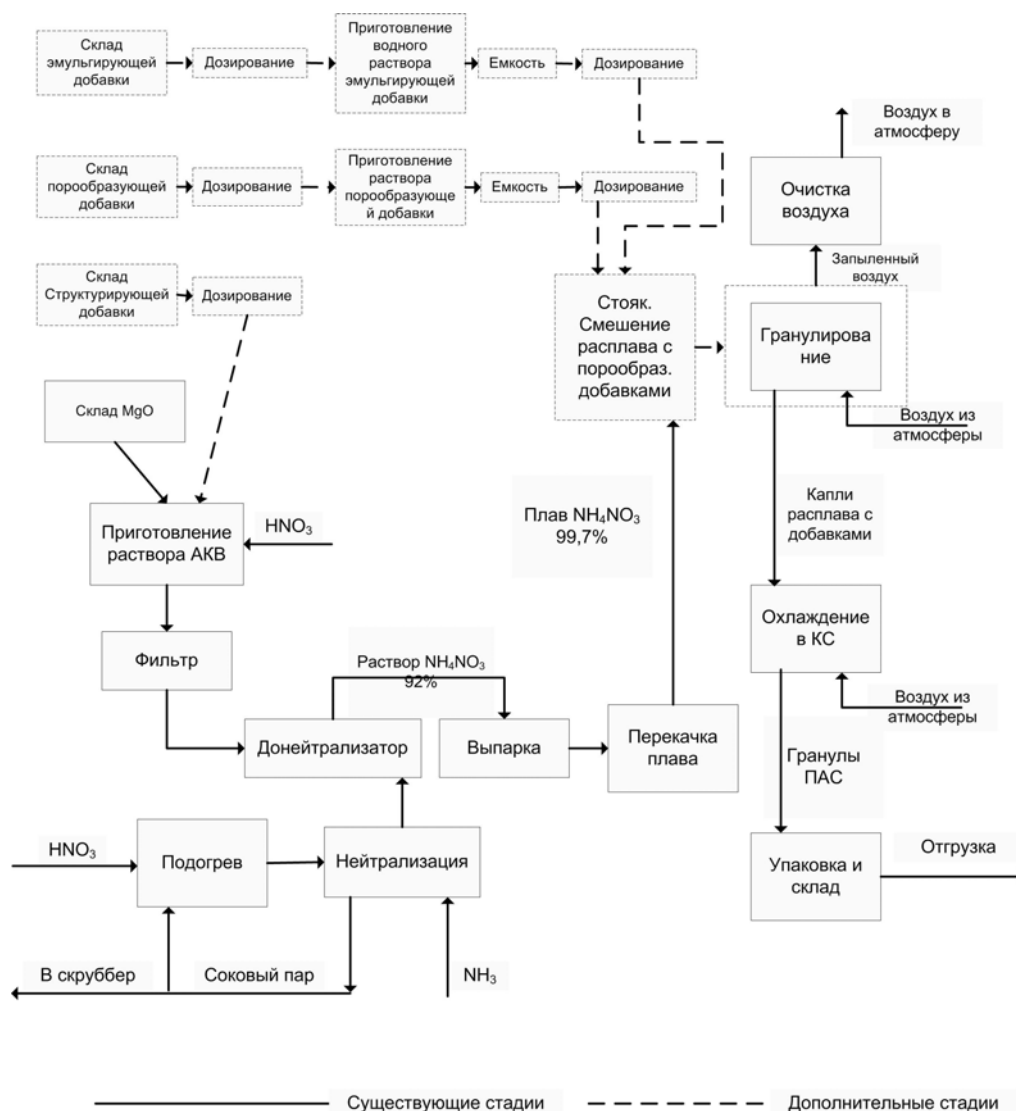


Рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Олевский, В. М. Технология аммиачной селитры / В. М. Олевский. – М. : Химия, 1978. – 312 с.
2. Олевский, В. М. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / В. М. Олевский. – М. : Химия, 1990. – 288 с.
3. Таран, А. Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков : дис. . . докт. техн. наук : 05.17.08 : защищена 19.06.01 / Таран Александр Леонидович. – М., 2001. – 524 с.
4. Долгалева, Е. В. Технология и аппаратное оформление производства известково-аммиачной селитры в грануляционных башнях : дис. . . канд. техн. наук : 05.17.08 : защищена 21.11.06 / Долгалева Евгений Витальевич. – М., 2006. – 163 с.
5. Исследование возможности гранулирования в башнях аммиачной селитры с добавкой сульфата аммония / А. Л. Таран [и др.] // Хим. промышленность. – 1991. – № 12. – С.
6. Таран, А. Л. Алгоритм расчета форсуночного гранулятора для производства известково – аммиачной селитры в башнях / А. Л. Таран, Е. В. Долгалева, Ю. А. Таран // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 3. – С. 42–46.
7. Пат. 2277011 РФ, МПК⁸ B01J2/02. Гранулятор. / В.Ю. Бубенцов, Е.В. Долгалева, В.Ю. Поплавский, М.К. Рустамбеков, С.А. Сундиев, А.Л. Таран, О.А. Трошкин – заявлено 06.09.04 ; опубл. 27.05.06, Бюл. № 15. – с.
8. Таран, А. Л. Математическое описание процесса гранулирования известково – аммиачной селитры в башнях / А. Л. Таран, Е. В. Долгалева, Ю. А. Таран // Хим. технология. – 2007. – Т. 8, № 8. – С. 376–380.
9. Способ определения гранулометрического состава по наиболее вероятному размеру гранул / А. Л. Таран, М. К. Рустамбеков, Е. В. Долгалева, Ю. А. Таран // Химическая техника. – 2005. – № 11. – С. 42–45.
10. Таран, А. Л. Эколого – экономически эффективные технологии производства азотосодержащих минеральных удобрений, разработанные в МИТХТ / А. Л. Таран, Е. В. Долгалева, Ю. А. Таран // Вестник МИТХТ. – 2008. – № 2. – С. 33–36.

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООТДАЧИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ПРОТИВОТОЧНОЙ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В.М. Мясоеденков, доцент, Г.А. Носов, профессор, Е.М. Хайбулина, аспирант
кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: myasoedenkov39@mail.ru

Выполнен анализ влияния теплоотдачи на эффективность разделения в процессе противоточной фракционной кристаллизации. Показано, что, учет влияния теплоотдачи на разделение приводит к сокращению расчетной протяженности высоты зоны массообмена аппаратов для противоточной кристаллизации.

The analysis of heat transfer influence on the efficiency of separation in the countercurrent fractional crystallization process was performed. Using a binary mixture as an example, it has been demonstrated that considering the influence of heat transfer on the separation results in decrease of the height of zone of the mass transfer in the countercurrent crystallization apparatus.

Ключевые слова: теплоотдача, массоотдача, перекристаллизация, поток маточника, поток кристаллов.

Key words: heat transfer, mass transfer, recrystallization, mixture current, current of crystals.

Противоточная фракционная кристаллизация – один из перспективных методов разделения и очистки веществ [1]. Этот метод позволяет достигать высоких степеней разделения при большой удельной производительности кристаллизационных установок.

Так же как для колонных абсорбционных и ректификационных аппаратов, существует два вида противоточных кристаллизаторов: со ступенчатым изменением состава фаз и с непрерывным массообменом

В противоточных кристаллизаторах с непрерывным массообменом исходный расплав подают либо в центральную, либо в торцевую часть аппарата [1]. Аппараты с подачей питания в торцевую часть обычно состоят из четырех характерных зон: массообмена 1, охлаждения 2, плавления 3 и фильтрования 4 (рис. 1). Исходная смесь F в таких кристаллизаторах первоначально подается в зону охлаждения, где она частично кристаллизуется. Образовавшаяся суспензия направляется в зону фильтрования, где смешивается с маточником, поступающим из зоны массообмена (противоточного контактирования). В зоне фильтрования происходит отделение кристаллической фазы от жидкой, выводимой из аппарата в качестве низкоплавкого продукта W . Из зоны фильтрования кристаллическая фаза направляется в зону массообмена, где в противотоке с жидкой фазой обогащается высокоплавким компонентом. Далее кристаллы попадают в зону плавления, где полностью расплавляются. Часть образующегося расплава выводится из аппарата в виде высокоплавкого продукта $П$, а часть возвращается в зону массообмена в качестве флегмы.

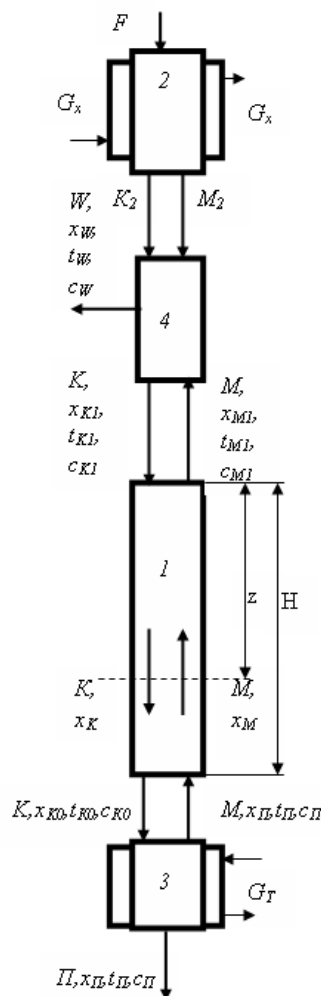


Рис. 1. Схема противоточной кристаллизации: 1 – зона противоточного контактирования; 2 – зона охлаждения; 3 – зона плавления; 4 – зона фильтрования.

Процесс разделения в противоточных кристаллизаторах состоит из двух последовательных стадий: обычной фракционной кристаллизации исходного расплава в зоне охлаждения и противоточного массообмена [1]. В зоне охлаждения протекают преимущественно процессы образования пересыщенного раствора, возникновение зародышей и роста кристаллов. Рост кристаллов происходит как за счет увеличения размеров соответствующих зародышей, так и за счет срастания отдельных кристаллов. Параллельно с ростом кристаллов может наблюдаться процесс разрушения части их в результате взаимного столкновения или механического воздействия на них деталей кристаллизатора [2].

В зоне противоточного массообмена наблюдается преимущественно процесс перекристаллизации [1, 3, 4]. Сущность процесса перекристаллизации заключается в сочетании процессов растворения и кристаллизации [2]. Часть кристаллов или кристаллических слоев отдельных кристаллов растворяется, а вместо них из раствора образуется новая кристаллическая фаза. Процесс перекристаллизации усиливается благодаря всегда существующей разности температур фаз в любом поперечном сечении противоточной зоны кристаллизатора, т. е. в силу теплоотдачи от жидкой фазы к кристаллической [3, 4]. Процесс перекристаллизации обеспечивает переход высокоплавкого компонента из потока маточника во встречный поток кристаллов и перенос низкоплавкого компонента из кристаллического потока в поток маточника. Поэтому в теоретических моделях дифференциально-противоточного контактирования предполагается, что кристаллическая и жидкая фазы, двигаясь противотоком друг к другу, находятся в тесном контакте, и состав их непрерывно изменяется по высоте или длине аппарата [1]. При этом интенсивность межфазного массообмена часто зависит от типа диаграммы фазового равновесия по двум причинам. Первая причина заключается в том, что равновесие фаз определяет разность температур в любом сечении противоточной зоны аппарата. Зная сопряженные концентрации в рассматриваемом поперечном сечении противоточной зоны кристаллизатора, можно определить температуры маточника и кристаллов по диаграмме фазового равновесия. Вторая причина обусловлена явлением замещения окклюзированной (захваченной) кристаллической фазой жидкости встречным потоком маточника [1]. В случае образования твердых растворов при перекристаллизации слои окклюзированной жидкости легко замещаются потоком маточника по причине неустойчивости кристаллов к изменению температуры и тогда состав внешних слоев жидкости вокруг кристаллов значительно приближается к составу потока маточника. В

случае эвтектикообразующих смесей, напротив, кристаллы довольно устойчивы к изменению температуры и поэтому замещение окклюзированной жидкости затруднено.

Предложено несколько моделей процесса перекристаллизации в аппаратах с дифференциально-противоточным контактированием. Это, прежде всего, так называемая модель внешнего массопереноса, согласно которой изменение концентрации жидкой фазы на элементарном участке колонны определяется продольной диффузией в жидкой фазе и передачей массы от кристаллической фазы к жидкости главным образом в результате перекристаллизации. При этом для расчета процесса используется обычное уравнение массоотдачи, в которое подставляют разность текущей и равновесной концентраций высокоплавкого компонента в жидкой фазе [1]. Эта модель не учитывает разность температур сопряженных потоков маточника и кристаллов, а также явление окклюдирования жидкости кристаллической фазой.

Согласно модели смешанного массопереноса [3], рассматривается диффузионный массоперенос в твердой фазе и ее частичная рекристаллизация в результате изменения температуры по высоте колонны. Явления продольной диффузии жидкой фазы и окклюдирования этой моделью не рассматриваются.

По модели, представленной в работе [4], интенсивность межфазного переноса вещества определяется поперечным градиентом температур потоков маточника и кристаллов и коэффициентом теплопередачи (на самом деле в этом случае можно говорить только о коэффициенте теплоотдачи). Согласно этой модели профиль концентраций по высоте аппарата определяется с помощью диаграммы фазового равновесия по известному профилю температур. Задача решена для безотборного режима работы колонны. Экспериментально подтверждена картина постепенного увеличения общей эффективности разделения по мере возрастания градиентов температур потоков.

Каждая из рассмотренных выше моделей обладает определенными достоинствами и недостатками. Несомненным достоинством первой модели является учет ее продольной диффузии в жидкой фазе. В то же время, необходимо отметить, что игнорирование влияния поперечного градиента температур на диффузионный поток каждого из компонентов разделяемой смеси, допустимо лишь в диапазоне небольших концентраций одного из компонентов смеси [5]. Преимуществом второй модели [3] является попытка рассмотрения явления перекристаллизации в наиболее общем виде: частичная перекристаллизация требует учета диффузии переносимого вещества внутри крис-

таллов. Однако трудно согласится с предлагаемым методом оценки суммарного коэффициента массоотдачи путем простого сложения частных коэффициентов массоотдачи. В основе третьей модели лежит одна из основных причин явления перекристаллизации: поперечная температурная неоднородность потоков маточника и кристаллов, что положительно характеризует полученные в работе [4] теоретические и экспериментальные результаты. К сожалению, и эта модель страдает односторонностью подхода, так как в ней не учитывается влияние поперечного градиента концентраций на эффект разделения.

Здесь следует отметить, что ни в одной из рассмотренных моделей не затронут процесс окклюдирования жидкости. Учитывая сложность этого явления трудно надеяться на появления теоретического описания его в ближайшее время.

Основной целью настоящей работы является оценка влияния на эффективность разделения теплоотдачи от маточника к кристал-

лам в противоточной зоне кристаллизатора для систем с разными значениями коэффициента распределения компонентов.

Рассмотрим теоретическую модель процесса перекристаллизации в противоточной зоне аппарата, в которой учитывалось бы влияние явление теплоотдачи на массоперенос высокоплавкого компонента от жидкой фазы к кристаллической. При этом приняты допущения: при перекристаллизации стадия внешней диффузии является лимитирующей [4, 6]; поверхность контакта фаз является равнодоступной как для массоотдачи, так и для теплоотдачи; каждая из фаз перемещается в аппарате в режиме идеального вытеснения; массовые расходы жидкой и кристаллической фаз неизменны по высоте противоточной зоны кристаллизатора в силу близости теплофизических свойств компонентов разделяемой смеси.

На рис. 2 представлен элементарный участок зоны массообмена на расстоянии z от входа кристаллической фазы с обозначением потоков массы и тепла.

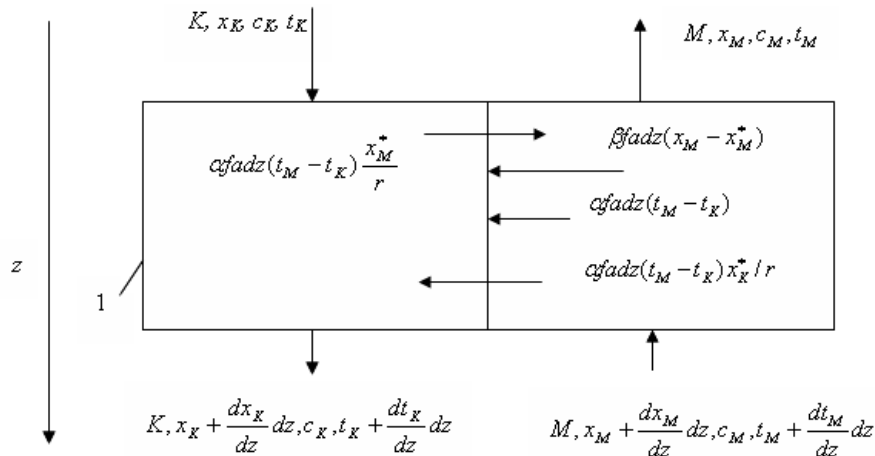


Рис. 2. Элементарный фрагмент зоны массообмена на расстоянии z от входа кристаллической фазы.

Материальный баланс для контура 1 элементарного участка противоточной зоны кристаллизатора по высокоплавкому компоненту (ВПК) можно описать уравнением

$$K \frac{dx_K}{dz} = \beta fa (x_M - x_M^*) + \frac{\alpha fa (t_M - t_K)}{r} (x_K^* - x_M^*), \quad (1)$$

где K — массовый расход кристаллической фазы; x_K и x_M — массовые доли ВПК, соответственно, в кристаллической и в жидкой фазах; x_K^* и x_M^* — равновесные концентрации ВПК в кристаллической и в жидкой фазах; β — коэффициент массоотдачи от жидкой к кристаллической фазе; f — площадь поперечного сечения противоточной зоны колонны; a — удельная

межфазная поверхность; α — коэффициент теплоотдачи от жидкой к кристаллической фазе; t_M и t_K — температура, соответственно, жидкой и кристаллической фаз; r — скрытая теплота кристаллизации (плавления).

Уравнение (1) можно представить также в виде

$$\frac{dx_K}{dZ} = \beta fa (x_M - x_M^*) \frac{H}{K} + \frac{\alpha fa H (t_M - t_K)}{rK} (x_K^* - x_M^*), \quad (2)$$

где $Z = z/H$ — приведенная высота противоточной зоны кристаллизатора; H — высота противоточной зоны кристаллизатора

Проведем некоторые преобразования уравнения (2). Для оценки интенсивности процессов тепло- и массообмена, как известно

[6], используются диффузионный и тепловой критерии Стантона:

$$St_D = \frac{\beta}{w\rho_M}, \quad St_T = \frac{\alpha}{wc\rho_M},$$

где w – линейная скорость движения маточника; ρ_M – плотность маточника; c – теплоемкость маточника.

В свою очередь, скорость движения маточника можно представить как $w = \frac{M}{\rho_M f \varepsilon}$,

где M – массовый расход маточника; ε – объемная доля жидкой фазы.

Критерии Стантона с учетом последней зависимости имеют вид

$$St_D = \frac{\beta f \varepsilon}{M}, \quad St_T = \frac{\alpha f \varepsilon}{M c_M}.$$

После подстановки преобразованных критериев Стантона в уравнение (2) получим

$$\frac{dx_K}{dZ} = St_D HB(x_M - x_M^*) + St_T HA(t_M - t_K)(x_K^* - x_M^*), \quad (3)$$

$$\text{где } A = \frac{a M c_M}{\varepsilon K r}; \quad B = \frac{a M}{\varepsilon K}.$$

Первый и второй члены правой части уравнения (3) характеризуют изменение концентрации ВПК в кристаллической фазе, соответственно в результате массоотдачи и теплоотдачи от маточника к кристаллам.

Полагая, что границы аналогии в переносе вещества и теплоты в рассматриваемом нами случае не нарушаются [6], можно принять

$$St_D = St_T = St.$$

С учетом последнего уравнение (3) перепишем в виде

$$\frac{dx_K}{dZ} = St HB(x_M - x_M^*) + St HA(t_M - t_K)(x_K^* - x_M^*) \quad (4)$$

Уравнение рабочей линии процесса противоточной кристаллизации с учетом указанных выше допущений имеет вид [7]

$$x_M = \frac{K}{M} x_K + x_{II} \left(1 - \frac{K}{M}\right) \quad (5)$$

Воспользовавшись понятием флегмового числа R , представим уравнение (5) в виде

$$x_K = \frac{R}{R+1} x_M + \frac{x_{II}}{R+1}, \quad (6)$$

где $R = R_{\min} \sigma$; $R_{\min} = \frac{x_{II} - x_{K1}}{x_{K1} - x_{M1}^*}$; σ – коэффициент избытка флегмы.

Отношение потоков маточника и кристаллов определяется по величине действительного флегмового числа

$$\frac{M}{K} = \frac{R}{R+1} \quad (7)$$

Сопоставление полученных результатов по предлагаемой нами модели (уравнение 4) будем производить с результатами расчетов по модели внешнего массопереноса [1]. Модель внешнего массопереноса после адаптирования ее к допущениям предлагаемой модели будет описываться уравнением

$$\frac{dx_K}{dZ} = St H_M B(x_M - x_M^*), \quad (8)$$

где H_M – высота противоточной зоны кристаллизатора по модели внешнего массопереноса.

Для решения уравнений (4) и (8) (относительно комплексов StH, StH_M) они должны быть дополнены уравнениями линий ликвидус, солидус и рассмотрены выше уравнением рабочей линии процесса: $x_M = f(t_M)$,

$x_K = \varphi(t_K)$, $x_K = \psi(x_M, \frac{M}{K})$; а также краевыми

условиями: при $Z = 0, x_K = x_{K1}$; при $Z = 1, x_K = x_{K0}$. Последние называют краевыми условиями первого рода, а крайняя задача называется первой краевой задачей [8]. Заметим, что решение уравнения (4) может быть выполнено одним из численных методов. Так, например, методом стрельбы, суть которого заключается в сведении этой задачи к многократному решению задачи Коши до получения результатов, удовлетворяющих краевые условия на правом конце отрезка ($Z=1$) [8].

Решение уравнений (4) и (8) производили применительно к системе с неограниченной взаимной растворимостью компонентов флуорен – 2-метилнафталин [9], значения основных теплофизических свойств которых были приняты равными: теплота плавления флуорена – 122 кДж/кг; теплота плавления 2-метилнафталина – 142.8 кДж/кг; теплоемкость флуорена в жидком состоянии – 1.998 кДж/(кг град); теплоемкость 2-метилнафталина в жидком состоянии – 2.174 кДж/(кг град).

Анализ равновесных данных показал, что линии ликвидус и солидус могут быть описаны с достаточной точностью линейными зависимостями в диапазоне температур 50 ÷ 114°C. Для линии ликвидус это

$$x_M = 0.01134 t_M - 0.294, \quad (9)$$

для линии солидус

$$x_K = 0.003986 t_K + 0.546. \quad (10)$$

Совместное решение уравнений (9) и (10) позволяет получить равновесную зависимость в виде

$$x_K^* = 0.3514x_M + 0.6493, \quad (11)$$

Удельную поверхность кристаллов находили по формуле [6]

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{h}, \quad (12)$$

где ε – порозность суспензии; h – линейный размер кристаллов.

Задавая температуру кристаллов, поступающих в противоточную зону, равной 50°C, температурой в зоне плавления равной 110°C, порозностью суспензии равной 0.4, линейным размером кристаллов 1.5 мм, рассчитали параметры для определения сомножителей величин A и B , а так же содержимого скобок правой части уравнений (4) и (8). При этом для всей серии расчетов: $x_D = 0.9537$, M/K варьировали от 0.4 до 1. Результаты численного эксперимента представлены на рис. 3.

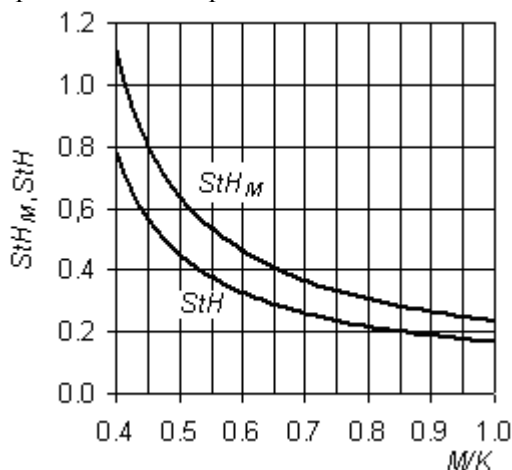


Рис. 3. Зависимость комплексов StH , StH_M от соотношения между потоками маточника и кристаллов при исследовании системы флуорен – 2-метилнафталин.

Принимая значения критерия Стантона неизменными при одинаковом отношении потоков для разных моделей процесса, находим, что необходимая высота противоточной зоны кристаллизатора по модели внешнего массопереноса выше соответствующей высоты по предлагаемой модели всегда на одну величину: $H_M / H = 1.41$. Иначе говоря, соотношение потоков маточника и кристаллов не оказывает влияния на выбранный критерий сравнения моделей процесса кристаллизации. Это вовсе не означает, что соотношение потоков не влияет на эффективность разделения по рассматриваемым моделям. Это можно толковать как одинаковое воздействие фактора соотношения потоков на результат разделения по той и другой модели для исследуемой системы флуорен – 2-метилнафталин.

Проведенный расчетный эксперимент базировался на данных по равновесию представленных уравнениями линий ликвидус и солидус (см. уравнения 9 и 10). Реальные процессы кристаллизации обычно сопровождаются захватом жидкой фазы кристаллами за счет образованием трещин в кристаллах и по причине срастания отдельных кристаллов в агрегаты. Явление захвата жидкой фазы кристаллами может существенно снизить концентрацию ВПК в кристаллической фазе по сравнению с концентрацией, предсказываемой по уравнению линии солидус.

Следующую серию расчетных экспериментов проведем на базе той же системы флуорен – 2-метилнафталин, но с учетом захвата жидкой фазы кристаллами. Линия ликвидус описывается тем же уравнением (9), в то время как линия солидус с учетом захвата жидкой фазы кристаллами будет представлена уравнением

$$x_K = 0.005263t_K + 0.4. \quad (13)$$

Совместное решение уравнений (9) и (13) позволяет получить равновесную зависимость в виде

$$x_K^* = 0.464x_M + 0.53642. \quad (14)$$

Условия проведения численного эксперимента остаются теми же, что и для предшествующей серии опытов, кроме диапазона варьирования отношения потоков маточника и кристаллов – теперь это $0.5 \div 1$. Результаты численного эксперимента представлены на рис. 4.

Потребная величина комплекса StH_M для данной степени разделения закономерно превышает потребную величину комплекса StH при той же степени разделения для любого значения отношения M/K .

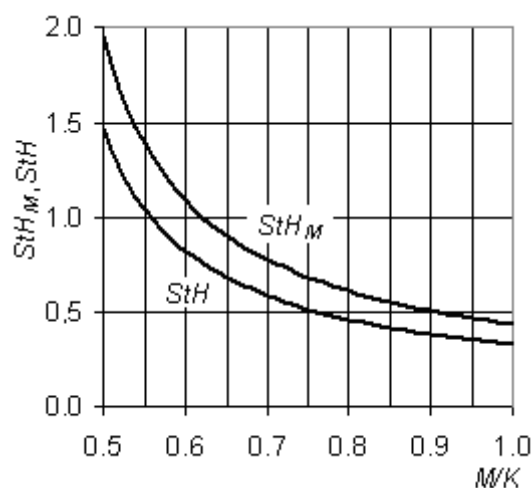


Рис. 4. Зависимость комплексов StH , StH_M от соотношения между потоками маточника и кристаллов при исследовании системы флуорен – 2-метилнафталин с учетом захвата маточника кристаллами.

Принимая значения критерия Стантона неизменными при одинаковом отношении по-

токов для разных моделей процесса, находим, что необходимая высота противоточной зоны кристаллизатора по модели внешнего массопереноса всегда выше соответствующей высоты по предлагаемой модели на одну и ту же величину: $H_M / H = 1.33$. Однако значение параметра сравнения в этой серии опытов меньше предыдущего в связи с коррекцией линии солидус на наличие захвата маточника кристаллами.

Последнюю серию расчетного эксперимента проведем на примере искусственной системы, компоненты которой имеют те же теплофизические свойства, что и компоненты ранее рассмотренной системы флуорен – 2-метилнафталин. Пусть линия ликвидус описывается уравнением (9). Линия солидус наиболее удалена от линии ликвидус по сравнению с предыдущими системами и описывается уравнением

$$x_K = 0.0028357t_K + 0.6765. \quad (15)$$

Совместное решение уравнений (9) и (15) позволяет получить равновесную зависимость в виде

$$x_K^* = 0.25x_M + 0.75. \quad (16)$$

Условия проведения этой серии численного эксперимента повторяют предшествующие, кроме диапазона варьирования отношения потоков маточника и кристаллов – теперь это $0.3 \div 1$. Результаты численного эксперимента представлены на рис. 5.

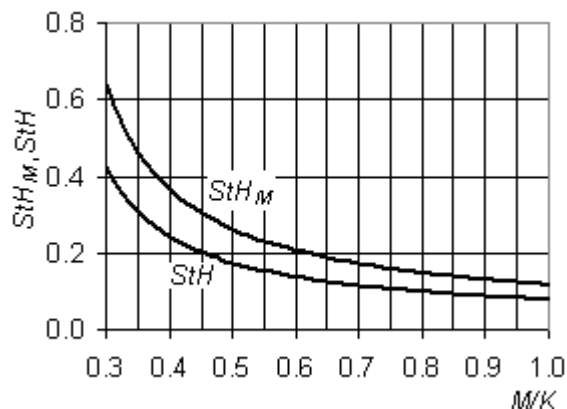


Рис. 5. Зависимость комплексов StH , StH_M от соотношения между потоками маточника и кристаллов при исследовании искусственной системы на базе флуорен – 2-метилнафталин.

Характер зависимостей комплексов StH , StH_M от соотношения потоков маточника и кристаллов тот же, что и в ранее рассмотренных случаях. Значение же параметра сравнения в этой серии расчетного эксперимента составляет 1.5 на всем диапазоне изменения M / K .

Обобщенный график зависимости комплексов StH , StH_M для всего расчетного эксперимента представлен на рис. 6.

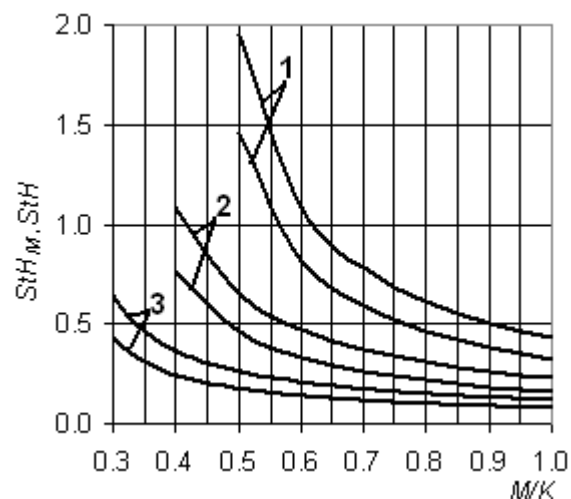


Рис. 6. Зависимость комплексов StH , StH_M от соотношения между потоками маточника и кристаллов при исследовании: 1 – системы флуорен – 2-метилнафталин с учетом захвата маточника кристаллами; 2 – системы флуорен – 2-метилнафталин; 3 – искусственной системы на базе флуорен – 2-метилнафталин.

Как видно из рис. 6, необходимые значения комплексов StH , StH_M для выполнения одной и той же задачи разделения методом противоточной кристаллизации закономерно уменьшаются с уменьшением тангенса угла наклона линии равновесия изучаемых систем (см. уравнения 11, 14, 16).

Фактор угла наклона линии равновесия оказался существенным и при рассмотрении поведения параметра сравнения моделей процесса кристаллизации H_M/H . По мере удаления линий ликвидус и солидус друг от друга, или не что иное как, – по мере уменьшения тангенса угла наклона линии равновесия системы, вклад теплоотдачи в массоперенос существенно возрастает (рис. 7).

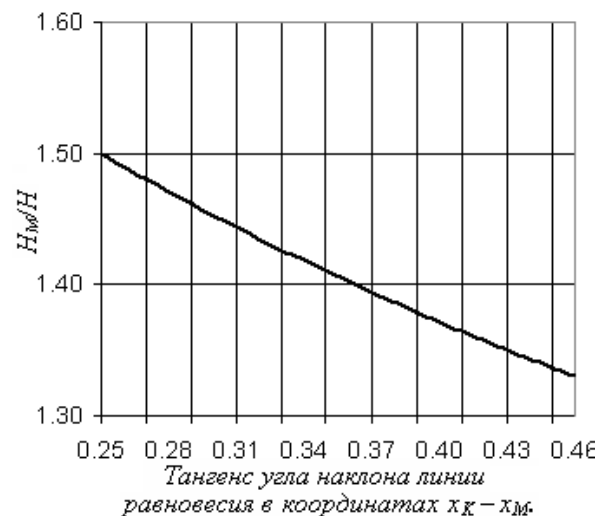


Рис. 7. Влияние равновесных данных на вклад теплоотдачи в процесс массопереноса противоточной зоны кристаллизатора.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.
2. Хамский, Е. В. Кристаллизация из растворов / Е. В. Хамский. – Л. : Наука, 1967. – 150 с.
3. Мержанов, И. А. О коэффициенте массообмена в процессе противоточной кристаллизации / И. А. Мержанов // Вестник МГУ. Сер. Химия. – 1978. – Т. 19, № 2. – С. 218.
4. Тепло- и массообмен в противоточной кристаллизационной колонне и повышение ее эффективности / Ю. Л. Кузьменко [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1989. – Т. 23, № 1. – С. 19–27.
5. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 491 с.
6. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / под общ. ред. В. Г. Айнштейна. – М. : Химия, 1999. – 1759 с.
7. Противоточная кристаллизация с тепловым насосом / В. М. Мясоedenков, Г. А. Носов, Е. М. Хайбулина, М. Е. Уваров // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. II, № 6. – С. 75–83.
8. Киреев, В. И. Численные методы в примерах и задачах / В. И. Киреев, А. В. Пантелеев. – М. : Высшая школа, 2006. – 480 с.
9. Кравченко, В. М. Двойные системы флуорена / В. М. Кравченко // Журн. прикладной химии. – 1952. – Т. 25, № 9. – С. 943–954.

ОРГАНИЗАЦИЯ И МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОБУЧЕНИЯ АСПИРАНТОВ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТЯМ «БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» И «БИОТЕХНОЛОГИЯ»

*Н.А. Брагина, доцент; *Ю.Г. Кириллова, доцент; *А.И. Люттик, старший научный сотрудник; А.Ф. Миронов, заведующий кафедрой;*

**В.И. Швеиц, заведующий кафедрой*

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского

** кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: n.bragina@mail.ru

Представлена методическая концепция организации теоретического обучения аспирантов, обеспечивающая качественно новый уровень подготовки специалистов высшей квалификации по специальностям 02.00.10. «Биоорганическая химия» и 03.00.23. «Биотехнология». Обобщен опыт организации теоретического обучения аспирантов на кафедрах Биотехнологии и Химии и технологии биологически активных соединений МИТХТ им. М.В. Ломоносова в 2006/07 и 2007/08 учебных годах.

The organization and methodical support of the theoretical education of the graduate students specializing in the «Bioorganic chemistry» and «Biotechnology» are presented. Experience accumulated upon teaching the graduate students on the Department of Biotechnology and Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds of Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology in 2006/2007 and 2007/2008 academic years is discussed.

Ключевые слова: аспирантура, методическая концепция, биоорганическая химия, биотехнология, нанобиотехнология.

Keywords: post-graduate education, experts of the top skills, methodical conception, bioorganic chemistry, biotechnology, nanobiotechnology.

Одним из важных направлений работы любого ВУЗа является подготовка кадров высшей квалификации – кандидатов и докторов наук. В свете последних тенденций во внутренней политике России, когда особое внимание уделяется реализации Национальных проектов («Медицина», «Образование»), развитию приоритетных направлений науки и техники (в частности, биотехнологий, нанотехнологий, информационных технологий), а также созданию инновационной экономики, чрезвычайно актуальными становятся вопросы качества подготовки кадров высшей квалификации. Необходимо отметить, что нынешние аспиранты и молодые кандидаты наук в ближайшие 20-30 лет будут определять состояние и развитие высшей школы, науки и экономики нашей страны в целом. Требования к подготовке высококвалифицированных научных кадров современного уровня изложены в целом ряде Федеральных целевых программ (ФЦП): «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.», «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.», «Национальная технологическая база», в проекте Национальной программы «Развитие биотехнологии в Российской Федерации на 2006–2015 гг.», утвержденной третьим съездом Общества биотехнологов

России им. Ю.А. Овчинникова 27.10.05 г. [1].

В соответствии с решением Ученого Совета академии № 3 от 27.11.06 г. для повышения эффективности подготовки специалистов высшей квалификации перед коллективами кафедр Биотехнологии (БТ) и Химии и технологии биологически активных соединений (ХТБАС) в 2006/07 учебном году была поставлена задача организовать теоретическое обучение аспирантов, обучающихся по специальностям 02.00.10 «Биоорганическая химия» и 03.00.23 «Биотехнология».

Основная методическая концепция организации теоретического обучения аспирантов заключается в обеспечении качественно нового уровня подготовки специалистов высшей квалификации, соответствующего целям и задачам Национальных программ по развитию приоритетных направлений науки и техники. Теоретическое обучение должно выступать составной частью общего обучения аспиранта и призвано служить основой квалификации и компетенции специалиста в данной области, обеспечивать необходимый комплекс знаний наряду с экспериментальными навыками и владением информационными технологиями.

Коллективами кафедр была разработана общая Программа теоретического обучения аспирантов по данным специальностям с целью обеспечить высокий уровень теоретических зна-

ний, не только необходимых и достаточных для сдачи кандидатского экзамена, но и позволяющих качественно повысить образовательный уровень специалиста высшей квалификации. Программа включает два основных раздела: лекционный курс «Современные достижения, проблемы и перспективы развития биоорганической химии и биотехнологии», а также самостоятельную работу с научной литературой с целью написания реферата по теме диссертации и подготовки докладов для выступления на аспирантских конференциях.

Формирование содержания общего лекционного курса обусловлено рядом соображений, и прежде всего, тематической близостью специальностей. Биоорганическая химия – фундаментальная наука, которая описывает химические основы функционирования живых систем, подходы к изучению структуры и функции биомолекул, методы искусственного получения биомолекул. Биотехнология – это технологии, в том числе и бионанотехнологии, основанные на биохимических процессах, которые изучает биоорганическая химия. Таким образом, фундаментальная основа обеих дисциплин во многом совпадает. Второй аспект, определивший общую идеологию и содержание теоретического курса, заключается в том, что научные коллективы кафедр БТ и ХТБАС являются основными представителями и продолжателями развития научной школы профессора Н.А. Преображенского и чл.-корр. РАН Р.П. Евстигнеевой. Диссертационные работы аспирантов и докторантов кафедр ХТБАС и БТ представляются к защите на одном Диссертационном Совете под председательством академика РАМН, проф. В.И. Швеца, продолжателя традиций этой школы. На кафедрах БТ и ХТБАС существует единый подход к подготовке аспирантов и прохождению ими формальных моментов обучения (вступительный экзамен, написание реферата, кандидатский экзамен, предзащита, подготовка документов к защите и проч.).

Теоретический курс был разработан нами на основе программ кандидатского минимума по специальностям 02.00.10 «Биоорганическая химия» [2] и 03.00.23 «Биотехнология» [3], утвержденных Приказом Министерства образования Российской Федерации № 697 от 17.02.04 и одобренных ВАК, а также с использованием 40-летнего опыта подготовки специалистов высшей квалификации (кандидатов и докторов наук) в МИТХТ им. М.В. Ломоносова на кафедрах БТ и ХТБАС. Самостоятельная работа аспиранта направлена на изучение научной литературы и имеет целью написание реферата по теме диссертации. Лекционный курс читается аспирантам очной формы на 2-ом году обучения, заочной формы – на 3-ем году обучения.

Данный курс призван поднять уровень обучения аспирантов, качественно расширить и углубить их специальные теоретические знания по сравнению с обучением в магистратуре и/или высшей инженерной школе. Следует учитывать и тот факт, что идеология теоретического обучения аспирантов продиктована как современным развитием отрасли знаний вообще, так и определенной научной тематикой обучающихся кафедр, направлениями собственных исследований аспирантов. Несомненно, что на стадии получения высшей квалификации слушателям необходимо, с одной стороны, получить более глубокие теоретические знания, в особенности, в области выполнения научной работы. С другой стороны, необходимо представить современную картину состояния научной проблемы в целом, когда помимо узких подробных вопросов, относящихся к частному научному исследованию, также освещаются подходы, методы и перспективы развития всей отрасли знания, что, в свою очередь, повышает качество проводимого исследования.

Коллективами кафедр БТ и ХТБАС была проведена методическая проработка Программы, которая включала организацию и проведение совместных методических семинаров, создание комплекта учебно-методической документации, формирование электронной библиотеки. В 2006 г. были разработаны и изданы методические материалы (комплект учебно-методической документации, программа курса «Современные достижения, проблемы и перспективы развития биоорганической химии и биотехнологии по приоритетному направлению «Живые системы», методические указания по оформлению документации для предоставления в Специализированный Совет и ВАК РФ) [4–7]. Учебно-методические материалы были также направлены для распространения в ИБХ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Казанский химико-технологический институт, Университет г. Бургаса (Болгария).

В 2006/07 учебном году мы осуществили апробацию Программы теоретического обучения аспирантов по специальностям 02.00.10 «Биоорганическая химия» и 03.00.23 «Биотехнология» для аспирантов кафедр БТ и ХТБАС 2-го и 3-го года обучения.

Профессорами и доцентами кафедр ХТБАС и БТ, а также приглашенными лекторами из ведущих институтов отрасли (ИБХ РАН, ИМБ РАН, ИМГ РАН, ГУ НИИИНА) было прочитано 12 лекций по современным направлениям исследований в области биоорганической химии и биотехнологии. Все лекции были проведены на высоком профессиональном уровне, имели прекрасный иллюстративный материал.

Лекции не были закрытыми кафедральными мероприятиями, на них приглашались все

желающие и заинтересованные лица. Основной контингент слушателей составляли аспиранты 2-го и 3-го года обучения и молодые преподаватели кафедр БТ и ХТБАС. Активно посещали лекции также студенты старших курсов, преподаватели и научные сотрудники данных кафедр. Среднее количество слушателей составляло 20-30 чел.

В программе лекционного курса «Современные достижения, проблемы и перспективы развития биоорганической химии и биотехнологии», наряду с основными разделами кандидатских минимумов, посвященными строению, методам получения, исследованию биологических свойств биополимеров и низкомолекулярных биорегуляторов, а также «классической» биотехнологии, особое освещение получили вопросы, связанные с современными направлениями медицинской химии и биотехнологии, перспективами создания современных нанобиотехнологий живых систем. Прежде всего, это новейшие химические и биотехнологические подходы к созданию сложных лекарственных препаратов направленного действия и разработка систем их направленной доставки.

По этим разделам курса в 2006/07 уч. году были прочитаны лекции: «Олигонуклеотиды – лекарственные препараты» (к.х.н., доц. Г.Е. Позмогова, НИИ физико-химической медицины), «Противоопухолевые антибиотики и их полусинтетические производные» (к.х.н., А.Н. Тевяшова, НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе РАМН), «Туберкулез – старая болезнь в 21 веке», (к.х.н., доц. Г.М. Сорокоумова, каф. БТ, МИТХТ), «Порфирины и рак» (д.х.н. проф. А.Ф. Миронов, зав. каф. ХТБАС, МИТХТ). В 2007/08 уч. году эта тематика была дополнена лекциями: «Новые подходы к лечению онкологических заболеваний» (чл.-корр. РАМН, д.х.н., проф. С.Е. Северин, НИИ медицинской экологии), «Каталитические антитела» (чл.-корр. РАН А.Г. Габиров, ИБХ РАН).

Проблемам разработки и создания методами нанобиотехнологии транспортных систем для направленной доставки биологически активных соединений также уделялось значительное внимание. Для проведения лекций были приглашены ведущие специалисты в этой области: д.б.н., проф. А.С. Соболев (Институт биологии гена) – «Стенобитные орудия» наномедицины. Компоненты транспортеров лекарств, преодолевающие мембраны эндосом»: д.х.н., проф. В.И. Лозинский (ИНЭОС РАН) – «Новые материалы биотехнологического назначения – полимерные криогели»; д.б.н., проф. Ф.И. Атаулланов (Гематологический научный центр РАМН) – «Применение эритроцитов в качестве переносчиков фармакологических препаратов и биореакторов»; к.х.н., с.н.с. С.Э. Гельперина (ООО «Наносистема») – «Наносомальные полимерные системы доставки лекарственных ве-

ществ»: д.х.н., проф. А.П. Каплун (каф. БТ, МИТХТ) – «Нанопрепараты кафедры Биотехнологии»; д.х.н., доц. В.В. Чупин (ИБХ РАН, каф. ХТБАС, МИТХТ) – «Создание нанокапсул противоопухолевого препарата Цисплатин».

Кроме того, в лекционный курс нами были включены вопросы, связанные с новыми подходами к диагностике и созданием на их основе диагностических систем и тестов. Этим вопросам в 2007/08 уч. году были посвящены лекции: «Современные методы биоанализа» (к.х.н., с.н.с. А.В. Чудинов, ИМБ им. В.А. Энгельгардта РАН), «Роль поли(АДФ-рибоза)-полимеразы в сигнальных путях, связанных с повреждением ДНК» (с.н.с., к.х.н. С.И. Шрам, ИМГ РАН), «Использование технологии карбогидрат-связывающих доменов для создания нового поколения вакцинных и диагностических препаратов» (к.б.н. В.Г. Лунин, Институт эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи РАМН).

Наряду с вышеуказанными лекциями были представлены материалы общих фундаментальных направлений в биоорганической химии и биотехнологии: «Пептидно-нуклеиновые кислоты. Строение, методы получения, свойства» (к.х.н., доц. Ю.Г. Кириллова, каф. БТ, МИТХТ), «Бактериохлорофилл *a* и его производные: синтез, свойства, использование в медицине» (к.х.н., доц. М.А. Грин, каф. ХТБАС, МИТХТ), а также рассмотрены вопросы использования информационных технологий в предметной области – «Работа с базами данных Internet» (д.х.н., проф. А.А. Ходонов, каф. БТ, МИТХТ), существенно расширяющие компетенции специалистов высшей квалификации.

Кроме лекционного курса, аспиранты кафедр БТ и ХТБАС активно участвовали в работе научного семинара, руководимого академиком РАМН В.И. Швецом, по теме: «Создание адресных лекарственных препаратов нового поколения методами нанобиотехнологии». Этот научный семинар проводится на базе МИТХТ им. М.В. Ломоносова с периодичностью не менее одного раза в месяц, его тематика полностью соответствует и дополняет программу лекционного курса; с докладами выступают как ведущие ученые в области нанобиотехнологий, так и профессора и доценты кафедры Биотехнологии.

Таким образом, в результате освоения материалов лекционного курса и научного семинара содержание программ кандидатских минимумов было существенно расширено и дополнено современной междисциплинарной теоретической методологией в области биоорганической химии и биотехнологии, ее конкретным воплощением в коммерческие продукты (лекарственные препараты, диагностикумы, вакцины и др.).

По окончании лекционного курса была успешно проведена аспирантская конференция,

на которой с краткими сообщениями по современным проблемам и перспективам в области биоорганической химии и биотехнологии выступали сами слушатели – аспиранты 2-го и 3-го года обучения.

В целях совершенствования организации теоретического обучения аспирантов нами были составлены вопросы и проведено анкетирование слушателей, в котором приняли участие 30 человек. Все слушатели отмечали своевременность и целесообразность организации теоретического курса для аспирантов, высокий профессиональный уровень лекторов и познавательность прочитанных лекций как для выполнения научной работы, так и расширения научного кругозора. Особый интерес у слушателей вызвали так называемые «комплексные» лекции, которые имели не только ярко выраженный прикладной характер, но и включали в себя фундаментальные основы представленной научной проблематики, описание синтеза и методов исследований.

Кроме того, по итогам учебной и методической работы по организации теоретического обучения аспирантов кафедрами ХТБАС и БТ был совместно проведен расширенный методический семинар, целью которого было подведение итогов 2006/07 уч. года, анализ ситуации и разработка планов на следующий учебный год.

После методического семинара и обработки результатов анкетирования все ответы, предложения и замечания были проанализированы и учтены нами при организации данного курса в 2007/08 уч. году. За этот учебный год нам

удалось увеличить количество лекций, значительно расширить и разнообразить их тематику, привлечь к чтению лекций большее количество докторов наук (12 докторов наук по сравнению с 4 докторами наук в 2006/07 уч. году).

Следует отметить, что сформированный курс не является законсервированной догмой, обновление программы и календарного плана лекций предполагается проводить ежегодно, что обусловлено современным ускоренным развитием биотехнологии и тематикой научных работ аспирантов. Некоторые из представленных разделов курса могут быть в дальнейшем преобразованы в специализированные курсы, на основе которых возможно дополнительное обучение научных и научно-педагогических кадров с целью повышения их квалификации по данным специальностям.

Таким образом, коллективами кафедр БТ и ХТБАС была разработана концепция теоретического обучения аспирантов, создан комплект учебно-методических материалов и осуществлено на практике чтение лекционного курса в 2006/07 и 2007/08 учебных годах.

Финансовая поддержка методической работы осуществлялась в рамках гранта «Научно-организационное и научно-методическое обеспечение апробации и распространения новых образовательных профессиональных программ подготовки магистров и научных кадров, а также переподготовки специалистов в рамках приоритетного направления Программы «Живые системы» 2006-РП-18.0/003/049.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Национальная программа «Развитие биотехнологии в РФ на 2006-2015 гг.». – М. : МАКС Пресс, 2005. – 61 с.
2. Органическая химия. Программы-минимум кандидатских экзаменов. – М. : Изд-во МЭИ, 2004. – 88 с.
3. Биология. Программы-минимум кандидатских экзаменов. – М. : Икар, 2004. – 264 с.
4. Брагина, Н. А. Биоорганическая химия. Сборник учебно-методической документации по специальности 02.00.10. / Н. А. Брагина, Ю. Г. Кириллова, Ю. Л. Себякин : под ред. акад. РАМН В. И. Швеца. – М. : ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 65 с.
5. Кириллова, Ю. Г. Биотехнология. Сборник учебно-методической документации по специальности 03.00.23. / Ю. Г. Кириллова, Н. А. Брагина, Ю. Л. Себякин : под ред. акад. РАМН В. И. Швеца. – М. : ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 76 с.
6. Кириллова, Ю. Г. Современные достижения, проблемы и перспективы развития биоорганической химии и биотехнологии. Программа теоретического обучения аспирантов по специальностям 02.00.10 «Биоорганическая химия» и 03.00.23 «Биотехнология» / Ю. Г. Кириллова, Н. А. Брагина, Ю. Л. Себякин : под ред. акад. РАМН В. И. Швеца. – М. : ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 44 с.
7. Лютик, А. И. Методические указания по оформлению документации для представления в Диссертационный Совет Д-212.120. Д-212.120.01. и ВАК РФ по специальностям 02.00.10 Биоорганическая химия, 03.00.23 Биотехнология, 02.00.03 Органическая химия / А. И. Лютик, Н. А. Брагина, Ю. Г. Кириллова : под ред. акад. РАМН В. И. Швеца. – М. : ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 56 с.

СИНТЕЗ ГЛИКОКОНЬЮГАТОВ БАКТЕРИОХЛОРОФИЛЛА *a* И ЛИГАНДА ГАЛЕКТИНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО β -ЛАКТОЗИЛАМИНА

М.А. Грин, доцент, И.С. Лонин, аспирант, Е.С. Ольшанская, студент,

А.Ф. Миронов, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н. А. Преображенского

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: michael_grin@mail.ru

Впервые получены гликоконъюгаты циклоимидов бактериохлорина *p* с производным лактозиламина и изучены их спектральные характеристики. Cycloimide bacteriochlorin *p* glycolconjugates with lactosylamine derivatives were obtained and their spectral properties were investigated for the first time.

Ключевые слова: гликоконъюгат, бактериохлорофилл *a*, лактозиламин, галектин, фотодинамическая терапия.

Key words: glycoconjugate, bacteriochlorophyll *a*, lactosylamine, galectin, photodynamic therapy of cancer.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является эффективным неинвазивным методом лечения злокачественных новообразований, включающим использование трех малотоксичных компонентов: кислорода, лазерного излучения и фотосенсибилизатора (ФС), которые, попадая в раковую клетку, вызывают цитотоксический эффект [1–3]. В качестве фотосенсибилизаторов используются пигменты с максимумом поглощения в ближней инфракрасной области спектра, где проникаемость света в ткани максимальна [4]. Этим требованиям отвечают производные бактериохлорофилла *a*, которые поглощают в районе 800 нм, характеризуются низкой темновой токсичностью и быстро выводятся из организма [5]. Однако основные побочные эффекты ФДТ связаны с фотоповреждением здоровых тканей, окружающих опухоль. Для увеличения эффективности данного метода необходимо повышение селективности накопления ФС в опухоли, что может быть достигнуто за счет связывания молекул пигмента с различными системами адресной доставки. Из литературы известно, что многие виды опухолей отличаются повышенным уровнем экспрессии галектинов – белков, имеющих высокий аффинитет к β -галактозидам [6]. Показано, что присоединение галактозы и лактозы к тетрапиррольному макроциклу обеспечивает специфическое связывание конъюгатов с клетками опухолей, что приводит к повышению эффективности ФДТ [7, 8]. Однако к настоящему времени гликоконъюгаты на основе бактериохлоринов мало изучены.

Ранее мы сообщали о синтезе циклоимида бактериохлорина *p* с присоединенным по экзоциклу Е остатком лактозы [9, 10].

В настоящей работе мы продолжили данные исследования, разработав региоселективное введение остатка сахара в имидный экзоцикл и

в пиррол А бактериохлоринового макроцикла.

Результаты и их обсуждение

Эффективным способом получения углеводсодержащих пигментов является Cu(I)-катализируемая реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения хлоринов с терминальной тройной связью и азидов сахаров (так называемая click-реакция), которая позволяет получать в мягких условиях целевые гликоконъюгаты с высокими выходами [11].

В качестве алкинильного производного бактериохлорина мы использовали *N*-пропаргил-бактериопурпуринимид **2**, получение которого из бактериопурпурина **1** описано нами ранее [9]. В настоящей работе изучение данной реакции показало, что наряду с целевым продуктом **2** образуется основание Шиффа **3** за счет взаимодействия пропаргиламина с ацетильной группой в пирроле А (схема 1). Причем изменение количества пропаргиламина, использованного в реакции, и времени ее протекания позволяет влиять на соотношение продуктов **2** и **3**. Так, кипячение в хлороформе бактериопурпурина **1** с 8-ми-кратным мольным избытком пропаргиламина в течение 16 ч приводило к получению циклоимида **2** с выходом 60% и основания Шиффа **3** – с выходом 25%. Увеличение избытка пропаргиламина (40 экв.) и продолжительности реакции до 40 ч давало преимущественное образование дипропаргильного производного **3**.

В масс-спектрах полученных соединений **2** и **3** наблюдались пики соответствующих молекулярных ионов. ИК-спектр содержал интенсивную полосу валентных колебаний связи C–N при 3300 см⁻¹, а при более низких частотах около 2100 см⁻¹ присутствовала полоса, обусловленная валентным колебанием углерод–углеродной связи в терминальной

ацетиленовой группировке $\text{C}\equiv\text{CH}$. Интересно отметить, что максимум поглощения соединения **3** смещен на 20 нм в коротковолновую область (804 нм) по сравнению с циклоимидом **2**, что косвенно подтверждает образование основания Шиффа в пирроле А. В ^1H -ЯМР-спектрах полученных соединений **2** и **3** при-

существовали сигналы протонов пропаргильных остатков. Так, для циклоимида **2** при 2.30 м.д. наблюдался триплет терминального алкинильного протона ($J = 2.4$ Гц), а также сигналы протонов метиленовой группы в виде АВХ системы ($\delta_{\text{A}} = 5.22$ м.д., $\delta_{\text{B}} = 5.27$ м.д., $J_{\text{AB}} = 16.5$ Гц, $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 2.4$ Гц).

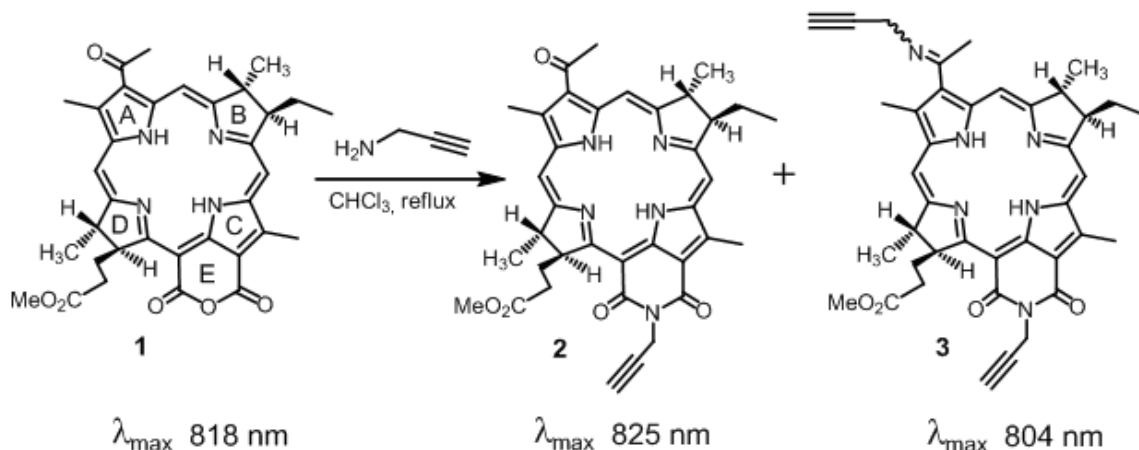


Схема 1. Реакция бактериопурпурина с пропаргиламином.

Циклоимид **2** вводили в реакцию с азидным производным перацетата лактозы **4**, полученным ацилированием лактозамина глицином и азидоуксусной кислотой (схема 2). Click-реакцию проводили с использованием 10 мол.% йодида меди(I) в хлористом метиле с до-

бавлением диизопропилэтиламина. Реакция протекала 20 мин при комнатной температуре, приводя к гликоконъюгату **5** с 82% выходом. После деблокирования гидроксильных групп лактозы действием метоксида натрия с высоким выходом был получен конъюгат **6**.

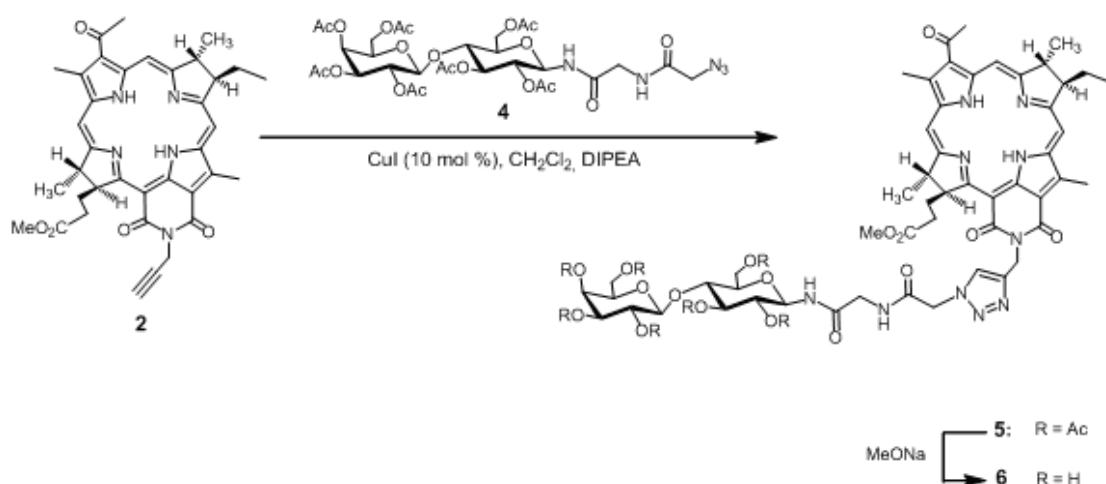


Схема 2. Синтез конъюгата циклоимида бактериохлорина *p* с производным лактозамина.

Для региоселективного введения сахара в пиррол А в качестве исходного соединения был использован *N,N*-диметиламинобактериопурпинимид **7**, синтез и свойства которого описаны нами ранее [12, 13]. Кипячение последнего с пропаргиламином в хлороформе привело к образованию соответствующего основания Шиффа, которое было восстановлено натрийборгидридом. Образовавшуюся смесь диастереомерных пропаргильных производных **8** вводили в сочетание с азидным производным

перацетата лактозы **4** в условиях click-реакции (схема 3).

В результате был получен гликоконъюгат **9** с высоким выходом. Деблокирование гидроксильных групп в последнем привело к новому лактозильному производному циклоимида бактериохлорина *p* **10**, повышенная гидрофильность которого и наличие углеводного вектора, по-видимому, увеличат фотодинамическую эффективность *N,N*-диметиламинобактериопурпинимида **7**.

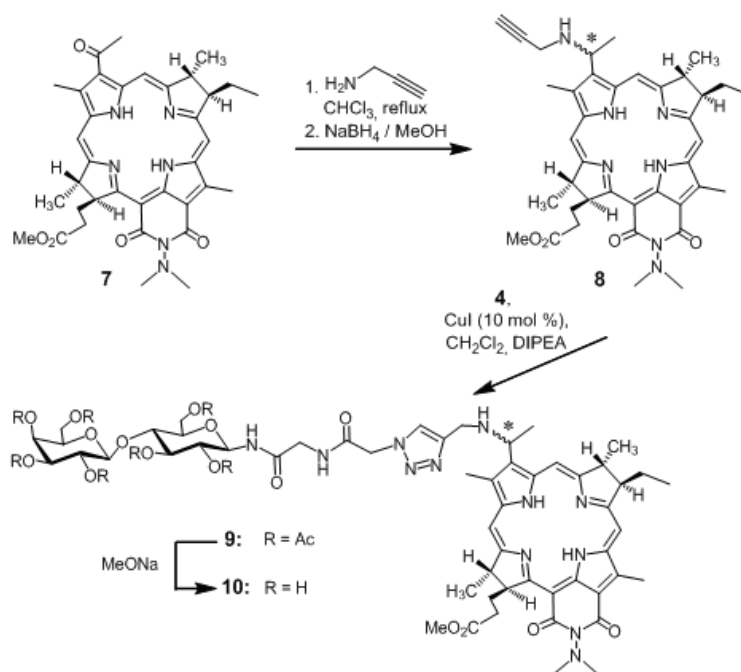


Схема 3. Введение производного лактозамина в пиррол А циклоимида бактериохлорина *p*.

Экспериментальная часть

Все реактивы являются коммерчески доступными. Растворители были очищены и подготовлены по стандартным методикам. Все реакции проходили при защите от прямого света. Электронные спектры получены на спектрофотометре Jasco-UV 7800 в хлороформе. Спектры ЯМР регистрировались на спектрометре Bruker AvanceII-600 в дейтерохлороформе, при 25°C. Все эксперименты были поставлены по стандартным методикам фирмы Bruker. Масс-спектры получены на время-пролетном масс-спектрометре Bruker Ultraflex TOF/TOF методом MALDI с использованием в качестве матрицы 2,5-дигидроксibenзойной кислоты (DHB). Для колоночной хроматографии применяли силикагель 40/60 (Merck). Для препаративной ТСХ использовали силикагель 60 (Merck) на пластинах 20×20 см с толщиной слоя 1 мм. Аналитическую ТСХ проводили на пластинах Kieselgel 60 F245 (Merck). Бактериопурпурин **1** и *N,N*-диметиламинобактериопурпуринимид **7** были получены в соответствии с ранее опубликованными методиками [14, 12]. Лактозильное производное **4** синтезировано в лаборатории проф. Ю.Л. Книреля (ИОХ РАН).

Метилловый эфир 3-деацетил-3-(α -(пропаргиламино)этил)-*N*-(*N,N*-диметиламино)бактериопурпуринимид (**8**)

К раствору 120 мг (0.19 ммоль) метилового эфира *N*-(*N,N*-диметиламино)бактериопурпуринимид (**7**) в 5 мл хлороформа добавляли 400 мкл (6.12 ммоль) пропаргиламина. Реакцию проводили при кипячении с обратным холодильником под положительным давлением аргона. Спустя 30 ч реакционную смесь переносили в делительную воронку, приливали

300 мл воды, добавляли 5 мл 1 н. HCl и экстрагировали хлороформом до полного обесцвечивания хлороформного слоя (5×30 мл). Хлороформные экстракты объединяли, сушили безводным сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе. Полученное основание Шиффа очищали с помощью препаративной ТСХ на силикагеле в системе $\text{CHCl}_3-\text{CH}_3\text{OH}$, 50 : 1. Далее основание Шиффа растворяли в 2 мл абсолютного MeOH , добавляли 9 мг (0.25 ммоль) NaBH_4 , и реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин. Затем смесь переносили в делительную воронку, разбавляли 50 мл CH_2Cl_2 и 100 мл воды, добавляли 2 мл 1 н. HCl и экстрагировали CH_2Cl_2 до полного обесцвечивания хлороформного слоя (3×30 мл). Объединенные экстракты сушили безводным сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали с помощью флэш-хроматографии (5% $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), получая соединение **8** с выходом 86% (71 мг) в виде смеси двух диастереомеров.

^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 9.09 и 8.98 (H, каждый с, 5-H), 8.59 и 8.58 (H, каждый с, 10-H), 8.32 и 8.30 (H, каждый с, 20-H), 5.26 и 5.20 (2H, АВ часть АВХ, $J_{\text{AB}} = 16.7$ Гц, $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 2.4$ Гц, $\text{NH}-\text{CH}_2$), 5.24 (H, м, 17-H), 4.23 (H, м, 7-H), 4.19 (2H, м, 18-H, 3¹-H), 3.98 (H, м, 8-H), 3.68 (H, м, $\text{NH}-\text{CH}_2$), 3.62 (3H, с, 12¹-CH₃), 3.61 (3H, с, 17⁴-CH₃), 3.58 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.30 и 3.28 (3H, каждый с, 2¹-CH₃), 2.68 (H, м, 17^{2a}-CH₂), 2.36 (3H, м, 17^{1a}-H, 17^{2b}-H, 8^{1a}-H), 2.28 (H, X часть АВХ, $J = 2.4$ Гц, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.04 (H, м, 8^{1b}-H), 1.99 (H, м, 17^{1b}-H), 1.81 (3H, д, $J = 7.4$ Гц, 7¹-CH₃), 1.78 (3H, д, $J = 7.3$ Гц, 18¹-CH₃), 1.67 (3H, д, $J = 7.4$ Гц, 3²-CH₃), 1.14 и 1.13 (3H, каждый т, $J = 7.3$ Гц, 8²-CH₃), 0.14 и 0.10 (H, каждый с, NH), –

0.22 и -0.25 (H, каждый с, NH).

Масс-спектр (MALDI), m/z : 678.4 (M)⁺, 634.4 ($M - N(CH_3)_2$)⁺, 623.4 ($M - NHCH_2CCH$)⁺.

Электронный спектр, λ_{max} , нм (ϵ , $M^{-1} \text{ см}^{-1}$): 367 (89000), 415 (50300), 537 (31600), 803 (43400).

ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3292 (C-H алкин), 2124 (C-C алкин).

Общая методика синтеза гликоконъюгатов 5 и 9

0.06 ммоль соответствующего пропаргильного производного бактериохлорина *p* и 0.09 ммоль лактозазида **4** растворяли в 3 мл хлористого метилена, и к полученному раствору добавляли 1.00 ммоль диизопропилэтиламина и 10 мол.% иодида меди(I). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин. За ходом реакции следили при помощи ТСХ в системе CH_2Cl_2 -MeOH, 96 : 4. Затем реакционную смесь наносили на пластины для препаративной ТСХ и очищали в системе CH_2Cl_2 -MeOH, 96 : 4.

Гликоконъюгат 5

Выход 82%.

¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 9.18 (H, с, 5-H_{Bhl}), 8.71 (H, с, 10-H_{Bhl}), 8.61 (H, с, 20-H_{Bhl}), 8.11 (H, с, 4-H_{Spr}), 7.13 (H, т, $J = 5.5$ Гц, 10-H_{Spr}), 7.07 (H, д, $J = 9.2$ Гц, 13-H_{Spr}), 5.89 и 5.64 (2H, АВ, $J_{AB} = 15.0$ Гц, 2-H_{Spr}), 5.34 (H, д, $J = 3.3$ Гц, 4-H_{Gal}), 5.29 (H, м, 17-H_{Bhl}), 5.27 (H, т, $J = 9.5$ Гц, 3-H_{Glc}), 5.22 и 5.17 (2H, АВ, $J_{AB} = 16.9$ Гц, 8-H_{Spr}), 5.13 (H, т, $J = 9.2$ Гц, 1-H_{Glc}), 5.08 (H, дд, $J = 10.3$ Гц, 8.1 Гц, 2-H_{Gal}), 4.95 (H, дд, $J = 10.3$ Гц, 3.3 Гц, 3-H_{Gal}), 4.84 (H, т, $J = 9.2$ Гц, 2-H_{Glc}), 4.47 (H, д, $J = 8.1$ Гц, 1-H_{Gal}), 4.41 (H, м, 6^a-H_{Glc}), 4.26 (H, м, 7-H_{Bhl}), 4.24 (H, м, 18-H_{Bhl}), 4.12 (H, м, 6^a-H_{Gal}), 4.11 (H, м, 6^b-H_{Glc}), 4.07 (H, м, 6^b-H_{Gal}), 4.02 (H, м, 8-H_{Bhl}), 3.90 (H, дд, $J = 16.5$ Гц, 5.5 Гц, 11-H_{Spr}), 3.87 (H, т, $J = 7.0$ Гц, 5-H_{Gal}), 3.86 (H, дд, $J = 16.5$ Гц, 5.5 Гц, 11-H_{Spr}), 3.77 (H, т, $J = 9.5$ Гц, 4-H_{Glc}), 3.72 (H, м, 5-H_{Glc}), 3.62 (3H, с, 12¹-CH_{3Bhl}), 3.57 (3H, с, 17⁴-CH_{3Bhl}), 3.53 (3H, с, 2¹-CH_{3Bhl}), 3.16 (3H, с, 2¹-CH_{3Bhl}), 2.68 (H, м, 17²-H_{Bhl}), 2.37 (H, м, 17²-H_{Bhl}), 2.33 (H, м, 17^{1a}-H_{Bhl}), 2.31 (H, м, 8^{1a}-H_{Bhl}), 2.14-1.96 (21H, с, 3OAc_{Gal}, 4OAc_{Glc}), 2.00 (H, м, 8^{1b}-H_{Bhl}), 1.90 (H, м, 17^{1b}-H_{Bhl}), 1.77 (3H, д, $J = 7.4$ Гц, 7¹-CH_{3Bhl}), 1.72 (3H, д, $J = 7.3$ Гц, 18¹-CH_{3Bhl}), 1.07 (H, т, $J = 7.3$ Гц, 8²-CH_{3Bhl}), -0.46 (H, с, NH(C)_{Bhl}), -0.67 (H, с, NH(A)_{Bhl}).

Масс-спектр (MALDI), m/z : 1409.4 (M)⁺, 1431.4 ($M + Na$)⁺, 1447.4 ($M + K$)⁺.

Электронный спектр, λ_{max} , нм (ϵ , $M^{-1} \text{ см}^{-1}$): 364 (83000), 416 (44200), 548 (33000), 828 (60500).

Гликоконъюгат 9

Выход 84%.

¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 9.04 и 8.94 (H, каждый с, 5-H_{Bhl}), 8.60 (H, с, 10-H_{Bhl}), 8.33 (H, с, 20-H_{Bhl}), 7.61 и 7.58 (H, каждый с, 4-H_{Spr}), 7.03

(H, т, $J = 5.5$ Гц, 10-H_{Spr}), 6.98 и 6.96 (H, д, $J = 9.2$ Гц, 13-H_{Spr}), 5.36 (H, д, $J = 3.3$ Гц, 4-H_{Gal}), 5.33 и 5.31 (H, м, 3¹-H_{Bhl}), 5.29 (H, т, $J = 9.5$ Гц, 3-H_{Glc}), 5.19 (H, м, 17-H_{Bhl}), 5.16 и 5.14 (H, т, $J = 9.2$ Гц, 1-H_{Glc}), 5.12 и 5.08 (2H, АВ, $J_{AB} = 16.9$ Гц, 8-H_{Spr}), 5.09 (H, дд, $J = 10.3$ Гц, 8.1 Гц, 2-H_{Gal}), 4.95 (H, дд, $J = 10.3$ Гц, 3.4 Гц, 3-H_{Gal}), 4.82 (H, т, $J = 9.5$ Гц, 2-H_{Glc}), 4.47 (H, д, $J = 8.1$ Гц, 1-H_{Gal}), 4.45 (H, м, 6^a-H_{Glc}), 4.22-4.20 (2H, м, 7-H_{Bhl}, 18-H_{Bhl}), 4.14 (H, м, 6^a-H_{Gal}), 4.06 (H, м, 6^b-H_{Glc}, 6^b-H_{Gal}), 4.06, 4.04 и 4.02, 4.01 (2H, АВ, $J = 15.0$ Гц, 2-H_{Spr}), 4.00 и 3.98 (H, м, 8-H_{Bhl}), 3.88 (H, дд, $J = 16.5$ Гц, 5.5 Гц, 11-H_{Spr}), 3.87 (H, т, $J = 7.0$ Гц, 5-H_{Gal}), 3.79 (H, т, $J = 9.5$ Гц, 4-H_{Glc}), 3.76 (H, м, 5-H_{Glc}), 3.62 (3H, с, 12¹-CH_{3Bhl}), 3.57 (3H, с, 17⁴-CH_{3Bhl}), 3.35 и 3.34 (6H, каждый с, 13⁴-H_{Bhl}), 3.27 (3H, с, 2¹-CH_{3Bhl}), 2.75 (H, м, 17^{2a}-H_{Bhl}), 2.43 (H, м, 17^{2b}-H_{Bhl}), 2.38 (H, м, 17^{1a}-H_{Bhl}), 2.33 (H, м, 8^{1a}-H_{Bhl}), 2.14-1.96 (21H, с, 3OAc_{Gal}, 4OAc_{Glc}), 2.04 (H, м, 8^{1b}-H_{Bhl}), 1.94 (H, м, 17^{1b}-H_{Bhl}), 1.79 и 1.77 (3H, д, $J = 7.4$ Гц, 7¹-CH_{3Bhl}), 1.69 и 1.67 (3H, д, $J = 7.3$ Гц, 18¹-CH_{3Bhl}), 1.12 (H, т, $J = 7.3$ Гц, 8²-CH_{3Bhl}), 0.06 (H, с, NH(C)_{Bhl}), -0.28 (H, с, NH(A)_{Bhl}).

Масс-спектр (MALDI), m/z : 1452.5 (M)⁺, 1409.4 ($M - N(CH_3)_2$)⁺, 831.1 ($M - Bhl$)⁺, 623.1 ($M - Lac$)⁺.

Электронный спектр, λ_{max} , нм (ϵ , $M^{-1} \text{ см}^{-1}$): 366 (74600), 412 (41800), 534.5 (29100), 805 (56500).

Общая методика деацетилирования гликоконъюгатов 5 и 9

0.02 ммоль соответствующего гликоконъюгата растворяли в смеси CH_2Cl_2 -MeOH, 1 : 1 (2 мл), и к полученному раствору при перемешивании добавляли 100 мкл 1 М раствора NaOMe в MeOH. Реакцию вели при перемешивании в течение 1 ч в атмосфере аргона. Далее реакционную смесь нейтрализовали ледяной уксусной кислотой (30 мкл), разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (6×10 мл). Объединенные экстракты концентрировали на ротаторном испарителе, и полученные конъюгаты **6** и **10** очищали с помощью препаративной ТСХ в системе CH_2Cl_2 -MeOH, 2 : 1.

Гликоконъюгат 6

Выход 86%.

Масс-спектр (MALDI), m/z : 1114.2 (M)⁺, 1137.2 ($M + Na$)⁺.

Гликоконъюгат 10

Выход 90%.

Масс-спектр (MALDI), m/z : 1158.5 (M)⁺, 1181.2 ($M + Na$)⁺, 1197.5 ($M + K$)⁺, 1115.4 ($M - N(CH_3)_2$)⁺.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00452), проекта 2.1.1/2889 аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Photodynamic therapy / T. J. Dougherty [et al.] // J. Nat. Cancer Inst. – 1988. – Vol. 90. – P. 889–905.
2. Jori, G. Photosensitized processes *in vivo*: proposed phototherapeutic applications / G. Jori // Photochem. & Photobiol. – 1990. – Vol. 52, № 2. – P. 439–443.
3. Bonnett, R. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy / R. Bonnett // Chem. Soc. Rev. – 1995. – Vol. 24. – P. 19–33.
4. Dolphin, D. Syntex Award Lecture: Photomedicine and photodynamic therapy / D. Dolphin // Can. J. Chem. – 1994. – Vol. 72. – P. 1005–1013.
5. Grin, M. A. Bacteriochlorophyll *a* and its derivatives: chemistry and perspectives for cancer therapy / M. A. Grin, A. F. Mironov, A. A. Shtil // Anti-Cancer Agents in Med. Chem. – 2008. – Vol. 8, № 6. – P. 683–697.
6. Galectins: a family of animal β -galactoside-binding lectins / S.H. Barondes [et al.] // Cell. – 1994. – Vol. 76. – P. 597–598.
7. Synthesis of β -galactose-conjugated chlorins derived by enyne metathesis as galectin-specific photosensitizers for photodynamic therapy / G. Zheng [et al.] // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66. – P. 8709–8716.
8. Binding affinities of carbohydrate-conjugated chlorins for galectin-3 / Park Y. K. [et al.] // Bull. Korean Chem. Soc. – 2008. – Vol. 29. – P. 130–134.
9. 1,3-Dipolar cycloaddition in the synthesis of glycoconjugates of natural chlorins and bacteriochlorins / M. A. Grin, I. S. Lonin, A. A. Lakhina, E. S. Ol'shanskaya, A. I. Makarov, Y. L. Sebyakin, L. Yu. Guryeva, P. V. Toukach, A. S. Kononikhin, V. A. Kuzmin, A. F. Mironov // J. Porphyrins & Phthalocyanines. – 2009. – Vol. 13. – P. 336–345.
10. Mironov, A. F. Synthesis of chlorin and bacteriochlorin conjugates for photodynamic and boron neutron capture therapy / A. F. Mironov, M. A. Grin // J. Porphyrins & Phthalocyanines. – 2008. – Vol. 12. – P. 1163–1172.
11. Synthesis of chlorin-carbohydrate conjugates by 'click chemistry' / M. A. Grin, I. S. Lonin, A. I. Makarov, A. A. Lakhina, P. V. Toukach, V. V. Kachala, A. V. Orlova, A. F. Mironov // Mendeleev Commun. – 2008. – Vol. 18. – P. 135–137.
12. New bacteriochlorin derivatives with a fused N-aminoimide ring / A. F. Mironov, M. A. Grin, A. G. Tsiprovskii, V. V. Kachala, T. A. Karmakova, A. D. Plyutinskaya, R. I. Yakubovskaya // J. Porphyrins & Phthalocyanines. – 2003. – Vol. 7. – P. 725–730.
13. Cycloimide bacteriochlorin *p* derivatives: Photodynamic properties and cellular and tissue distribution / G. V. Sharonov, T. A. Karmakova, R. Kassies, A. D. Plyutinskaya, M. Refregiers, R. I. Yakubovskaya, M. A. Grin, A. F. Mironov, J.-C. Maurizot, P. Vigny, C. Otto, A. V. Feofanov // Free Radicals in Biology and Medicine. – 2006. – Vol. 40. – P. 407–419.
14. Mironov, A. F. Sensitizers of second generation for photodynamic therapy of cancer based on chlorophyll and bacteriochlorophyll derivatives / A. F. Mironov, A. N. Kozyrev, A. Brandis // A. S. Proc. SPIE. – 1992. – Vol. 1922. – P. 204–208.

СИНТЕЗ УГЛЕВОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ЛИПИДНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ НАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ МЕТОДОМ «CLICK-CHEMISTRY»

Л.Ю. Гурьева, аспирант, А.К. Большебородова, студент,

Ю.Л. Себякин, профессор

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

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

e-mail: c-221@yandex.ru

Методом «click-chemistry» в мягких условиях получены неогликолипиды на основе азидосодержащего производного D-лактозы и модифицированных диэфиров L-глутаминовой кислоты с терминальной тройной связью. Соединения могут быть использованы для создания адресных систем доставки лекарственных препаратов.

Neoglycolipids based on azide containing D-lactose derivative and di-esters of L-glutamic acid with terminal acetylene group were synthesized by click-chemistry technology. Prepared compounds could be utilized in targeted drug delivery systems.

Ключевые слова: гликолипиды, липосомы, click-chemistry.

Key words: glycolipids, liposomes, click-chemistry.

В настоящее время наиболее изученными наносистемами для переноса лекарственных препаратов являются липосомы. Однако широкому их применению в экспериментах *in vivo* препятствует ряд недостатков, один из которых – неселективная доставка биологически активных веществ к пораженным органам и тканям. Для решения этой проблемы используется модификация поверхности липосом различными макромолекулами, специфичными к определенному типу рецепторов клеток.

Перспективным направлением в придании транспортным системам адресной функции является применение в качестве маркеров природных олигосахаридов или неогликоконъюгатов. Это связано с наличием на поверхности клеток и внутриклеточных компартментов лектинов – рецепторов, избирательно распознающих нужные углеводные последовательности.

Для синтеза неогликоконъюгатов в основном используются методы, где отдельно полу-

чаются углеводные компоненты, имеющие в своем составе активные функциональные группировки, посредством которых далее происходит присоединение к агликону. В нашей работе для гликомодификации производных L-глутаминовой кислоты, на основе которых ранее было создано большое количество стабильных дисперсий различной морфологии [1], была использована простая и эффективная стратегия, основанная на Cu^+ -катализируемом азид-алкин-1,3-ди-полярном циклоприсоединении [2], относящемся к группе реакций под общим названием «click-chemistry».

Предложенная Huisgen [2] реакция нашла широкое распространение в биологической и фармацевтической химии из-за мягких условий ее проведения, простоты получения исходных соединений, специфичности и высоких выходов целевых продуктов [3]. Изначально в ходе реакции происходило образование смеси 1,4- и 1,5-дизамещенных триазолов (схема 1).

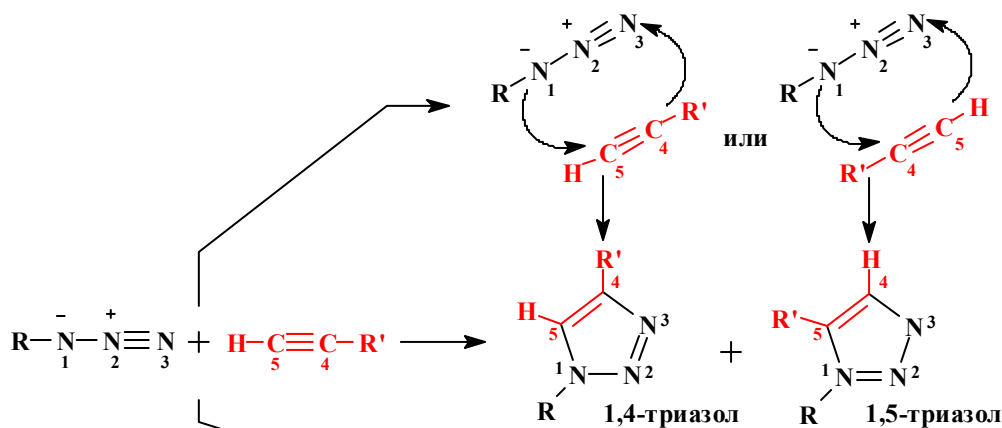


Схема 1.

Значительное увеличение селективности и скорости процесса было достигнуто за счет применения в качестве катализатора соединений Cu(I) , что приводило к формированию исключительно 1,4-региоизомера [4].

Хотя азиды и алкины показывают высокую взаимную реакционную способность в данных условиях, индивидуально эти функциональные группы – две из наименее активных в органическом синтезе. Их назвали биортогональными из-за стабильности и инертности по отношению к другим функциональным группам, найденным в биологических молекулах. Эта биортогональность позволила использовать азид-алкин-циклоприсоединение для создания сложных биоконъюгатов, иммобилизации биомолекул на матрицах различной природы, конструирования средств доставки терапевтических препаратов, модификации поверхности наноразмерных частиц и липосом [5–7]. Кроме того, образующиеся 1,2,3-триазолы характеризуются такими свойствами, как хорошая растворимость в воде, нечувствительность к гидролизу [6], стабильность в биологических средах, обнаружена их антигистаминная [8] и антибактериальная [9] активность.

Таким образом, метод «click-chemistry» был использован нами для получения неоглико-

липидов **19**, **20**, содержащих остаток *D*-лактозы как маркер к некоторым типам лектинов клеточной поверхности [10]. Они могут придавать липосомам, сконструированным на их основе, адресные функции для направленной доставки лекарственных соединений и генетического материала к определенным органам-мишеням.

Результаты и их обсуждение

Синтез исходной углеводной азидосоставляющей на основе *D*-лактозы осуществляли по схеме 2. Исходный октаацетат *D*-лактозы на начальном этапе обрабатывали бромэтанолом в присутствии эфира трихлористого бора [11], а затем азидом натрия в безводном ДМФА [12].

Структура полученного соединения была подтверждена данными ИК-, ^1H -ЯМР- и двумерной гомоядерной корреляционной (COSY) спектроскопии, которые позволили точно соотнести сигналы всех протонов. Ранее в литературе подобные данные не встречались. В спектре ^1H -ЯМР соединения **3** присутствовали сигналы протонов ацетильных групп, этиленового фрагмента и углеводного скелета. Сигнал аномерного протона представлен дублетом с химическим сдвигом 4.51 м.д. ($J_{1-2} = 8.3$ Гц), что свидетельствует о β -конфигурации ано-мерного центра.

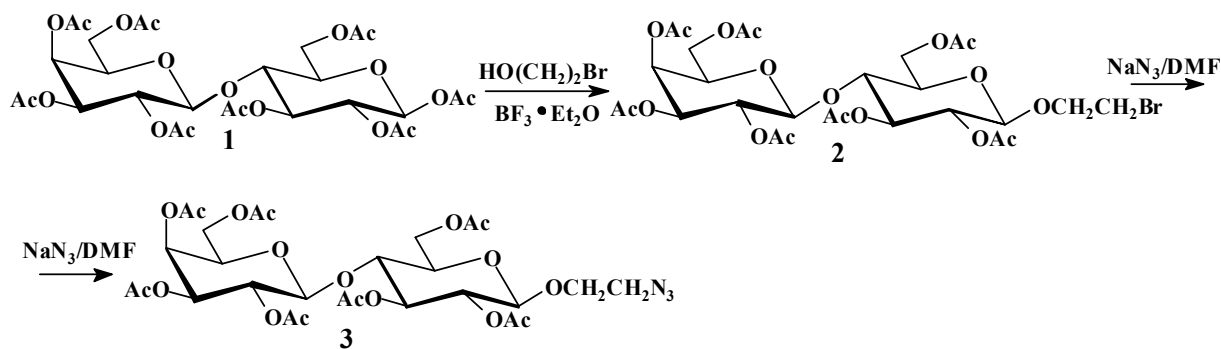


Схема 2.

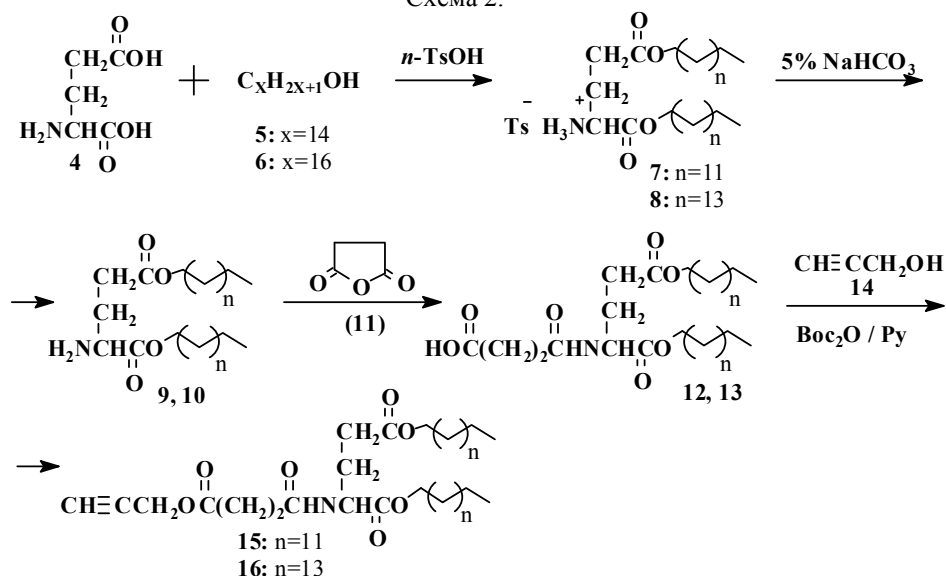


Схема 3.

Алкинильную составляющую гликолипидов **17**, **18** получали по схеме 3. Для этого *L*-глутаминовую кислоту (**4**) этерифицировали

тетрадециловым (**5**) или гексадециловым (**6**) спиртами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с последующей обработкой образующихся солей

7 и 8 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия [13]. Хроматографически чистые соединения 9 и 10 без дополнительной очистки использовали на следующем этапе.

Синтез алифатических производных *L*-глутаминовой кислоты 12 и 13, содержащих свободную карбоксильную группу, осуществляли реакцией свободных оснований 9 и 10 с ангидридом янтарной кислоты (11).

Структура синтезированных липоаминокислот была подтверждена данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В ^1H -ЯМР-спектрах соединений 12, 13 присутствовали сигналы протонов алифатических цепей, фрагмента *L*-глутаминовой кислоты, а также сигналы остатка янтарной кислоты в виде мультиплетов с химическим сдвигом 2.39 м.д. (HOOCCH_2) и 2.76 м.д. (CH_2CONH). В ИК-спектрах соединений 12, 13 наблюдали полосы поглощения свободной карбоксильной и сложноэфирных группировок, а также две амидные полосы.

Получение соединений с терминальной

тройной связью проводили действием на производные 12 и 13 пропаргилового спирта в присутствии ди-*трет*-бутилпироксикарбоната как кислотного активатора и пиридина в качестве основания.

Структура соединений 15, 16 подтверждалась данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. Характерными сигналами в ^1H -ЯМР-спектрах являлись сигналы этинильного протона в виде триплета в области 2.40 м.д. (15), 2.50 м.д. (16) и протонов метиленовой группы пропаргильного остатка – в виде дуплета при 4.71 м.д. ($J_{1-3} = 2.4$ Гц) (15), 4.73 м.д. ($J_{1-3} = 2.5$ Гц) (16). В ИК-спектрах соединений 15, 16 присутствовали полосы поглощения сложноэфирных группировок, $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи, а также две амидные полосы и колебания $\text{C}-\text{N}$ -связи.

Для синтеза гликоконъюгатов 19, 20 была использована реакция [3+2]-циклоприсоединения, катализируемая солью одновалентной меди, с последующим удалением защитных групп (схема 4).

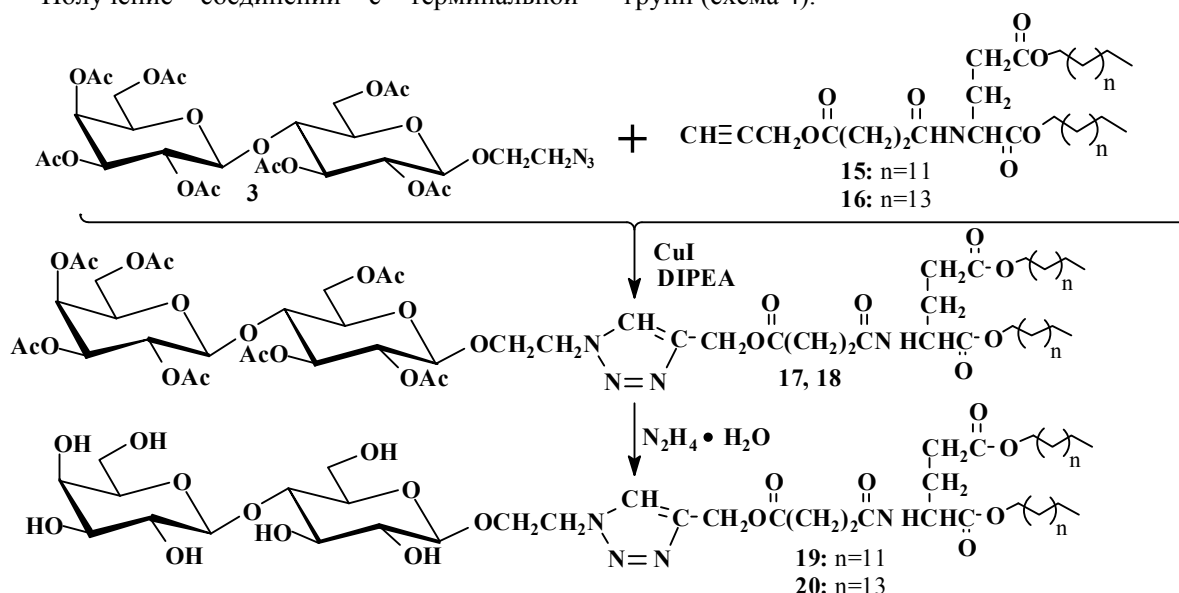


Схема 4.

Алкины 15 и 16 конденсировали с азидоэтилпроизводным лактозы 3 в среде тетрагидрофурана в присутствии каталитического количества CuI и *N,N*-диизопропилэтиламина (DIPEA). За ходом реакции следили с помощью ТСХ до практически полного исчезновения исходного 3. Продукты реакции выделяли колоночной хроматографией с выходами 67 и 64%.

Структура соединений 17, 18 была подтверждена данными ИК-, ^1H -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ^1H -ЯМР-спектрах наблюдали сигналы протонов ацетильных групп, азидоэтильного радикала, фрагментов глутаминовой и янтарной кислот, а также протона триазольного гетероцикла 7.95 м.д. для соединения 17, 8.06 м.д. для соединения 18. Сигнал аномерного протона в соединении 17 представлен дублетом с химическим сдвигом 4.39 м.д. ($J_{1-2} = 7.8$ Гц), в соединении 18 – 4.43

м.д. ($J_{1-2} = 7.7$ Гц), что свидетельствует о β -конфигурации аномерного центра. В ИК-спектрах 17, 18 присутствовали полосы поглощения сложноэфирных групп, I и II амидные полосы, колебания $\text{C}-\text{N}$ -связи, $\text{C}=\text{C}$ -связи и $\text{N}=\text{N}$ -связи триазольного кольца, $\text{C}-\text{O}$ -связей углеводного скелета. В масс-спектрах MALDI наблюдали сигналы молекулярных ионов соединений 17, 18 (M^+), молекулярных ионов с ионами Na ($M + \text{Na}^+$) и K ($M + \text{K}^+$).

Обработка соединений 17 и 18 гидразингидратом в метаноле при комнатной температуре приводила к образованию целевых конъюгатов 19, 20 с выходами 20 и 18%, соответственно. Структура полученных гликолипидов подтверждалась данными ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК-спектрах 19, 20 наблюдали полосы поглощения гидроксильных, сложноэфирных групп, I и II амид-

ные полосы, колебания C–N-связи, четыре полосы валентных колебаний C–O-связей углеводного скелета. В масс-спектрах присутствовали сигналы молекулярных ионов соединений **19**, **20** (M^+), молекулярных ионов с ионами Na ($M + Na$)⁺ и K ($M + K$)⁺.

Экспериментальная часть

В работе использовали октаацетат лактозы, полученный по методике [14], бромэтанол, эфират трехфтористого бора, азид натрия (Merck), L-глутаминовую кислоту (Pancgear), тетрадециловый и гексадециловый спирты, *n*-толуолсульфокислоту, гидразингидрат (Aldrich), пропаргильный спирт, ди-*трет*-бутилпиридокарбонат, иодид меди(I), *N,N*-диизопропилэтиламин (Acros Organics), янтарный ангидрид, гидрокарбонат натрия и органические растворители отечественного производства.

Спектры ¹H-ЯМР получали в дейтерохлороформе на импульсном ЯМР-спектрометре «Bruker MSL-300» (Германия) с рабочей частотой 300.13 МГц. Внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре модель EQUINOX 55, фирма «Bruker» (Германия). Масс-спектры получены на времяпролетном масс-спектрометре «VISION 2000» методом MALDI с использованием в качестве матрицы 2,5-дигидроксibenзойной кислоты (DHB). Элементный анализ выполняли на C,H,N,S-элементном анализаторе Thermo Finnigan (Италия).

Для тонкослойной хроматографии использовали пластинки Silufol (Чехия), Сорбфил (Краснодар, РФ). Для препаративной тонкослойной хроматографии применяли силикагель Sigma-Aldrich TLS standard grade (Германия), для колоночной – силикагель Acros 0.060–0.200 мм, 60 А (Бельгия).

Обнаружение пятен веществ при ТСХ осуществляли в парах йода или нагреванием над пламенем спиртовки. Вещества, содержащие свободные аминогруппы, обнаруживали 5%-ным раствором нингидрина с последующим нагреванием до 50–80°C. Вещества, содержащие тройные углерод–углеродные связи, обнаруживали раствором перманганата калия.

2,3,6,2',3',4',6'-Гепта-О-ацетил-1-О-(2-бромэтил)-β-D-лактозид (2). К раствору 5.5 г (8.1 ммоль) 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозид (1) в 10 мл безводного хлористого метилена прибавляли 1.14 мл (8.9 ммоль) эфиратного комплекса трехфтористого бора. Через 15 мин в реакционную смесь вводили 1.1 г (8.9 ммоль) бромэтанола и выдерживали 12 ч при комнатной температуре. По окончании реакции массу нейтрализовывали 25%-ым раствором аммиака до pH 7, промывали водой (3×100 мл), органический слой сушили безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли в вакууме. Продукт очищали колоночной хроматографией в системе гексан–ацетон, 2 : 1.

Выход соединения **2**: 2.87 г (51%), бесцветные кристаллы, R_f 0.45 (гексан–ацетон, 1 : 2). ¹H-ЯМР-спектр (δ, м.д.): 1.98, 2.01, 2.02, 2.03, 2.05, 2.07, 2.09 (с, 21H, COCH₃), 3.47 (тт, 4H, OCH₂CH₂), 3.69 (м, 2H, H-5, H-5'), 4.06 (м, 2H, H-6), 4.24 (м, 2H, H-6'), 4.35 (дд, 1H, H-4), 4.67 (д, 1H, H-1', J_{1-2} = 8.3 Гц), 4.92 (дд, 1H, H-3'), 5.06 (м, 2H, H-2, H-2'), 5.09 (д, 1H, H-1, J_{1-2} = 6.8 Гц), 5.22 (м, 2H, H-4', H-3). ИК-спектр (вазелиновое масло $\nu_{\max}$, см⁻¹): 2890 (CH), 1750 (C=O), 1460, 1380 (C–H), 1230 (C–O), 1118–1140 (C–O, 4 полосы, углеводный скелет). Вычислено, %: C 45.22; H 5.25; Br 10.72. C₂₈H₃₉O₁₈Br. Найдено, %: C 44.99; H 5.20; Br 10.83.

2,3,6,2',3',4',6'-Гепта-О-ацетил-1-О-(2-азидоэтил)-β-D-лактозид (3). К раствору 0.52 г (0.7 ммоль) соединения **2** в 5 мл безводного диметилформамида добавляли 0.14 г (2.2 ммоль) азид натрия и перемешивали при 60°C в течение 20 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли по данным ТСХ в системе гексан–ацетон, 1 : 2. Реакционную массу отфильтровывали, выливали в 30 мл воды и экстрагировали 3×30 мл эфира. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме. Выход соединения **3**: 0.36 г (71%), бесцветные кристаллы, R_f 0.45 (гексан–ацетон, 1 : 2). ¹H-ЯМР-спектр (δ, м.д.): 1.99, 2.01, 2.02, 2.03, 2.05, 2.08, 2.11 (с, 21H, COCH₃), 3.28 (м, 1H, NCH₂CH₂), 3.47 (м, 1H, NCH₂CH₂), 3.63 (м, 1H, H-5), 3.69 (м, 1H, OCH₂CH₂), 3.83 (т, 1H, H-4), 3.87 (т, 1H, H-5'), 4.00 (м, 1H, OCH₂CH₂), 4.12 (м, 4H, H-6, H-6'), 4.51 (д, 1H, H-1', J_{1-2} = 8.2 Гц), 4.57 (д, 1H, H-1, J_{1-2} = 6.8 Гц), 4.93 (т, 1H, H-2), 4.97 (дд, 1H, H-3'), 5.11 (дд, 1H, H-2'), 5.20 (т, 1H, H-3), 5.35 (м, 1H, H-4'). ИК-спектр ($\nu_{\max}$, см⁻¹): 2890 (C–H), 2131 (N₃), 1750 (C=O), 1444, 1386 (C–H), 1250 (C–N), 1230 (C–O), 1110–1137 (C–O, 4 полосы, углеводный скелет). Вычислено, %: C 47.66; H 5.53; N 5.96. C₂₈H₃₉N₃O₁₈. Найдено, %: C 47.84; H 5.33; N 6.10.

Дитетрадециловый эфир L-глутаминовой кислоты (9). Смесь 2.3 г (15.6 ммоль) L-глутаминовой кислоты (4), 10 г (46.9 ммоль) тетрадецилового спирта (5) и 4.15 г (15.6 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты выдерживали на масляной бане при 110°C в течение 1.5 ч. Окончание реакции определяли по исчезновению L-глутаминовой кислоты по данным ТСХ, после чего реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и перекристаллизовывали из ацетона. Отфильтрованный осадок растворяли в 100 мл хлороформа, промывали 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия (5×35 мл), водой до pH 7, сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме. Выход эфира **9**: 10 г (96%), бесцветное аморфное вещество, R_f 0.53 (толуол–ацетонитрил, 3 : 1). ИК-спектр (вазелиновое масло, $\nu_{\max}$, см⁻¹): 3450 (NH), 2926, 2904, 1450, 1375, 700 (CH), 1736

(C=O), 1172 (C–N), 1145, 1028 (C–O).

Хроматографически чистое соединение использовали на следующей стадии без дополнительной очистки.

Аналогично получали **дигексадециловый эфир L-глутаминовой кислоты (10)**. Выход **10**: 65.5%, аморфное вещество, R_f 0.65 (толуол–ацетонитрил, 3 : 1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87 (т, 6H, CH_3), 1.33 (с, 52H, CH_2), 1.61 (т, 4H, $\beta\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 2.15 (м, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.57 (м, 2H, $\delta\text{-CH}_2$), 4.13 (т, 4H, $\alpha\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.65 (м, 1H, $\alpha\text{-CH}$). ИК-спектр, (ν_{max} , см^{-1}): 3390 (NH_2), 2920 (CH_3), 2851 (CH_2), 1734 (C=O эфир), 1470 (CH_2), 1378 (CH_3), 1187 (N–C), 864, 724 (C–H).

3-[1,3-Ди(тетрадецилоксикарбонил)пропилкарбамоил]пропановая кислота (12). К раствору 1.53 г (2.8 ммоль) эфира **9** в 30 мл хлороформа прибавляли 0.29 г (2.8 ммоль) ангидрида янтарной кислоты (**11**) и перемешивали 12 ч при комнатной температуре. Толуол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 50 мл хлороформа, промывали 0.1 М HCl, затем водой до pH 7, сушили, растворитель удаляли в вакууме. Выход кислоты **12**: 1.6 г (91%), бесцветные кристаллы, R_f 0.4 (хлороформ–метанол, 12 : 1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.88 (т, 6H, CH_3), 1.28 (с, 44H, CH_2), 1.60 (м, 4H, $\beta\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 2.38 (м, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.39 (м, 2H, HOOCCH_2), 2.54 (м, 2H, $\delta\text{-CH}_2$), 2.71 (м, 2H, CH_2CONH), 4.06 (т, 2H, $\alpha\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.13 (т, 2H, $\alpha\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.61 (м, 1H, $\alpha\text{-CH}$). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν_{max} , см^{-1}): 3390 (OH), 3290 (NH), 2960, 1465, 1375, 715 (CH), 1730, 1720 (C=O эфир), 1640 (C=O), 1540 (NH), 1236 (C–N).

Аналогично получали **3-[1,3-ди(гексадецилоксикарбонил)пропилкарбамоил] пропановую кислоту (13)**. Выход **13**: 91%, бесцветные кристаллы, R_f 0.32 (хлороформ–метанол, 9 : 1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87 (т, 6H, CH_3), 1.33 (с, 52H, CH_2), 1.60 (т, 4H, $\beta\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 2.15 (м, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.39 (т, 2H, HOOCCH_2), 2.57 (т, 2H, $\delta\text{-CH}_2$), 2.76 (т, 2H, CH_2CONH), 4.13 (т, 4H, $\alpha\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.65 (м, 1H, $\alpha\text{-CH}$). ИК-спектр (ν_{max} , см^{-1}): 2912 (CH_3), 2847 (CH_2), 1732 (C=O эфир), 1700 (COOH), 1638 (C=O), 1620 (NH), 1465 (CH_2), 1394 (CH_3), 1249 (N–C), 720 (CH).

Пропаргильовый эфир 3-[1,3-ди(тетрадецилоксикарбонил)пропилкарбамоил] пропановой кислоты (15). К раствору 0.43 г (0.68 ммоль) кислоты **12** в 10 мл безводного хлористого метилена прибавляли 0.20 г (1.02 ммоль) ди-*трет*-бутилпирокарбоната, 0.06 мл (1.02 ммоль) пропаргильового спирта (**14**), 1 мл пиридина и перемешивали 12 ч при комнатной температуре. По окончании реакции растворитель отгоняли в вакууме. Продукт реакции очищали колоночной хроматографией в системе гексан–этилацетат, 5 : 1. Выход соединения **15**: 0.30 г (65%), бесцветное аморфное вещество, R_f 0.5 (гексан–этилацетат, 3 : 1). ^1H -ЯМР-спектр

(δ , м.д.): 0.89 (т, 6 H, CH_3), 1.30 (с, 44H, CH_2), 1.60 (м, 4H, $\beta\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 1.91 (м, 1H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.13 (м, 1H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.29 (м, 2H, $\delta\text{-CH}_2$), 2.40 (т, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.48 (м, 2H, CH_2CO), 2.65 (м, 2H, CH_2CO), 4.07 (т, 2H, $\alpha\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.14 (т, 2H, $\alpha\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.61 (м, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 4.71 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$, $J_{1-3} = 2.4$ Гц). ИК-спектр, (ν_{max} , см^{-1}): 3361 (NH), 2915, 1440, 1370, 644 (CH), 2099 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1744 (C=O эфир), 1630 (C=O), 1560 (NH), 1240 (C–N).

Аналогично получали **пропаргильовый эфир 3-[1,3-ди(гексадецилоксикарбонил)пропилкарбамоил] пропановой кислоты (16)**. Выход (**16**): 67%, бесцветное аморфное вещество, R_f 0.67 (гексан–этилацетат, 5 : 1). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87 (т, 6H, CH_3), 1.33 (с, 52H, CH_2), 1.61 (т, 4H, $\beta\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 2.15 (м, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.39 (т, 2H, OCOCH_2), 2.50 (т, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$), 2.57 (т, 2H, $\delta\text{-CH}_2$), 2.76 (т, 2H, CH_2CONH), 4.13 (м, 4H, $\alpha\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.66 (м, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 4.73 (д, 2H, $\text{C}\equiv\text{C-CH}_2$, $J_{1-3} = 2.5$ Гц). ИК-спектр (ν_{max} , см^{-1}): 2941 (CH_3), 2102 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 1746 (C=O эфир), 1637 (C=O), 1520 (NH), 1424 (CH_2), 1366 (CH_3), 1214 (N–C), 895 (CH). Масс-спектр, m/z : 734.7 (M^+), 756.7 ($M + \text{Na}^+$), 772.6 ($M + K^+$).

1-(2,3,6,2',3',4',6'-Гепта-О-ацетил-1-О-этил- β -D-лактозил)-4-(метокси-3-[1,3-ди(тетрадецилоксикарбонил)пропилкарбамоил]пропионил)-1,2,3-триазол (17). К раствору 0.20 г (0.30 ммоль) азидоэтиллактозида **3** и 0.30 г (0.44 ммоль) соединения **15** в 10 мл безводного хлористого метилена добавляли 0.006 г (0.03 ммоль) иодида меди (I) и 0.29 мл (1.78 ммоль) *N,N*-диизопропилэтиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч в атмосфере аргона. За ходом реакции следили по данным ТСХ в системе гексан–этилацетат, 1 : 1 до практически полного исчезновения пятна исходного азида. После окончания реакции растворитель отгоняли в вакууме, а продукт реакции очищали с помощью колоночной хроматографии в системе ТГФ–гексан, 1 : 2. Выход соединения **17**: 0.27 г (67%), бесцветное масло, R_f 0.50 (гексан–этилацетат, 1 : 2). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.82 (т, 6H, CH_3), 1.22 (с, 44H, CH_2), 1.54 (т, 4H, $\beta\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 1.89, 1.90, 1.91, 1.97, 1.99, 2.05, 2.08 (с, 24H, COCH_3), 2.21 (м, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.33 (т, 2H, $\delta\text{-CH}_2$), 2.45 (т, 2H, OCOCH_2), 2.63 (т, 2H, CH_2CONH), 3.53 (м, 2H, CH_2N), 3.72 (м, 2H, H-5, H-5'), 3.85 (м, 2H, OCH_2), 3.98 (м, 4H, H-6, H-6'), 4.07 (м, 4H, $\alpha\text{CH}_2\text{OCO}$), 4.39 (д, 1H, H-1', $J_{1-2} = 7.8$ Гц), 4.43 (д, 1H, H-1, $J_{1-2} = 7.7$ Гц), 4.47 (м, 1H, H-4), 4.51 (м, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 4.81 (т, 1H, H-2), 4.89 (м, 1H, H-3'), 5.3 (т, 1H, H-2'), 5.10 (м, 1H, H-3), 5.18 (с, 1H, триазол- CH_2OCO), 5.28 (м, 1H, H-4'), 7.95 (с, 1H, CH-триазол). ИК-спектр (ν_{max} , см^{-1}): 3360 (NH), 1742 (C=O эфир), 1652 (C=O), 1636 (C=C, триазол), 1562 (NH), 2918, 2850, 1398, 721 (CH), 1305 (N=N), 1214 (N–C), 1200–1040 (C–O, 4

полосы, углеводный скелет). Масс-спектр, m/z : 1383.7 (M^+), 1405.7 ($M + Na$)⁺, 1421.7 ($M + K$)⁺.

Аналогично получали **1-(2,3,6,2',3',4',6'-гепта-О-ацетил-1-О-этил-β-D-лактозил)-4-(метокси-3-[1,3-(дигексадецилоксикарбонил)-пропилкарбамоил]пропионил)-1,2,3-триазол (18)**. Выход **18**: 64%, бесцветное масло; R_f 0.21 (гексан–этилацетат, 1 : 1). ¹H-ЯМР-спектр (δ, м.д.): 0.87 (т, 6H, CH₃), 1.3 (с, 52H, CH₂), 1.56 (т, 4H, β-CH₂CH₂OCO), 1.98, 2.01, 2.02, 2.03, 2.05, 2.07, 2.09 (с, 24H, COCH₃), 2.29 (м, 2H, β-CH₂), 2.31 (т, 2H, δ-CH₂), 2.56 (т, 2H, OCOCH₂), 2.72 (т, 2H, CH₂CONH), 3.44 (м, 2H, CH₂N), 3.65 (м, 2H, H-5, H-5'), 3.77 (м, 2H, OCH₂), 4.04 (м, 4H, H-6, H-6'), 4.14 (м, 4H, α-CH₂OCO), 4.43 (д, 1H, H'-1, $J_{1-2} = 7.7$ Гц), 4.46 (д, 1H, H-1, $J_{1-2} = 7.8$ Гц), 4.51 (м, 1H, H-4), 4.58 (м, 1H, α-CH), 4.88 (т, 1H, H-2), 4.96 (м, 1H, H-3'), 5.09 (м, 1H, H-2'), 5.16 (м, 1H, H-3), 5.24 (с, 1H, триазол-CH₂OCO), 5.36 (м, 2H, H-4'), 8.06 (с, 1H, CH-триазол). ИК-спектр ($\nu_{\max}$, см⁻¹): 3201 (C-H, триазол), 2915 (CH₃), 1742 (C=O эфир), 1647 (C=O), 1639 (C=C, триазол), 1533 (NH), 1428 (CH₂), 1366 (CH₃), 1313 (N=N), 1214 (N-C), 1213–1042 (C-O, 4 полосы, углеводный скелет), 895 (CH). Масс-спектр, m/z : 1439.8 (M^+), 1461.8 ($M + Na$)⁺, 1477.8 ($M + K$)⁺.

4-(Метокси-3-[1,3-(дитетрадецилоксикарбонил)пропилкарбамоил]пропионил)-1-(1-О-этил-β-D-лактозил)-1,2,3-триазол (19). К раствору 0.010 г соединения (17) в 1 мл безводного метанола при перемешивании при

комнатной температуре прибавляли 0.035 мл гидразингидрата. За ходом реакции следили по данным ТСХ в системе гексан–этилацетат, 1 : 1. По окончании реакции избыток гидразингидрата нейтрализовали муравьиной кислотой до pH 7, растворитель удаляли в вакууме. Выход соединения **19**: 20%, бесцветное аморфное вещество, R_f 0.47 (хлороформ–метанол–вода, 65 : 25 : 4). ИК-спектр ($\nu_{\max}$, см⁻¹): 3333 (O-H), 2920 (CH₃), 1736 (C=O эфир), 1649 (C=O), 1563 (NH), 1381 (CH₂), 1344 (CH₃), 1319 (N=N), 1240 (N-C), 1099–1024 (C-O, 4 полосы, углеводный скелет), 960 (CH). Масс-спектр, m/z : 1088.5 (M^+), 1111.4 ($M + Na$)⁺, 1127.4 ($M + K$)⁺.

Аналогично получали **4-(метокси-3-[1,3-(дигексадецилоксикарбонил)пропилкарбамоил]пропионил)-1-(1-О-этил-β-D-лактозил)-1,2,3-триазол (20)**. Выход **20**: 18%, бесцветное аморфное вещество; R_f 0.48 (хлороформ–метанол–вода, 65 : 25 : 4). ИК-спектр ($\nu_{\max}$, см⁻¹): 3353 (O-H), 2931 (CH₃), 1740 (C=O эфир), 1647 (C=O), 1540 (NH), 1434 (CH₂), 1376 (CH₃), 1310 (N=N), 1250 (N-C), 1163–1040 (C-O, 4 полосы, углеводный скелет), 897 (CH). Масс-спектр, m/z : 1145.5 (M^+), 1168.3 ($M + Na$)⁺, 1184.3 ($M + K$)⁺.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-04-01150) и АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» 2.1.1/2889.

ЛИТЕРАТУРА:

- Буданова, У. А. Структурно-функциональное разнообразие искусственных мембран на основе катионных липопептидов / У. А. Буданова, Л. Ю. Гурьева, Ю. Л. Себякин // Биол. мембраны. – 2007. – Т. 24, № 3. – С. 273–279.
- Huisgen, R. In: «1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry» / R. Huisgen. – NY : Wiley, 1984. – 176 p.
- Kolb, H. C. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions / H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless // Angew. Chem. Int. Ed. – 2001. – Vol. 40. – P. 2004–2021.
- Tornøe, C. W. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides / C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal // J. Org. Chem. – 2002. – Vol. 67. – P. 3057–3062.
- Kolb, H. C. The growing impact of click chemistry on drug discovery / H. C. Kolb, B. Sharpless // Drug Discov. Today. – 2003. – Vol. 8. – P. 1128–1137.
- Bock, V. D. CuI-catalyzed alkyne–azide «click» cycloadditions from a mechanistic and synthetic perspective / V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen // Eur. J. Chem. – 2006. – P. 51–68.
- Hein, C. D. Click chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences / C. D. Hein, Xin-Ming Liu, Dong Wang // Pharm. Res. – 2008. – Vol. 25, № 10. – P. 2216–2230.
- 4-Cyclohexyl-1-substituted-4H-[1,2,4]triazolo[4,3-a]quinazolin-5-ones: novel class of H₁-antihistaminic agents / V. Alagarsamy [et al.] // Chem. Biol. Drug Des. – 2007. – Vol. 70. – P. 158–163.
- Synthesis and antibiotic activity of a small molecules library of 1,2,3-triazole derivatives / M. Aurfot [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2008. – Vol. 18. – P. 1195–1198.
- Gaucheron, J. In vitro gene transfer with a novel galactosylated spermine bolaamphiphile / J. Gaucheron, C. Santaella, P. Vierling // Bioconjugate Chem. – 2001. – Vol. 12, № 4. – P. 569–575.
- Preparation and applications of 2-bromoethyl glycosides: synthesis of spacer-arm glycosides and agglutination inhibitors / J. Dahmén, T. Frejd, G. Magnusson, G. Noori // Carbohydr. Res. – 1982. – Vol. 111. – P. 1–4.
- Reineke, T. M. Carbohydrate size and its distance from charge centers bioconjugate chemistry / T. M. Reineke, M. E. Davis // Bioconjugate Chem. – 2003. – Vol. 14. – P. 247–254.
- Себякин, Ю. Л. Синтез амфифильных производных L-серина / Ю. Л. Себякин, Н. Л. Федякова, Е. А. Рунова // Биоорган. химия. – 1994. – № 20. – С. 1101–1114.
- Кочетков, Н. К. Методы химии углеводов / Н. К. Кочетков. – М. : Мир, 1967. – 428 с.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СЕДИМЕНТАЦИЮ КЛЕТОК, СОДЕРЖАЩИХ МАГНИТНЫЕ ЧАСТИЦЫ

*Н.Н. Комова, доцент, **Т.А. Никольская, старший научный сотрудник

*кафедра Физики МИТХТ им. М. В. Ломоносова

**лаборатория Количественной онкологии Института биохимической физики

им. Н. М. Эмануэля РАН

e-mail: komova@mail.ru

Исследовано влияние магнитного поля на макрофаги с поглощенными магнитными частицами. Показано, что наложение магнитного поля изменяет скорость оседания клеток, но в более значительной степени оказывает влияние на изменение параметра асимметричности индикатрисы светорассеяния, что свидетельствует об изменении формы оседающих клеток под воздействием магнитного поля.

Magnetic field influence on the macrophage with the absorbed magnetic particles is investigated. It is demonstrated that the application of magnetic field changes the speed of sedimentation of cells. Changes of the nonsymmetrical indicatrix of the scattered light indicates that shape of the cells have changed under the influence of the magnetic field.

Ключевые слова: светорассеяние клеток при оседании; магнитные частицы; магнитные жидкости; магнитные поля; индикатриса светорассеяния.

Keywords: light scattering of cells during sedimentation; magnetic particles; magnetic liquids; magnetic fields; light scattering indicatrix

Введение

В последнее время активно проводятся исследования поведения и свойств частиц микро- и наноразмеров. Уникальные характеристики этих объектов позволяют использовать их в различных областях науки и техники, в том числе в медицинских и биологических исследованиях [1, 2]. Изучение подобных структур является в общем случае нетривиальной задачей, поскольку малые абсолютные значения физических параметров, определяющих данные системы, приводит к значительному усилению влияния разного рода флуктуаций на динамику системы. Этот факт усложняет интерпретацию получаемых результатов, особенно в такой сложной среде как живая клетка. Поэтому вполне очевидные факты требуют проверки и соответствующей корректировки.

Работы, проводимые в ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН и Российском онкологическом научном центре им. Н.Н. Блохина РАМН, позволили разработать биодоступные и магнитоуправляемые медицинские препараты на основе магнитных микро- и наночастиц: магнитные жидкости, магнитные суспензии частиц и магнитные сорбенты, которые успешно применяются для иммуномагнитной сепарации клеток. На передний план выдвигается технология получения магнитоуправляемых частиц для локальной магнитной гипертермии органов, пораженных раковыми клетками, а также проведенных исследований по созданию магнитных микроносителей на основе кремнийсодержащих полистирольных декстранферритовых и железоуглеродных матриц [3, 4].

В связи с этим представляется актуальным исследование особенностей поведения как самих магниточувствительных частиц, так и кле-

ток со встроенными магнитными частицами в магнитных полях, а также изменения свойств этих систем под действием магнитных полей.

Теоретическая часть

Живые клетки по своей структуре являются неоднородными системами, поскольку состоят из сложных включений, необходимых для нормального функционирования. Согласно моделированию тонкой структуры клеток аппроксимационными методами, факторами, управляющими светорассеянием, в порядке важности являются: а) объем частицы, ее масса, определяющая усредненный по объему показатель преломления, и форма этой частицы; б) главное радиальное распределение массы, т.е. крупная структура; в) детали внутри этого распределения (выросты, дырки, мелкие неоднородности) [5, 6]. Следовательно, в большинстве случаев при моделировании дисперсионной среды достаточно учитывать только крупную структуру рассеивателей, и при изучении и интерпретации характеристик светорассеяния использовать простые модели, для которых известно точное решение, что позволяет вести контроль адекватности применения выбранного приближения.

В качестве основных моделей рассеивателя при решении оптических задач рассматриваются однородный и двухслойный шар, а также эллипсоид вращения. Изменяя соотношение осей эллипсоида, можно получить палочкообразные, дискообразные и шарообразные частицы, аппроксимировать другие формы [7–11]. Наличие неоднородности внутри исследуемых клеток в первом приближении можно учесть, используя в качестве моделей двухслойные шары [9–11].

Аналитические и численные методы для вычисления рассеянного дисперсиями электромагнитного поля базируются на решении уравнений Максвелла. Все методы можно разделить на две категории: методы, основанные на дифференциальном представлении, которые позволяют вычислять рассеянное поле с помощью решения векторного волнового уравнения в частной или временной области; и методы, основанные на представлении уравнений Максвелла объемными или поверхностными интегралами. При этом предполагается, что концентрация частиц в дисперсионной среде низкая, и, следовательно, эффектами многократного рассеяния можно пренебречь, и при этом применима теория однократного рассеяния. Рассмотрение ограничивается случаем упругого рассеяния: частота рассеянного света такая же, как у падающего света. Это исключает из рассмотрения такие явления неупругого рассеяния, как рассеяние Рамана и Мандельштама-Бриллюэна [12].

Наиболее сложным является вопрос о светорассеянии при выполнении практических измерений в рамках эксперимента, поскольку при этом требуется выявление обобщенных параметров, влияющих на характеристики светорассеяния, информация о которых в точном решении чаще всего представлена в «скрытой» форме. Использование строгой теории светорассеяния позволяет получать информацию о произвольном рассеивающем объекте, но такие расчеты трудоемки, а получаемая информация сложна для анализа. Более простую для анализа информацию можно получить с помощью приближенных решений – аппроксимаций.

Для получения аппроксимационных решений используют интегральное представление амплитуды рассеяния линейно-поляризованной плоской электромагнитной волны, имеющей частоту ω и распространяющейся в среде с диэлектрической ϵ и магнитной μ проницаемостями. Электрическое поле такой волны имеет вид:

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{i0} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \text{ где } \mathbf{E}_{i0} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t).$$

Используя свойства вектора Герца [13], можно получить выражение для рассеянного поля в дальней зоне частицы ($kR \gg 1$):

$$\mathbf{E}^S(\mathbf{r}) = \mathbf{f}(\mathbf{o}, \mathbf{i}) e^{ikR} / R \quad (1)$$

где

$\mathbf{f}(\mathbf{o}, \mathbf{i}) = \int \{-\mathbf{o} \times [\mathbf{o} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}')]\} (m^2(\mathbf{r}') - 1) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}' \cdot \mathbf{o}) dV' - V$ амплитуда рассеяния описывает амплитуду, фазу и поляризацию рассеянной волны в дальней зоне в направлении $\mathbf{o}$ (единичный вектор в направлении рассеянного луча) при условии, что на частицу падает плоская волна, распространяющаяся в направлении $\mathbf{i}$ (единичный вектор в направлении падающего луча); k – волновое число дисперсионной среды; R – расстояние от точки наблюдения до частицы, m – относительный показатель преломления. $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$

– независимая от времени составляющая электрического поля внутри частицы.

Соотношение (1) является точным интегральным выражением амплитуды рассеяния $\mathbf{f}(\mathbf{o}, \mathbf{i})$ через полное электрическое поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ внутри частицы. В общем случае $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ неизвестно и не дает замкнутого описания $\mathbf{f}(\mathbf{o}, \mathbf{i})$. Однако часто, исходя из физических соображений, $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ можно приближенно заменить известной функцией и, таким образом, получить приближенное решение для $\mathbf{f}(\mathbf{o}, \mathbf{i})$.

Главные идеи всех приближенных методов связаны с определенными областями значений фундаментальных характеристик вещества: дифракционного параметра ρ и относительного показателя преломления m . Дифракционный параметр представляет соотношение: $\rho = (\pi d / \lambda) m_0$, где d – характерный размер рассеивателя, λ – длина волны падающего излучения в вакууме, m_0 – показатель преломления окружающей дисперсионной среды.

Учет условия $kd \ll 1$ при подстановке $\mathbf{E}(\mathbf{r}') = \text{const}$ в выражение (1) приводит к результатам, совпадающим с релеевским рассеянием [14]. При этом частица рассматривается как элементарный диполь, поляризуемость которого оценивается из уравнения электростатики:

$$|f(o, i)| = \frac{k^2}{2\pi} |m - 1| V \sin \chi, \quad (2)$$

где χ – угол между направлением падающей волны и направлением ее поляризации.

Для оптически мягких частиц, удовлетворяющих условию:

$$|m - 1| \ll 1, \quad |m - 1| kd \ll 1 \quad (3)$$

применимо приближение Релея-Ганса-Дебая (РГД). В рамках этого приближения рассматриваются интегральные характеристики светорассеяния больших оптически мягких сферических частиц: формирование доли потока, рассеянного в заднюю полусферу, параметр асимметрии индикатрисы рассеяния η , интегральная индикатриса $F(\theta_0)$, индикатриса $I(\theta)$ и коэффициент асимметрии индикатрисы рассеяния η оптически мягкого однородного шара и представляются выражениями:

$$F(\theta_0) = \frac{2\pi}{K_{\text{рас}}} \int_0^{\theta_0} I(\theta) (\sin \theta) d\theta, \quad (4)$$

$$I(\theta) = \frac{|f(\theta)|^2}{\pi r^2}, \quad \eta = \frac{F(\pi/2)}{1 - F(\pi/2)},$$

где $f(\theta)$ – амплитуда светорассеяния, r – радиус шара, $K_{\text{рас}}$ – фактор эффективности рассеяния.

Фактор внутренней интерференции для однородных шаров можно представить в виде [15]:

$$G(u) = \frac{3}{u^3} (\sin(u) - u \cos(u)) = \sqrt{\frac{9\pi}{2u^3}} J_{3/2}(u), \quad (5)$$

где $u = 2\rho \sin(\theta/2)$, θ – угол рассеяния, $J_{3/2}(u)$ – функция Бесселя порядка $3/2$.

Индикатриса рассеянного света в терминах

такого представления выражается как:

$$I(\theta) = \frac{k^4 V^2}{8\pi^3 a^2} |m-1|^2 I_0 G^2(u)(1 + \cos^2 \theta), \quad (6)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения.

Объем шара: $V = (4/3)\pi r^3$, дифракционный параметр для шара: $\rho = ka$, подставляя эти значения в (6), можно получить:

$$I(\theta) = \frac{2\rho^4}{9\pi} |m-1|^2 I_0 G^2(u)(1 + \cos^2 \theta) \quad (7)$$

Интенсивность рассеяния в конус с углом $2\theta_0$:

$$I_{\theta_0} = \frac{4}{9} \rho^4 |m-1|^2 I_0 \int_0^{\theta_0} G^2(2\rho \sin(\theta/2))(1 + \cos^2 \theta)(\sin \theta) d\theta. \quad (8)$$

Используя выражения для u и производя небольшие преобразования, получаем:

$$I_{\theta} = \frac{|m-1|^2}{9} I_0 \left\{ 8\rho^2 \int_0^{2\rho b} G^2(u) u du - 4 \int_0^{2\rho b} G^2(u) u^3 du + \frac{1}{\rho^2} \int_0^{2\rho b} G^2(u) u^5 du \right\}, \quad (9)$$

где $b = \sin(\theta_0/2)$.

Интегралы в выражении (9) сводятся к

табличным интегралам от $\sin(u)/u^n$ и $\cos(u)/u^n$.

После интегрирования (9) получаем:

$$I_{\theta_0} = I_0 |m-1|^2 \left\{ A + 2\rho^2 + (4b^2 - 2A) \frac{\sin(4\rho b)}{4\rho b} + \left[\frac{\cos(4\rho b) - 1}{(4\rho b)^2} \right] (12b^2 - 2A) + \left(\frac{1}{2\rho^2} - 2 \right) S_1(4\rho b) \right\}, \quad (10)$$

где $A = 2 + b^2 - 1/(2b^2)$, $S_1(x) = \int_0^x \frac{1 - \cos u}{u} du = \ln(x) + \gamma - Ci(x)$, $Ci(x)$ – интегральный косинус, γ –

постоянная Эйлера-Маскерони.

Интегральная индикатриса $F(2\rho b)$ для модели шаров в приближении РГД представляет собой отношение (10) к фактору эффективности светорассеяния $K_{\text{рас.и}} I_0$.

При $\rho \rightarrow \infty$, $u_0 = 2\rho \sin(\theta_0/2) = \text{const}$, $b \rightarrow 0$, $A \rightarrow -1/(2b^2)$, $K_{\text{рас.и}} \rightarrow 2\rho^2 |m-1|^2$,

$$F(\rho\theta_0) = 1 - \frac{1}{(\rho\theta_0)^2} + \frac{\sin(2\rho\theta_0)}{(\rho\theta_0)^3} + \left[\frac{\cos(2\rho\theta_0) - 1}{2(\rho\theta_0)^4} \right]. \quad (11)$$

Выражение (11) справедливо с погрешностью менее 10% для $\rho \geq 5$, с ростом ρ погрешность уменьшается.

Для угла рассеяния $\theta_0 = \pi/2$ расчет дает $b = 1/\sqrt{2}$; $A = 3/2$ и $F(\pi/2) \approx 1$.

Для угла рассеяния $\theta_0 = \pi$ $b = 1$ и соответственно $A = 5/2$ и $F(\pi) = \frac{1 - \ln 2 + 2\rho^2}{2\rho^2}$

$$F(\pi) - F(\pi/2) = (1 - \ln 2)/(2\rho^2) \quad (12)$$

Это соотношение полностью соответствует эффекту Ми, согласно которому для частиц большого размера рассеяние вперед (в область острых углов) преобладает над рассеянием назад. Следовательно, параметр асимметрии индикатрисы рассеяния η :

$$\eta = \frac{2\rho^2}{1 - \ln 2} \quad (13)$$

Для хаотично ориентированных сфероидов в [13,16] получены следующие выражения:

$$I(\rho, \theta) = \frac{(1 + \cos^2 \theta) k^4 V^2}{8\pi^2 r^2} |m-1|^2 I_0 G_{\text{сф}}^2(\theta), \quad (14)$$

где $G_{\text{сф}}^2 = \frac{9\pi}{2} \int_0^1 \frac{J_{3/2}^2(u)}{u^6} dz$.

Представленные соотношения могут быть использованы для интерпретации рассеяния полидисперсной системой сферических частиц [17]:

$$I(\rho, \theta) = \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2k^2 r^2} \frac{4}{9} |m-1|^2 I_0 \int_0^1 \frac{\rho^6 \varepsilon^4}{\rho_w^6} (\rho_w^6 G^2(u)) dz, \quad (15)$$

где $\rho_w = \rho \sqrt{\varepsilon^2 - (\varepsilon^2 - 1)z^2}$; $u = 2\rho_w \sin \frac{\theta}{2}$.

При замене переменных можно получить:

$$I(\rho, \theta) = \int_{\rho}^{\rho\varepsilon} I(\rho_w, \theta) f(\rho_w) d\rho_w \quad (16)$$

где $I(\rho_w, \theta)$ – интенсивность светорассеяния сферической частицей с дифракционным параметром ρ_w , $f(\rho_w)$ – функция распределения сферических частиц по размерам:

$$f(\rho_w) = \frac{\varepsilon^4 \rho^5}{(\varepsilon^2 - 1) \rho_w^5} \sqrt{\frac{\varepsilon^2 - 1}{\rho^2 \varepsilon^2 - \rho_w^2}} \quad (17)$$

Распределение (17) является достаточно универсальным, поскольку аналогичное распределение получено для сфероидов при описании интегральных характеристик светорассеяния взвесей [18] и обладает важным свойством – с его помощью можно представить выражения для площади поверхности (S) и объема (V) для сфероида:

$$S = \int_{\rho}^{\rho\varepsilon} 4\pi \rho_w f(\rho_w) d\rho_w, \quad V = \int_{\rho}^{\rho\varepsilon} \frac{4\pi \rho_w^3}{3} f(\rho_w) d\rho_w, \quad (18)$$

где r_w – радиус шаровой частицы в распределении, $\rho_w = 2\pi r_w / \lambda$; ρ и $\rho\varepsilon$ – минимальный и максимальный размеры дифракционного параметра сфероида (представление максимального и минимального значения зависит от величины параметра ε). Аналогичная функция получена для системы, состоящей из хаотично ориентированных эллипсоидов [19]. Из аналогий представленных зависимостей следует, что, если для произвольной хаотически ориентированной несферической частицы су-

существует эквивалентное ей распределение сферических частиц $f(\rho_{ш})$, такое, что

$$I(\rho, \theta) = \int_{\rho_{\min}}^{\rho_{\max}} I(\rho_{ш}, \theta) f(\rho_{ш}) d\rho_{ш}, \quad (19)$$

то его вид должен удовлетворять интегральным уравнениям:

$$S = \int_{\rho_{\min}}^{\rho_{\max}} 4\pi \rho_{ш}^2 f(\rho_{ш}) d\rho_{ш}, \quad V = \int_{\rho_{\min}}^{\rho_{\max}} \frac{4\pi \rho_{ш}^3}{3} f(\rho_{ш}) d\rho_{ш}, \quad (20)$$

где $\rho_{\max}$, $\rho_{\min}$ – максимальное и минимальное значение дифракционного параметра несферической частицы, а S и V – соответственно пло-

щадь ее поверхности и объем.

Для случая больших частиц ($\rho \gg 1$) количество света, рассеянного сферической частицей в заднюю полусферу углов рассеяния $F_{\text{назад}}$, согласно выражениям (8) и (10), равно:

$$F_{\text{назад}} = F(\pi) - F(\pi/2) \approx \pi r^2 I_0 |m-1|^2 (1 - \ln 2), \quad (21)$$

где πr^2 – площадь поперечного сечения шара.

Для монодисперсной взвеси хаотично ориентированных несферических частиц произвольной формы со значениями $\rho_{\min}$, $\rho_{\max} \gg 1$ величина потока, рассеянного в заднюю полусферу, согласно выражениям (20, 21):

$$F_{\text{назад}} = F(\pi) - F(\pi/2) \approx \int_{\rho_{\min}}^{\rho_{\max}} \pi \rho_{ш}^2 I_0 |m-1|^2 (1 - \ln 2) f(\rho_{ш}) d\rho_{ш} = I_0 |m-1|^2 (1 - \ln 2) \frac{S}{4}, \quad (22)$$

где S – площадь поверхности частицы.

Проведенные расчеты и экспериментальные данные [9, 12], где в качестве параметров использовались $\rho_{\text{экв}}$. (величина дифракционного параметра шаровой частицы, имеющей такой же объем, что и несферическая частица) и безразмерная величина площади поверхности фигуры, которая рассчитывалась нормировкой на $r_{\text{экв}}^2$ – квадрат радиуса эквиобъемной сферической частицы, показали хорошее подтверждение выражения (22). Используя полученные выражения, с помощью метода малоугловой индикатрисы рассеяния можно рассчитать дифракционный параметр эквиобъемного несферической частицы шара, а следовательно, и сам объем.

По рассчитанному объему и площади поверхности частицы можно однозначно определить ее форму.

Для большого шара практически вся рассеянная энергия сосредоточена в передней полусфере и ее интегральная индикатриса:

$$\frac{I_{\pi/2}}{\pi^2} = 2\rho^2 |m-1|^2 I_0 \quad (23)$$

Простым преобразованием можно показать, что суспензия хаотично ориентированных сфероидов рассеивает в переднюю полусферу поток:

$$F(\pi/2) = |m-1|^2 I_0 \int_{\rho_{\min}}^{\rho_{\max}} f(\rho_{ш}) 2\rho_{ш}^4 d\rho_{ш}. \quad (24)$$

Отношение потоков, рассеянных в переднюю и заднюю полусферу (параметр асимметрии η), можно представить в виде соотношения:

$$\eta = \frac{F(\pi/2)}{F(\pi) - F(\pi/2)} = \frac{4\rho^2}{1 - \ln 2} \left[\frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{2}{A} \right]^{-1}, \quad (25)$$

где

$$A = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon^2} \ln \left[\frac{1 + \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1} \right], \varepsilon_1 = \varepsilon \left(1 - \frac{1}{\ln(2\varepsilon)} \right), \varepsilon > 1 \\ \frac{2\varepsilon}{\varepsilon_2} \arcsin \varepsilon_2, \varepsilon_2 = \varepsilon (1 - \ln 2\varepsilon), \varepsilon < 1 \end{cases} \quad (26)$$

Приведенный теоретический анализ особенностей светорассеяния живых клеток дает возможность судить о форме клеток и ее изменении на основании определения относительного светорассеяния, параметра асимметрии индикатрисы светорассеяния в процессе седиментации клеток в биосовместимой жидкой среде.

Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбраны внутрибрюшинные макрофаги мышей, которые получали общепринятым способом – промыванием брюшной полости животных физиологическими растворами или раствором Хенкса, содержащими гепарин, после введения за 24-48 ч до этого в брюшную полость 2 мл 2% раствора триптона в растворе Хенкса.

Жизнеспособность и целостность клеток оценивали по исключению клетками трипановой сини. Количество жизнеспособных клеток составляло не менее 95%. Макрофаги инкубировали *in vitro* с железоуглеродными частицами в течение не менее 2 ч в среде RPMI-1640 (продукт «ПанЭко»), содержащей 10% эмбриональной телячьей сыворотки.

Концентрация клеток в растворе для исследований методом светорассеяния в разных экспериментах составляла не более $9 \cdot 10^5$ клеток/мл, что определялось порогом независимости интенсивности светорассеяния от концентрации клеток [20].

В экспериментах *in vitro* макрофаги фагоцитировали магнитные железоуглеродные частицы из суспензии МУН (тип 290/ф), разработанной в ИБХФ РАН. Магнитоуправляемые частицы имеют следующие характеристики: содержание железа – 44%; углерода – 55%; прочие примеси – менее 1%; намагниченность в поле 500 эрстед – 60 эме/г; магнитная гетерогенность – менее 3% частиц углерода, неуправляемых магнитным полем; средний размер частиц гидрозоля, стабилизированного альбумином – 0.6 ± 1 мкм.

На рис. 1б и 1в представлены распластанные на стекле макрофаги с поглощенными и адгезированными конгломератами наночастиц. Из рис. 1 можно получить представление о типе взаимодействия клетки с магнитными частицами. Как видно на рис. 1б, происходит встраивание целых конгломератов частиц в клетку, аналогичная ситуация имеет место при адгезии частиц к поверхности клеток.

Для исследования влияния магнитных полей на систему «клетка – магнитные частицы» выбран метод светорассеяния частиц в жид-

кости в процессе оседания, широко используемый в исследовательской практике биологических систем [21–22]. Методика проводимого исследования и описание прибора, используемого в данной работе, приведены в [20]. Клетки находились в изотоническом солевом растворе Хенкса, через который пропусклся свет с длиной волны 546 нм. Рассеяние светового пучка оценивали сравнением интенсивности исходного и прошедшего через раствор с клетками под разными углами (20° , 90° и 160°) света с помощью ФЭУ (фотоэлектронного умножителя).

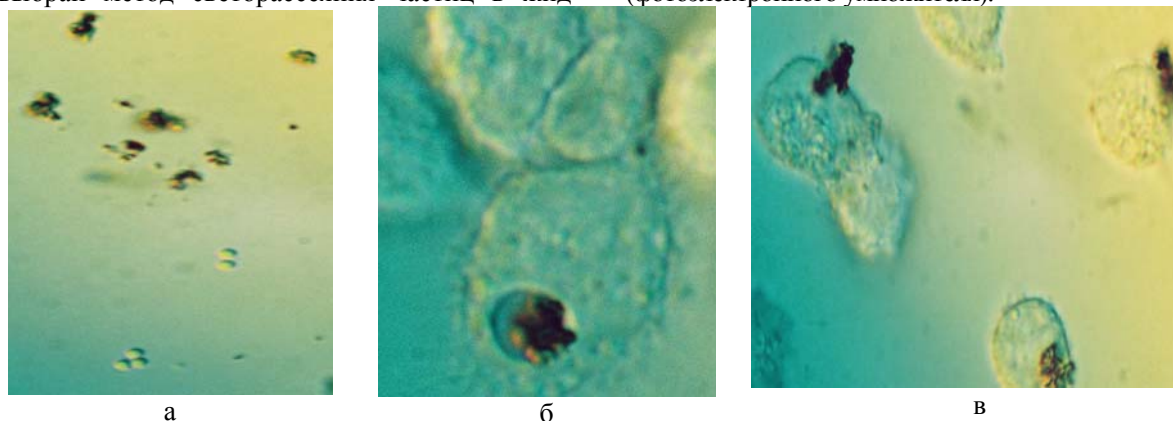


Рис. 1. Фотографии магнитных частиц (для сравнения показаны латексные частицы размера 1.5 мкм, (а)); макрофаги с поглощенными магнитными частицами (б); макрофаги с магнитными частицами, адсорбированными на поверхности (в) (об. $\times 100$).

В исследуемой системе – макрофаги с поглощенными частицами – рассеивающие центры будут иметь разный характер: оптически мягкие (клетки макрофагов) и оптически жесткие – частицы металла, которые адсорбировались на поверхности макрофагов, проникли внутрь клетки, либо остались в растворе. Поэтому необходимо оценить вклад каждого из этих центров в общий процесс рассеяния, а также их взаимное влияние.

В связи с использованием термина «в магнитном поле» следует отметить, что оседавшие частицы уже находились в магнитном поле Земли (как известно оно составляет приблизительно 0.5 мТл). В проводимых экспериментах использовалось магнитное поле, превышающее Земное на три порядка. Поэтому в рассуждениях о влиянии наводимого в экспериментах поля на частицы и живые клетки величиной магнитного поля Земли пренебрегали. Ориентирующее магнитное поле создавалось в ячейке с водной суспензией частиц с помощью постоянных магнитов, размещенных на оси ячейки и перпендикулярно световому пучку, проходящему через исследованный раствор. Силовые линии магнитного поля проходили перпендикулярно направлению светового пучка. Величина прикладываемого магнитного поля составляла 270–300 мТл.

Светорассеяние твердыми железо-углеродными частицами

Для исследования вклада светорассеяния

магнитными частицами использовали железоуглеродные частицы из суспензии МУН (тип 290/ф). Суспензию магнитных частиц в воде (концентрация магнитных частиц 0.3 мг/мл), обработанную звуковым диспергатором широкого диапазона воздействия (от 30 Гц до 160 кГц, с периодом импульсной модуляции 0.5–1.2 с и микровибрацией от 2.1 до 12.3 мкм) в течение 60 мин, помещали в оптическую ячейку, расположенную между полюсами магнита.

Исследование светорассеяния под разными углами дает возможность оценить индикатрису рассеяния и сделать вывод об изменении формы рассеивающих частиц в процессе седиментации и воздействия магнитного поля. В качестве параметра асимметрии индикатрисы рассеяния использовали отношение интенсивности рассеяния при 20° к интенсивности рассеяния при 160° (коэффициент асимметрии $\eta = I_{20}/I_{160}$).

Исходная суспензия железоуглеродных частиц (до приложения магнитного поля) характеризуется коэффициентом асимметрии индикатрисы, полученной в процессе светорассеяния: $\eta = 1.7$. При наложении поля (магнитная индукция $B = 270$ мТл) на оседающие в водном растворе частицы в процессе светорассеяния в течение короткого промежутка времени (10 мин) происходит незначительное изменение этого коэффициента до 2.03. После выдержки в течение продолжительного времени (более 60 мин) в магнитном поле с аналогичной силовой характеристикой (270–300

мТл) наблюдается восстановление исходного значения до 1.7. Этот эффект можно объяснить изменением ориентации частиц в магнитном поле.

В пользу данного предположения говорит и изменение фактора рассеяния света частицами после выдержки в магнитном поле. Фактор рассеяния определяется как отношение интенсивности рассеяния под углом θ к интенсивности рассеяния, экстраполированной к углу $\theta = 0^\circ$. Фактор рассеяния связан с радиусом инерции частицы и зависит от ее формы (сферы, тонкие диски, тонкие палочки, цилиндры, статистические клубки, полидисперсные статистические клубки и жесткие клубки).

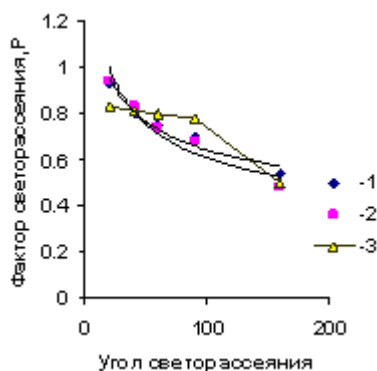
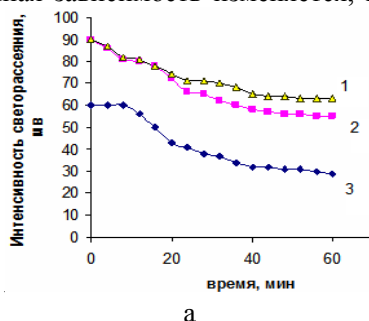


Рис. 2. Зависимость фактора рассеяния света ($\lambda = 546$ нм) суспензией железоуглеродных частиц ($c = 0.3$ мг/мл) от угла наблюдения. 1 — до приложения магнитного поля; 2 — в магнитном поле ($B = 270$ мТл) в течение 10 мин; 3 — после выдержки в магнитном поле ($B = 270$ мТл) в течение 60 мин.

На рис. 2 показаны зависимости фактора рассеяния для суспензии железоуглеродных частиц в воде от угла рассеяния. Видно, что кривые изменения интенсивности светорассеяния исходных частиц (кривая 1) и аналогичная кривая для частиц, выдержанных 10 мин в магнитном поле (кривая 2), практически повторяют друг друга и имеют экспоненциальный характер. После выдержки 60 мин в том же поле аналогичная зависимость изменяется, и фактор



рассеяния практически не зависит от угла рассеяния в передней полуплоскости. Такие изменения возможны как под влиянием внешнего магнитного поля, так и в результате дополнительного намагничивания частиц и взаимодействия локальных магнитных полей.

На основании полученных результатов по светорассеянию взвесей железоуглеродных частиц можно сделать вывод, что приложение постоянного магнитного поля не оказывает заметного влияния на параметры светорассеяния. Этот вывод позволяет корректно интерпретировать результаты по светорассеянию живых клеток (макрофагов) со встроенными частицами в магнитном поле и без него.

Светорассеяние при седиментации макрофагов

В процессе исследования светорассеяния клеток (макрофагов), оседающих в изотоническом солевом растворе Хенкса, установлено, что с течением времени интенсивность светорассеяния системы падает. На рис. 3 представлены кинетические кривые изменения светорассеяния макрофагов без магнитных частиц (1), макрофагов с магнитными частицами, захваченными клетками за время инкубации *in vitro* в течение 75 мин (2), и для тех же клеток с магнитными частицами в присутствии магнитного поля величиной 270 мТл, наведенного снизу кюветы. Кинетические кривые удовлетворительно аппроксимируются логарифмической зависимостью, из которой можно рассчитать коэффициент скорости изменения интенсивности светорассеяния.

Для макрофагов, оседающих в поле силы тяжести $k = 6.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (кривая 1), макрофагов, насыщенных железоуглеродистыми частицами $k = 2.08 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (кривая 2), и для макрофагов, насыщенных железоуглеродными частицами и оседающих в подведенном снизу кюветы магнитном поле ($B = 270$ мТл) эта величина составляет $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (кривая 3).

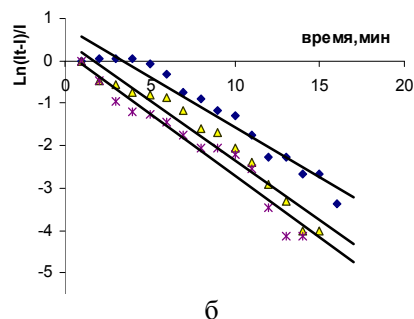


Рис. 3. Кинетика светорассеяния: макрофагов в растворе Хенкса (1), макрофагов со встроенными магнитными частицами (2) и макрофагов с магнитными частицами в приложенном магнитном поле (270 мТл) в направлении оседания клеток (3) (а) и логарифмическая анаморфоза соответствующих кинетических кривых (б).

Таким образом, из экспериментальных данных следует, что наличие в клетках (или на их поверхности) железоуглеродных частиц при-

водит к падению скорости изменения интенсивности светорассеяния в 3 раза, тогда как приложенное снизу магнитное поле изменяет

эту скорость только в 1.5 раза.

Причинами изменения интенсивности светорассеяния могут являться два фактора. Первый из них – уменьшение числа рассеивающих центров (N) за счет оседания клеток и изменения их концентрации по уравнению Бугера:

$$\ln(I_0/I) = RN, \quad (27)$$

где R – оптическое сечение частицы, определяющее количество энергии, рассеянной за единицу времени одной частицей; $R = S \cdot K_{\text{рас}}$, где S – площадь геометрического сечения сферической частицы, $K_{\text{рас}}$ – коэффициент рассеяния или фактор эффективности рассеяния. Роль рассеивающих частиц в данном случае играют клетки – макрофаги.

Вторым фактором является изменение формы или размера клетки в результате наличия поглощенных ими твердофазных частиц, что приводит к изменению площади геометрического сечения рассеивающих центров, их дифракционного параметра ρ и, как следствие, к перераспределению потоков, рассеянных в переднюю и заднюю полусферы, что характеризует параметр асимметрии индикатрисы светорассеяния η (см. выражение 25).

Макрофаги, находившиеся в пучке света, оседали под действием силы тяжести, и в процессе оседания, по-видимому, их форма из статистически сфероидной конфигурации скорее всего должна переходить в эллипсоидную. Потому большая ось эллипсоида (b) будет направлена вдоль движения частицы, а меньшая (a) – вдоль светового потока. В результате реализуется конфигурация, когда $\varepsilon < 1$ ($\varepsilon = a/b$) (см. формулу 26).

Рассматривая случай вытягивания рассеивающей клетки вдоль движения – в процессе чего происходит уменьшение ε – и считая при этом незначительным изменение параметра ρ , получаем зависимость:

$$\eta = \rho^2 \frac{4}{(1 - \ln 2)} \frac{\varepsilon^2 A}{(2\varepsilon^2 + A)}, \quad (28)$$

где $A = 2\varepsilon / u$, $u = (\arcsin \varepsilon_2) / \varepsilon_2$, $\varepsilon_2 = \varepsilon (1 - \ln 2 \varepsilon)$.

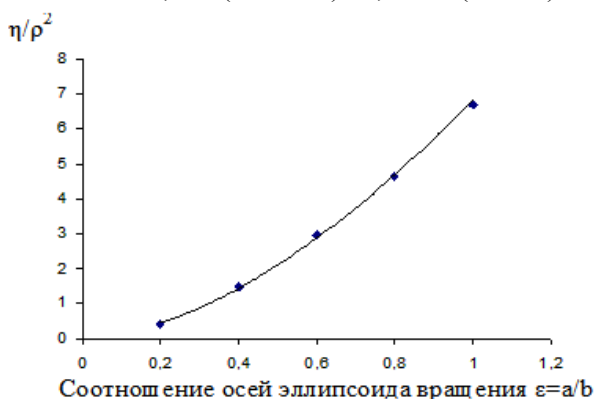


Рис. 4. Зависимость коэффициента асимметрии индикатрисы светорассеяния η , отнесенной к квадрату дифракционного параметра ρ , от соотношения осей эллипсоида вращения ε .

Если переобозначить величины, остающиеся неизменными в процессе опыта через z , выражение (28) примет вид: $\eta = z \rho^2$. Зависимость параметра z от ε согласно уравнению (28), представлена на рис. 4. Видно, что с увеличением ε монотонно увеличивается и соотношение $z = \eta / \rho^2$, но с большей скоростью. Из чего следует: чем больше изменение формы рассеивающего центра, тем интенсивней изменяется параметр асимметрии индикатрисы светорассеяния.

Кинетические кривые изменения показателя асимметрии индикатрисы светорассеяния представлены на рис. 5. Кривая 1 представляет изменение параметра η для макрофагов со встроенными частицами без магнитного поля, а кривая 2 – в магнитном поле.

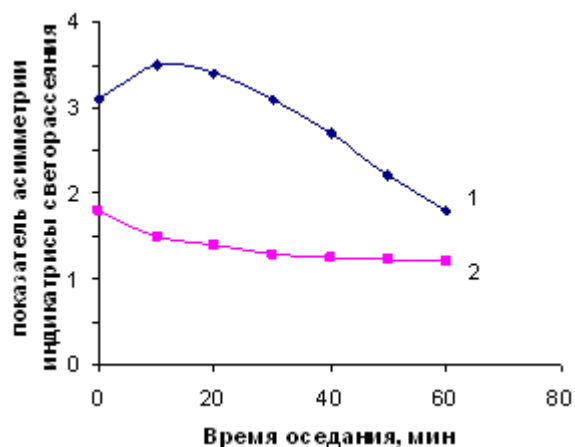


Рис. 5. Изменение параметра асимметрии индикатрисы светорассеяния в процессе седиментации: 1 – клеток со встроенными ферритовыми частицами в отсутствие магнитного поля; 2 – тех же клеток в присутствии магнитного поля $B = 250$ мТл.

Параметр асимметрии индикатрисы рассеяния макрофагов, содержащих ферритовые частицы, при оседании в растворе с приложенным магнитным полем уменьшается с 3.016 до 2.35 единиц за время 60 мин, что характеризует изменение формы частицы в процессе оседания – переход из сфероидной в более вытянутую форму (эллипсоид). В течение первых 10 мин происходит некоторое увеличение показателя асимметрии в 1.2 раза, что можно связать с изменением ориентации клеток в растворе в начале осаждения (это согласуется и с пологим характером кривой 1 на рис. 5).

При оседании тех же клеток без магнитного поля значение параметра асимметрии индикатрисы рассеяния имеют меньшие значения и их величины меняются не так интенсивно. Из этого следует, что асимметричность рассеивающих центров при приложении магнитного поля больше, чем в его отсутствие. Это происходит на фоне постепенного уменьшения светорассеяния (рис. 3, кривая 3) за счет уменьшения концентрации рассеивающих частиц в растворе.

Таким образом, из экспериментальных данных следует, что магнитное поле, приложенное к взвесям макрофагов, содержащих твердые железоуглеродные частицы, не только влияет на скорость оседания этих частиц, но и меняет их

форму и ориентацию в пространстве.

Авторы выражают благодарность д. ф-м. н., профессору А.А. Кузнецову (ИБХФ РАН) за предоставленный магнитоуправляемый носитель.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Crommie, M. Manipulating magnetism in a single molecule / M. Crommie // Science Magazine. – 2005. – Vol. 309, № 5740. – P. 1501–1502.
2. Wang, S. Magneto-nano biosensors for medicine / S. Wang // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2006. – Vol. 2, № 4. – P. 279–280.
3. Магнитоуправляемые биологические препараты для диагностики и терапии онкологических заболеваний / Н. А. Брусенцов [и др.] // X Международная Плесская конференция по магнитным жидкостям. Сборник научных трудов. – Иваново – Плещ, 2002. – С. 305–307.
4. Применение биомагнитных носителей в медицине / Н. А. Брусенцов [и др.] // Сборник докладов. – Москва, ИБХФ им. Н. М. Эмануэля РАН, 2002. – С. 60–67, 2002 (в России).
5. Latimer, P. Light scattering by a structured particle: the homogeneous sphere with holes / P. Latimer // Appl. Opt. – 1984. – Vol. 23, № 11. – P. 1844–1847.
6. Latimer, P. Light scattering, data inversion and information theory / P. Latimer // J. Coll. Interf. Sci. – 1972. – Vol. 39. – P. 497–503.
7. Фарафонов, В. Г. Рассеяние света многослойными эллипсоидами в релеевском приближении / В. Г. Фарафонов // Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т. 88, № 3. – С. 492–494.
8. Asano, S. Light scattering by spheroidal particle / S. Asano, G. Yamamoto // Appl. Opt. – 1975. – Vol. 14. – P. 29–49.
9. Kereker, M. The scattering of light and electromagnetic radiation / M. Kereker. – N.Y. : Academic, 1969. – 670 p.
10. Зере, Е. П. Аппроксимация аномальной дифракции для двухслойных частиц / Е. П. Зере, А. А. Кохановский // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. – 1989. – Т. 25, № 11. – С. 1195–1201.
11. Morris, V. J. Anomalous diffraction approximation to the low-angle scattering from coated spheres: A model for biological cells / V. J. Morris, B. R. Jennings // Biophys. – 1977. – Vol. 178, № 1. – P. 310–316.
12. Исимару, А. Распространение света в случайно-неоднородных средах / А. Исимару. – М. : Мир, 1981. Ч. 1. – 280 с.
13. Хлебцов, Н. Г. Интегральное уравнение для задач рассеяния света на частицах среды / Н. Г. Хлебцов // Оптика и спектроскопия. – 1984. – Т. 57, № 4. – С. 658–661.
14. Kuik, F. Benchmark results for single scattering by spheroids / F. Kuik, J. F. de Haan, J. W. Hovenier // JQSRT. – 1992. – Vol. 47. – P. 477–489.
15. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: Пер. с англ. / К. Борен, Д. Хафмен. – М. : Мир, 1986. – 660 с.
16. Latimer, P. Light scattering by ellipsoids / P. Latimer // J. Coll. Interface Sci. – 1975. – Vol. 53. – P. 102–109.
17. Сидько, Ф. Я. Поляризационные характеристики взвесей биологических частиц / Ф. Я. Сидько, В. Н. Лопатин, Л. Е. Парамонов. – Новосибирск : Наука, 1990. – 119 с.
18. Лопатин, В. Н. Введение в оптику взвесей клеток / В. Н. Лопатин, Ф. Я. Сидько. – Новосибирск : Наука, 1988. – 240 с.
19. Парамонов, Л. Е. Об оптической эквивалентности хаотично ориентированных эллипсоидальных и полидисперсных сферических частицах. Поперечники ослабления, рассеяния и поглощения / Л. Е. Парамонов // Оптика и спектроскопия. – 1994. – Т. 77. – С. 660–663.
20. Комова, Н. Н. Применение метода светорассеяния для оценки первичных повреждений в клетках в процессе сенсibilизированного фотоллиза / Н. Н. Комова, Т. А. Никольская // Деп. в ВИНТИ 04.08.05. №1124-B2025.
21. Лопатин, В. Н. Метод определения оптических констант, размеров и концентраций мягких поглощающих частиц в области полосы просветления / В. Н. Лопатин, А. Д. Апонасенко, Н. В. Шепелевич // Журн. прикл. спектроскопии. – 1997. – Т. 64, № 6. – С. 807–812.
22. Farafonov, V. G. Light scattering by a core-mantle spheroid particle / V. G. Farafonov, N. V. Voshchinnikov, V. V. Somsikov // Appl. Opt. – 1996. – Vol. 35. – P. 5412–5426.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ «ПРЯМОГО СИНТЕЗА» АЛКОКСИСИЛАНОВ И ОРГАНОАЛКОКСИСИЛАНОВ ИЗ КРЕМНИЯ, СПИРТОВ И ЭФИРОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

С.П. Князев, доцент, А.Д. Кирилин, зав. кафедрой, Е.А. Чернышев, профессор,

*П.А. Стороженко, генеральный директор ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Государственный научный центр РФ Научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических соединений

e-mail: kirilinada@rambler.ru

и **М**етодами компьютерной химии в приближениях молекулярной механики, полуэмпирических DFT-метода B3LYP с применением расширенного валентно-расщепленного базиса 6-311+G** проведено моделирование, расчет молекулярных и электронных структур и термо-динамических параметров реагентов и продуктов реакций «прямого синтеза» алкокси-силанов, алкилалкоксисиланов и метилацетилоксисиланов из кремния, спиртов и простых и сложных эфиров.

The molecular and electronic structures and thermodynamic parameters of the reagents and the products of the Direct Synthesis Reaction of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes from silicon, alcohols and ethers were calculated by the Hartree-Fock, DFT (including B3LYP/6-311+G**) and other methods of computational chemistry.

Ключевые слова: алкоксисиланы, прямой синтез, компьютерная химия, термодинамические параметры.

Key words: alkoxysilanes, direct synthesis, computational chemistry, thermodynamic parameters.

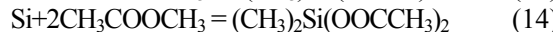
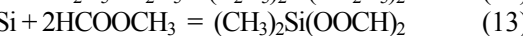
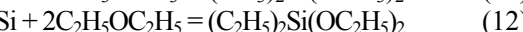
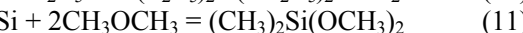
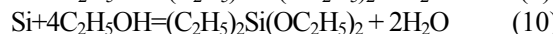
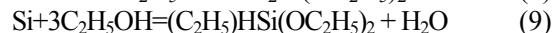
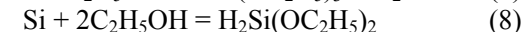
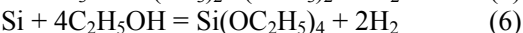
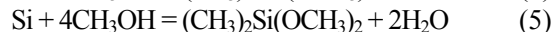
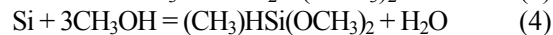
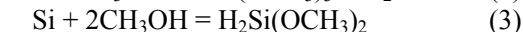
В настоящее время основными методами синтеза алкоксисиланов и алкилалкоксисиланов являются: алкоголиз соответствующих хлорсиланов, получаемых прямым синтезом из кремния и алкилгалогенидов, металлоорганический синтез или реакция гидросилилирования. Эти процессы технологически сложны и приводят в большинстве случаев к большому количеству отходов, при утилизации которых возникают серьезные экологические и экономические проблемы.

В последние годы появились работы, в которых отмечается возможность «прямого синтеза» алкоксисиланов и алкилалкоксисиланов из кремния и спиртов или эфиров [1, 2]. Это позволяет не только сократить число стадий процесса, но и исключить образование вредных отходов. Известно также [3], что физико-химические основы процессов (адсорбция, кинетика, термодинамика и др.) получения соединений, содержащих Si–O- и Si–N-связи, еще недостаточно изучены.

Именно поэтому представлялось интересным осуществить исследования по определению термодинамических параметров «прямого синтеза» этих важнейших кремнийорганических соединений исходя из кремния, спиртов и эфиров.

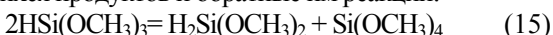
Для реализации поставленной цели была проведена полная оптимизация структур реагентов и продуктов реакций «прямого синтеза» алкоксисиланов, алкилалкоксисиланов и алкилацилоксисиланов в приближении B3LYP/6-311+G**, рассчитаны их термодинамические параметры в диапазоне температур 25–800°C. В качестве мо-

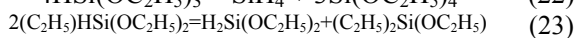
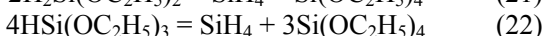
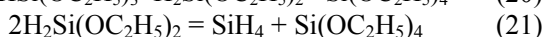
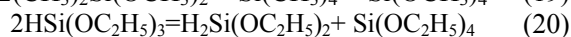
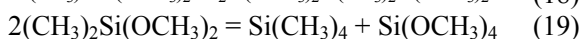
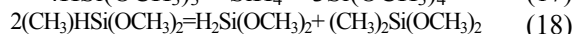
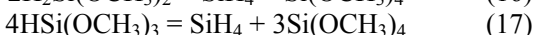
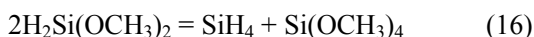
делей для изучения реакции кремния со спиртами выбраны метиловый и этиловый спирты:



Из приведенных реакций видно, что использование в процессе «прямого синтеза» спиртов сопровождается образованием воды (реакции 4, 5 и 9, 10), что будет приводить к процессам гидролиза и конденсации. Это, безусловно, отрицательно скажется как на выходах целевых продуктов, так и на технологических параметрах самих процессов. Таким образом, становится очевидным, что для получения алкилалкоксисиланов и алкилацилоксисиланов предпочтительно использовать простые или сложные эфиры (реакции 11–14).

Следует также отметить, что важную роль в протекании рассматриваемых процессов могут играть и реакции диспропорционирования образующихся продуктов и обратные им реакции:





Схемы 17 и 22 отражают суммарные результаты процессов 15–16 и 20–21, соответственно.

Методы и приближения расчетов

Построение и предварительная оптимизация структур реагентов и продуктов реакций осуществлялись в рамках комплекса Nucleon Chem в приближении методов молекулярной механики с использованием силового поля MM+ и полуэмпирического метода PM3. Основной задачей этого этапа было нахождение начальных геометрических параметров молекул, необходимых для расчетов в программном комплексе Gaussian 98. Оптимизацию структур всех молекул проводили с применением алгоритма Полака-Ридбергера (Polak-Ridberger) до достижения минимума потенциальной энергии с точностью по градиенту не менее 10^{-5} ккал/Å·моль. При наличии различных конформеров для дальнейших исследований и анализа из них выбирались энергетически наиболее выгодные.

Начальными параметрами расчета термодинамических функций H, S и G выбраны: 298.15 K (25°C) / 1 ат. (стандартные условия); 473.15 K (200°C) / 1 ат.; 573.15 K (300°C) / 1 ат.; 673.15 K (400°C) / 1 ат.; 773.15 K (500°C) / 1 ат.; 873.15 K (600°C) / 1 ат.; 973.15 K (700°C) / 1 ат.; 1073.15 K (800°C) / 1 ат.; 773.15 K (500°C) / 5 ат.; 773.15 K (500°C) / 10 ат.; 773.15 K (500°C) / 100 ат.

Начальные параметры расчета (диапазоны температур и давлений) выбраны с учетом перекрывания реальных значений этих параметров, применяемых в эксперименте, и с учетом возможных вариантов проведения процесса на практике.

Для расчетов в программном комплексе Gaussian 98 [4] мы применили приближение теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) с использованием гибридного функционала B3LYP и расширенного валентно-расщепленного базиса 6-311+G**, включающего набор трех диффузных и поляризационные d- и p-функции.

На стадии оптимизации молекул реагентов и продуктов реакций расчет проведен с повышенной точностью с заданием опции «Tight». Задание на расчет нормальных колебаний и термодинамических параметров всех систем вводили командой «Freq».

Оптимизацию структур реагентов и про-

дуктов реакций и расчет термодинамических функций проводили в приближении изолированных молекул в основном синглетном состоянии ($S = 1$). Для расчета параметров атома кремния Si применялось триплетное состояние ($S = 3$), отвечающее наличию двух неспаренных электронов.

Термодинамические параметры молекул при различных температуре и давлении определяли путем включения в расчет дополнительных шагов с заданием необходимых значений температуры и давления.

Для учета фазового перехода $\text{Si}_{\text{кр}} - \text{Si}_{\text{газ}}$ найдены поправки на соответствующие величины ΔH , ΔS и ΔG исходя из параметров, приведенных в базе данных NIST (National Institute of Standards and Technology, US) [5]. Таким образом, учет термодинамических параметров перехода кремния из кристаллического состояния в газовое (атомизации кремния) базировался на введении величин фазового перехода $\Delta H_{298.15} = 108.89$ ккал/моль; $\Delta S_{298.15} = 35.65$ ккал/моль·K и $\Delta G_{298.15} = 98.27$ ккал/моль.

Все необходимые для анализа термодинамические параметры молекул считывали из out-файлов, систематизировали и обрабатывали с использованием MS Excel.

Анализ структурных и электронных параметров рассчитанных молекул свидетельствует о корректности выбранного приближения. Параметры граничных молекулярных орбиталей (МО) указывают на конфигурационную устойчивость молекул – все занятые МО находятся в отрицательной области энергий, а разность энергий между нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО) и верхней занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) достаточно велика (>7 эВ). В связи с этим при расчете не требуется учет конфигурационных взаимодействий.

Анализ частот по окончании расчетов показал для всех молекул реагентов и продуктов реакций отсутствие мнимых колебаний. Это свидетельствовало о нахождении стационарных точек, отвечающих минимуму потенциальной энергии.

Содержание продуктов реакций диспропорционирования алкоксисиланов по схемам 15–24 рассчитывали исходя, из значений свободных энергий ΔG реакций типа $2A = B + C$ и соотношения $\Delta G = -RT \ln K$

Результаты и их обсуждение

Ниже представлены наиболее важные термодинамические характеристики изучаемых систем – энтальпии ΔH , энтропии ΔS и свободной энергии реакций ΔG , рассчитанные как разность между соответствующими параметрами продуктов и реагентов реакций (табл. 1–4).

Таблица 1. Данные расчета термодинамических функций и параметров реакций 1–14 при давлении 1 ат. и различных температурах (B3LYP/6-311+G**). В скобках приведены значения параметров с учетом фазового перехода $S_{i_{кр.}} - S_{i_{газ}}$ (298.15 К / 1 ат.).

Параметр	Температура, К							
	298.15	473.15	573.15	673.15	773.15	873.15	973.15	1073.15
Реакция 1								
ΔH , ккал/моль	-169.74 (-60.85)	-167.70 (-58.81)	-166.50 (-57.61)	-165.31 (-56.42)	-164.15 (-55.25)	-163.01 (-54.12)	-161.91 (-53.02)	-160.84 (-51.95)
ΔS , кал/моль·К	-83.22 (-47.57)	-77.84 (-42.19)	-75.54 (-39.89)	-73.62 (-37.98)	-72.01 (-36.37)	-70.63 (-34.99)	-69.44 (-33.79)	-68.39 (-32.74)
ΔG , ккал/моль	144.93 (-46.66)	-130.87 (-32.60)	-123.20 (-24.93)	-115.75 (-17.48)	-108.47 (-10.20)	-101.34 (-3.07)	-94.34 (3.93)	-87.45 (10.82)
Реакция 2								
ΔH , ккал/моль	-148.96 (-40.06)	-147.80 (-38.91)	-147.03 (-38.14)	-146.23 (-37.34)	-145.42 (-36.53)	-144.59 (-35.70)	-143.76 (-34.87)	-142.94 (-34.05)
ΔS , кал/моль·К	-72.28 (-36.63)	-69.26 (-33.62)	-67.80 (-32.15)	-66.51 (-30.86)	-65.38 (-29.73)	-64.37 (-28.73)	-63.47 (-27.83)	-62.67 (-27.02)
ΔG , ккал/моль	-127.41 (-29.14)	-115.03 (-16.78)	-108.18 (-9.91)	-101.46 (-3.20)	-94.87 (3.40)	-88.39 (9.88)	-81.99 (16.28)	-75.69 (22.58)
Реакция 3								
ΔH , ккал/моль	-128.44 (-19.55)	-128.15 (-19.26)	-127.82 (-18.92)	-127.40 (-18.51)	-126.92 (-18.03)	-126.39 (-17.50)	-125.84 (-16.95)	-125.26 (-16.37)
ΔS , кал/моль·К	-64.915 (-29.27)	-64.20 (-28.56)	-63.56 (-27.91)	-62.89 (-27.24)	-62.22 (-26.58)	-61.59 (-25.94)	-60.98 (-25.34)	-60.42 (-24.77)
ΔG , ккал/моль	-109.09 (-10.82)	-97.78 (0.49)	-91.39 (6.88)	-85.07 (13.20)	-78.81 (19.46)	-72.62 (25.65)	-66.49 (31.78)	-60.42 (37.85)
Реакция 4								
ΔH , ккал/моль	-151.43 (-42.54)	-150.56 (-41.67)	-149.99 (-41.10)	-149.40 (-40.51)	-148.80 (-39.91)	-148.19 (-39.30)	-147.59 (-38.70)	-146.99 (-38.10)
ΔS , кал/моль·К	-65.39 (-29.75)	-63.14 (-27.49)	-62.04 (-26.49)	61.09 (-25.44)	-60.26 (-24.61)	-59.52 (- 23.88)	-58.87 (-23.22)	-58.28 (-22.63)
ΔG , ккал/моль	-131.93 (-33.66)	-120.69 (-22.42)	-114.43 (-16.16)	-108.28 (-10.01)	-102.21 (-3.94)	-96.22 (2.05)	-90.30 (7.97)	-84.44 (13.82)
Реакция 5								
ΔH , ккал/моль	-172.67 (-63.78)	-171.20 (-62.31)	-170.39 (-61.50)	-169.62 (-60.73)	-168.90 (-60.01)	-168.22 (-59.32)	-167.57 (-58.68)	-166.94 (-58.05)
ΔS , кал/моль·К	-69.85 (-34.20)	-65.98 (-30.33)	-64.41 (-28.79)	-63.17 (-27.53)	-62.17 (-26.53)	-61.34 (-25.70)	-60.64 (-24.99)	-60.02 (-24.38)
ΔG , ккал/моль	-151.85 (-53.58)	-139.99 (-41.72)	-133.47 (-35.20)	-127.10 (-28.83)	-120.83 (-22.56)	-114.65 (-16.39)	-108.56 (-10.29)	-102.52 (-4.25)
Реакция 6								
ΔH , ккал/моль	-169.70 (-60.81)	-167.61 (-58.72)	-166.40 (-57.51)	-165.20 (-56.31)	-164.03 (-55.14)	-162.89 (-54.00)	-161.79 (-52.89)	-160.71 (-51.82)
ΔS , кал/моль·К	-86.79 (-51.15)	-81.30 (-45.65)	-78.97 (-43.32)	-77.04 (-41.39)	-75.42 (-39.77)	-74.03 (-38.39)	-72.83 (-37.19)	-71.78 (-36.14)
ΔG , ккал/моль	-143.83 (-45.56)	-129.15 (-30.88)	-121.14 (-22.87)	-113.34 (-15.07)	-105.72 (-7.45)	-98.25 (-0.02)	-90.91 (7.36)	-83.68 (14.59)
Реакция 7								
ΔH , ккал/моль	-148.95 (-40.06)	-147.76 (-38.87)	-146.99 (-38.10)	-146.19 (-37.29)	-145.36 (-36.47)	-144.53 (-35.64)	-143.70 (-34.81)	-142.88 (-33.99)
ΔS , кал/моль·К	-71.26 (-35.61)	-68.16 (-32.51)	-66.67 (-31.03)	-65.38 (-29.73)	-64.24 (-28.59)	-63.23 (-27.58)	-62.33 (-26.68)	-61.52 (-25.88)
ΔG , ккал/моль	-127.71 (-29.44)	-115.52 (-17.25)	-108.78 (-10.51)	-102.18 (-3.91)	-95.70 (2.57)	-89.32 (8.94)	-83.05 (15.22)	-76.86 (21.41)
Реакция 8								
ΔH , ккал/моль	-127.07 (-18.49)	-127.07 (-18.18)	-126.72 (-17.83)	-126.30 (-17.41)	-125.82 (-16.93)	-125.29 (-16.40)	-124.73 (-15.84)	-124.14 (-15.25)
ΔS , кал/моль·К	-62.41 (-26.77)	-61.64 (-26.00)	-60.98 (-25.33)	-60.30 (-24.65)	-59.63 (-23.98)	-58.99 (-23.34)	-58.38 (-22.73)	-57.81 (-22.16)
ΔG , ккал/моль	-108.77 (-10.50)	-97.91 (0.36)	-91.78 (6.49)	-85.71 (12.56)	-79.71 (18.55)	-73.79 (24.48)	-67.92 (30.35)	-62.11 (36.16)

Реакция 9								
ΔH , ккал/моль	-144.26 (-35.37)	-143.43 (-34.54)	-142.89 (-34.00)	-142.33 (-33.44)	-141.75 (-32.86)	-141.17 (-32.28)	-140.58 (-31.69)	-139.99 (-31.10)
ΔS , кал/моль·К	-66.67 (-31.02)	-64.49 (-28.84)	-63.45 (-27.81)	-62.55 (-26.90)	-61.75 (-26.11)	-61.04 (-25.40)	-60.41 (-24.76)	-59.83 (-24.19)
ΔG , ккал/моль	-124.39 (-26.12)	-112.92 (-14.65)	-106.52 (-8.25)	-100.22 (-1.95)	-94.01 (4.26)	-87.87 (10.40)	-81.80 (16.47)	-75.78 (22.48)
Реакция 10								
ΔH , ккал/моль	-159.20 (-50.31)	-157.81 (-48.92)	-157.06 (-48.17)	-156.36 (-47.47)	-155.69 (-46.80)	-155.06 (-46.17)	-154.45 (-45.56)	-153.86 (-44.97)
ΔS , кал/моль·К	-69.47 (-33.82)	-65.79 (-30.14)	-64.35 (-28.71)	-63.21 (-27.57)	-62.29 (-26.65)	-61.52 (-25.88)	-60.86 (-25.22)	-60.28 (-24.64)
ΔG , ккал/моль	-138.49 (-40.22)	-126.68 (-28.42)	-120.18 (-21.91)	-113.80 (-15.53)	-107.53 (-9.26)	-101.34 (-3.07)	-95.22 (3.05)	-89.16 (9.10)
Реакция 11								
ΔH , ккал/моль	-164.30 (-55.41)	-163.21 (-54.32)	-162.54 (-53.64)	-161.87 (-52.98)	-161.23 (-52.34)	-160.61 (-51.72)	-160.01 (-51.12)	-159.43 (-50.54)
ΔS , кал/моль·К	-58.66 (-23.01)	-55.80 (-20.16)	-54.51 (-18.86)	-53.44 (-17.79)	-52.55 (-16.90)	-51.79 (-16.15)	-51.14 (-15.50)	-50.57 (-14.93)
ΔG , ккал/моль	-146.81 (-48.55)	-136.81 (-38.54)	-131.30 (-33.03)	-125.90 (-27.63)	-120.60 (-22.33)	-115.39 (-17.12)	-110.24 (-11.97)	-105.15 (-6.89)
Реакция 12								
ΔH , ккал/моль	-157.81 (-48.92)	-156.92 (-48.03)	-156.36 (-47.47)	-155.79 (-46.90)	-155.22 (-46.33)	-154.66 (-45.77)	-154.11 (-45.22)	-153.56 (-44.67)
ΔS , кал/моль·К	-60.70 (-25.05)	-58.35 (-22.71)	-57.27 (-21.63)	-56.36 (-20.72)	-55.58 (-19.93)	-54.90 (-19.25)	-54.30 (-18.65)	-53.76 (-18.12)
ΔG , ккал/моль	-139.72 (-41.45)	-129.31 (-31.04)	-123.53 (-25.26)	-117.85 (-19.58)	-112.25 (-13.98)	-106.73 (-8.46)	-101.27 (-3.00)	-95.86 (2.40)
Реакция 13								
ΔH , ккал/моль	-162.69 (-53.80)	-161.62 (-52.73)	-160.95 (-52.06)	-160.29 (-51.40)	-159.64 (-50.75)	-159.01 (-50.12)	-158.39 (-49.50)	-157.79 (-48.90)
ΔS , кал/моль·К	-66.94 (-31.29)	-64.14 (-28.49)	-62.86 (-27.21)	-61.79 (-26.14)	-60.89 (-25.25)	-60.13 (-24.48)	-59.46 (-23.81)	-58.87 (-23.23)
ΔG , ккал/моль	-142.73 (-44.46)	-131.27 (-33.00)	-124.92 (-26.65)	-118.69 (-20.42)	-112.56 (-14.29)	-106.51 (-8.24)	-100.53 (-2.26)	-94.62 (3.65)
Реакция 14								
ΔH , ккал/моль	-163.74 (-54.85)	-162.69 (-53.80)	-162.02 (-53.13)	-161.36 (-52.47)	-160.72 (-51.82)	-160.08 (-51.19)	-159.47 (-50.58)	-158.87 (-49.98)
ΔS , кал/моль·К	-70.78 (-35.14)	-68.04 (-32.40)	-66.76 (-31.12)	-65.70 (-30.05)	-64.80 (-29.16)	-64.03 (-28.40)	-63.37 (-27.72)	-62.78 (-27.13)
ΔG , ккал/моль	-142.64 (-44.37)	-130.50 (-32.23)	-123.76 (-25.49)	-117.14 (-18.87)	-110.61 (-12.35)	-104.17 (-5.90)	-97.80 (0.46)	-91.50 (6.77)

Анализ термодинамических параметров реакций 1–14 свидетельствует о возможности их протекания практически во всем диапазоне температур. Величины ΔE , ΔH и ΔG реакций отрицательны, в том числе и с учетом фазового перехода $Si_{кр.} - Si_{газ.}$. Исключение составляют реакции 3 и 8 образования дигидродиадоксисиланов, для которых свободные энергии реакций при температуре выше 200°C с учетом фазового перехода $Si_{кр.} - Si_{газ.}$ положительны (см. табл. 1).

Термодинамическая выгодность образования продуктов реакций 1–14 очень велика. Даже значительные затраты энергии на фазовый переход $Si_{кр.} - Si_{газ.}$ ($\Delta H_{298.15} = 108.89$ ккал/моль и $\Delta G_{298.15} = 98.27$ ккал/моль) не влияют в целом на процесс – энтальпия и свободная энергия реакций кремния со спиртами и эфирами в стандартных условиях (298.15 К; 1 ат.) отрица-

тельны и значительны по абсолютному значению (ΔH варьируются от -18.49 до -63.78 ккал/моль, а ΔG – в пределах -10.5 ÷ -53.58 ккал/моль). Во всех рассматриваемых случаях энтропия реакций отрицательна (изменяется от -23.01 до -51.15 кал/моль·К). В связи с этим величина свободной энергии значительно больше значений общей энергии и энтальпии реакций. По этой же причине с ростом температуры величина свободной энергии реакций растет и в ряде случаев с учетом фазового перехода $Si_{кр.} - Si_{газ.}$ становится положительной (например, для реакций 3 и 8 при температурах выше 200°C, для реакций 2, 7, 9 – выше 400°C).

Как уже отмечалось, образование из кремния и спиртов алкилалкоксисиланов (реакции 4, 5 и 9, 10) сопровождается выделением воды. При направлении реакции по этому пути неизбежно протекание процессов гидролиза и конденсации образующихся

продуктов. Теоретически этих побочных процессов можно избежать при использовании в рассматриваемых реакциях «прямого синтеза» эфиров спиртов. Термодинамические параметры простейших модельных реакций этого типа (взаимодействие кремния и диметилового, диэтилового эфиров, метилформиата и метилацетата) приведены в табл. 1 (реакции 11–14). Отрицательные значения величин ΔE , ΔH и ΔG свидетельствуют о возможности протекания этих процессов, в том числе и с учетом данных фазового перехода $Si_{кр.} - Si_{газ}$ (табл. 2).

Следует отметить близость термодинамических характеристик рассматриваемых однопоточных реакций 1 и 6, 2 и 7, 3 и 8 образования алкоксисиланов (табл. 1). Таким образом, термодинамические параметры этих реакций мало зависят от применяемого спирта и, соответственно, заместителя в алкоксисиланах.

Сравнительный анализ результатов расчета термодинамических параметров реакций 1–14 в стандартных условиях (298.15 K/1 ат.) (табл. 2) подтверждает, как уже отмечалось, вывод о возможности протекания этих процессов. Раз-

ность общих энергий ΔE продуктов и реагентов исследуемых реакций изменяется в пределах $-127 \div -171$ ккал/моль. С учетом фазового перехода $Si_{кр.} - Si_{газ}$ величины энтальпии этих процессов ΔH варьируются от -18.49 до -63.78 ккал/моль (реакции экзотермичны), а свободных энергий ΔG – в пределах $-10.5 \div -53.58$ ккал/моль.

Выбор температуры 500°C для исследования зависимости термодинамических параметров реакций 1–12 от давления был обусловлен в большей степени тем, что для некоторых реакций при этой температуре величина свободной энергии приближается к нулю или переходит в положительную область. В связи с этим было интересно оценить возможность управления этим параметром путем изменения давления.

Увеличение значения энтропии реакций 1–12 с ростом давления (табл. 3) приводит к закономерному уменьшению свободной энергии рассматриваемых реакций. Однако отрицательное значение этих величин позволяет реализовывать эти процессы без повышения давления, или при необходимости и при пониженном давлении.

Таблица 2. Данные расчета термодинамических функций и параметров реакций 1–14 с учетом фазового перехода $Si_{кр.} - Si_{газ}$ (B3LYP/6-311+G**, 298.15 K / 1 ат.).

Значения термодинамических параметров реакций 1–14				
	ΔE^* , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/моль·K	ΔG , ккал/моль
1	-162.57	-60.85	-47.57	-46.66
2	-144.73	-40.06	-36.63	-29.14
3	-127.04	-19.55	-29.27	-10.82
4	-149.95	-42.54	-29.75	-33.66
5	-171.06	-63.78	-34.20	-53.58
6	-162.46	-60.81	-51.15	-45.56
7	-144.68	-40.06	-35.61	-29.44
8	-125.89	-18.49	-26.77	-10.50
9	-143.08	-35.37	-31.02	-26.12
10	-158.36	-50.31	-33.82	-40.22
11	-164.01	-55.41	-23.01	-48.55
12	-158.14	-48.92	-25.05	-41.45
13	-161.73	-53.80	-31.29	-44.46
14	-162.82	-54.85	-35.14	-44.37

* Полная энергия реакций, соответствующая разности полных энергий продуктов и реагентов. Величина ΔE характеризует значение энергии молекулы в минимуме на поверхности полной потенциальной энергии. При расчете термодинамических параметров ΔH , ΔS и ΔG молекул к значению ΔE вводятся поправки на нормальные колебания атомов при 0 K и поправки, учитывающие температуру и давление.

Таблица 3. Термодинамические параметры реакций 1–12 при температуре 773.15 K и различном давлении без учета фазового перехода $Si_{кр.} - Si_{газ}$ (B3LYP/6-311+G**).

Параметр	Давление, ат. (773.15 K)			
	1	5	10	100
Реакция 1				
ΔH , ккал/моль	-164.15	-164.15	-164.15	-164.15
ΔS , кал/моль·K	-72.01	-65.62	-62.86	-53.71
ΔG , ккал/моль	-108.47	-113.41	-115.55	-122.62
Реакция 2				
ΔH , ккал/моль	-145.42	-145.42	-145.42	-145.42
ΔS , кал/моль·K	-65.38	-58.98	-56.22	-47.07
ΔG , ккал/моль	-94.87	-99.82	-101.95	-109.02

Реакция 3				
ΔH , ккал/моль	-126.92	-126.92	-126.92	-126.92
ΔS , кал/моль·К	-62.22	-55.83	-53.07	-43.92
ΔG , ккал/моль	-78.81	-83.75	-85.89	-92.96
Реакция 4				
ΔH , ккал/моль	-148.80	-148.80	-148.80	-148.80
ΔS , кал/моль·К	-60.26	-53.86	-51.10	-41.95
ΔG , ккал/моль	-102.21	-107.15	-109.29	-116.36
Реакция 5				
ΔH , ккал/моль	-168.90	-168.90	-168.90	-168.90
ΔS , кал/моль·К	-62.17	-55.78	-53.02	-43.87
ΔG , ккал/моль	-120.83	-125.77	-127.91	-134.98
Реакция 6				
ΔH , ккал/моль	-164.03	-164.03	-164.03	-164.03
ΔS , кал/моль·К	-75.42	-69.02	-66.27	-57.12
ΔG , ккал/моль	-105.72	-110.67	-112.80	-119.87
Реакция 7				
ΔH , ккал/моль	-145.36	-145.36	-145.36	-145.36
ΔS , кал/моль·К	-64.24	-57.84	-55.09	-45.96
ΔG , ккал/моль	-95.70	-100.64	-102.77	-109.85
Реакция 8				
ΔH , ккал/моль	-125.82	-125.82	-125.82	-125.82
ΔS , кал/моль·К	-59.63	-53.23	-50.48	-41.33
ΔG , ккал/моль	-79.72	-84.66	-86.79	-93.87
Реакция 9				
ΔH , ккал/моль	-141.75	-141.75	-141.75	-141.75
ΔS , кал/моль·К	-61.75	-55.36	-52.60	-43.45
ΔG , ккал/моль	-94.01	-98.95	-101.08	-108.16
Реакция 10				
ΔH , ккал/моль	-155.69	-155.69	-155.69	-155.69
ΔS , кал/моль·К	-62.29	-55.90	-53.14	-43.99
ΔG , ккал/моль	-107.53	-112.48	-114.61	-121.68
Реакция 11				
ΔH , ккал/моль	-161.23	-161.23	-161.23	-161.23
ΔS , кал/моль·К	-52.55	-46.15	-43.40	-34.26
ΔG , ккал/моль	-120.60	-125.55	-127.68	-134.75
Реакция 12				
ΔH , ккал/моль	-155.22	-155.22	-155.22	-155.22
ΔS , кал/моль·К	-55.58	-49.18	-46.63	-37.28
ΔG , ккал/моль	-112.25	-117.20	-119.32	-126.40

Таким образом, процессы «прямого синтеза» алкоксисиланов, алкоксигидросиланов и алкилалкоксисиланов путем взаимодействия кремния и спиртов или их эфиров термодинамически разрешены. Отрицательные значения энтальпии рассматриваемых процессов свидетельствует о возможности их реализации без существенных затрат энергии и необходимости отвода избытка тепла. При достаточных объемах производства выделяющееся тепло

может быть эффективно использовано для технических или бытовых целей.

Как уже отмечалось, алкоксисиланы способны диспропорционировать. Возможные направления этих процессов отражают схемы 15–24. В табл. 4 приведены значения ΔE , ΔH , ΔS и ΔG этих реакций, а также содержание продуктов диспропорционирования, определенное из кинетического уравнения для равновесия типа $2A = B + C$.

Таблица 4. Данные расчета термодинамических функций и параметров реакций 15–24 при давлении 1 ат. и различных температурах (B3LYP/6-311+G**).

Параметр	Температура, К							
	298.15	473.15	573.15	673.15	773.15	873.15	973.15	1073.15
Реакция 15								
ΔE , ккал/моль	-0.15							
ΔH , ккал/моль	-0.27	-0.25	-0.24	-0.24	-0.23	-0.23	-0.22	-0.22
ΔS , кал/моль·К	-3.58	-3.52	-3.50	-3.49	-3.48	-3.48	-3.47	-3.47
ΔG , ккал/моль	0.79	1.41	1.76	2.11	2.46	2.81	3.16	3.51
продукты, %	36.4	34.8	34.4	34.1	33.9	33.7	33.6	33.5

Продолжение табл. 4.

Реакция 16								
ΔE , ккал/моль	-9.45							
ΔH , ккал/моль	-10.01	-9.76	-9.68	-9.63	-9.59	-9.56	-9.54	-9.52
ΔS , кал/моль·К	-4.90	-4.23	-4.08	-3.99	-3.93	-3.90	-3.87	-3.85
ΔG , ккал/моль	-8.55	-7.76	-7.35	-6.95	-6.55	-6.16	-5.77	-5.39
продукты, %	99.8	96.9	93.6	89.7	85.5	81.4	77.6	74.1
Реакция 17								
ΔE , ккал/моль	-9.76							
ΔH , ккал/моль	-10.56	-10.27	-10.17	-10.10	-10.05	-10.01	-9.98	-9.96
ΔS , кал/моль·К	-12.05	-11.26	11.08	-10.97	-10.90	-10.85	-10.82	-10.79
ΔG , ккал/моль	-6.96	-4.94	-3.82	-2.72	-1.63	-0.54	0.54	1.63
Реакция 18								
ΔE , ккал/моль	1.81							
ΔH , ккал/моль	1.74	1.76	1.77	1.77	1.78	1.78	1.78	1.78
ΔS , кал/моль·К	-3.97	-3.91	-3.89	-3.89	-3.88	-3.88	-3.88	-3.88
ΔG , ккал/моль	2.92	3.61	4.00	4.39	4.78	5.17	5.56	5.94
продукты, %	11.3	16.8	18.8	20.3	21.5	22.4	23.2	23.9
Реакция 19								
ΔE , ккал/моль	-4.23							
ΔH , ккал/моль	-3.87	-3.92	-3.93	-3.95	-3.96	-3.98	-3.99	-4.00
ΔS , кал/моль·К	-6.35	-6.47	-6.51	-6.53	-6.56	-6.57	-6.58	-6.60
ΔG , ккал/моль	-1.98	-0.85	-0.20	0.45	1.10	1.76	2.42	3.08
продукты, %	80.1	59.3	51.9	46.5	42.6	39.6	37.3	35.4
Реакция 20								
ΔE , ккал/моль	1.01							
ΔH , ккал/моль	0.82	0.85	0.86	0.87	0.88	0.88	0.89	0.90
ΔS , кал/моль·К	-6.69	-6.62	-6.60	-6.58	-6.57	-6.56	-6.55	-6.55
ΔG , ккал/моль	2.82	3.98	4.64	5.30	5.96	6.61	7.27	7.92
продукты, %	12.1	14.6	15.5	16.1	16.6	17.0	17.3	17.6
Реакция 21								
ΔE , ккал/моль	-11.65							
ΔH , ккал/моль	-12.09	-11.85	-11.77	-11.72	-11.68	-11.65	-11.63	-11.62
ΔS , кал/моль·К	-13.48	-12.82	-12.67	-12.58	-12.53	-12.50	-12.48	-12.47
ΔG , ккал/моль	-8.07	-5.78	-4.51	-3.25	-1.99	-0.74	0.51	1.75
продукты, %	99.7	92.8	83.9	73.3	63.2	54.4	47.3	41.5
Реакция 22								
ΔE , ккал/моль	-9.63							
ΔH , ккал/моль	-9.45	-10.15	-10.05	-9.98	-9.93	-9.89	-9.85	-9.83
ΔS , кал/моль·К	-26.87	-26.05	-25.86	-25.74	-25.67	-25.62	-25.59	-25.56
ΔG , ккал/моль	-2.44	2.18	4.77	7.35	9.92	12.49	15.05	17.60
Реакция 23								
ΔE , ккал/моль	1.90							
ΔH , ккал/моль	1.94	1.98	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99
ΔS , кал/моль·К	1.46	1.55	1.57	1.58	1.58	1.58	1.58	1.57
ΔG , ккал/моль	1.51	1.24	1.09	0.93	0.77	0.61	0.46	0.30
продукты, %	25.7	36.6	40.2	42.8	44.8	46.3	47.6	48.6
Реакция 24								
ΔE , ккал/моль	-2.11							
ΔH , ккал/моль	-1.89	-1.92	-1.93	-1.94	-1.95	-1.96	-1.97	-1.98
ΔS , кал/моль·К	-7.61	-7.69	-7.72	-7.74	-7.75	-7.77	-7.78	-7.78
ΔG , ккал/моль	0.38	1.72	2.49	3.27	4.04	4.82	5.59	6.37
продукты, %	43.3	31.8	28.7	26.6	25.1	23.9	23.1	22.4

Анализ полученных данных свидетельствует о термодинамической возможности протекания реакций диспропорционирования алкоксисиланов в рассматриваемых системах. Во всех случаях, за исключением диспропорционирования метилдиметоксисилана, триэтокси-

силана и этилдиэтоксисилана (реакции 18, 20 и 23), общие энергии и энтальпии процессов отрицательны. Отрицательная величина энтропии реакций диспропорционирования 15–24 приводит во многих случаях к положительному значению разности свободных энергий

ΔG продуктов и реагентов (реакции 15, 18, 20, 23, 24 и отчасти 19, 21 и 22, для которых величина ΔG меняет свой знак в рассматриваемом диапазоне температур). Но и в этом случае содержание продуктов реакции в равновесных системах достигает 36% при диспропорционировании триметоксисилана (реакция 15), 11-24% для метилдиметоксисилана (реакция 18), 35-80% для диметилдиметоксисилана (реакция 19), 12-18% для триэтоксисилана (реакция 20), 26-49% для этилдиэтоксисилана (реакция 23) и 22-43% для диэтилдиэтоксисилана (реакция 24).

Полученные данные, с другой стороны, свидетельствует о термодинамической возможности протекания обратных процессов. Некоторые из них представляют практический интерес. Например, обратная реакция схемы 19:

$$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + \text{Si}(\text{OCH}_3)_4 = 2(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \quad (25)$$

обеспечивает получение практически важного диметилдиметоксисилана из доступных тетраметилсилана и тетраметоксисилана. При температуре выше 200°C содержание диметилдиметоксисилана в условиях равновесия может

достигать 40–60%.

Выводы

1. Проведены компьютерное моделирование и расчет в приближении DFT-метода B3LYP с применением базиса 6-311+G** термодинамических параметров реакций «прямого синтеза» алкоксисиланов, алкоксигидросиланов и алкилалкоксисиланов из кремния и спиртов или их эфиров.

2. Установлено, что реакции термодинамически разрешены – разность свободных энергий процессов отрицательна.

3. Показано, что термодинамическая возможность протекания процессов сохраняется и при учете фазового перехода кремния $\text{Si}_{\text{кр.}} - \text{Si}_{\text{газ.}}$.

4. Выявлена необходимость учета возможности выделения значительного количества тепла при реализации рассматриваемых процессов – значения энтальпии реакций отрицательны и значительны по абсолютной величине.

5. Показана термодинамическая возможность протекания реакций диспропорционирования образующихся продуктов «прямого синтеза».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Алкоксисиланы – синтез и применение. I. Синтез алкоксисиланов / А. В. Гаврилова, А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, Е. А. Коробова // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, №1. – С. 50–58.
2. Алкоксисиланы – синтез и применение. II. «Прямой синтез», свойства и области прикладного использования / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, А. В. Гаврилова, Е. А. Коробова // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 3–16.
3. Горбунов, А. И. Каталитические процессы прямого синтеза мономерных соединений кремния / А. И. Горбунов // Катализ в промышленности. – 2001. – № 1. – С. 32–38.
4. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
5. <http://www.nist.gov/>; <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОПРЯЖЕНИЯ С РЕАКЦИЕЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой; А.М. Илолов, аспирант;

*Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник, Н.А. Французова, ассистент,

*А.С. Попов, младший научный сотрудник

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н.

Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

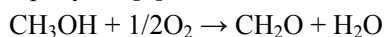
Проведен теоретический анализ возможности сопряжения с реакцией обычного дегидрирования метанола в формальдегид различных реакций, инициирующих протекание целевого процесса. Показано преимущество перекиси водорода перед индукторами органического происхождения. При применении перекиси водорода стационарный режим реакции устанавливается практически мгновенно. Установлено, что инициированный процесс сводится к одновременному протеканию индуктирующей и целевой реакций с высокой селективностью по формальдегиду.

Theoretical analysis of the possibility of conjugating the reaction of formaldehyde formation via dehydrogenation of methanol with other initiating reactions is conducted; and advantages of using hydrogen peroxide vs. organic inductors are discussed. When hydrogen peroxide is used, the reaction reaches stationary condition almost immediately. It is demonstrated that the induction and the targeted reaction proceed with high selectivity towards formaldehyde.

Ключевые слова: дегидрирование, метанол, формальдегид, термодинамический анализ, кинетический анализ, реакции сопряжения.

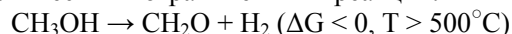
Key words: dehydrogenation, methanol, formaldehyde, thermodynamic analysis, kinetic analysis, interface reactions.

Формальдегид является ценным сырьем для получения основных мономеров синтетического каучука, полимеров и многих готовых продуктов бытовой химии. Основным сырьевым источником, половина ресурсов которого (20 млн. тонн в год) идет на получение формальдегида, является метанол. Недостатком существующего промышленного способа получения формальдегида окислительным дегидрированием метанола является образование большого количества стехиометрической воды, непроизводительно образующейся в качестве побочного продукта [1]:

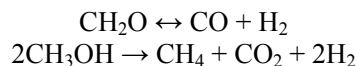


Переход к неокислительному процессу, несмотря на известные преимущества, главным из которых является получение, наряду с формальдегидом, водорода – ключевого элемента топливной энергетики, сопряжен с большими энергозатратами в связи с термо-

динамическими ограничениями реакции:



Кроме того, побочной реакцией при неокислительном дегидрировании метанола являются деструктивные превращения, имеющие место при повышенных температурах (900–1000°C):



В этой связи представляется целесообразным изыскать сопряженные процессы, индуктирующие образование формальдегида при пониженных температурах и более высокой селективности процесса.

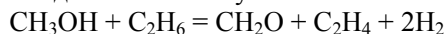
Реакция $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ термодинамически возможна, начиная с 527°C.

Как видно из табл. 1, в зависимости от природы потенциального индуктора, инициирующего процесс, сдвиг равновесия сильно различается.

Таблица 1. Термодинамический анализ возможности химического сопряжения с реакцией дегидрирования метанола в формальдегид [2, 3].

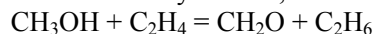
Инициатор сопряжения	T, °C	ΔH, Дж	ΔG, Дж	ΔS, Дж/К	ΔC _p , Дж/К
-	527	92229.5	-9222.1	126.815	5.83
C ₂ H ₆	627	257369.5	-6632.0	293.335	70.56
C ₂ H ₄	25	-14351.0	-44887.7	102.421	-36.45
H ₂ O ₂	25	-261559.8	-298061.7	122.428	15.24

При введении в систему этана



реакция термодинамически вероятна, начиная с 627°C, т.е. температурное ограничение повышается на 100°C с точки зрения термодинамики.

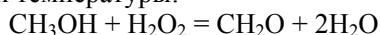
Если ввести в систему этилен,



то, начиная уже с комнатной температуры, реакция не имеет термодинамических ограничений:

При введении перекиси водорода в систему,

так же как и в случае этилена, термодинамические ограничения отсутствуют, начиная с комнатной температуры:



При этом, в случае применения перекиси водорода технологический эффект прогнозируется по всем параметрам наиболее высокий (сравните экзотермический эффект, изменение энергии Гиббса).

Полученные данные подтверждены экспериментально при осуществлении реакции на катализаторе К-1, модифицированном оксидом цинка (Zn-K-1), в температурной области 600-

850°C при времени контакта 1.4 с, объемном отношении газообразного метанола к азоту в потоке 1: 1. Количество перекиси водорода в растворе с подаваемым метанолом составляло 0.5% масс. Для сравнения показаны результаты проведения процесса в присутствии воды, количество которой было эквивалентно опыту с перекисью водорода. C₂-Углеводороды подавались в стехиометрических количествах, поскольку введение их в иницирующие количества на показателях процесса не отразилось.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние химического сопряжения при разных температурах (катализатор Zn-K-1, время контакта 1.4 с, загрузка катализатора 2 см³, мольное отношение на входе метанол – азот 1 : 1).

Инициатор или индуктор	700°C		780°C		850°C	
	X, %	S, %	X, %	S, %	X, %	S, %
-	1.0	90.2	5.1	78.3	15.4	65.0
C ₂ H ₆	1.5	93.2	6.3	84.0	7.5	69.3
C ₂ H ₄	2.2	92.5	8.1	82.0	15.7	71.6
H ₂ O ₂	3.0	100.0	18.0	96.0	50.3	80.0
H ₂ O	-	-	7.2	85.4	14.2	78.2

X – конверсия метанола; S – селективность по формальдегиду

Начиная с 900°C вклад деструктивных превращений формальдегида усиливается. При 950-1000°C селективность по сумме оксидов углерода с метаном достигает 50%. При этом в случае использования в качестве инициатора перекиси водорода в смеси оксидов углерода доминирует диоксид. Выход метана во всех экспериментах при повышенных температурах был практически эквивалентен количеству CO₂. Степень зауглероживания поверхности Zn-K-1 катализатора при отсутствии инициатора, а также применении этана, этилена, в меньшей мере воды, оказалась высокой. В опыте без применения инициаторов на катализаторе Zn-K-1 при температурах 700 и 780°C наблюдалось замедленное установление стационарного режима реакции, выраженное колебанием в первые 30 мин концентрации водорода в контактном газе в пределах ±20-25% отн.

На рис. 1 приведена кривая выхода водорода при температуре 780°C в отсутствие инициаторов. Начиная с 850°C конверсия достигала среднего уровня в течение первых 5 мин, а с применением перекиси водорода стационарный режим устанавливался практически мгновенно.

Таким образом, судя по полученным дан-

ным, реакцию на катализаторе Zn-K-1 следует вести в температурном интервале 800-850°C в присутствии перекиси водорода. Однако время реакционного цикла между стадиями регенерации на катализаторе К-1, модифицированном цинком, при котором имеет место псевдостационарная область протекания реакции, сокращается примерно на 10 мин, несмотря на некоторое возрастание селективности. Различия в селективности, по сравнению с ранее полученными данными на катализаторе К-1 [4], связано с различием химического состава катализаторов и режимными условиями осуществления процесса.

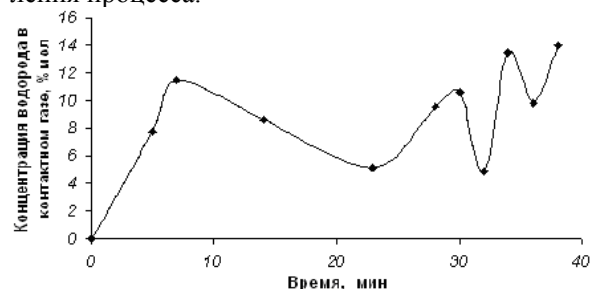


Рис. 1. Установление стационарного режима в ходе неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид при 780°C в отсутствие инициатора (H₂O₂).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Усачев, Н. Я. Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид / Н. Я. Усачев, И. М. Круковский, С. А. Канаев // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44. – С. 411.
2. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 519 с.
3. Уокер, Дж. Ф. Формальдегид / Дж. Ф. Уокер. – М.: ГХИ, 1957. – 608 с. [Walker J.F. Formaldehyde. – ACS Monograph Series. New York, 1953 (in English)].
4. Изучение сопряженного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии перекиси водорода / В. Ф. Третьяков, А. М. Илолов, Н. А. Французова, Р. М. Талышинский // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 4. – С. 60–70.

О ПРИРОДЕ ФОНА ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПАЛЛАДИИ

А.А. Горшков, доцент; В.А. Ломовской, профессор;

*Е.К. Наими, профессор

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

*кафедра Физики, НИТУ «МИСиС»

e-mail: lomovskoy@phycs.ac.ru

По спектру внутреннего трения выполнен анализ диссипативных явлений в поликристаллическом палладии в широком температурном (от 120 К до 800 К) интервале. Установлено, что в образовании фона внутреннего трения участвует целый набор структурно-кинетических подсистем и механизмов релаксации.

Analysis of the dissipation phenomena in the polycrystalline palladium in the range of temperatures from 120K to 800 K was conducted based on the spectrum of internal friction. It has been determined that set of relaxation mechanisms and kinetic phenomena contribute to the background of the spectrum.

Ключевые слова: фон внутреннего трения, энергия активации, время релаксации.

Key words: background of the internal friction, activation energy, relaxation time.

Анализ диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения (ВТ) в различных по химической природе материалах показывает, что на температурной зависимости тангенса угла механических потерь $tg\delta = f(T)$ может наблюдаться как монотонно возрастающий фон диссипативных потерь (с ростом температуры), так и пики потерь, накладывающиеся на общий фон ВТ.

Целью исследования является обоснование возникновения, интенсивности и атомно-молекулярного механизма фона ВТ в поликристаллическом Pd.

Для монокристаллических бездефектных металлических систем характерен возрастающий фон ВТ, а для поликристаллических систем тех же металлов на спектрах ВТ наблюдается пик потерь (или несколько пиков), накладывающийся на фон ВТ при температурах ниже температуры кристаллизации $T_{кр}$ [1–3].

На рис.1 представлен спектр внутреннего трения $tg\delta = f(T)$ поликристаллического Pd при частоте свободно затухающих колебаний $\nu=1 \text{ Гц}$ ¹ в интервале температур от 120 К до 800 К. В исходном образце Pd без примесных атомов водорода обнаруживаются четыре пика потерь. Их обозначение² и температурное положение, а также ряд других физико-механических характеристик представлены в табл.1.

Представленные в табл.1 диссипативные процессы присущи только реакции ГЦК матрицы палладия на внешнее механическое воздействие и не зависят от присутствия и концентрации растворенных атомов внедрения или замещения.

Фон ВТ³ (рис. 1, а – прерывистая линия) исходного образца может быть представлен состоящим из двух областей: область I (120 К ≤

$T \leq 470 \text{ К}$), в которой фон практически не возрастает (или возрастает очень незначительно) при повышении температуры и область II ($T \geq 470 \text{ К}$), в которой фон начинает резко возрастать. Как в первой, так и во второй областях исследуемая металлическая система находится в твердом агрегатном состоянии, и её реакция на внешнее воздействие является упругой. Учитывая, что длина волны механического деформирующего воздействия на исследуемую систему значительно превосходит межатомное расстояние, данная система может быть рассмотрена как непрерывный сплошной континуум. Описание её реакции на внешнее воздействие возможно с позиции реакции одномерного гармонического осциллятора, уравнение движения которого имеет вид:

$$m\ddot{x}(t) = F(t) - kx(t) \quad (1)$$

где $F(t)$ – внешняя возмущающая сила; k – силовой коэффициент, характеризующий упругость исследуемой системы; $x(t)$ – смещение осциллятора из равновесного в неравновесное положение под действием силы $F(t)$, m – масса колеблющегося элемента.

Решение неоднородного уравнения (1) с использованием операционного метода (преобразования оригинал – изображение) представляется в виде [6]:

¹Начальная частота колебательного процесса измерена при температуре $T=300 \text{ К}$.

²Обозначения пиков потерь на спектрах ВТ кристаллических систем введены в работе [4].

³Фон внутреннего трения представляет собой монотонно возрастающую при повышении температуры зависимость $tg\delta = f(T)$ при $\nu=\text{const}$ для идеального и бездефектного монокристалла, которая в работе [5] описывается как тепловая релаксация с механизмом Зинера.

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(t-t')F(t')dt' \quad (2)$$

где $X(t-t')$ – функция Грина (t' – время приложения внешней возмущающей силы $F(t)$, t – текущее время).

Функция Грина в данном решении определяется соотношением

$$X(t-t') = \frac{1}{m\omega_0} \sin[\omega_0(t-t')].$$

В этом случае соотношение (2) принимает вид:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t=t'} \frac{\sin[\omega_0(t-t')]}{m\omega_0} F(t')dt' \quad (3)$$

Уравнение (1) и его решение (3) описывают реакцию осциллятора, для смещения которого характерна как механическая, так и термодинамическая обратимость, т.е. спектр ВТ которого определяется соотношением $tg\delta = 0$.

$$\begin{aligned} X(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega t} d\omega}{m(\omega^2 - \omega_0^2)} = \frac{1}{2\pi} \cdot 2\pi i \left[\frac{e^{-i\omega_0 t}}{m(\omega_0 + \omega_0)} + \frac{e^{i\omega_0 t}}{m(-\omega_0 - \omega_0)} \right] = \\ &= \frac{i}{2m\omega_0} (e^{-i\omega_0 t} - e^{i\omega_0 t}) = \frac{\sin \omega_0 t}{m\omega_0}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\omega = \pm\omega_0$ – полюсы преобразования.

При введении диссипативного добавочного члена необходимо использовать запаздывающую функцию Грина $X(t)$, для которой:

$$X(t) = \frac{\sin \omega t}{m\omega} \theta(t) = \frac{\sin \omega t}{m\omega} \cdot \begin{cases} 0 & \text{при } t < 0 \\ 1 & \text{при } t \geq 0 \end{cases}, \quad (5)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота, $\theta(t)$ – ступенчатая (единичная) функция Хевисайда.

Колебательный процесс упругого осциллятора с диссипативными потерями в этом случае может быть описан соотношениями вида:

$$m\ddot{x}(t) + 2m\beta\dot{x}(t) + (m\beta^2 + k)x(t) = F(t) \quad (6)$$

или

$$m\ddot{X}(\omega) + 2m\beta\dot{X}(\omega) + (m\beta^2 + k)X(\omega) = F \exp(-i\omega t)$$

где диссипативный коэффициент $\beta > 0$.

Введение в уравнение колебательного процесса наряду с упругим коэффициентом k диссипативного коэффициента β позволяет отнести процесс реакции осциллятора на внешнее возмущающее воздействие к процессу, обратимому механически, но необратимому термодинамически.

Если предположить, что фон ВТ исследуемой системы в области I (см. рис. 1) обусловлен вакансионным механизмом подвижности [7], то процесс, вызывающий появление этого фона, является релаксационным. Для описания данного процесса необходимо введение

Эксперименты показывают (рис. 1), что в исследованном интервале температур реакция металлических систем является механически обратимой, но термодинамически необратимой, что и вызывает появление фона ВТ. Наличие фона свидетельствует о диссипации части энергии внешнего воздействия в исследуемом образце. Таким образом, в уравнение (1) необходимо ввести дополнительный член F_{mp} , характеризующий потери части энергии гармонического осциллятора в колебательном процессе. Для компенсации введенной диссипативной силы трения $F_{mp} = 2m\beta\dot{x}$ в уравнение (1) вводится еще одно добавочное слагаемое более высокого порядка малости $F_{возв.} = m\beta^2 x$.

В общем случае функция Грина в результате ее обращения из изображения

$$X(\omega) = \frac{1}{m(\omega^2 - \omega_0^2)}$$

в оригинал имеет вид:

времени релаксации фона ВТ $\tau_{фон}$. Рассмотрим теоретические основы определения $\tau_{фон}$.

При гармоническом воздействии на систему $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$ возрастающий фон ВТ аналитически (в первом приближении) может быть описан соотношением типа:

$$tg\delta = \frac{1}{\omega\tau}, \quad (7)$$

где τ – максвелловское время релаксации [8], представляемое как $\tau = \eta/G$, G – модуль сдвига,⁴ η – вязкость. В этом случае соотношение (7) можно представить в виде:

$$tg\delta = \frac{G}{\omega\eta}. \quad (8)$$

При $\omega = const$ фон потерь возрастает с повышением температуры. Это следует из температурной зависимости вязкости, определяемой соотношением

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{U}{RT} \quad (9)$$

где η_0 – предэкспоненциальный коэффициент; U – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная.

Из соотношений (8) и (9) следует температурная зависимость ВТ:

⁴Экспериментальные спектры ВТ определялись по крутильным колебания

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G}{\omega \eta_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right)}. \quad (10)$$

Следует отметить, что реологическое уравнение Максвелла подразумевает область линейной вязкоупругости, т.е. линейной зависимости между величиной напряжения σ и скоростью деформации $\dot{\varepsilon}$ при возврате системы из упруго деформированного (на величину ε) неравновесного состояния системы к равновесному. Таким образом, более высокому значению напряжения σ (или упругой деформации) соответствует большее значение скорости $\dot{\varepsilon}$. Из этого следует, что для области линейной вязкоупругости время релаксации τ при изотермическом переходе системы из неравновесного в равновесное состояние является величиной постоянной, т.е. $\tau = \text{const}$.

Учитывая это можно показать, что для области линейной вязкоупругости при $T = \text{const}$ выполняется условие:

$$\tau = \frac{\eta}{G} = \frac{\sigma / \dot{\varepsilon}_{\text{вяз}}}{\sigma / \dot{\varepsilon}_{\text{упр}}} = \frac{\varepsilon_{\text{упр}}}{\dot{\varepsilon}_{\text{вяз}}} = \frac{\sigma}{G \dot{\varepsilon}_{\text{вяз}}}, \quad (11)$$

где $\varepsilon_{\text{упр}} = \frac{\sigma}{G}$ и $\dot{\varepsilon}_{\text{вяз}} = \frac{\sigma}{\eta}$ – соответственно де-

формация упругого и скорость деформации вязкого элементов модели Максвелла.

Время релаксации фона ВТ в этом случае может быть представлено в виде соотношения, аналогичного максвелловскому:

$$\tau_{\text{фон}} = \frac{\eta_{\text{фон}}}{k_{\text{фон}}}. \quad (12)$$

Можно предположить, что механизм образования фона ВТ в поликристаллическом Pd обусловлен восходящей диффузией вакансий от мест с локальным сжатием кристаллической решетки к местам с локальным растяжением. В качестве эффективных источников и стоков вакансий могут рассматриваться: 1 – глобальная поверхность кристалла; 2 – границы блоков, кристаллитов, зерен.

Концентрация вакансий в кристаллической решетке Pd экспоненциально зависит от температуры:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U_g}{kT}\right) \quad (13)$$

где n_0 – число вакансий в единице объема Pd при температуре 0 К; U_g – энергия активации процесса образования вакансий.

По данным [9] для металлов с ГЦК структурой значение $n_0 = 10^{-4}$; $U_g \approx 0.7 \text{ эВ}$.

Время релаксации вакансионной подвижности, являясь функцией температуры, может быть представлено в виде:

$$\tau_{\text{фон}} = \tau_{0\phi} \exp\left(\frac{U_g}{kT}\right), \quad (14)$$

где $\tau_{0\phi}$ – предэкспоненциальный множитель времени релаксации вакансий.

С учетом приведенных выше соотношений фон ВТ может быть описан следующим образом:

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{фон}} = \frac{1}{\omega \tau_{\text{фон}}} = \frac{\exp\left(-\frac{U_g}{kT}\right)}{2\pi \nu \tau_{0\phi}}, \quad (15)$$

где $\nu = 1/\tau_{\text{фон}}$; $\operatorname{tg} \delta_{\text{фон}}$ – экспериментально определяемое значение фона ВТ на спектре (рис. 1).

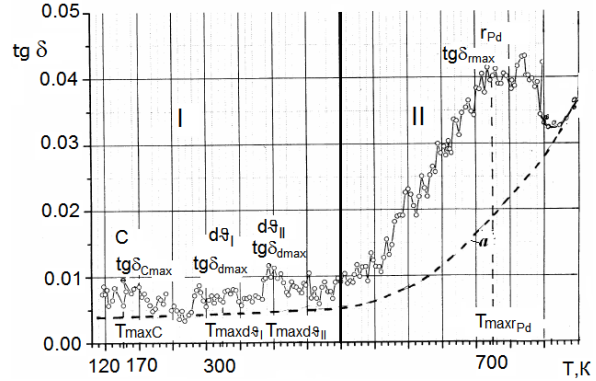


Рис. 1. Спектр внутреннего трения $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ исходного поликристаллического Pd. Частота колебаний $\nu \approx 1 \text{ Гц}$; пунктиром показана температурная зависимость фона ВТ.

Из соотношения (15) определяется время релаксации фона ВТ:

$$\tau_{\text{фон}} = \frac{1}{\omega \operatorname{tg} \delta_{\text{фон}}}. \quad (16)$$

Согласно табл. 1 $\tau_{0\phi} \approx 10^{-12} \div 10^{-14} \text{ с} = \text{const}$, поэтому, вводя постоянную $A = \frac{1}{2\pi \nu \tau_{0\phi}}$, определяем

энергию активации фона ВТ в виде:

$$U_g = kT \ln \frac{A}{\operatorname{tg} \delta_{\text{фон}}}. \quad (17)$$

Расчет энергии активации механизма образования фона потерь на спектре ВТ в интервале температур от 120 К до 520 К (область I на рис.1) показывает, что величина U_g зависит от температуры, т.е. $U_g = f(T) \neq \text{const}$. Анализ показывает, что эта зависимость является линейной (рис.2).

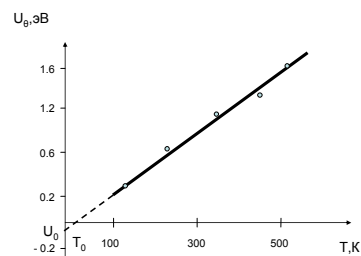


Рис. 2. Температурная зависимость энергии активации фона внутреннего трения в поликристаллическом Pd.

Полученный результат не совпадает с данными других авторов [3, 7] по температурной зависимости энергии активации фона ВТ для металлических систем с ГЦК решеткой, где принимается, что $U_g = const$. Для этих систем $U_g \approx 0.7 \text{ эВ}$ во всем интервале исследуемых температур. Если принять, что энергия активации образования вакансий линейно зависит от температуры, то согласно (13) число вакансий в этом случае не будет зависеть от температуры, что противоречит экспериментальным данным.

Из рис. 2 следует, что если прямая не

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{U_g}{k_B T}\right) = n_0 \cdot \exp\left[-\frac{B(T - T_0)}{T}\right] = n_0 \cdot e^B \exp\left(-\frac{BT_0}{T}\right) = n_0 e^B \exp\left(\frac{U_0}{k_B T}\right) \quad (20)$$

Данное соотношение показывает, что число вакансий (согласно проведенным экспериментам) зависит от температуры.

Если принять, что энергия образования вакансий не зависит от температуры, т.е. $U_g = const$, а число вакансий n возрастает при повышении температуры, то можно сделать вывод о том, что соотношения, полученные на базе модели Максвелла, не могут быть использованы при определении релаксационных параметров фона ВТ в области I спектра ВТ (рис.1). Таким образом, фон ВТ поликристаллического Pd в его низкотемпературной области не описывается элементарной феноменологической моделью Максвелла.

Общий фон ВТ складывается из потерь энергии не только вследствие диффузионной подвижности вакансий, но и подвижности других структурных единиц решетки, поэтому можно записать:

проходит через начало координат (ноль), то:

$$U_g(T) = Bk_B(T - T_0), \quad (18)$$

где B – безразмерная постоянная, k_B – постоянная Больцмана.

По рис. 2 находим: $T_0 \approx 30 \text{ K}$, $U_0 \approx -0.1 \text{ эВ}$, тогда

$$B = -\frac{U_0}{k_B T_0} \approx \frac{0.1 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 30} = 38.6. \quad (19)$$

В этом случае число вакансий, определяемое из соотношения (13), может быть представлено в следующем виде:

$$tg \delta_{фон} = \sum_{i=1}^N tg \delta_i = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\omega \tau_{фон}}, \quad (21)$$

откуда следует:

$$\frac{1}{\tau_{фон}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i}. \quad (22)$$

Из полученных экспериментальных данных для области I (рис.1), соотношения (22) и данных табл.1 (где величина предэкспоненциального коэффициента для всех механизмов диссипативных процессов лежит в интервале $\tau_0 \approx 10^{-6} \div 10^{-14} \text{ с}$), среднее время релаксации фона ВТ составляет $\tau_{фон} \approx \frac{100}{\omega} \approx \frac{100}{6.3} = 16 \text{ с}$. С учетом того, что фон ВТ в области I неудовлетворительно описывается моделью Максвелла, среднее время релаксации является весьма приближенной величиной.

Таблица 1. Релаксационные характеристики и природа диссипативных процессов в поликристаллическом Pd.

Обозначение на спектре	Температура максимума ВТ $T, ^\circ\text{C/K}$	Интенсивность ВТ в максимуме потерь	Энергия активации $U, \text{эВ}$	Предэкспоненциальный коэффициент, $\tau_0, \text{с}$	Природа процесса
C	-127/146	$0.8 \cdot 10^{-2}$	0.34	$2 \cdot 10^{-11}$	Подвижность дислокаций в поле механических напряжений
d _{9I}	27/300	$0.8 \cdot 10^{-2}$	0.6	$1 \cdot 10^{-14}$	Подвижность вакансий ГЦК в решетке Pd
d _{9II}	100/373	$1.13 \cdot 10^{-2}$	0.7	$1 \cdot 10^{-14}$	Подвижность бивакансий ГЦК в решетке Pd
r _{Pd}	450/723	$4.2 \cdot 10^{-2}$	0.8	$6.16 \cdot 10^{-7}$	Процесс вязкого смещения зерен кристаллической структуры

Закключение. Принятие соотношения (22) равносильно принятию гипотезы, о том, что в образовании фона ВТ участвует не одна структурно-

кинетическая подсистема, не один вакансионный механизм, а целый набор подсистем, в совокупности образующий данную систему.

Это реакция на внешнее динамическое воздействие (выводящее всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия) всех ее подсистем: вакансий, дислокаций, кристаллитов, атомов примесей внедрения и замещения. Однако в исследованном интервале температур (рис. 1) реакция поликристаллического Pd на внешнее воздействие представляет собой аддитивную величину диссипативных потерь всех реагирующих структурно-кинетических подсистем, т.е.:

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{фон}} = \sum_{i=1}^N \operatorname{tg} \delta_i \quad (23)$$

где $\operatorname{tg} \delta_i$ – диссипативный вклад в общий фон ВТ от i -той структурно-кинетической подсистемы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №07-01-00278-а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ke, T. S. Experimental evidence of the viscous behavior of grain boundaries in metals / T. S. Ke // Physical Review. – 1947. – Vol. 71, № 8. – P. 533–546.
2. Александров, Л. Н. Внутреннее трение и физические свойства тугоплавких металлов / Л. Н. Александров, В. С. Мордюк. – Саранск : Мордов. кн. изд-во, 1965. – 250 с.
3. Постников, В. С. Температурные зависимости внутреннего трения чистых металлов и сплавов / В. С. Постников // Успехи физических наук. – 1958. – Т. 5, вып.1. – С. 43–77.
4. Ломовской, В. А. Молекулярная подвижность и диссипативные явления в неорганических стеклообразующих системах / В. А. Ломовской // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37, № 12. – С. 1454–1466.
5. Наими, Е. К. К вопросу о частотно-температурной зависимости релаксационной составляющей фона внутреннего трения и дефекта упругих модулей в твердых телах / Е. К. Наими, Г. М. Ашмарин // Взаимодействие дефектов и неупругие явления в твердых телах : труды X-ой Междунар. конф., Тула, РФ, 13 – 15 окт. 2001. – Тула, 2002. – С. 91–97.
6. Лейбфрид, Г. Теория ангармонических эффектов в кристаллах / Г. Лейбфрид, В. Людвиг. – М. : ИЛ, 1963. – 231 с.
7. Постников, В. С. Внутреннее трение в металлах / В. С. Постников, – М. : Металлургия, 1969. – 330 с.
8. Гольберг, И. И. Механическое поведение полимерных материалов. (Математическое описание) / И. И. Гольберг. – М. : Химия, 1970. – 192 с.
9. Водород в металлах : в 2 т. / под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. Т.1. Основные свойства. М. : Мир, 1981. – 475 с.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОГО КОМПРЕССОРА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

К.А. Джусь, инженер-исследователь, И.Г. Штатный, технолог,
С.А. Григорьев, начальник лаборатории

Институт водородной энергетики и плазменных технологий Федерального государственного
учреждения Российский научный центр «Курчатовский институт»

e-mail: NSBikes@yandex.ru

С использованием метода магнетронно-ионного распыления синтезированы высокоэффективные наноструктурные электрокатализаторы на углеродном носителе для водородного компрессора с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). На основе синтезированных каталитических материалов созданы новые мембранно-электродные блоки (МЭБ), позволяющие реализовывать высокие удельные характеристики водородного компрессора. Разработанные электрокатализаторы могут применяться и в других электрохимических системах, в частности, в топливных элементах и электролизерах воды с ТПЭ.

Highly effective, carbon supported nano-structured electrocatalysts for application in hydrogen compressor with solid polymer electrolyte (PEM) are synthesized using a magnetron-ion dispersion method. New membrane electrode assemblies (MEA) are developed, using the synthesized catalytic materials. The MEAs allow for high specific characteristics of the hydrogen compressor. The developed electrocatalysts also can find applications in the other systems such as fuel cells and water electrolyzers with PEMs. also can find applications in the other systems such as fuel cells and water electrolyzers with PEMs.

Ключевые слова: наноструктурный электрокатализатор, платина, углеродный носитель, синтез, магнетрон, твердый полимерный электролит (ТПЭ), водородный компрессор, мембранно-электродный блок (МЭБ).

Key words: nano-structured electro catalyst, platinum, carbon support, synthesis, magnetron, solid polymer electrolyte (PEM), hydrogen compressor, membrane electrode assembly (MEA).

Введение

Среди электрохимических систем на основе твердого полимерного электролита (ТПЭ) наибольшее развитие получили топливные элементы (производство электричества и тепла) и электролизеры воды (производство водорода и кислорода). С практической точки зрения, однако, достаточно интересны и так называемые водородные насосы с ТПЭ [1]. Они могут быть использованы, в первую очередь, для выделения водорода из его смесей с другими газами, например, из продуктов конверсии органического топлива. При этом возможно получение чистого водорода под давлением.

Характеристики электрохимических систем с ТПЭ и водородных компрессоров, в частности, в значительной степени определяются эффективностью электрокатализаторов.

Необходимо отметить, что химические методы синтеза электрокатализаторов для систем с ТПЭ, широкомасштабно используемые в настоящее время, обладают рядом недостатков, одним из которых является высокая энергоемкость. Так, синтезированный электрокатализатор должен быть подвергнут многократной отмывке от примесей методом декантации в бидистиллированной воде, на производство которой расходуется значительное количество энергии. Кроме того, требуемое для производства катализатора химическим методом время может достигать нескольких суток:

только на один цикл отмывки катализатора тратится минимум 12 ч. Отрицательным моментом является также автокаталитическое агрегирование частиц в процессе синтеза, снижающее активную поверхность получаемого катализатора. В этой связи определенную перспективу приобретают физические методы синтеза электрокатализаторов, такие, как магнетронное распыление. Преимуществами метода являются:

- высокая производительность;
- отсутствие компонентов, отравляющих катализатор;
- отсутствие автокаталитического роста размеров синтезируемых частиц: напротив, формируются частицы с требуемым узким распределением по размеру.

Цель настоящей работы – синтез платиновых нанокатализаторов на углеродном носителе физическим методом магнетронно-ионного распыления и выявление характеристик водородного компрессора с такими электрокатализаторами.

Экспериментальная часть

Синтез наночастиц платины на углеродном носителе проводили на лабораторной магнетронной установке, укомплектованной планарным магнетроном постоянного тока с легкосменной мишенью. С целью равномерного осаждения металла на дисперсные носители лабораторную установку магнетронно-ионного

распыления модернизировали, для чего вмонтировали в нее специальную приставку с чашей, в которую помещали порошок – носитель катализатора (рис. 1). Это позволило повысить

эффективность перемешивания, поскольку в указанном устройстве – перемешивателе – под действием вибрации создается псевдокипящий слой носителя.

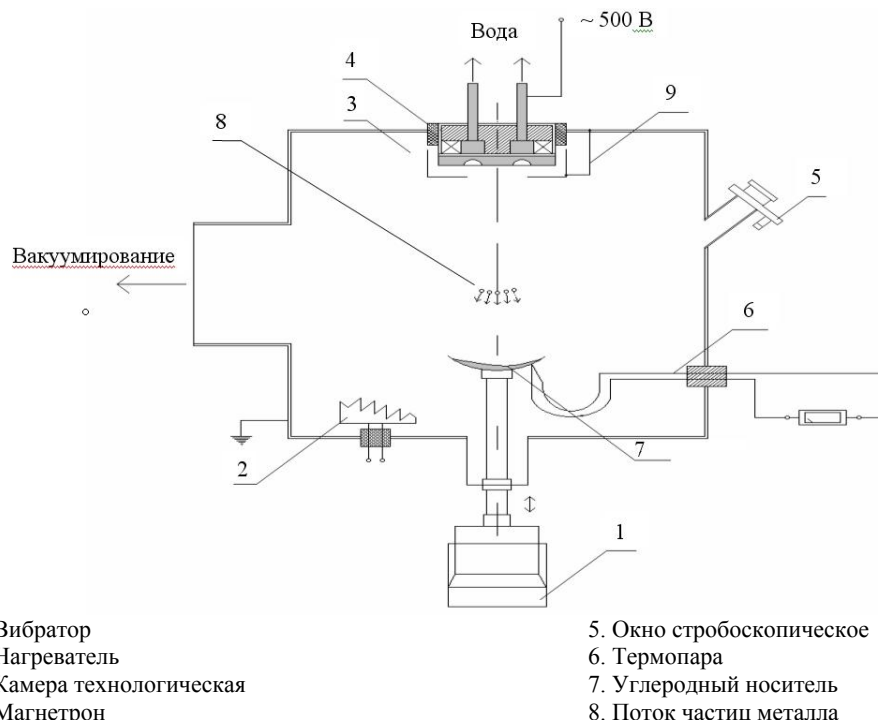


Рис. 1. Установка для нанесения частиц металла на углеродный носитель методом магнетронно-ионного распыления.

Процесс проводили при следующих параметрах:

- давление технологического газа $\text{Ar } 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (~ 0.4 Па);
- ток магнетронного разряда 0.6 А;
- напряжение 450 В;
- напряжение смещения на чаше с порошком 35 В;
- расстояние между платиновой мишенью и поверхностью углеродного порошка – 60 – 65 мм.

В чашу загружали ~ 1.2 г порошка Vulcan XC-72. Напыление проводили при вибрации чаши по вертикальной оси с частотой $\sim 2 - 3$ Гц и амплитудой порядка 0.5 – 1.0 мм с одновременным ее вращением вокруг оси со скоростью порядка 10 об/мин.

По указанной методике мы синтезировали образцы электрокатализатора на носителе Vulcan XC-72 с содержанием металла 40 масс. % (содержание металла контролировали по приросту массы синтезируемого каталитического нанопорошка).

Катализаторы исследовали путем снятия потенциодинамических кривых, они же $I-E$ – кривые или циклические вольтамперограммы (ЦВА), которые позволяют оценить строение поверхностного слоя платиновых металлов и значение удельной электрохимически-активной поверхности наночастиц, а также методом рентгенофазового анализа.

Потенциодинамические исследования проводили при 25 °С в трехэлектродной ячейке в 1 М H_2SO_4 , насыщенной аргонном, при

интенсивном перемешивании. Рабочий электрод представлял собой подложку из полированного стеклоуглерода площадью 1 см^2 с нанесенной электрокаталитической композицией (электрокатализатор и 5% масс. ионно-обменного полимера Nafion) в количестве 0.7 мг/см^2 . Электрод сравнения – насыщенный KCl каломельный электрод, вспомогательный электрод – платиновая проволока.

Программирование и проведение измерений осуществляли потенциостатом Solartron 1285. Программа измерений включала очистку поверхности электрода путем его анодно-катодной активации в диапазоне потенциала E от -0 до +1.3 В (все значения потенциалов приводятся относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) в течение 10 мин и дальнейшую съемку ЦВА с циклированием потенциала в указанном интервале. Активация заканчивалась по достижении постоянства площади и формы ЦВА. Измерение $I-E$ -кривых проводили при скорости развертки потенциала 20 мВ/с (это оптимальная скорость, при которой хорошо прорисовываются пики десорбции и адсорбции водорода).

Рентгенограммы полученного электрокатализатора измерены на порошковом дифрактометре ДРОН-3М. Использовали излучение CuK_α с длиной волны $\lambda=0.15406$ нм при ускоряющем напряжении 36 кВ и токе 30 мА в

интервале 2θ от 30 до 130° с шагом 0.2° и выдержкой 50 с. В качестве эталонов сравнения служили данные из картотеки JCPDS.

Полученный катализатор испытывали в работе водородного насоса.

Водородный насос предполагает две основных области применения [2, 3]. Первая – это водородный насос разделения, который работает с целью селективно выделить только водород. Это поможет уменьшить количество водорода, выбрасываемого из топливного элемента или других устройств. Кроме того, восстановленный водород можно заново использовать в топливном элементе, повысив тем самым процент использования топлива. Вторая область применения водородного насоса – это водородный насос сжатия, который помогает повысить давление водорода низкого давления.

Если подать на анод водород (вместо воды) и включить электрический ток из внешней сети (как и в электролизере), то реализуется так называемый водородный насос (рис. 2), в котором водород селективно переносится на катод через ТПЭ – мембрану. Из водорода образуются протоны на аноде мембранно-

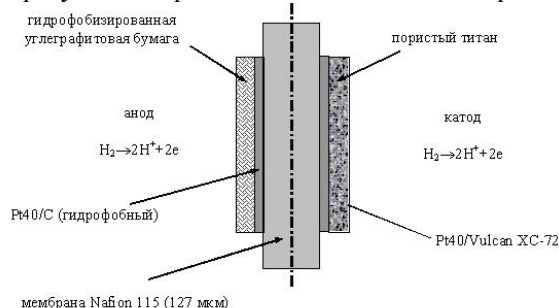
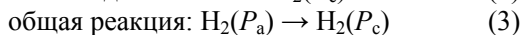
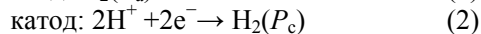
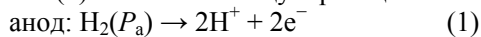


Рис. 2. Принципиальная схема водородного компрессора с твердым полимерным электролитом (ТПЭ).

электродного блока (МЭБ), протоны двигаются через ТПЭ на катод, где нет кислорода, затем протоны посредством соединения с электронами из внешнего источника электричества восстанавливаются до водорода с более высоким давлением, чем на аноде. На катоде и аноде МЭБ в месте, где осуществляется контакт ТПЭ с катализатором, идут электрохимические реакции, описываемые уравнениями (1) и (2), а уравнение (3) описывает общую реакцию:



Напряжение на ячейке, V_{cell} , в которой водород сжимается от парциального давления P_a до парциального давления P_c , описывается уравнением (4), с более глубокой зависимостью от температуры [4]:

$$V_{cell} = E_{Nernst} + ir + \eta, \quad (4)$$

$$\text{где } E_{Nernst} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_c}{P_a}.$$

Первое слагаемое, E_{Nernst} , называют потен-

циалом Нернста и, поскольку в реальной ячейке существует также активационное перенапряжение (η) и омические (ir) потери, связанные с сопротивлением мембраны и электронных проводников при прохождении тока, то общее напряжение, V_{cell} , будет больше, чем идеальное, E_{Nernst} . В водородном насосе разделения общее давление на аноде равно общему давлению на катоде, но парциальное давление водорода на аноде, P_a , меньше, чем парциальное давление на катоде, P_c . В водородном насосе сжатия давление на катоде больше, чем на аноде $P_a < P_c$ [5].

Для проведения экспериментальных исследований процесса был изготовлен лабораторный водородный компрессор на основе ионообменной полимерной мембраны с системой питания и управления ее работой, а также отдельная ячейка мембранно-электродного блока. Конструкция электрохимического водородного компрессора представлена на рис. 3.

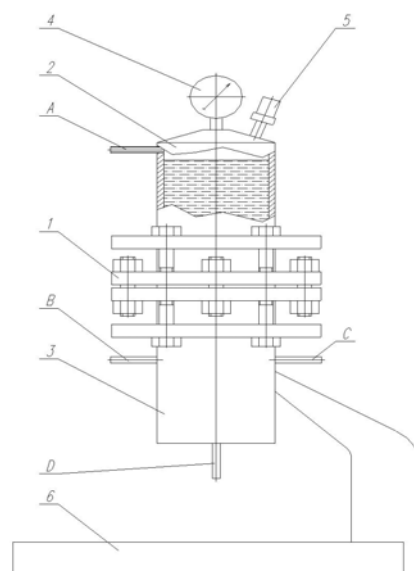


Рис. 3. Конструкция электрохимического водородного компрессора:

1 – электрохимическая ячейка; 2 – верхний кожух; 3 – нижний кожух; 4 – манометр; 5 – датчик давления; 6 – подставка, A...D – патрубки.

На рис. 4 приведена схема испытательной установки водородного компрессора. Перед началом работы в емкость под верхний кожух заливали деионизированную воду, полости водородного компрессора продували азотом через патрубки A и B. Затем через патрубков C подавали увлажненный водород, а на электрохимическую ячейку – напряжение. Водород подается на анод. Под действием тока молекулы водорода разлагаются на атомы и переносятся через мембрану к катоду. На катоде водород восстанавливается до молекулярного состояния. Давление под верхним кожухом начинает расти. Давление контролировали при помощи датчика давления, а также визуально по манометру. Рост давления ограничивали

регулятором давления «до себя». Избыток подаваемого водорода сбрасывали через патрубок *D*.

В качестве источника чистого водорода для питания водородного компрессора *E2* использовали электролизер с ТПЭ *E1*, подключенный к источнику постоянного тока *ИП1*. Генерируемые электролизером кислород и водород поступали, соответственно, в сепараторы *C1* и *C2*, где газы освобождались от капельной воды. Кислород выбрасывали в атмосферу, а водород через вентиль *V3* поступал во входной патрубок водородного компрессора. Избыток водорода выходил через вентиль *V4*. Источник питания *ИП2* подает ток на электрохимическую ячейку водородного компрессора. Баллон *Б* с азотом и регулятор давления *РД* служили для продувки водородного компрессора перед пуском и после окончания работ.

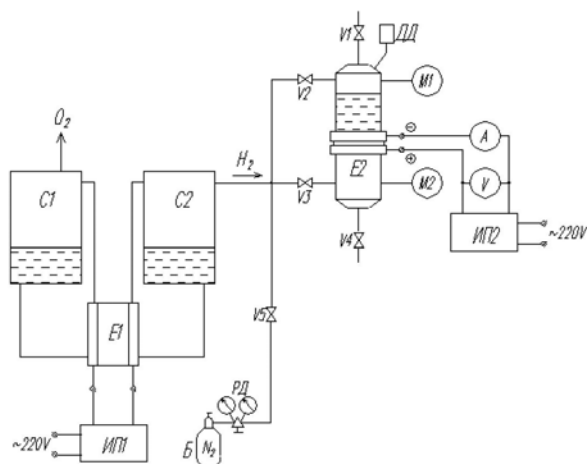


Рис. 4. Схема испытательной установки водородного компрессора:

E1 – электролизер; *E2* – водородный компрессор; *C1* – кислородный сепаратор; *C2* – водородный сепаратор; *ИП1* – блок питания электролизного модуля; *ИП2* – блок питания водородного компрессора; *V1*...*V5* – вентили; *M1*, *M2* – манометры; *Б* – баллон с инертным газом (азотом); *РД* – регулятор давления; *ДД* – датчик давления; *А* – амперметр; *В* – вольтметр.

Исследуемый в данной работе мембранно-электродный блок (МЭБ) состоит (от анода к катоду) из:

- углеродной бумаги Sigraset 10 bb,
- электрокаталитического слоя на основе катализатора Pt40/Vulcan-XC72 с расходом Pt 0.7 мг/см²;
- мембраны Nafion-117;
- электрокаталитического слоя на основе катализатора Pt40/Vulcan-XC72 с расходом Pt 1.0 мг/см²;
- коллектора тока из пористого титана.

Углеродный носитель для анодного катализатора дополнительно гидрофобизовали с целью предотвратить возможный «залив» каталитического слоя. В состав электро-

каталитических слоев входил раствор Nafion, количество которого было выбрано так, чтобы содержание полимера составило 5 масс. % на катод и 15 масс. % на аноде.

В ходе эксперимента с помощью источника питания, стабилизированного по току, изменяли значение силы тока в интервале от 0.5 до 10 А с шагом 0.5 А и фиксировали показания вольтметра, соединенного параллельно с токоподводами водородного насоса. Показания напряжения снимали при достижении системой равновесного состояния. Истинность равновесного состояния при оптимальных контролируемых параметрах подтверждали воспроизводимостью показаний вольтметра в течение 0.5 ч.

Обсуждение результатов

Результаты проведенных потенциодинамических исследований синтезированного катализатора Pt40/Vulcan XC-72 представлены на рис. 5. ЦВА имеет вид, характерный для соответствующего металла. Рассчитано значение удельной активной поверхности катализатора, которое составило 44 м²/г. Размер частиц электрокатализатора, вычисленный, исходя из значения его удельной поверхности, составил 6.5 ± 0.6 нм (границы диапазона размеров частиц, соответствуют сферической и квадратной форме наночастиц).

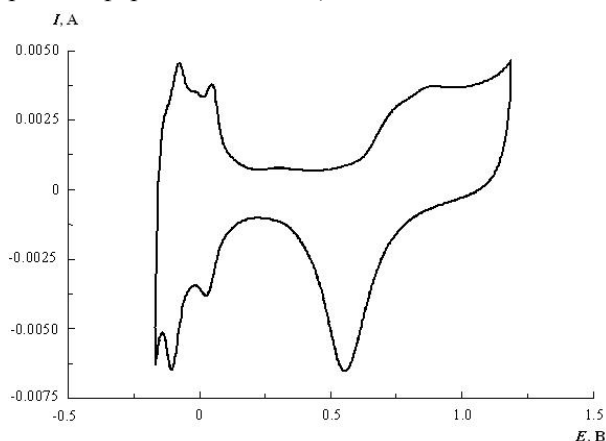


Рис. 5. Потенциодинамические кривые для электродов на основе электрокатализатора Pt40/Vulcan XC-72 при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Площадь электрода 0.4 см². Значения потенциала указаны относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что катализатор – металлическая платина – имеет однофазный состав (примесных фаз не выявлено) (рис. 6). Значительное уширение пиков на дифрактограмме, по-видимому, указывает на образование наноразмерных частиц платины.

Установлено, что как для ячейки, так и для увлажнителя оптимальная температура составляет 70°C. При атмосферном давлении полученные напряжения составили 0.160 и 0.390 В при плотностях тока 0.5 и 1.3 А/см², соответственно

(рис. 7). Никаких ограничений по кинетике не выявлено вплоть до плотности тока 1.3 A/cm^2 .

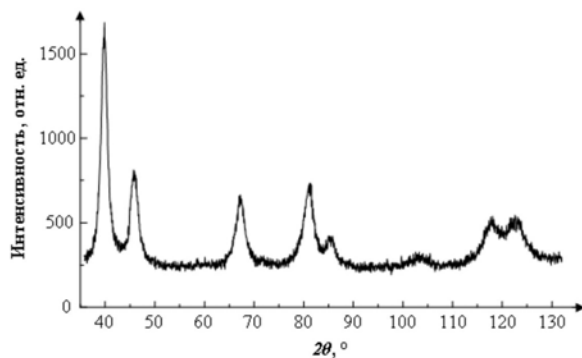


Рис. 6. Дифрактограмма электрокатализатора Pt40/Vulcan XC-72.

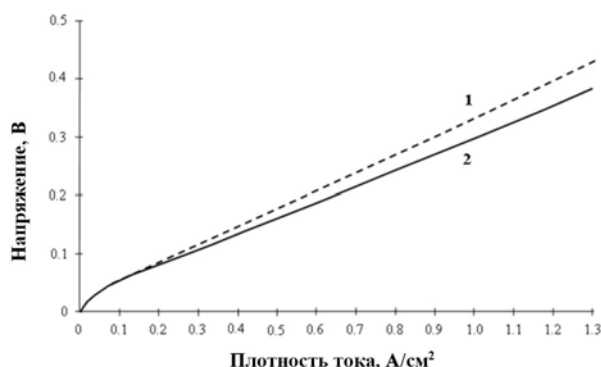


Рис. 7. Вольтамперные характеристики водородного компрессора с оптимизированным МЭБ при $t_{\text{ж}} = t_{\text{увл}} = 60^\circ\text{C}$ (кривая 1) и 69°C (кривая 2): площадь активной поверхности = 7 cm^2 , давление H_2 на входе = 1 атм, давление H_2 на выходе = 1 атм.

В настоящий момент реализованы рабочие плотности тока до 1.3 A/cm^2 (без каких-либо диффузионных ограничений) и давления до 24 атм (рис. 8) и рассматривается возможность создания каскадной системы, позволяющей получать высокочистый (до 99.98 об. % и выше)

водород высокого давления (до 150 атм и выше).

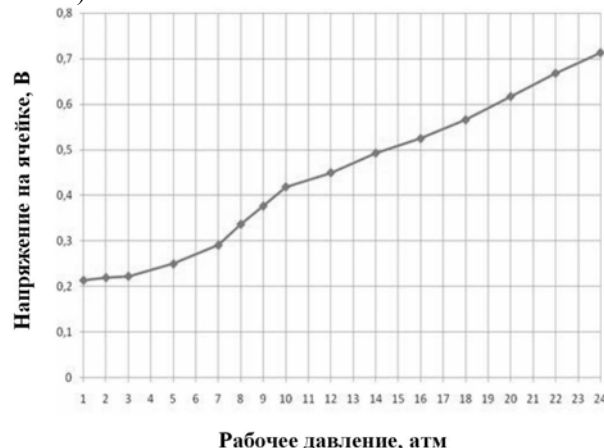


Рис. 8. Изменение напряжения в зависимости от рабочего давления при плотности тока 0.18 A/cm^2 . Площадь активной поверхности = 28.26 cm^2 . Снятие характеристики осуществляли после стабилизации напряжения (изменение напряжения $< 1\%$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы с использованием метода магнетронно-ионного распыления синтезированы высокоэффективные наноструктурные электрокатализаторы на углеродном носителе для водородного компрессора с ТПЭ. На основе синтезированных каталитических материалов созданы новые МЭБ, позволяющие реализовывать высокие удельные характеристики водородного компрессора. Разработанные электрокатализаторы могут применяться в других электрохимических системах, в частности, в топливных элементах и электролизерах воды с ТПЭ.

Работа выполнена в рамках молодежного проекта ФГУ РНЦ «Курчатовский институт» (грант №115, 2008 г.).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Some fundamental aspects in electrochemical hydrogen purification/compression / C. Casati [et al.] // J. of Power Sources. – 2008. – Vol. 180. – P. 103–113.
2. Separation and compression characteristics of hydrogen by use of proton exchange membrane / Onda Kazuo [et al.] // J. of Power Sources. – 2007. – Vol. 164. – P. 1–8.
3. Hydrogen electrotransport in the solid polymer electrolyte cell / A.V. Morozov [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry. A. – 1990. – Vol. 64, № 11. – P. 3075–3080.
4. Коровин, Н. В. Электрохимическая энергетика / Н. В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
5. Grigoriev, S. A. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers / S. A. Grigoriev, P. Millet, V. N. Fateev // J. of Power Sources. – 2008. – Vol. 177, issue 2. – P. 281–285.

РАСЧЕТ ГРАНИЦ ИЗОМОРФНОЙ СМЕСИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Ln}_3[\text{M}]_2\text{M}_3\text{O}_{12} - \text{Ln}_3[\text{Sc}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$; $\text{M} = \text{Ga, Al}$)

Г.М. Кузьмичева, профессор; А.А. Саттарова, студент

кафедра Физики и химии твердого тела

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: galkuz@orc.ru

Разработан способ расчета границ твердого раствора в системе $\text{Ln}_3[\text{M}]_2\text{M}_3\text{O}_{12} - \text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{M}_{2-y}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$; $\text{M} = \text{Ga, Al}$), работоспособность которого подтверждена экспериментальными данными.
The method of solid solution calculation in the system $\text{Ln}_3[\text{M}]_2\text{M}_3\text{O}_{12} - \text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{M}_{2-y}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$; $\text{M} = \text{Ga, Al}$) has been developed. The theoretical model has been confirmed by experimental data.

Ключевые слова: твердые растворы со структурой граната, расчет кривой солидуса.

Keywords: solid solution with garnet structure, calculation of solidus curve.

Соединения со структурой граната кристаллизуются в кубической сингонии (пр. гр. $Ia\bar{3}d$, $z=8$) и имеют составы $\{\text{A}^{2+}_3\}\{\text{B}^{3+}_2\}(\text{C}^{4+}_3)\text{O}_{12}$ или $\{\text{A}^{3+}_3\}\{\text{B}^{3+}_2\}(\text{C}^{3+}_3)\text{O}_{12}$, где фигурными, квадратными и круглыми скобками обозначены катионы, занимающие, соответственно, додекаэдрические (КЧ=8), октаэдрические (КЧ=6) и тетраэдрические (КЧ=4) позиции (КЧ – координационное число) (рис. 1).

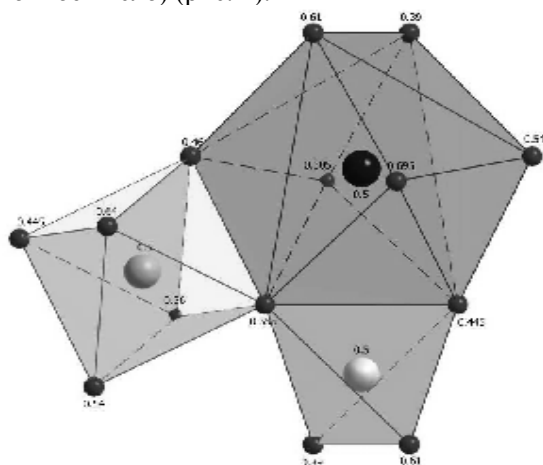


Рис. 1. Сопряжение координационных полиэдров в структуре граната.

Наличие в структуре трех катионных неэквивалентных позиций позволяет путем изоморфных замещений получать большое число композиций, обуславливающих многообразие физических, химических и механических свойств. Однако специфика строения данных соединений и их, как правило, неконгруэнтное плавление приводит, в большинстве случаев, к несовпадению составов расплава и кристалла, с одной стороны, и к перераспределению компонентов по кристаллографическим позициям структуры, с другой. Это, естественно, будет оказывать влияние на структурнозависимые свойства. Так, например, возможность использования данных соединений в качестве лазерных матриц требует больших межатомных расстояний между ионами-активаторами (а отсюда, и больших параметров элементарной ячейки), что

обеспечивает отсутствие их взаимодействия и, как следствие, меньшую величину концентрационного тушения люминесценции (КТЛ). Отсюда следует, что переход от соединений $\text{Ln}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$ к соединениям $\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$; $\text{M} = \text{Ga, Al}$) с $r_{\text{Sc}} > r_{\text{M}}$ (r – радиус катиона) должен уменьшать величину КТЛ. Однако потенциальная возможность нахождения ионов Sc в додекаэдрических и октаэдрических позициях кристаллической структуры с образованием твердых растворов вида $\{\text{Ln}_{3-x}\text{Sc}_x\}\{\text{Sc}_y\text{M}_{2-y}\}(\text{M}_3)\text{O}_{12}$ ($r_{\text{Sc}} < r_{\text{Ln}}$) должна приводить к уменьшению параметра элементарной ячейки, а отсюда и к большей величине КТЛ по сравнению с ожидаемым значением.

Экспериментальное изучение соединений со структурой граната в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_3$ показало [1], что твердые растворы $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ существуют до $y_{\text{max}}=1.73$ и $y_{\text{max}}=1.27$ для $\text{Ln} = \text{Gd}$ и Y , соответственно, и $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{2-y}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$ до $y_{\text{max}}=1.89$, а далее по мере увеличения содержания Sc образуются твердые растворы $\{\text{Ln}_{3-x}\text{Sc}_x\}\{\text{Sc}_y\text{M}_{2-y}\}\text{M}_3\text{O}_{12}$. Отсутствие экспериментальных данных для других сочетаний компонентов в указанной системе приводит к необходимости либо получения всех композиций для нахождения величины y_{max} при всех сочетаниях Ln и M, что представляется весьма трудоемким технологическим процессом, либо оценки этой величины расчетными методами. В последнем случае наиболее подходящим представляется детально представленный в работах В.С. Урусова [2, 3] метод расчета границ изоморфной смешимости компонентов, который показывает хорошее согласие с экспериментом и для простых, и для сложных систем.

Цель данной работы: разработка методологии и расчет границ твердых растворов $\{\text{Ln}_3\}\{\text{Sc}_y\text{M}_{2-y}\}(\text{M})_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$; $\text{M} = \text{Ga, Al}$) со структурой граната.

Результаты и их обсуждение

Расчет границ изоморфной смешимости, или расчет границ твердых растворов, изовалентных соединений в бинарных системах $x_1\text{A}_p\text{X}_q -$

$x_2B_pX_q$ основан на определении изменения энергии Гиббса [2]:

$$\Delta G_{\text{смеш}} = \Delta H_{\text{смеш}} - T\Delta S_{\text{смеш}}, \quad (1)$$

где $\Delta S_{\text{смеш}}$ и $\Delta H_{\text{смеш}}$ – изменение энтропии и энтальпии смешения, соответственно. От соотношения величин $\Delta H_{\text{смеш}}$ и $T\Delta S_{\text{смеш}}$ зависит образование непрерывных (при $\Delta G_{\text{смеш}} < 0$), ограниченных твердых растворов или отсутствие растворимости (при $\Delta G_{\text{смеш}} > 0$ во всем интервале концентраций).

$$\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_{\text{кол}}, \quad (2)$$

где $\Delta S_{\text{конф}}$ и $\Delta S_{\text{кол}}$ – конфигурационная и колебательная составляющие энтропии смешения, соответственно.

$$\Delta S_{\text{конф}} = R_{\text{газ}}(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (3)$$

где $R_{\text{газ}}$ – универсальная газовая постоянная, x_i – состав твердого раствора: $x_1 + x_2 = 1$;

$$\Delta S_{\text{кол}} = 2.725 x_1 x_2 (\Delta R/R)^2, \quad (4)$$

где $\Delta R/R$ – размерный параметр, в котором величина R – рассчитанные

$$R = x_1 r_A + x_2 r_B + r_X, \quad (5)$$

$$\Delta R = r_A - r_B \quad (6)$$

r_A и r_B – радиусы взаимозамещающих катионов, r_X – радиус общей структурной единицы X или экспериментальные

$$R = x_1 R_{A-X} + x_2 R_{B-X}, \quad (7)$$

$$\Delta R = R_{A-X} - R_{B-X} \quad (8)$$

межатомные расстояния.

В ряде случаев размерным параметром может быть величина

$$\Delta a/a \quad (9)$$

$$(a = x_1 a_1 + x_2 a_2, \Delta a = a_1 - a_2) \quad (10)$$

где a_1 и a_2 – параметры элементарной ячейки, соответственно, A_pX_q и B_pX_q .

$$\Delta H_{\text{смеш}} = x_1 x_2 (Z_{A(B)} Z_X m) [289.7 (\Delta \epsilon)^2 / R + c n (\Delta R/R)^2], \quad (11)$$

где $Z_{A(B)}$ и Z_X – формальные заряды катиона $A(B)$ и аниона X , $m = p + q$ – сумма формальных коэффициентов; n – координационное число катиона $A(B)$; $\Delta \epsilon$ – разница степеней ионности соединений A_pX_q и B_pX_q ; c – параметр, зависящий от характера химической связи [2].

Абсолютная максимальная температура распада твердых растворов (величина T_m) рассчитывается, исходя из теплоты смешения (величина $Q_{\text{смеш}}$) по формуле:

$$T_m = Q_{\text{смеш}} / (2R_{\text{газ}}), \quad (12)$$

где $Q_{\text{смеш}} = c m n Z_{A(B)} Z_X (\Delta R/R_{\text{мин}})^2$, $R_{\text{мин}}$ – минимальное рассчитанное или экспериментальное межатомное расстояние, или минимальный параметр элементарной ячейки в системе.

Данный метод расчета границ твердых растворов был разработан, в основном, для бинарных соединений. Возможность оценить теплоты смешения для соединений сложного строения, к которым относится и структура граната, затрудняется определением размерного параметра $\Delta R/R$. В частности, в работе [2] приводится расчет пределов изоморфной смеси сложных оксидов, состав которых сводится к «псевдобинарным» соединениям. В

этом случае общая структурная единица, которая без изменения переходит из одного соединения в другое, заменяется «псевдоатомом» – Ψ , описываемым сферой определенного радиуса и формального заряда (ΦZ). Например, в системе $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ твердые растворы $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{CO}_3$ со структурой типа CaCO_3 могут быть описаны в виде $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)^{2+}\Psi^{2-}$ [2], в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ твердые растворы $[\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}]^{2+}(\text{Mg}^{2+})(\text{SiO}_4)^{4-}$ со структурой типа Mg_2SiO_4 (оливин) как $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})^{2+}(\text{Mg}^{2+})\Psi^{4-}$ [2], в системе $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} - \text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ со структурой силленита – $(\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x})^{4+}(\text{Bi}_3\text{O}_5)_4^{1-} \equiv (\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x})^{4+}\Psi_4^{1-}$ [4].

Подобный подход неприменим для соединений со структурой граната из-за отсутствия в ней тривиальной структурной единицы. Для оценки величины y_{max} , т.е. предельного содержания атомов Sc в твердом растворе $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{M}_{1-y}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ системы $y\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{M}_3\text{O}_{12} - (1-y)\text{Ln}_3\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ до начала перераспределения его по двум неэквивалентным позициям структуры, мы перешли от состава $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{M}_{1-y}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ к составу $(\text{Sc}_y\text{M}_{1-y})_2^{3+}\Psi_3^{2-} (\Psi^{2-} = (\text{LnMO}_4) - \text{«псевдоанион»}$, рис. 2), для которого $m=5$, $n=6$, $Z_{(\text{Sc},\text{M})}=3$, $Z_{\Psi}=2$ (см. формулу (11) и пояснения к ней).

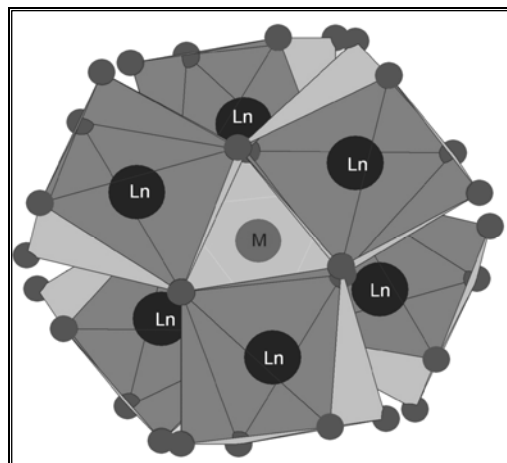


Рис. 2. Общая структурная единица $\Psi^{2-} = (\text{LnMO}_4)^{2-}$.

Отсюда, согласно (6), величина $\Delta R = r_{\text{Sc}}^{\text{VI}} - r_{\text{M}}^{\text{VI}}$ ($r_{\text{Sc}}^{\text{VI}}$ и r_{M}^{VI} – ионные радиусы катионов Sc и M для координационного числа 6 [5]) и формула (5) принимает вид:

$$R = y (r_{\text{Sc}}^{\text{VI}} + R'_{\text{Ln-O}}) + (1-y) (r_{\text{M}}^{\text{VI}} + R''_{\text{Ln-O}}), \quad (13)$$

где $R'_{\text{Ln-O}}$ и $R''_{\text{Ln-O}}$ – теоретические межатомные расстояния между Ln и O для $\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, соответственно.

Для определения значения параметра c необходимо знание степени ионности (величина ϵ) соединений, по которой можно оценить величину c , пользуясь известной зависимостью $c=f(\epsilon)$ [2, 3] для бинарных соединений.

Величина ϵ_i была рассчитана отдельно для каждой связи Ln-O, Sc-O, M-O по формуле [3]:

$$\epsilon_{\text{Ln(Sc,M)-O}} = \Delta \chi^2 / (I_{\text{O}}^{\text{V}} - F_{\text{O}}^{\text{V}} + I_{\text{Ln(Sc,M)}}^{\text{V}} - F_{\text{Ln(Sc,M)}}^{\text{V}}) \quad (14)$$

где $\Delta \chi$ – разность электроотрицательностей катионов Ln (Sc, M) и O [5]; I_i^{V} – потенциал

ионизации кислорода (О) и катионов Ln (Sc, М) [6], F_i^V – сродство к электрону кислорода (О) и катионов Ln (Sc, М) [6].

Затем величина ε была рассчитана как среднеарифметическая (с учетом формульных коэффициентов) (табл):

Таблица. Рассчитанные величины степени ионности (ε) и $\Delta\varepsilon$ для соединений $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ (М = Sc, Ga, Al).

Характеристика	$\text{Ln}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ln}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$
ε	46	50	47	51
$\Delta\varepsilon$	4		4	

Расчет величины T_M приводит к реальным значениям при $R_{\min} = R''_{\text{Ln-O}}$ ($R'_{\text{Ln-O}} > R''_{\text{Ln-O}}$), соответственно, для $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{2-y}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (все обозначения величин даны в пояснении к формулам (11) и (12)). В частности, для системы $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ величина $T_{\text{кр}} = 2475 \text{ K}$ при $\Delta R = 0.13 \text{ \AA}$ и $R_{\text{Ln-M}} = 3.518 \text{ \AA}$. Заметим, что используя в качестве геометрического фактора параметры элементарной ячейки (формула (9)), мы получаем нереально низкие значения величин (в частности, $T_M \sim 465 \text{ K}$ для $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$), невозможные для рассматриваемых нами систем.

Далее по формулам (1) – (12) рассчитываем $\Delta H_{\text{смеш}}$ и пределы изоморфизма при разных температурах.

Интересно, что параметр m для редкоземельных скандий – галлиевых гранатов равен 5 (псевдобинарное соединение вида $[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2^{3+}\Psi_3^{2-}$), а в случае с редкоземельными скандий – алюминиевыми гранатами хорошая сходимость эксперимента с расчетом наблюдалось при $m=2.5$ (псевдобинарное соединение $[\text{Sc}_y\text{Al}_{1-y}]_2^{3+}\Psi_{1.5}^{2-}$). Аналогично, в системе твердых растворов $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ параметр m рассчитывался как для системы $\text{FeO}_{1.5} - \text{AlO}_{1.5}$ [2]. Уменьшение параметра m в два раза было использовано в работе [2] с целью искусственного уменьшения теплоты

$$\varepsilon = (3\varepsilon_{\text{Ln-O}} + 2\varepsilon_{(\text{Sc,M})-\text{O}} + 3\varepsilon_{\text{M-O}})/8, \quad (15)$$

Рассчитанные по формуле (14) степени ионности ε хорошо согласуются с расчетами по другим формулам (см. напр. [2, 3] и с экспериментальными данными ($\sim 44\%$), причем при значениях $\varepsilon = 46 - 51 \%$ величина $c = 104.8 \text{ кДж/моль}$, согласно [2].

смешения, что и в нашем случае.

На рис. 3 – 5 представлены кривые солидуса для твердых растворов

$\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (рис. 3),

$\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{2-y}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (рис. 4),

$\text{Y}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (рис. 5).

Для твердых растворов $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (рис. 3) и $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{1-y}]_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (рис. 4) экспериментальные и теоретические данные хорошо согласуются друг с другом, чего нельзя сказать о системе $\text{Y}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (рис. 5). Это может быть обусловлено возможным вхождением атомов Sc в додекаэдрическую позицию и упорядочением атомов Sc и Y в этой позиции, как найдено для $\{\text{Y}_{2.93}\text{Sc}_{0.07}\}[\text{Sc}_{1.36}\text{Ga}_{0.64}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ [7] (подобной причиной было объяснено несоответствие теории и эксперимента для системы $\text{MgCO}_3 - \text{CaCO}_3$ [2]). Частичное вхождение атомов Sc в позицию Ln с последующим упорядочением будет зависеть от разницы их размеров: чем она меньше, тем более вероятен этот процесс. Отсюда твердые растворы $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ можно разделить на две подгруппы: с Ln = La – Gd и с Ln = Tb – Lu, Y, для которых зависимость пределов смесимости от радиуса Ln в додекаэдрической позиции структуры (r_{Ln}) будет соответственно $y_{\max} = 0.252r_{\text{Ln}} + 1.497$ (16) и $y_{\max} = 0.252r_{\text{Ln}} + 1.108$ (17) (рис.6).

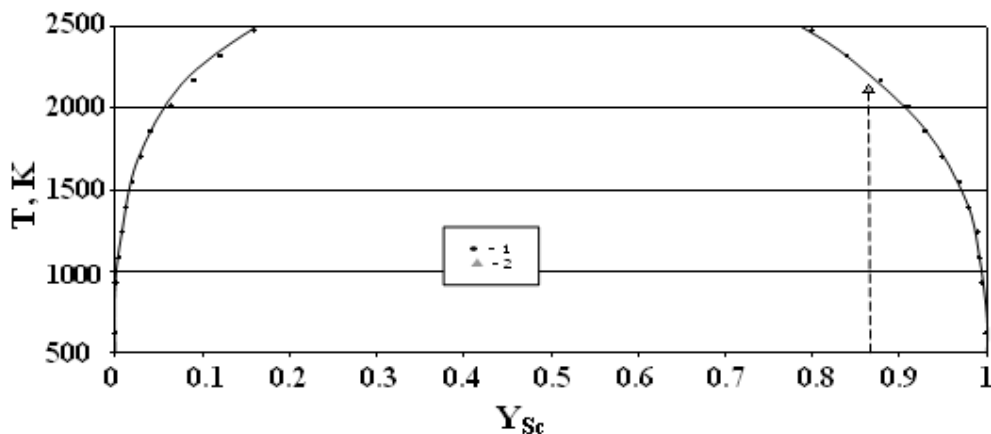


Рис. 3. Рассчитанная кривая солидуса в системе $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} - \text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$: 1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

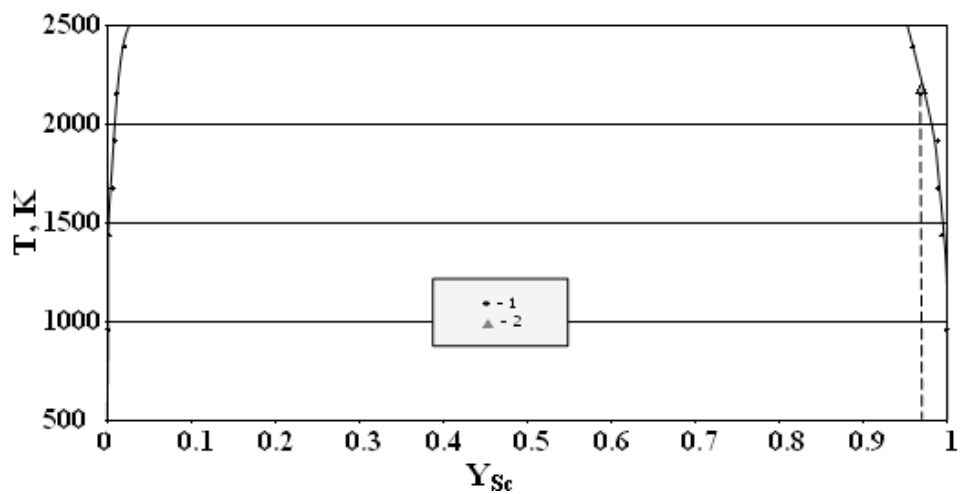


Рис. 4. Рассчитанная кривая солидуса в системе $Gd_3Sc_2Al_3O_{12} - Gd_3Al_2Al_3O_{12}$:
1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

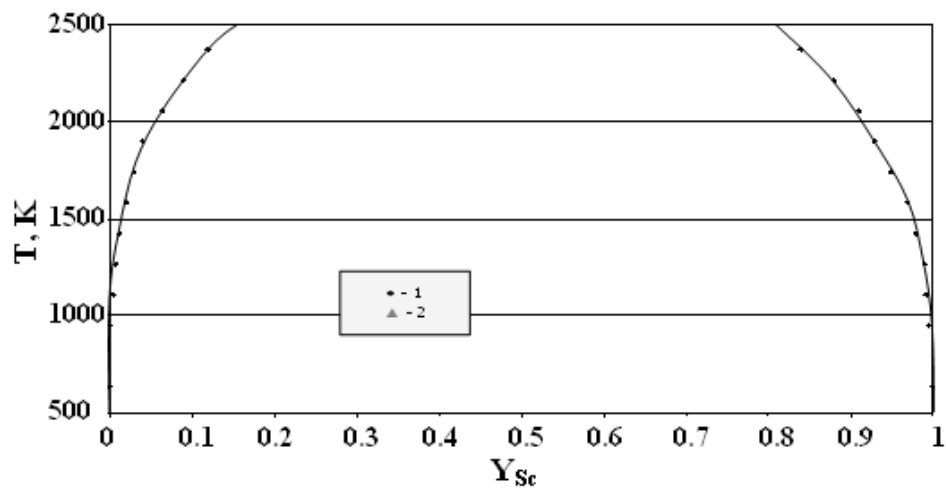


Рис. 5. Рассчитанная кривая солидуса в системе $Y_3Sc_2Ga_3O_{12} - Y_3Ga_2Ga_3O_{12}$:
1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

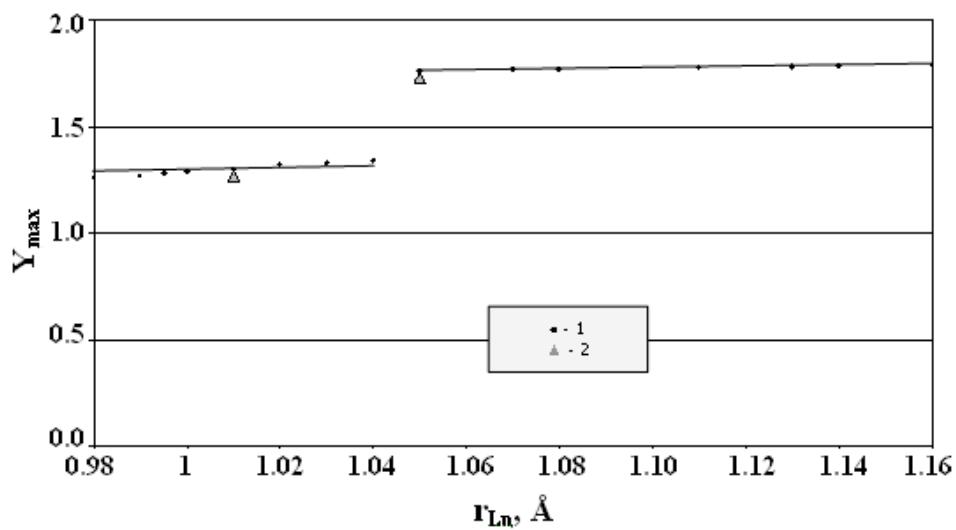


Рис. 6. Зависимость величины y_{max} от радиуса редкоземельного элемента (r_{Ln}) твердых растворов $Ln_3[Sc_yGa_{2-y}]Ga_3O_{12}$: 1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

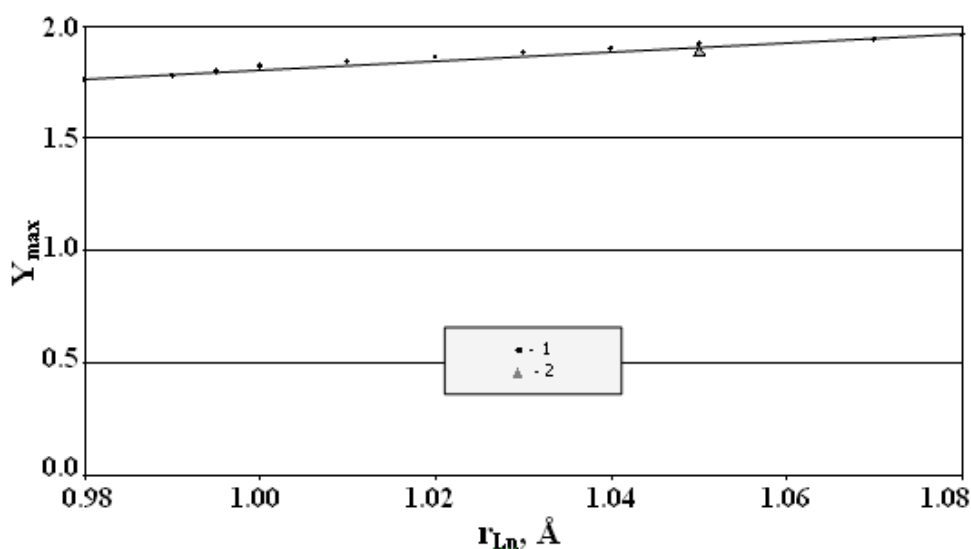


Рис. 7. Зависимость величины y_{max} от радиуса редкоземельного элемента (r_{Ln}) твердых растворов $Ln_3[Sc_yAl_{1-y}]_2Al_3O_{12}$: 1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

Зависимость $y=f(r_{Ln})$ для систем:

$Ln_3[Sc_yAl_{1-y}]_2Al_3O_{12}$ ($Ln = Sm - Lu, Y$)

выражается уравнением: $y_{max} = 1.983r_{Ln} - 0.171$ (18) (рис. 7).

Хорошее согласие теории с экспериментом является подтверждением работоспособности

выбранной модели расчета. Таким образом, рассчитанные пределы изоморфной смесимости компонентов в октаэдрической позиции системы $Ln_3[Sc_yM_{1-y}]_2M_3O_{12}$ ($M = Al, Ga$) для всего ряда Ln позволяют направленно получать твердые растворы конкретного состава.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузьмичева, Г. М. Устойчивость кристаллических структур и свойства соединений 4f-элементов с элементами VIa-подгруппы : дис. . . докт. хим. наук : 02.00.04 : защищена 22.06.92 / Кузьмичева Галина Михайловна. – М., 1992. – 602 с.
2. Урусов, В. С. Теория изоморфной смесимости / В. С. Урусов. – М., Наука, 1977. – 251 с.
3. Урусов, В. С. Энергетическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М., Наука, 1978. – 258 с.
4. Кристаллы $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства / Ю. Ф. Каргин [и др.] – М., ИОНХ РАН, 2004. – 238 с.;
5. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta crystallogr. – 1976. – Vol. 32A, № 6. – P. 751–767.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб. : Специальная литература, 1998. – 232 с.
7. Рентгенографическое изучение иттрий – скандий – галлиевых гранатов / Г. М. Кузьмичева [и др.] // Журн. неорганической химии. – 1989. – Т 34, № 6. – С. 1406–1410.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФТОРПОЛИМЕРОВ

М.Ю. Бокиа, аспирант; В.А. Козлов, аспирант; Ю.Н. Филатов старший
преподаватель; Ю.А. Наумова, доцент

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: mnebratenko@yandex.ru

В статье отражены результаты работы, связанной с определением и сопоставлением значений параметра растворимости фторполимеров с использованием различных методов.
The article describes different approaches towards finding solubility parameter of fluoropolymers and also provides comparative analysis of the obtained values.

Ключевые слова: фторполимеры, растворимость полимеров, параметр растворимости.

Key words: fluoropolymers, solubility of polymer, solubility parameter

При синтезе полимеров, их переработке и при эксплуатации изделий на их основе – практически во всех случаях полимер взаимодействует с низкомолекулярными жидкостями.

К настоящему моменту, несмотря на огромный накопленный опыт в области переработки полимеров, предсказание растворяющей способности низкомолекулярных жидкостей различных химических классов по отношению к полимерам остается не до конца изученным вопросом [1–3].

Известно, что способность полимеров к растворению обусловлена многими факторами: химической природой полимера и растворителя, молекулярной массой полимера, гибкостью цепи полимера, плотностью упаковки макромолекул, фазовым состоянием полимера, неоднородностью химического состава цепи, наличием и частотой пространственной сетки, температурой [1].

Значимым фактором из перечисленных, является природа полимера и растворителя, определяющая их сродство.

В настоящее время в качестве одного из количественных критериев, характеризующих сродство полимера и растворителя принята близость энергии межмолекулярного взаимодействия, мерой которого, в свою очередь, является параметр растворимости Гильденбранта δ . Он связан с плотностью энергии когезии жидкости соотношением:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_i^0}{V_i}},$$

где ΔE_i^0 – энергия испарения 1 моля жидкости, V_i – молярный объем жидкости [1].

Чем ближе параметры растворимости полимера и растворителя друг к другу, тем больше вероятность формирования термодинамически устойчивой системы – раствора.

Существуют как расчетные, так и экспериментальные методы определения параметра

растворимости полимеров и низкомолекулярных жидкостей.

Одним из наиболее хорошо зарекомендовавших себя является метод определения параметра растворимости, связанный с измерением величины характеристической вязкости растворов полимера (η) в наборе растворителей, которые обладают различными значениями данного показателя. Согласно зависимости η раствора полимера от параметра растворимости δ того растворителя, в котором они были измерены, находят максимум, который определяет параметр растворимости полимера равный параметру растворимости жидкости, в которой характеристическая вязкость данного полимера максимальна [1, 2].

Второй метод заключается в измерении степени набухания α сшитых полимеров в жидкостях с различным значением параметра растворимости $\delta_{жид}$ с последующим построением зависимости $\alpha = f(\delta_{жид})$ [2].

Как показывает анализ литературных данных [1–4], к сожалению, близость значений параметров растворимости еще не обеспечивает наличие растворяющей способности жидкости по отношению к данному полимеру. Но, приняв во внимание близость значений, можно ограничить список используемых в дальнейшем растворителей. Все вышесказанное в полной мере относится и к классу фторполимеров.

Фторполимеры обладают превосходными свойствами высокой химической стойкостью, возможностью длительной эксплуатации при высоких температурах, прекрасными диэлектрическими показателями. Изделия на их основе получают различными способами, одним из них является переработка через раствор [3, 5].

В настоящее время в приведенных в литературе значениях параметров растворимости лишь некоторых фторопластов и фторэластомеров, представленных на современном рынке, имеются существенные различия [4, 5], которые вызваны как особенностями химического строе-

ния и структуры самих фторполимеров [5], так и выбором методов их определения [1, 2]. Ввиду ряда задач, связанных с переработкой полимеров через раствор – это отработка технологии создания микро- и нановолокнистых нетканых материалов методом электроформования; создание многофункциональных полимерных покрытий, представленная работа была направлена на определение и уточнение параметров растворимости фторполимеров, выпускаемых в настоящее время в РФ. Это сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом (Ф-26 ($M_w=6 \cdot 10^5$), СКФ-26 ($M_w=5 \cdot 10^5$), СКФ-26/5, СКФ-26/7); винилиденфторида с тетрафторэтиленом (Ф-42 ($M_w=3 \cdot 10^5$)); винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (Ф-32 ($M_w=1 \cdot 10^5$), СКФ-32 ($M_w=4 \cdot 10^5$)); винилиденфторида с гексафтор-пропиленом и тетрафторэтиленом (СКФ-264/6, СКФ-264/7). В качестве растворителей были рассмотрены следующие органические жидкости различных химических классов: этил-ацетат, бутилацетат, ацетон, метилэтилкетон, тетрагидрофуран, диметилформамид.

В работе были реализованы как экспериментальные, так и расчетные методы определения параметра растворимости.

Экспериментальное определение параметра растворимости δ проводилось согласно методике предложенной авторами [1–3] путем измерения характеристической вязкости η растворов полимера в наборе растворителей на вискозиметре Оствальда.

На основании полученных результатов с привлечением статистических методов обработки результатов были выбраны математические модели, характеризующие зависимость η раствора полимера от параметра δ растворимости того растворителя, в котором они были измерены (рис. 1). Предпочтение было отдано моделям, графическая интерпретация которых отвечает кривой с максимумом, при сохранении высокой адекватности (были определены коэффициент детерминации, критерий Фишера, стандартная ошибка) [6].

Значения δ , отвечающие максимуму зависимости для $\eta=f(\delta)$ для перечисленных фторполимеров представлены в табл. 1.

Сравнивая данные, характеризующие зависимость $\eta=f(\delta)$ для фторполимеров можно заключить, что для фторопластов присущи кривые с ярковыраженными максимумами в отличие от кривых для фторэластомеров и, особенно, для производных СКФ-26 и СКФ-264.

Также следует отметить, что при определении δ полимеров Ф-26 и СКФ-26, имеющих идентичные исходные мономеры, но отличаются их соотношением, наблюдается существенное смещение максимума значений ха-

рактеристической вязкости растворов (кривые 2 и 5, рис. 1). Предполагается, что в данном случае прослеживается влияние соотношения компонентов.

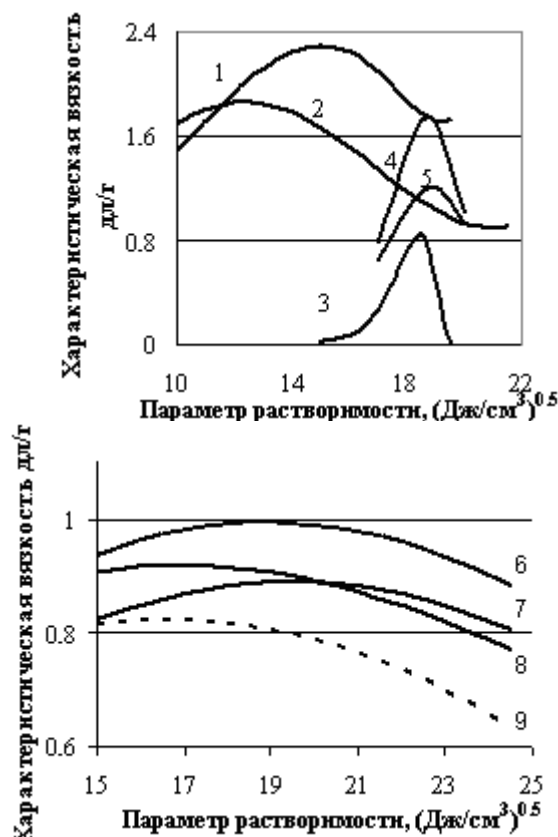


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости фторполимеров от параметра растворимости растворителей (1 – Ф-42, 2 – Ф-26, 3 – Ф-32, 4 – СКФ-32, 5 – СКФ-26, 6 – СКФ-26/5, 7 – СКФ-26/7, 8 – СКФ-264/6, 9 – СКФ-264/7).

Теоретические расчеты в представленной работе для определения параметра растворимости фторполимеров проводились с использованием метода атомных констант и метода Ван Кревелена. Результаты представлены в табл. 1.

Метод атомных констант основан на представлении мономерного звена полимера как набора ангармонических осцилляторов, представляющих собой пары атомов, связанных межмолекулярными физическими и химическими связями. Особенность данного метода заключается в использовании уравнений для расчетов физических свойств, которые получены на основании представлений физики твердого тела. Общим для всех уравнений является суммирование ряда атомных констант, характеризующих вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия, энергию химических связей, Ван-дер-Ваальсовый объем и т.д. Калибровка метода осуществляется с помощью физических характеристик полимер стандартов, свойства которых хорошо изучены [2].

Расчет по Ван Кревелену основан на использовании атомных и групповых вкладов,

мольного и Ван дер Ваальсового объемов [7].

Таблица 1. Значения параметров растворимости для фторполимеров.

Полимер	Экспериментальные данные	Расчетные данные	
		метод атомных констант	метод Д.В. Ван Кревелен
Ф-42	15.2	13.2-13.9	11.0-14.6
Ф-26	13.5	13.8	12.0-18.4
Ф-32	18.6	12.8	13.3-15.9
СКФ-32	18.7	12.9-13.3	12.8-15.8
СКФ-26	19.3	13.6	11.5-18.3
СКФ-26/5	19.5	14.4	11.5-18.3
СКФ-26/7	18.9	14.4	11.5-18.3
СКФ-264/6	16.6	12.8-13.5	10.4-14.3
СКФ-264/7	16.9	12.8-13.5	10.4-14.3

Неоднозначность полученных результатов экспериментального и теоретического определения параметра растворимости фторопластов и фторкаучуков, с привлечением методов, разработанных Ван Кревеленом и др. [7], метода атомных констант [2], обусловлена рядом причин. Прежде всего, это ограниченное количество низкомолекулярных жидкостей, выступающих в качестве растворителя для фторполимеров при определении характеристической вязкости их растворов. Кроме того, фторполимеры представляют сложный объект, требующий нового подхода при расчете и прогнозировании их свойств, который бы учитывал особенности химического строения и структуры данного класса полимеров.

Следует также обратить внимание, на то что при прогнозировании растворимости полимеров проводят процедуру сопоставления величины параметров растворимости полимера и растворителя. При этом считается, что, если соблюдается условие равенства, близости параметров, то можно ожидать растворения компонентов. С помощью такого представления можно отбросить те растворители, параметр растворимости которых значительно отличается от δ полимера, тем самым сузив круг подлежащих проверке растворителей.

Поиск органических жидкостей, характеризующихся растворяющей способностью по отношению к фторполимерам, выявил, что количество таковых невелико, и сопоставление величины параметров растворимости полимера и растворителя демонстрирует, тот факт, что

значения δ полимера и растворителя не всегда имеют предсказательную силу. Так углеводородные растворители алифатического ряда имеют δ растворимости [3] близкий, к полученным для фторполимеров, однако не обладают растворяющей способностью по отношению к данным полимерам. Это связано с тем, что плотность энергии когезии является интегральной характеристикой межмолекулярного взаимодействия, а растворимость, или смешиваемость, компонентов зависит от наличия конкретных функциональных групп, между которыми проявляются так называемые специфические и неспецифические взаимодействия. К ним относятся водородные и донорно-акцепторные связи, приводящие к образованию сольватированных комплексов [2]. Это заключение в полной мере относится и к фторполимерам.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что фторполимеры охотно растворяются в растворителях, которые способны образовывать с ними водородные связи. Так, доля, приходящаяся на вид взаимодействия, учитывающего наличие водородных связей у растворителей фторполимеров, составляет от 17 до 30%, в то время как углеводородные растворители алифатического ряда характеризуются наличием 100% дисперсионного взаимодействия. При взаимодействии фторполимеров с такими растворителями разрываются водородные связи между молекулами фторполимеров и образуются водородные связи сильнополяризованной группы C–H в цепи и молекулы растворителя [5].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.
2. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М. : Научный мир, 1999. – 544 с.
3. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – СПб : ХИМИЗДАТ, 2003. – 216 с.
4. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Швердяев. – М. : НППА «Истек», 2005. – 508 с.
5. Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З. Н. Нудельман. – М. : ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.
6. Агаянц, И. М. Справочник статистических решений. Методические указания для выполнения магистерских диссертаций / И. М. Агаянц. – М. : ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 79 с.

7. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кревелен. – М. : Химия, 1972. – 392 с.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ И СТРУКТУРУ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**И.Ю.Филатов, младший научный сотрудник; *Н.А.Груздев, аспирант;*

Ю.Н. Филатов старший преподаватель

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

** ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова*

e-mail: fju@electrospinning.ru

В работе рассмотрено влияние полимерных добавок в прядильные растворы, оказываемое на диаметр волокон и структуру нановолокнистых материалов, получаемых методом электроформования.
The effect of addition of polymeric blends to spinning solution on fiber diameter and on structure of the electrospun nanofibrous materials is investigated.

Ключевые слова: фильтрующий материал, нановолокна, смеси полимеров.

Key words: filter media, nanofibers, polymeric blend.

ВВЕДЕНИЕ

Среди известных промышленных методов получения химических волокон и волокнистых структур на их основе электроформование нетканых волокнистых материалов занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью, гибкостью технологического процесса и разнообразием продукции. Впервые он был описан еще в патентах начала 20 века, но по сей день к нему не ослабевает как научный, так и практический интерес [1].

Наибольшее распространение метод электроформования получил в производстве фильтрующих волокнистых материалов. Большинство свойств фильтрующих волокнистых материалов, таких как механические свойства, термостойкость, хемостойкость, эффективность фильтрации и др., определяется выбором исходного полимера. Полимерная природа волокон обеспечивает им преимущество хорошей совместимости в процессе формования с различными химически активными добавками. Это уже само по себе существенно расширяет функциональные возможности материалов ФП (фильтры Петрянова). Кроме того, возникает перспектива еще более глубокого их физико-химического модифицирования с целью придания новых полезных свойств. В результате материалы ФП достигают повышенной термо- и хемостойкости, становятся хемосорбентами, приобретают антисептическую, медикаментозную, адсорбционную и каталитическую активность, а также промежуточную и даже металлическую проводимость.

Материалы, полученные методом электроформования применяются в различных областях, например, в промышленности для высокоэффективной очистки воздуха и газов от

аэрозолей, в медицине для сосудистых прививок и протезов кровеносных сосудов. Широко распространено их применение в производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания.

Новым направлением является разработка волокнистых материалов, в состав которых входят волокна из различных полимеров, а также волокна из смесей полимеров. Применение волокнистых материалов из смесей волокон и материалов из волокон на основе смесей полимеров позволяет добиться улучшения многих характеристик, таких, например, как эффективность фильтрации, физико-механические свойства и др.

В настоящее время среди исследуемых за рубежом полимерных смесей в процессе электроформования можно отметить системы

поливинилхлорид/полиуретан,
полиметилметакрилат/поливинилхлорид,
поливинилхлорид/поликарбонат и другие [2].

Проводятся исследования влияния соотношения компонентов на диаметр волокон и их морфологию [3]. Однако о промышленном использовании таких систем в литературе не известно.

В отечественных патентах [4, 5] полимерные добавки заявляются для улучшения технологичности процесса и повышения физико-механических свойств микроволокнистых материалов.

В настоящее время особенно актуальной является задача модификации полимерными добавками прядильных растворов на основе дешевых и доступных полимеров, используемых в промышленности, таких как хлорированный поливинилхлорид.

Материалы и методы исследования

В работе исследован процесс получения

нановолокнистых материалов на основе хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) марки ПСХ-ЛС с различными полимерными добавками. В качестве добавок использовались бутадиен-нитрильный каучук марки СКН-26, полиметилметакрилат (ПММА) марки ЛСОМ и Л-1 (различающихся молекулярной массой), полиуретан (ПУ) марки Desmocoll 400,

бутадиен-нитрильный олигомер марки СКН-26-1А. Содержание добавки в полимере составляло в различных случаях от 1 до 50 масс.%. В качестве растворителя использовалась смесь растворителей бутилацетат/диметилформамид (80:20). Молекулярно-массовые характеристики используемых полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Молекулярная масса	ХПВХ	СКН-26	СКН-26-1А	ПУ	ПММА ЛСОМ	ПММА Л-1
Среднечисловая молек. масса	40000	148000	<10000	20000	73000	346000
Средневесовая молек. масса	80000	-	-	-	130000	1082000

Волокнистые материалы были получены методом электроформования на лабораторной однокапиллярной установке. Динамическая вязкость растворов смесей полимеров измерялась с помощью вискозиметра Хепплера. Измерение пористости материалов проводилось пузырьковым методом на приборе Coulter porometer II. Оценка диаметра волокон проводилась с помощью электронного сканирующего микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конечный диаметр полученного в процессе электроформования волокна для конкретной системы полимер-растворитель определяется вязкостью и электропроводностью раствора, его объемным расходом, а также напряженностью поля. Однако весьма значительную роль оказывает и макромолекулярная природа полимера, что можно проиллюстрировать следующими экспериментальными результатами.

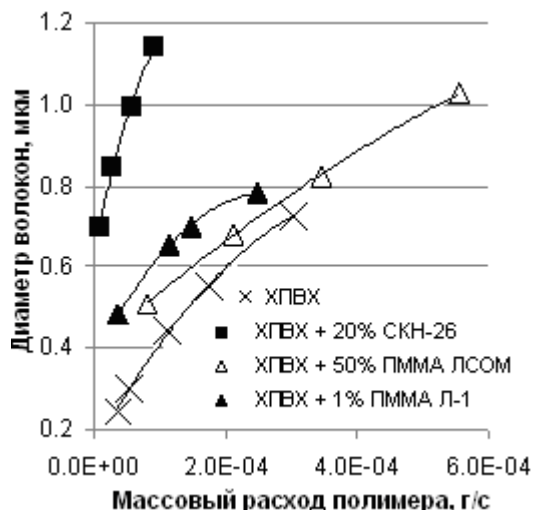


Рис. 1. Зависимость диаметра волокон от массового расхода полимера для растворов ХПВХ и его смесей с СКН-26, ПММА ЛСОМ и ПММА Л-1 вязкостью 0.6 Па·с.

На рис. 1 представлен график экспериментальных зависимостей диаметра полученных волокон от массового расхода полимера для

каждой системы полимер-растворитель при одинаковом значении вязкости. Видно, что добавление СКН-26, ПММА ЛСОМ и ПММА Л-1 приводит к увеличению диаметра волокон, причем наиболее значительное влияние оказывает ПММА Л-1, имеющий наибольшую молекулярную массу.

Необходимо отметить, что вязкость 0.6 Па·с является пороговым для раствора ХПВХ – при дальнейшем ее снижении процесс теряет стабильность волокнообразования и постепенно переходит в электрораспыление. Добавки высокомолекулярных полимеров понижают это пороговое значения вязкости прядильного раствора, что можно проиллюстрировать графиком на рис. 2.



Рис.

2. Зависимость диаметра волокон от массового расхода полимера для растворов смеси ХПВХ с СКН-26, ПММА ЛСОМ и ПММА Л-1 вязкостью 0.2 Па·с.

Добавки такого типа позволяют осуществлять электроформование из более разбавленных растворов, как например, в данном случае, при вязкости 0.2 Па·с, когда процесс электроформования для раствора ХПВХ практически полностью перейдет в электрораспыление. Очевидно, высокомолекулярные добавки способствуют гашению капиллярных волн, возникающих в

струе раствора, тем самым стабилизируя процесс. Из данных рис. 1 и 2 также можно видеть, что влияние, оказываемое добавками при вязкости растворов 0.2 и 0.6 Па·с, аналогично. Такого рода влияние с технологической точки зрения может быть выгодным, так как электроформование из сильно разбавленных и низковязких прядильных растворов более стабильно.

Из вышесказанного можно заключить, что при использовании таких добавок необходимо учитывать их весьма значительное влияние, оказываемое непосредственно на процесс электроформования, а не только влияние на физико-химические свойства волокон.

Обратная зависимость наблюдается при введении добавок имеющих меньшую молекулярную массу, таких как СКН-26-1А или ПУ. Экспериментальные данные, представленные на рис. 3, показывают не столь значительное влияние, имеющее тенденцию к снижению диаметра волокон.

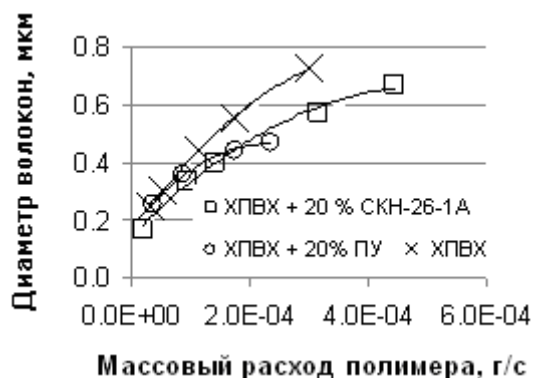


Рис. 3. Зависимость диаметра волокон от массового расхода полимера для растворов ХПВХ и его смесей с СКН-26-1А и ПУ вязкостью 0.6 Па·с.

Низкомолекулярные добавки выступают в качестве своеобразного разбавителя полимерной системы, при этом результирующий диаметр волокон в значительной степени будет определяться более высокомолекулярным полимером в смеси. Добавление СКН-26-1А и ПУ значительного влияния на стабильность процесса при пороговых значениях не оказало. Таким образом, такие добавки можно рассматривать в основном с точки зрения их влияния на физико-химические свойства непосредственно самих волокон.

С изменением диаметра волокон меняются структурные свойства волокнистого материала. На рис. 4 представлен график, на котором видно уменьшение диаметра средней поры и увеличение плотности упаковки материала.

Такое изменение связано с тем, что меньшие по диаметру волокна имеют повышенную гибкость, соответственно, они имеют и более плотную укладку. Таким образом, волокнистый

материал по своей структуре приближается к мембране.

Изменение физико-химической природы волокон при введении полимерной добавки в первую очередь отражается на структурных свойствах образуемого ими волокнистого материала. При добавлении к термопласту эластомера это особенно хорошо заметно.

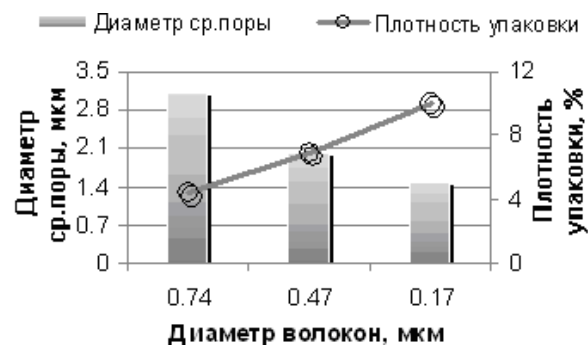


Рис. 4. Зависимость плотности упаковки материала и диаметра средней поры волокнистого материала от диаметра волокон из ХПВХ.

График зависимости плотности упаковки материала от диаметра волокон из ХПВХ и его смесей с СКН-26, представленный на рис. 5, позволяет сделать вывод о том, что гибкость волокон изменяется аддитивно содержанию эластической добавки. Также можно отметить, что при содержании эластомера более 30 % наблюдается очевидная аутогезия волокон, волокнистый материал невозможно расслоить и по своему внешнему виду и свойствам аналогичен высокопористым мембранам.

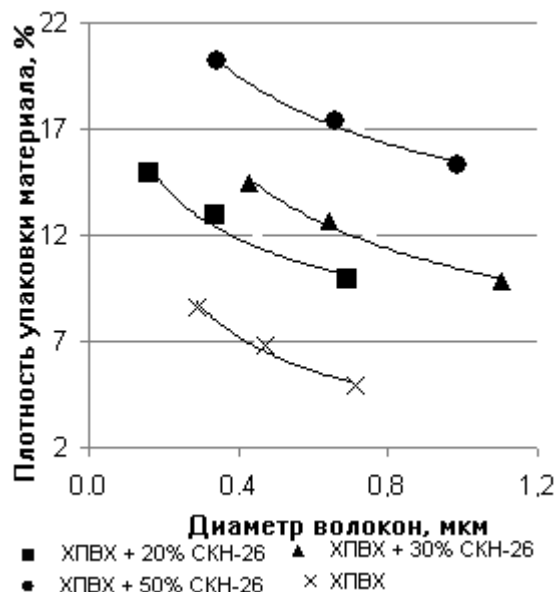


Рис. 5. Зависимость плотности упаковки материала от диаметра волокон из ХПВХ и его смесей с СКН-26.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы было показано влияние высокомолекулярных добавок на увеличение диаметра волокон при тех же значениях вязкости прядильного раствора. При этом наблюдается повышение стабильности процесса в области низких вязкостей. Влияние низкомолекулярных добавок непосредственно на процесс электроформования проявляется в

меньшей степени. При этом наблюдается некоторое снижение диаметра получаемых волокон.

Исследована зависимость плотности упаковки волокон от их диаметра и содержания эластомера. Показано, что введение эластомера приводит к существенному увеличению плотности упаковки аддитивно его содержанию; с уменьшением диаметра волокон плотность упаковки также увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов, Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. – М. : Нефть и газ, 1997. – 298 с.
2. Kai Feng. An investigation on phase behavior and orientation factor of electrospun nanofibers. A Thesis Presented for the Master of Science Degree. The University of Tennessee, 2005. – 106 p.
3. Sudhakar Jagannathan. Process - structure – property relationships of electrospun nanofibers. A Thesis Presented for the Master of Science Degree. The University of Tennessee, 2003. – 127 p.
4. Пат. 2283164 РФ, МПК⁷ В 01 D 39/16, А 62 В 23/02. Фильтрующий материал, способ получения фильтрующего материала и респиратор / Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка, В. Г. Мамагулашвили, И. Ю. Филатов. - № 2005141535/15 ; заявлено 30.12.2005 ; опубл. 10.09.2006, Бюл. № 25. – 7 с.
5. Пат. 2248838 РФ, МПК⁷ В 01 D 39/16, А 62 В 23/02. Способ получения фильтрующего материала, фильтрующий материал, средство защиты органов дыхания / Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка, А. Д. Шепелев, С. Г. Саакян. - № 2003131002/15 ; заявлено 21.10.2003 ; опубл. 27.03.2005, Бюл. № 9. – 6 с.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТЕРМОУПРУГОСТИ В ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОСТАНОВКЕ

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kartashav@mitht.ru

В

статье приводятся основные принципы термоупругости, вытекающие из основных уравнений в динамической постановке

The paper discusses basic principals of thermoelasticity, which derived from the key equations in dynamic approximation.

Ключевые слова: термоупругость, динамическая постановка, первые вариации, принцип Даламбера, принцип Гамильтона, принцип Дирихле.

Key words: thermoelasticity, first variations, dynamic posing, D'alambert principle, Hamilton principle, Dirichlet principle.

Пусть D – конечная или частично ограниченная выпуклая область пространства $M(x, y, z)$, находящаяся в условиях термонапряженного состояния; S – кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область D ; $\vec{n}$ – внешняя нормаль к S ; $\Omega = (M \in D, t > 0)$ – цилиндрическая область в фазовом пространстве (x, y, z, t) с основанием D при $t = 0$. Пусть $\sigma_{ik}(M, t)$, $\varepsilon_{ij}(M, t)$, $U_i(M, t)$ ($i = x, y, z$) – соответственно, компоненты тензоров напряжения, деформации и вектора перемещения, удовлетворяющие в Ω основным уравнениям термомеханики [1]: уравнениям движения, геометрическим соотношениям и физическим уравнениям

$$\sum_k \frac{\partial \sigma_{ki}}{\partial k} = \rho \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} \quad (i, k = x, y, z), \quad (1)$$

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial k} + \frac{\partial U_k}{\partial i} \right), \quad (2)$$

$$\sigma_{ik} = 2\mu \varepsilon_{ik} + \lambda e \delta_{ik} - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T T \delta_{ik}. \quad (3)$$

Здесь: ρ – плотность; $\mu = G$, $\lambda = 2G\nu/(1-2\nu)$ – изотермические коэффициенты Ламе, G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, α_T – коэффициент линейного теплового расширения, δ_{ik} – символ Крон-

некера; $e = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$ – объёмная деформация, связанная с объёмным растяжением $\sigma = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$ соотношением

$$\sigma = (3\lambda + 2\mu)(e - 3\alpha_T T); \quad (4)$$

$T = T(M, t)$ – температурная функция в Ω , которая может быть найдена как решение соответствующей краевой задачи нестационарной теплопроводности для уравнения параболического или гиперболического типов; считается, что значение $T = 0$ соответствует исходному недеформированному и ненапряженному состоянию области (при отсутствии внешних сил). В момент времени $t > 0$ упругое тело (область D) находится в деформированном состоянии, характеризуемом перемещениями $U_i(M, t)$ ($i = x, y, z$). Сообщим телу при неизменных значениях времени и температуры виртуальные перемещения δU_i , выводящие его из этого мгновенного состояния таким образом, чтобы новое состояние было геометрически возможным, то есть совместимым со сплошностью тела и с условиями закрепления. Умножим каждое из уравнений (1) соответственно на δU_x , δU_y , δU_z , сложим и проинтегрируем по всему объёму тела. Получим:

$$\int_V \left(\sum_i \sum_k \frac{\partial \sigma_{ki}}{\partial k} \delta U_i - \rho \sum_i \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} \delta U_i \right) dV = 0, \quad (i, k = x, y, z). \quad (5)$$

Преобразуем первое слагаемое в (5), используя формулу Остроградского-Гаусса

$$\int_V \operatorname{div} \vec{A} dV = \int_S \vec{A} \vec{n} d\sigma:$$

$$\int_V \left(\sum_i \sum_k \frac{\partial \sigma_{ki}}{\partial k} \delta U_i \right) dV = \sum_i \int_V \sum_k \frac{\partial}{\partial k} (\sigma_{ki} \delta U_i) dV - \sum_i \int_V \sum_k \sigma_{ki} \frac{\partial (\delta U_i)}{\partial k} dV = \int_S \left(\sum_i \sum_k \sigma_{ki} n_k \delta U_i \right) d\sigma -$$

$$\int_V \sum_i \sum_k \sigma_{ki} \frac{\partial (\delta U_i)}{\partial k} dV. \quad (6)$$

Пусть на поверхности S области D заданы граничные условия

$$\sum_k \sigma_{ki} n_k = p_i \quad (i, k = x, y, z). \quad (7)$$

Тогда входящее в (6) выражение

$$\int_S \left(\sum_i \sum_k \sigma_{ki} n_k \delta U_i \right) d\sigma = \int_S \sum_i p_i \delta U_i d\sigma = \delta A \quad (8)$$

представляет собой виртуальную работу,

$$W = \frac{1}{2} (\varepsilon_{xx} \sigma_{xx} + \varepsilon_{yy} \sigma_{yy} + \varepsilon_{zz} \sigma_{zz} + \gamma_{xy} \sigma_{xy} + \gamma_{yz} \sigma_{yz} + \gamma_{zx} \sigma_{zx}) - \frac{\alpha_T T}{2} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}), \quad (9)$$

где σ_{ik} , ε_{ik} – соответственно, напряжения и деформации в теле. Эти величины связаны

$$W = \frac{\lambda}{2} e^2 + \mu (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + \frac{1}{2} (\gamma_{xy}^2 + \gamma_{yz}^2 + \gamma_{zx}^2) - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T T e + 3/2 \cdot (3\lambda + 2\mu) (\alpha_T T)^2. \quad (10)$$

Раскрывая далее коэффициенты Ламе (через упругие постоянные), учитывая, что $\gamma_{ij} = 2\varepsilon_{ij}$

$$W = G \left[\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2 + 2(\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2) \right] + \frac{\nu}{1-2\nu} e^2 - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T T e. \quad (11)$$

Из (11) вытекает важное соотношение $\sigma_{ik} = \partial W / \partial \varepsilon_{ik}$, которое проверяется непосредственно с использованием закона Гука (3). Полная энергия деформации (упругая потенциальная энергия)

$$U = \int_V W dV. \quad (12)$$

При этом на основании правил вариационного исчисления [2] получаем:

$$\delta U = \sum_i \sum_k \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ik}} \delta \varepsilon_{ik} = \int_V \sum_i \sum_k \sigma_{ik} \delta \varepsilon_{ik} dV. \quad (13)$$

С помощью соотношения (2), записанного по правилам вариационного исчисления в виде $2\varepsilon_{ik} = \frac{\partial}{\partial k} (\delta U_i) + \frac{\partial}{\partial i} (\delta U_k)$, выражение (13) можно преобразовать. Получим:

$$\delta U = \int_V \sum_i \sum_k \sigma_{ik} \frac{\partial (\delta U_i)}{\partial k} dV. \quad (14)$$

Таким образом, все преобразования в (5)–(6) выполнены, и соотношению (5) можно придать следующую форму

$$\delta A - \int_V \rho \sum_i \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} \delta U_i dV = \delta U, \quad (i = x, y, z). \quad (15)$$

Мы получили, таким образом, принцип Даламбера [3]: при виртуальном перемещении тела из некоторого мгновенного состояния работа, совершаемая внешними силами и силами инерции, равна изменению энергии деформации. Следует подчеркнуть, что при виртуальных перемещениях распределение температуры $T(M, t)$ в Ω остаётся неизменным, поэтому варьирование осуществляется изотермически.

Принцип Даламбера в статическом (и квазистатическом) случае (соотношения (1) заменяются уравнениями равновесия при $\rho = 0$) переходит в принцип виртуальных пере-

совершаемую внешними поверхностными нагрузками на виртуальных перемещениях. Для дальнейшего преобразования выражения (6) запишем энергию деформации единицы объёма W тела (совершенную работу нагрузками (7) и температурными напряжениями при наличии в области D $\text{grad} T(M, t) \neq 0$) при помощи соотношения

обобщённым законом Гука (3) и соотношением (4). Преобразуя (9) с помощью (3)–(4), находим:

($i \neq j, i, j = x, y, z$) и пренебрегая квадратом температурной функции, находим:

мешений $\delta A = \delta U$ и является, таким образом, его обобщением. Следует также отметить, что функция состояния U в (12) отнюдь не всегда идентична работе деформации, накопленной телом в действительности (эта функция с точностью до аддитивного температурного члена представляет собой свободную энергию тела [3]). Последняя не является функцией состояния и зависит от последовательности приложения нагрузок и изменений температуры.

Соотношение (15) представляет интерес также и потому, что из него можно вывести непосредственно ещё один принцип, а именно принцип Гамильтона [3].

Для этого вместо отдельного мгновенного состояния тела рассмотрим далее непрерывную последовательность таких состояний на временном интервале $[0, t]$. При помощи вариаций δU_i образуем из этих состояний последовательность близких состояний, потребовав, чтобы в начальный и конечный моменты рассматриваемого интервала времени вариационное состояние совпадало с действительным

$$\delta U_i|_0^t = 0 \quad (16)$$

Так как соотношение (15) справедливо для каждого момента этого интервала времени, то, интегрируя (15) по указанному интервалу, получим:

$$\int_0^t \delta A d\tau - \int_0^t d\tau \int_V \rho \sum_i \frac{\partial^2 U_i}{\partial \tau^2} \delta U_i dV = \int_0^t \delta U d\tau. \quad (17)$$

Запишем кинетическую энергию тела

$$K = \frac{1}{2} \int_V \rho \sum_i \left(\frac{\partial U_i}{\partial t} \right)^2 dV \quad (18)$$

и вычислим первую вариацию K :

$$\delta K = \int_V \rho \sum_i \frac{\partial U_i}{\partial t} \frac{\partial(\delta U_i)}{\partial t} dV = \int_V \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_i \frac{\partial U_i}{\partial t} \delta U_i \right) dV - \int_V \rho \sum_i \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} \delta U_i dV. \quad (19)$$

Проинтегрируем (19) по интервалу $[0, t]$, учитывая (16):

$$\int_0^t \delta K d\tau = - \int_0^t d\tau \int_V \rho \sum_i \frac{\partial^2 U_i}{\partial \tau^2} \delta U_i dV. \quad (20)$$

Соотношение (17) с учётом (20) теперь примет вид

$$\delta \int_0^t (U - K) d\tau = \int_0^t \delta A d\tau. \quad (21)$$

Здесь символ варьирования слева вынесен за знак интеграла, поскольку U и K являются функциями состояния, которые определяются только мгновенным состоянием тела и не зависят от того, каким образом это состояние достигнуто.

Будем считать, что кроме поверхностных сил в (7) на тело (область D) в целом действуют внешние силы. Если эти силы консервативны, то они имеют потенциал $\varphi: \varphi = \varphi(U_x, U_y, U_z)$ и

$$\delta \varphi = \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial U_i} \delta U_i. \quad (22)$$

При этом потенциальная энергия в любой точке силового поля в области D (то есть работа на виртуальных перемещениях) равна значению потенциала φ , взятому с обратным знаком [4]; в этом случае $\delta A = -\delta \varphi$ и

$$\delta A = - \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial U_i} \delta U_i = -\delta \varphi. \quad (23)$$

Объединим потенциал U внутренних сил и потенциал φ внешних сил в суммарный потенциал

$$\Pi = U + \varphi. \quad (24)$$

Тогда соотношение (21) можно представить в виде

$$\delta \int_0^t (\Pi - K) d\tau = 0, \quad (25)$$

что является обычной формулировкой принципа Гамильтона.

В статическом и квазистатическом случаях уравнение (15) переходит в уравнение (16); соответственно принцип Гамильтона переходит в принцип минимума потенциальной энергии – принцип Дирихле

$$\delta \Pi = 0, \quad (26)$$

согласно которому из всех геометрически возможных (устойчивых) положений в действительности реализуется то, которому отвечает минимум потенциальной энергии. Наличие в этом случае минимума следует из рассмотрения второй вариации, которая оказывается положительной [5].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов, Э. М. Динамическая термоупругость и проблемы термического удара / Э. М. Карташов // Итоги науки и техники. Серия Механика деформируемого твердого тела. – 1991. – Т. 22. С. 55–127.
2. Лейбензон, Л. С. Вариационные методы решения задач теории упругости / Л. С. Лейбензон. – М.-Л. : ОГИЗ, 1943. – 228 с.
3. Паркус, Г. Неустановившиеся температурные напряжения / Г. Паркус. – М. : Физматиз, 1963. – 252 с.
4. Тарг, С. М. Краткий курс теоретической механики / С. М. Тарг. – М. : Наука, 1967. – 480 с.
5. Треффц, Е. Математическая теория упругости / Е. Треффц. – М. : ОНТИ, 1934. – 320 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНА: ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД

М.И. Скворцова, доцент, *Н.С. Рукк, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики

*кафедра Неорганической химии

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: skvorivan@mail.ru

В рамках статистического подхода построена нелинейная модель связи «структура – температура плавления» для производных пиразолонa. Для количественного описания молекулярной структуры использован ряд топологических параметров, вычисляемых непосредственно из структурных формул молекул. Приведены результаты использования построенной модели для расчета температур плавления соединений рассматриваемого класса, не включенных в исходную выборку.

In the framework of the statistical approach the non-linear «structure – melting point» model for pyrazolone derivatives is constructed. Number of topological parameters calculated from the structural formula was used for the quantitative description of the molecular structure. The results of calculation of the melting points for a series of compounds of considered class are reported.

Ключевые слова: температура плавления, модели связи «структура – свойство», производные пиразолонa

Key words: melting point, «structure – property» model, pyrazolone derivatives

Введение. Проблема моделирования связи между структурой и свойствами органических соединений является одной из важнейших задач современной математической химии. Найденные закономерности позволяют прогнозировать свойства химических соединений непосредственно по их структуре, минуя эксперимент, и могут быть использованы для планирования целенаправленного поиска соединений с заданными свойствами.

Одним из наиболее распространенных подходов к моделированию связи «структура-свойство» является так называемый статистический подход, суть которого заключается в следующем. Имеется выборка соединений с известными численными значениями некоторого свойства y этих соединений. Структура соединений описывается при помощи набора молекулярных параметров $x_1, \dots, x_n$, в качестве которых могут быть использованы топологические, электронные, геометрические характеристики молекул или значения каких-либо их физико-химических свойств. Как правило, математическая модель связи «структура-свойство» в рамках этого подхода имеет вид уравнения $y = f(x_1, \dots, x_n)$, связывающего свойство y и параметры $x_1, \dots, x_n$ при помощи некоторой функции f . Тип функции f предполагается известным; однако f зависит от ряда подгоночных параметров. Эти параметры подбираются по известным данным для заданной выборки соединений так, чтобы вышеуказанное соотношение выполнялось бы как можно более точно на этой выборке. Для оценки качества построенной модели могут быть использованы различные критерии. Например, можно рассматривать коэффициент корреляции и среднеквадратичное от-

клонение для корреляции между расчетными и экспериментальными значениями рассматриваемого свойства для соединений исходной выборки или среднюю относительную ошибку расчета свойств соединений этой выборки по построенной модели и т.д. Полученное уравнение затем используется для прогнозирования свойств других соединений, не включенных в исходную выборку. В процессе построения моделей в рамках статистического подхода возникают проблемы выбора молекулярных параметров $x_1, \dots, x_n$ и функции f . Это связано с тем, что в задачах такого типа заранее неизвестно, от каких именно структурных особенностей зависит данное свойство и каким образом, а для выбора как параметров, так и аппроксимирующей функции имеется бесконечно много вариантов [1, 2].

Одной из важнейших физико-химических характеристик органических соединений является их температура плавления. Как отмечено в [3], температура плавления веществ имеет многочисленные приложения в биохимии и экологии из-за ее тесной связи с растворимостью. Среди огромного количества работ, посвященных моделированию связи «структура – свойство» для различных свойств и классов соединений в рамках статистического подхода, работы, в которых рассматривается температура плавления, встречаются относительно редко. Это свойство считается «сложным» для подобного моделирования, особенно для выборок химических соединений, имеющих большое структурное разнообразие [3]. Следует отметить также, что многие вещества могут иметь различные кристаллические решетки, которым соответствуют различные температуры плавления. В работах [4, 5] рассматривается простейший

класс соединений – алканы, а в качестве молекулярных дескрипторов – различные инварианты соответствующих молекулярных графов, которые были успешно использованы в этих же работах при моделировании других свойств алканов. Однако даже в этом случае «хорошие» корреляции получаются лишь при достаточно большом числе параметров в модели, и только для нормальных алканов можно получить удовлетворительный результат. В работе [3] сообщается о моделировании температуры плавления пиридинов и пиперидинов, а также моно- и дизамещенных бензолов. Для поиска этих корреляций был использован очень большой набор разнообразных молекулярных дескрипторов – топологических, электронных, геометрических и др., из которого отбирались наилучшие параметры. Установлено, что наиболее важным в каждом случае является дескриптор, характеризующий

способность молекул к образованию водородных связей и получаемый при помощи квантово-химических расчетов. Оценка качества модели проводилась по величинам R^2 и R^2_{cv} , где R^2 – коэффициент корреляции уравнения регрессии, R^2_{cv} – коэффициент корреляции, получаемый в так называемой процедуре «cross-validation» (например, для пиридинов и пиперидинов $R^2=0.831$, $R^2_{cv}=0.816$ и эти результаты признаны авторами достаточно хорошими).

В настоящей работе рассматривается следующая задача: в рамках статистического подхода построить и исследовать модель связи «структура – температура плавления» для ряда производных пиразолона, используя для количественного описания этих соединений только топологические параметры. Исходные данные для решения этой задачи представлены на рис.1 (источник информации – [6]).

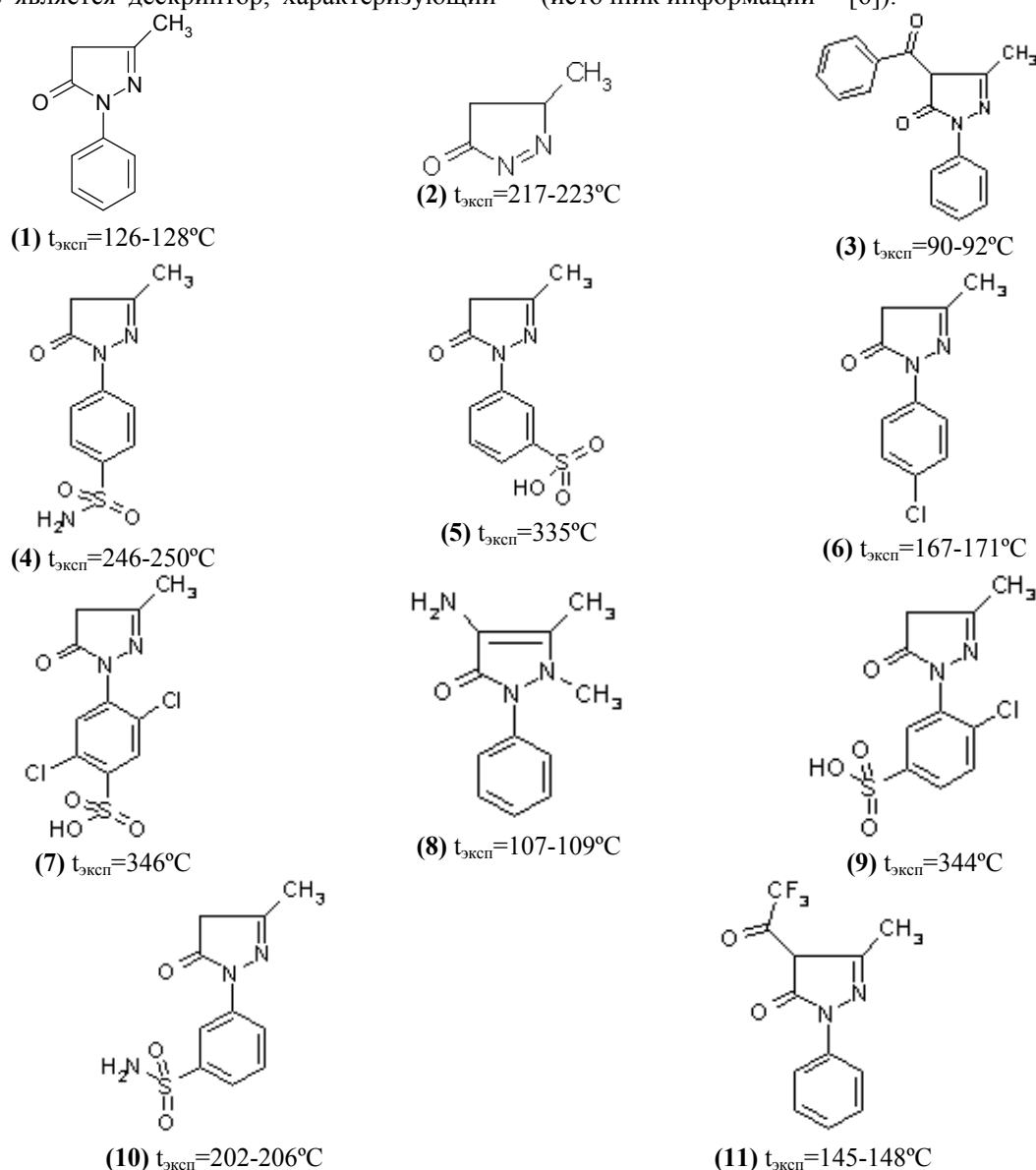


Рис. 1. Структуры производных пиразолона, использованные для построения модели.

Выбор молекулярных параметров. Как хорошо известно, на свойства органических соединений влияет наличие в их структуре

определенных структурных фрагментов. Для учета этого фактора мы использовали параметры y_i ($i=1, \dots, 6$), равные числам вхождения в

структуру следующих фрагментов:

- 1) Ph-; 2) -SO₂-; 3) -NH₂;
- 4) -OH; 5) -Cl (или F); 6) O=.

Кроме того, для учета взаимного влияния этих фрагментов друг на друга были введены параметры

$$y_i y_j, \quad y_i \oplus y_j \quad (i, j=1, \dots, 6; i \neq j),$$

где $y_i \oplus y_j = 0$, если одновременно присутствуют (или отсутствуют) фрагменты i и j , $y_i \oplus y_j = 1$, если присутствует только один фрагмент из этих двух.

Естественно предположить, что на температуру плавления молекул влияет их компактность. Для учета этого фактора (на топологическом уровне) мы ввели следующие параметры:

$$W, \quad W/n, \quad W/n^2, \quad W/n^3, \quad 1/W$$

(W – индекс Винера, n – число неводородных атомов в молекуле). Индекс Винера определяется так: в графе, соответствующем структурной формуле молекулы со «стертыми» атомами водорода, рассчитываются расстояния (в ребрах) между всеми парами вершин и затем все эти числа суммируются.

Для учета влияния на температуру плавления водородных связей между молекулами мы рассмотрели следующие параметры:

$$X(H)/n, \quad X(H)/(n+X(H)),$$

где $X(H)$ – число атомов водорода в молекуле.

Метод построения моделей. Пусть $X = \{x_1, \dots, x_k\}$ – указанные выше молекулярные параметры. Сначала методом пошаговой линейной регрессии из множества X отбирается минимальное число параметров, дающих линейную модель заданной точности по критерию $\max \Delta_i(\%) \leq 5\%$. В данном случае этими параметрами оказались следующие:

- 1) $X(-OH)$; 2) $X(-SO_2-)$; 3) W/n^3 ; 4) $X(-Cl)$;
- 5) $X(H)/(n+X(H))$; 6) $X(-Ph) \oplus X(-NH_2)$; 7) $X(=O)$.

Затем к этим семи параметрам добавляются

$$t^{(0)} = -130.364 + 142.23 X_1 + 836.96 X_2 + 24086 X_3 + 79.41 X_4 - 165.67 X_5 \\ \Delta_{cp}^{(0)} = 5.7^0, \quad \Delta_{cp}(\%) = 3.37\%, \quad \max \delta_i = 11.5^0, \quad S^{(0)} = 9.7, \quad R = 0.997,$$

$$X_1 = X(-OH), \quad X_2 = X(-SO_2-) \cdot (W/n^3), \quad X_3 = (W/n^3)^2, \\ X_4 = X(-Cl) \cdot (H/(n+H)), \quad X_5 = (W/n^3) \cdot (X(-Ph) \oplus X(-NH_2))$$

В таблице даны экспериментальные и расчетные значения температур плавления соединений исходной выборки, а также соответствующие абсолютные и относительные ошибки.

Тестирование модели. Полученное уравнение было использовано для расчета температуры плавления других соединений вышеуказанного класса, не включенных в исходную выборку [6]. На рис. 2 даны структурные формулы этих соединений, а также экспериментальные и расчетные значения их температур плавления. Во всех случаях относительные ошибки прогноза меньше 5%, что свидетельствует об удовлетворительной прогнозирующей способности построенной модели на рассмотренных соеди-

их квадраты и попарные произведения. Из полученного нового набора опять отбирается минимальное число параметров, дающих линейную модель заданной точности. В результате построены две модели, нелинейные относительно исходных семи параметров. Первая из них, отобранная по критерию

$$\max \Delta_i(\%) \leq 5\%,$$

содержит шесть параметров. Вторая модель, отобранная по критерию

$$\Delta_{cp}(\%) \leq 5\%,$$

содержит пять параметров. Очевидно, что первый критерий является более жестким, чем второй, так как всегда $\Delta_{cp}(\%) \leq \max \Delta_i(\%)$. Однако при использовании метода наименьших квадратов для построения модели более естественно использовать критерий, связанный со средней ошибкой. Следует также отметить, что при моделировании связи «структура – свойство» довольно типичной является следующая ситуация: модели, содержащие меньшее число параметров, имеют лучшую прогнозирующую способность. Поэтому при прочих равных условиях предпочтение отдают моделям с меньшим числом параметров. В связи с этим для дальнейших исследований была выбрана модель с пятью параметрами.

Ниже приведено соответствующее уравнение, связывающее температуру плавления t соединений, представленных на рис.1, и пять отобранных параметров $X_1 - X_5$. Здесь через $X(-OH)$, $X(-SO_2-)$, $X(-Cl)$ и т. д. обозначены числа соответствующих фрагментов в структурной формуле. Точность модели охарактеризована при помощи трех ошибок ($\Delta_{cp}^{(0)}$, $\Delta_{cp}(\%)$, $\max \delta_i$), а также среднеквадратичного отклонения S и коэффициента корреляции R .

№	$t_{\text{эсп.}}$	$t_{\text{расч.}}$	δ_i	Δ_i
1	126	136.79	10.79	8.6%
2	217	213.59	3.41	1.6%
3	90	86.489	3.51	3.9%
4	246	241.68	4.32	1.8%
5	335	333.27	1.73	0.52%
6	167	170.43	3.43	2.1%
7	346	354.84	8.84	2.6%
8	107	110.98	3.98	3.7%
9	344	336.99	7.01	2%
10	202	206.63	4.63	2.3%
11	145	133.46	11.54	8%

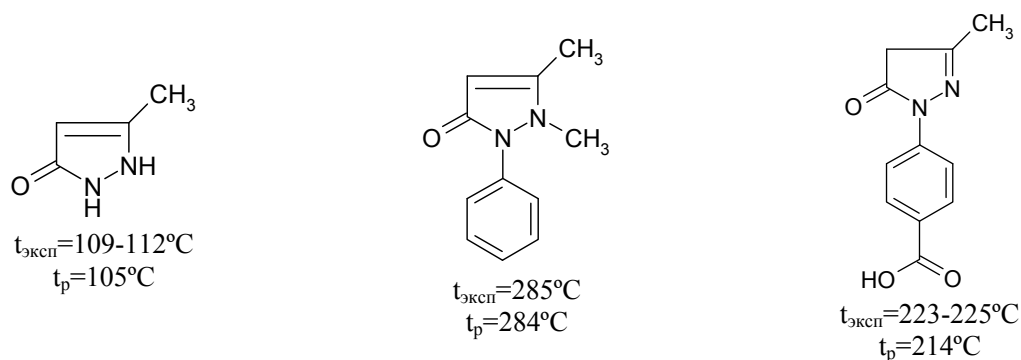


Рис. 2. Структуры производных пиразолона, использованные для тестирования модели.

Заключение. Таким образом, в работе построена модель, связывающая температуру плавления производных пиразолона и их некоторые топологические структурные характеристики. Эти характеристики вычисляются довольно просто непосредственно по структурной формуле молекулы и не требуют установления пространственного и электронного строения молекулы. Выбор параметров основан на определенных рассуждениях качественного характера о тех факторах, которые должны оказывать существенное влияние на данное свойство. Для нахождения аппроксимирующей функции использован специальный подход, согласно которому модель строится в два этапа: сначала строится удовлетворительная линейная модель, а затем на ее основе – удовлетворительная нелинейная (второго порядка), однако являющаяся линейной относительно новых параметров. Этот прием позволяет уменьшить число переменных в модели и тем самым улучшить ее прогнозирующую способность.

На основе анализа проведенных исследований и построенной модели можно сделать следующие выводы.

1) Как было указано ранее, для многих соединений экспериментальные значения температур плавления лежат в некотором интервале. Если для построения модели для каждого соединения выбрать в качестве конкретного значения температуры плавления минимальное,

среднее и максимальное значение из заданного интервала, то качество модели оказывается наилучшим для минимальных значений.

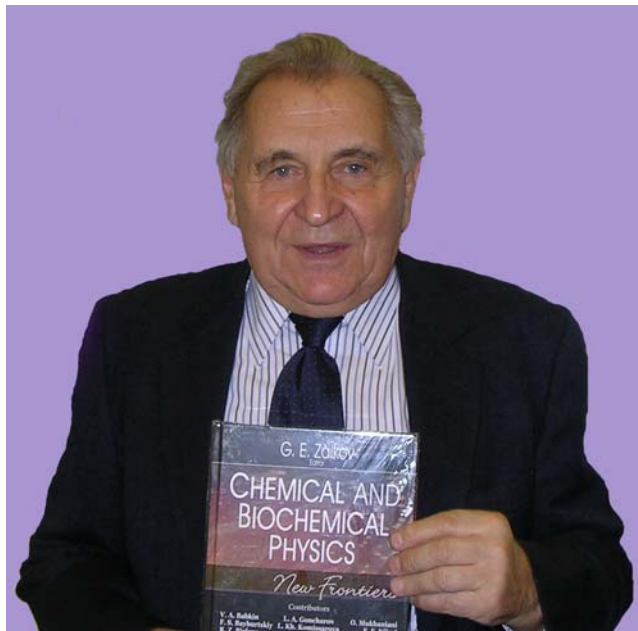
2) Наиболее важные факторы, влияющие на температуру плавления рассматриваемых соединений: а) компактность молекулы (наиболее адекватной количественной мерой компактности оказалась величина W/n^3); б) способность к образованию водородных связей (количественная мера – величина $H/(n+H)$); в) наличие определенных структурных фрагментов и их сочетаний.

4) Следует отметить, что при моделировании связи «структура – свойство» довольно типичной является следующая ситуация: модели, содержащие меньшее число параметров, имеют лучшую прогнозирующую способность. Поэтому при прочих равных условиях предпочтение отдают моделям с меньшим числом параметров. Предложенная нами процедура перехода от линейного уравнения к нелинейному (относительно исходных параметров) позволяет получить новую линейную модель, содержащую меньшее число параметров и имеющую примерно такую же точность, как и исходная модель. Окончательная модель с пятью параметрами прогнозирует (в среднем) лучше, чем нелинейная модель с шестью параметрами, но является менее точной на обучающей выборке. Эта модель с пятью параметрами и является итоговым результатом наших исследований.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Станкевич, М. И. Топологические индексы в органической химии / М. И. Станкевич, И. В. Станкевич, Н. С. Зефилов // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – С. 337–366.
2. Raevsky, O. A. Molecular structure descriptors in the computer-aided design of biologically active compounds / O. A. Raevsky // Russ. Chem. Rev. – 1999. – Vol. 68. – P. 505–524.
3. QSPR and QSAR models derived using large molecular descriptor spaces. A review of CODESSA applications / M. Karelson [et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1999. – Vol. 64. – P. 1551–1571.
4. Needham, D. E. Modeling of the Physical Properties of the Alkanes / D. E. Needham, I. C. Wei, P. G. Seybold // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – P. 4186–4194.
5. Моделирование связи между структурой и свойствами углеводородов на основе базисных топологических дескрипторов / М. И. Скворцова [и др.] // Изв. АН (сер. химическая). – 2004. – № 8. – С. 1527–1535.
6. <http://www.sigmaaldrich.com>

**Доктору химических наук, профессору
Геннадию Ефремовичу Заикову 75 лет!**



7 января 2010 года исполняется 75 лет со дня рождения д.х.н., профессора Г.Е. Заикова, и в том же году – 55 лет его научной деятельности.

Г.Е. Заиков родился в Омске. В 1957 г. он окончил с отличием химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова по специальности «Физическая химия». Участь в школе, он одновременно получил профессиональное музыкальное образование по классу скрипки, – поэтому играл первую скрипку в симфоническом оркестре МГУ.

Научную деятельность он начал в 1955 г. на кафедре разделения изотопов МГУ (проф. Г.М. Панченков). С февраля 1958 г. Г.Е. Заиков работает в Институте химической физики (ИХФ) АН СССР, вначале – в должности старшего лаборанта.

В 1963 г., под руководством Н.М. Эмануэля, он защитил кандидатскую диссертацию на тему «Сопоставление кинетики и механизма окисления органических веществ в жидкой и газовой фазах», а в 1968 г. – докторскую диссертацию «Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления». Многие годы Г.Е. Заиков возглавлял в ИХФ лабораторию химической стойкости полимеров, являясь одновременно заместителем акад. Н.М. Эмануэля в отделе кинетики химических и биологических процессов.

Г.Е. Заиков является выдающимся ученым в различных областях химии таких, как химическая и биологическая кинетика, химия и физика полимеров, история химии, биохимия. Он много преподает, являясь профессором кафедры Химии и физики полимеров и полимерных материалов Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

Г.Е. Заиков является автором 2500 статей, 230 монографий (30 – на русском и 200 – на английском языке) и 270 глав в 60 книгах. Результаты его научной деятельности указывают на значительный вклад, который он внес в теорию и практику полимеров. Это – разработка новых стабилизаторов полимеров и организация их промышленного производства, прогнозирование сроков использования и хранения полимеров, разработка механизмов окисления, озонолиза, гидролиза, биодеструкции, решение проблем снижения горючести полимеров. Г.Е. Заиков ввел в практику новые методы модификации полимеров с использованием процессов деструкции. Эти методы позволяют получать новые полимерные материалы с улучшенными свойствами. В настоящее время он очень активно работает в области химии полупроводников и электропроводимости полимеров, а также занимается проблемами полимерных смесей и полимерных композитов, включая нанокомпозиты.

Г.Е. Заиков активно участвовал в работах по изучению каталитических процессов в реакциях окисления, прежде всего, по каталитическому окислению *n*-бутана и других углеводородов в жидкой фазе (под общим руководством Н.М. Эмануэля). На основе этих исследований в конце 1960-х годов был построен цех по производству уксусной кислоты мощностью 10000 тонн в год (на базе Московского нефтеперерабатывающего завода в Капотне). В дальнейшем аналогичные производства были налажены на заводах Dow Chemical (Pampa, Florida, USA) и Huls (Marle, Germany), где были использованы результаты работ, выполненных в ИХФ.

Другой важный цикл каталитических реакций окисления, выполненных под руководством Г.Е. Заикова, был связан с выяснением влияния остатков катализаторов полимеризации (прежде всего, катализаторов типа Циглера-Натта) на каталитический процесс термоокислительной деструкции полимеров и поискам путей по предотвращению старения полимеров под действием остатков этих каталитических систем. Г.Е. Заиков возглавлял работы по исследованию каталитических процессов деструкции гетероцепных полимеров в агрессивных средах (растворах кислот, щелочей и солей). Эти исследования позволили разработать критерии по прогнозированию сроков надежной эксплуатации полимерных изделий при их контактах с агрессивными жидкими и газовыми средами.

В период с 1973 по 1991 г. Г.Е. Заиков работал в Международном Союзе по теоретической и прикладной химии (IUPAC), где он последовательно входил в ряд комитетов и в редколлегию журнала IUPAC: «Chemistry International». Многие годы он работал в Научном совете «Полимерные материалы в народном хозяйстве» (1970-1991) при ГКНТ СССР и в Научном совете по высокомолекулярным соединениям при Отделении общей и технической химии АН СССР.

Он является членом Американского химического общества, Американского общества пластмасс, действительным членом Международной Академии творчества (Сан-Диего, США) и Международной Академии наук (Мюнхен, ФРГ). Под его руководством защищены более 25 кандидатских диссертаций; он был консультантом свыше 10 докторских работ.

Г.Е. Заиков принимает активное участие в издательской деятельности. За прошедшие годы он был членом редколлегий 15 научных журналов, издающихся в СССР (России), США, Англии, Болгарии и Польше. В настоящее время он продолжает эту работу, входя в редколлегии 8 журналов и периодических изданий. Кроме того, он является научным консультантом ряда зарубежных издательств (в том числе Brill, Amsterdam и VSP International Science Publishers, Utrecht).

Он награжден орденом «Знак Почета» и четырьмя медалями СССР.

Свое 75-летие Геннадий Ефремович Заиков встречает полный творческих сил и новых замыслов в различных областях естественных наук. Коллектив Академии желает Геннадию Ефремовичу крепкого здоровья и творческого долголетия!

ABSTRACTS

L.I. Matienko, L.A. Mosolova, G.E. Zaikov. Metallocomplex catalysis in oxidation processes. Kinetics and mechanisms.

Ways of increasing catalytic activity of complexes of transition metals towards oxidation of alkylarenes with molecular oxygen, described in the literature within last 10-15 years, are reviewed. Attention is focused on the original method of controlling the catalytic activity of complexes of $M(acac)_n$ ($M=Ni(II), Fe(II,III), Co(II)$) in the oxidation reactions of alkylarene (e.g., ethylbenzene and cumol) to hydroperoxides by introducing the mono- or polydentate electron-donating ligands L^2 . Modeling of the catalytically active complexes of nickel as selective catalysts for ethylbenzene oxidation to α -phenylethylhydroperoxide by introducing phenol (PhOH) in the binary system $\{Ni(II)(acac)_2 + L^2\}$, and also active complexes of nickel or iron by using quaternary ammonium salts and macrocyclic polyethers as L^2 , is successfully realized by the authors. The role of H-bonding in the mechanisms of the homogeneous catalysis is discussed. A strategy of controlling the catalytic activity of $Fe(II,III)(acac)_n \cdot L^2$ complexes ($L^2 = R_4NBr$ or 18-crown-6 (18C6) by introducing small amounts of H_2O ($\sim 10^{-3}$ mol/l) is proposed. The activity of Ni and Fe catalysts in the processes of radical chain initiation (O_2 activation) and radical chain propagation ($Catalyst + RO_2 \cdot \rightarrow$) in the reactions of ethylbenzene oxidation is discussed. The bibliography includes 144 references.

3

S.A. Reshetov, A.K. Frolkova, A.A. Muzyka. Influence of some structural characteristics of the ionic liquids on homogeneous and heterogeneous characteristics of their mixtures with water and alcohols.

33

The article presents a study of influence of the structural characteristics of ionic liquids, such as length of alkyl chain of the cation, cation's symmetry, type of the cation, type of the anion and some others, on the homogeneous and heterogeneous characteristics of the mixtures of ionic liquids with water and alcohol.

A.L. Taran, N.V. Konochova, V.E. Kuchinsky, Yu.A. Taran, D.S. Yakovlev, D.A. Kuzina, I.P. Titova. Suggestions on converting ammonium nitrate manufacturing capacity for production of porous ammonium nitrates and ammonium nitrate with fillers.

40

The way of increasing competitiveness of the existing domestic factories manufacturing nitrogen containing chemical fertilizers is suggested. The approach involves minimal retooling of the existing equipment which will allow production of the ammonium nitrates containing fillers (e.g., manufacturing of ASN, CAN, AC, NP, NK fertilizers) as well as manufacturing of porous ammonium nitrate (PAN).

V.M. Myasoedenkov, G.A. Nosov, E.M. Khaibulina. The effect of heat transfer on the efficiency of binary mixture separation in the method of countercurrent fractional crystallization.

45

The analysis of heat transfer influence on the efficiency of separation in the countercurrent fractional crystallization process was performed. Using a binary mixture as an example, it has been demonstrated that considering the influence of heat transfer on the separation results in decrease of the height of zone of the mass transfer in the countercurrent crystallization apparatus.

N.A. Bragina, J.G. Kirillova, A.I. Lutik, A.F. Mironov, V.I. Shvets. The organization and methodical support of the theoretical education of the graduate students specializing in the «Bioorganic chemistry» and «Biotechnology»

52

The organization and methodical support of the theoretical education of the graduate students specializing in the «bioorganic chemistry» and «biotechnology» are presented. Experience accumulated upon teaching the graduate students on the Department of Biotechnology and Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds of Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology in 2006/2007 and 2007/2008 academic years is discussed.

M.A. Grin, I.S. Lonin, E.S. Ol'shanskaya, A.F. Mironov. Synthesis of glycolconjugates of bacteriochlorophyll a and galectins ligand based on β -lactosylamine derivative.

56

Cycloimide bacteriochlorin p glycolconjugates with lactosylamine derivatives were obtained and their spectral properties were investigated for the first time.

L.Yu. Guryeva, A.K. Bolsheborodova, Y.L. Sebyakin. Synthesis of the hydrocarbon components of the lipid transport systems using click-chemistry

61

Neoglycolipids based on azide containing D -lactose derivative and di-esters of L -glutamic acid with terminal acetylene group were synthesized by click-chemistry technology. Prepared compounds could be utilized in targeted drug delivery systems.

N.N. Komova, T.A. Nikolskaya. Magnetic field influence on the sedimentation of cells containing magnetic particles.

67

Magnetic field influence on the macrophage with the absorbed magnetic particles is investigated. It is demonstrated that the application of magnetic field changes the speed of sedimentation of cells. Changes of the nonsymmetrical indicatrix of the scattered light indicates that shape of the cells have changed under the influence of the magnetic field.

S.P. Knyazev, A.D. Kirilin, E.A. Chernyshov, P.A. Storozhenko. Investigation of the reaction of the Direct Synthesis of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes from silicon, alcohols and ethers by quantum chemistry methods.

75

*The molecular and electronic structures and thermodynamic parameters of the reagents and the products of the Direct Synthesis Reaction of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes from silicon, alcohols and ethers were calculated by the Hartree-Fock, DFT (including B3LYP/6-311+G**) and other methods of computational chemistry.*

- V.F. Tretyakov, A.M. Ilolov, R.M. Talyshinsky, N.A. Frantsuzova, A.S Popov.* Thermodynamic and kinetic analysis of the chemical reaction of methanol dehydration to formaldehyde. Theoretical analysis of the possibility of conjugating the reaction of formaldehyde formation via dehydrogenation of methanol with other initiating reactions is conducted; and advantages of using hydrogen peroxide vs. organic inductors are discussed. When hydrogen peroxide is used, the reaction reaches stationary condition almost immediately. It is demonstrated that the induction and the targeted reaction proceed with high selectivity towards formaldehyde. 83
- A.A. Gorshkov, V.A. Lomovskoy, E.K. Naimi.* About the nature of the background in the internal friction spectrum of polycrystalline palladium. Analysis of the dissipation phenomena in the polycrystalline palladium in the range of temperatures from 120K to 800 K was conducted based on the spectrum of internal friction. It has been determined that set of relaxation mechanisms and kinetic phenomena contribute to the background of the spectrum. 85
- K.A. Dzhus, I.G. Shtatnii, S.A. Grigoriev.* Nano-structured electrocatalysts for hydrogen compressor with solid polymer electrolyte. Highly effective, carbon supported nano-structured electrocatalysts for application in hydrogen compressor with solid polymer electrolyte (PEM) are synthesized using a magnetron-ion dispersion method. New membrane electrode assemblies (MEA) are developed, using the synthesized catalytic materials. The MEAs allow for high specific characteristics of the hydrogen compressor. The developed electrocatalysts also can find applications in the other systems such as fuel cells and water electrolyzers with PEMs. 90
- G.M. Kuz'micheva, A.A. Sattarova.* Calculation of the isomorfic mixture limit in the system $\text{Ln}_3[\text{M}]_2\text{M}_3\text{O}_{12} - \text{Ln}_3[\text{Sc}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$; $\text{M} = \text{Ga, Al}$). The method of solid solution calculation in the system $\text{Ln}_3[\text{M}_2]\text{M}_3\text{O}_{12} - \text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{M}_{2-y}]\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$; $\text{M} = \text{Ga, Al}$) has been developed. The theoretical model has been confirmed by experimental data. 95
- M.Y. Boksha, Y.N. Filatov, V. A. Kozlov, Y.A. Naumova.* Predicting solubility of fluoropolymers. The article describes different approaches towards finding solubility parameter of fluoropolymers and also provides comparative analysis of the obtained values. 100
- I.Yu. Filatov, N.A. Gruzdev, Yu.N. Filatov.* Influence of polymeric additives on the process of electro casting and structure of nanofibrous materials. The effect of addition of polymeric blends to spinning solution on fiber diameter and on structure of the electrospun nanofibrous materials is investigated. 103
- E.M. Kartashov.* Basic principals of thermoelasticity in dynamic approximation. The paper discusses basic principals of thermoelasticity, which derived from the key equations in dynamic approximation. 107
- M.I. Skvortsova, N.S. Rukk.* Modeling the relationship between the structure and melting point of pyrazolone derivatives: topological approach. In the framework of the statistical approach the non-linear «structure – melting point» model for pyrazolone derivatives is constructed. Number of topological parameters calculated from the structural formula was used for the quantitative description of the molecular structure. The results of calculation of the melting points for a series of compounds of considered class are reported. 110

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru
 - Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.
 - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
 - Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.
-

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.