ISSN 1819-1487

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

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

СОДЕРЖАНИЕ

_	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
Вестник	Городский С.Н. Концентрационные автоколебания в процессах окиспительного карбонилирования непредельных соединений	
MIATVT	2. Окислительное карбонилирования непредельных соединении.	
	комплексов палладия Гальвари Б.Г. Станкасии И.В. Скаориова М.И. Исследорание гоометрии и	3
	электронного строения эндоэдральных комплексов $Pd_n(a)C_{60}$, n=1,,4	
6/2011	методами квантовой химии	19
0,2011	Захаров М.К., Старостина Ю.А., Назаров Д.Г. О целесообразности питания ректификационной колонны исхолной смесью	
оеқаорь	в виде пара	23
Научно-техническии	Карандина О.А., Ошанина И.В., Путин А.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Сравнение	
журпал	образцов оксида алюминия по отношению к оксиду азота(II) в воздухе	30
	Князев С.П., Гордеев Е.Г., Костюкович А.Ю., Шкулипа А.Ю. Дикарба-нидо-	25
	ундекабораты – топологический анализ Михайлин А. А. Клименко Н. М. Чаркин О. П. Теоретическое исследование	35
Издается с февраля 2006 г.	элементарных реакций дегидрирования амминоборатных	
Выходит один раз	и амминоаланатных комплексов магния	43
ь два месяца	рецикла на величину энергетических затрат	49
Учредитель	Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. Изомерия как общенаучное	- 4
МИТХТ им. М.В. Ломоносова		54
	Химия и Телпология органических веществ Мамедова Т.А., Талыбов А.Г., Андиюшенко Н.К., Алиева З.М.,	
	Теюбов Х.Ш., Третьяков В.Ф., Иванов С.В., Торховский В.Н. Особенности	
	получения биодизеля первого поколения в аппарате с вихревым слоем Могания d A У Борисова H Ю Борисова F Я Снитер	65
Главный редактор:	и свойства арилгетероалифатических аминоамидов	69
проф. Тимофеев В.С.	ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И	
проф Фропкова А К	БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИИ	
проф. Фомичев В.В.	<i>Сириллова Ю.Г.</i> Синтез мономеров γ-замещенных полиамидных миметиков	
	нуклеиновых кислот	72
	Комков А.Ю., Лебебев Ю.Б., Швец В.И. Разработка тест-системы для анализа эффекта «смены матрицы» при обратной транскрипции <i>in vitro</i>	77
	Отман С.А.М., Пшеничникова А.Б., Швец В.И. Экзополисахарид облигатной	
	метилотрофной бактерии Methylophilus quaylei: получение, очистка и изучение	81
	ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	04
	Кузнецов И.В., Чернышова О.В., Кольцов В.Ю. Электрохимическая	
	обработка (ЭХО) растворов кучного (КВ) и подземного (ПВ)	88
	выщелачивания урана Мищихина Е.А., Христич Э.А., Попенко В.И., Богуславский Л.И., Фомичев В.В.,	00
	Буслаева Т.М. Синтез наночастиц Y(OH)CO3 и Y2O3 при использовании жидких	
	межфазных границ и дальнейшая модификация их поверхности палладием	93
	системы $SnO_2 - TiO_2$	99
Редакционная коллегия:	Шаляпина А.Я., Хохлов Э.М., Полякова Л.А., Соловьева А.Ю. Синтез	102
доц. Биглов Р.Р.	и исследование своиств наночастиц на основе оксида цинка СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	102
проф. Дробот Д.В.	Коновалова Т.В., Юловская В.Д., Серенко О.А., Копылова Е.В. Влияние	
проф. Корнюшко В.Ф.	способа получения динамических термопластичных вулканизатов	105
акад. РАН Кузнецов Н. Г.	<i>Люсова Л.Р., Дорохова Т.Н.</i> Особенности клеев на основе бутадиен-стирольных	105
акад. ГАП Мирошников А.И.	термоэластопластов	109
чл корр. РАН Озерин А.Н.	Покидько Б.В., Плетнев М.Ю., Мельникова М.М. Исследование реологических свойств волных лисперсий монтмориллонита Таганского месторожления	113
проф. Серафимов Л.А.	Староверова О.В., Ольхов А.А., Кузьмичева Г.М., Доморощина Е.Н.,	
проф. Сухорукова С.М.	Власов С.В., Филатов Ю.Н. Ультратонкие волокна на основе биополимера	
проф. Тверской В.А.	полатадрокся бутарата (тп b), модифицированные напоразмерными модификациями диоксида титана	120
акад. РАН Цивадзе А.Ю.	СТРАНИЦЫ ИСТОРИИ	
акад. ГАМП ШВЕЦ Б.И. ЛОН Юповская В Л	<i>Васичева Л.Г.</i> О тех, кто начинал нашу историю. А.Н. Реформатский и С.Г. Крапивин	128
доц. юловокал в.д.	ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	130

Review		
MITHT	CONTENTS	
	THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY Gorodsky S.N. Self-oscillations of concentrations of unsaturated	
6/2011	2. Oxidative carbonylation of alkynes in solutions of palladium halide complexes <i>Gal'pern E.G., Stankevich I.V., Skvortsova M.I.</i> Investigation of the geometry and electronic structure of endobedral complexes $Pd_{-}@C_{-}@$ n=1 4	3
	by quantum chemistry methods Zakharov M.K., Starostina Y.A., Nazarov D.G. Conditions at which preliminary condensation of vapour before its inlet into a rectifying	19
Редакция: Агаянц И.М.	column is economically expedient <i>Karandina O.A., Oshanina I.V., Putin A.Yu., Bruk L.G., Temkin O.N.</i> Comparison of sorption capacity of activated carbons. zeolites and	23
Наумова Ю.А. Семерня Л.Г. Середина Г.Л.	industrial aluminum oxide with respect to nitric oxide (II) in the air Knyazev S.P., Gordeev E.G., Kostyukovitch A.Yu., Shkulipa A.Yu. Diostha vida undershortas: tanglagiagi anglygis	30 25
	<i>Mikhaylin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M.</i> Theoretical study of activation barriers for the stepwise dehydrogenation reactions	55
	of ammine magnesium borohydride and alumohydride complexes <i>Nazanskiy S.L.,Solokhin A.V., Istomina O.Yu.</i> Influence of recycled flow operation on the value of minimum energy consumption	43 49
Адрес редакции: 119571, г. Москва,	Serafimov L.A., Frolkova A.K., Raeva V.M. Isomerism as a general scientific concept CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES	54
пр. Вернадского, 86, к. Л-119 телефон: (495) 936 82 88	Mamedova T.A., Talibov A.G., Andryushenko N.K., Alieva Z.M., Teyubov Kh.Sh., Tretyakov V.F., Ivanov S.V., Torhovsky V.N. The features of producing the first generation biodiesel in an apparatus with a vortex sheet	65
e-mail: vestnik@mitht.ru	Mohammed A.Kh., Borisova N.Yu., Borisova E.Ya. Synthesis and properties of arylheteroaliphatic aminoamides CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS	69
	AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES Dezhenkov A.V., Lyanov M.A., Prokhorov D.I., Lysenko N.E., Esipova O.V., Kirillova Yu.G. Synthesis of monomers of γ-polyamide	
Подписано в печать	nucleic acids mimics Komkov A. Y., Lebedev Y. B., Shvets V.I. Test system creation for analysis	72
22.12.2011 г. Формат 60х90/8. Бумага офсетная. Гарнитура Times.	of template switching effect during a reverse transcription <i>in vitro</i> Otman S.A.M., Pshenichnikova A.B., Shvets V.I. Exopolysaccharide of obligate methylotrophic bacterium Methylophilus quaylei: preparation,	77
Печать офсетная. Уч. изд. листов 8,6	purification and study on carbohydrate and fractional composition CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS <i>Kuznetsov I.V., Chernyshova O.V., Koltsov V.Yu.</i> Studies on mother liquor	84
Заказ № 524. Тираж 500 экз.	of heap and sunken uranium leaching electrochemical treatment <i>Mischihina E.A., Khristich E.A., Popenko V.I., Boguslavsky L.I.,</i> <i>Fomichev V V. Buslaeva T M.</i> Synthesis of papoparticles of Y(OH)CO ₂ and Y ₂ O ₂	88
	using liquid interfaces and modification of their surface by palladium Safonov V.V., Tsigankov N.N. Conductivity of solid solutions of system	93
Отпечатано с оригинал-макета в «ГЕЛИОПРИНТ»	Shalyapina A.Ya., Hohlov E.M., Polyakova L.A., Soloveva A.U. Synthesis and study of properties of nanoparticles based on zinc oxide SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES	102
119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1	Konovalova T.V., Yulovskaya V.D., Serenko O.A., Kopylova E.V. The effect of blending conditions on the properties of dynamically vulcanized resins based on polyethylene/1,2-polybutadiene	105
	Lusova L.R., Dorokhova T.N. Features of adhesives on base of vinylaromatic thermoplastic elastomers	109
	<i>Poklako B.V., Pletnev M.Yu., Melnikova M.M.</i> Rheological behaviour of aqueous montmorillonite dispersions from the tagansky deposit <i>Staroverova O.V., Olkhov A.A., Kuzmicheva G.M., Domoroshchina E.N.,</i> <i>Vlasov S.V., Filatov Yu.N.</i> Ultrafine fibers on the basis of biopolymer	113
	of titanium dioxide HISTORY	120
	<i>Vasicheva L.G.</i> Those who started our history. A.N. Reformatsky and S.G. Krapivin	128
	RECOMMENDATIONS FOR AUTHORS	130

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.431.8

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ АВТОКОЛЕБАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. 2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ АЛКИНОВ В РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

С.Н. Городский, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза,

Центр коллективного пользования

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: gorodsky@yandex.ru

анный обзор посвящен результатам изучения феномена концентрационных колебаний в реакциях окислительного карбонилирования непредельных соединений, протекающих в условиях гомогенного металлокомплексного катализа. Во второй части обзора дается описание процессов окислительного карбонилирования различных алкинов, которых могут протекать в колебательном режиме. Представлены основные результаты математического моделирования изучаемых систем.

This review is devoted to studying the results of concentration oscillations phenomena observed in unsaturated compounds oxidative carbonylation. These homogeneous reactions are catalyzed by metal complexes. The second part of the review is devoted to describing various alkynes oxidative carbonylation, which can occur in oscillation mode. The main results of mathematic modeling of the studied systems are described.

Ключевые слова: колебательные реакции, металлокомплексный катализ, реакции окислительного карбонилирования, алкины и алкинолы.

Key words: oscillation reactions, catalysis by metal complexes, oxidative carbonylation reactions, alkynes and alkynoles.

5. Колебательные процессы, изучаемые на кафедре XTOOC МИТХТ (продолжение)

5.3. Реакция окислительного карбонилирования метилацетилена в метиловые эфиры метилмалеиновой и метилфумаровой кислот [1]

Как отмечалось в первой части обзора [2], в каталитической системе PdI₂–KI–CH₃OH были обнаружены колебательные режимы в реакции окислительного карбонилирования ацетилена и фенилацетилена. В дальнейшем в этой же системе нами были проведены эксперименты по окислительному карбонилированию метилацетилена до метиловых эфиров метилмалеиновой и метилфумаровой кислот (1).

Результаты стандартного опыта по карбонилированию метилацетилена выявили наличие устойчивых колебаний значений pH и E_{Pt} на протяжении нескольких часов (рис. 1). Впервые было предпринято систематическое исследование колебательного режима с использованием газообразного субстрата в реакции гомогенного металлокомплексного катализа. Нас заинтересовал метилацетилен по нескольким причинам:

 Процесс окислительного карбонилирования метилацетилена протекает в колебательном режиме без индукционного периода.

2) Колебательный режим имеет устойчивый характер: в течение 5-6 ч характеристики процесса (амплитуда и период) колебаний практически не меняются.

3) Несмотря на то, что процесс окислительного карбонилирования метилацетилена проводится в закрытой системе, его можно считать псевдостационарным, так как концентрации веществ, входящих в реакцию (1), меняются незначительно. Так, например, концентрация газов в ходе опыта меняется не более чем на 5%.

4) Принимая во внимание вышеперечисленные особенности колебательного режима процесса окислительного карбонилирования метилацетилена, видно, что математическое моделирование его намного облегчается по сравнению с математическим моделированием реакциии окислительного карбонилирования фенилацетилена.

$$CH_3C = CH + 2CO + 2CH_3OH + 1/2O_2 - H_3 - H_$$



Была отработана методика проведения стандартного опыта с метилацетиленом. Отмечена высокая чувствительность колебательного режима к составу газовой среды. Так, при содержании СО менее 45% об., а также при содержании метилацетилена менее 5% об. в смеси газов, колебания не развивались или очень быстро затухали. В ряде случаев наблюдалось возникновение колебаний только после введения ацетата натрия (0.024 М). Оптимальной оказалась газовая смесь состава: 50% об. СО, 30% об. О2 и 20% об. метилацетилена. В ходе исследований была отмечена чувствительность режима колебаний к интенсивности перемешивания: изменяются период и амплитуда колебаний. При этом полное прекращение перемешивания жидкой фазы на этапе развитых колебаний не приводит к какимзаметным изменениям: колебания либо продолжаются.

Важным отличием от колебательного режима в случае с фенилацетиленом является практически полное отсутствие индукционного периода для метилацетилена [1, 3]. В типичном для метилацетилена опыте (рис. 1) колебания Е_{Рt} и pH начинаются сразу после продувки системы газами и включения перемешивания. Потенциал платинового электрода колеблется в пределах от 150÷170 до -20÷-60 мВ, pH – от 5.5÷5.0 до 3.5÷4.0. За 4 ч опыта поглощается в среднем 10–15 мл газовой смеси.

Продукты реакции были зарегистрированы хроматографически на 3-х-метровой колонке с носителем «Апиезон на инертоне», а также с помощью метода протонного ядерного магнитного резонанса. Ими оказались эфиры метилмалеиновой и метилфумаровой кислот.

Было проведено исследование влияния начальных концентраций PdI₂, KI, парциальных давлений MA (метилацетилена), CO и O₂ на характеристики колебаний в процессе окислительного карбонилирования метилацетилена (рис. 1–3, таблица).

Влияние начальной концентрации KI на процесс колебаний исследовали в интервале $[KI]_0 = 0.1 \div 1.0 \text{ M} ([PdI_2]_0 = 0.005 \text{ M}; соотношение <math>[MA]_0:[CO]_0:[O_2]_0 = 5:3:2)$. Было показано, что при $[KI]_0 = 0.1 \text{ M}$ колебания возникают только после ввода NaOAc (0.063 ммоль). При увеличении концентрации KI уменьшаются амплитуда и общее время колебаний, увеличивается их частота. Форма колебаний существенно не меняется.

Изменение характеристик колебательного режима при варьировании $[PdI_2]_0$ исследовали в интервале $[PdI_2]_0$ от 0.001 до 0.015 М ([KI]_0 = = 0.4 М, соотношение $[MA]_0$:[CO]_0:[O_2]_0 = 5:3:2). При уменьшении концентрации PdI_2 от 0.015 до 0.001 М увеличиваются период и амплитуда колебаний. Также увеличивается и общее время колебаний.



карбонилированию метилацетилена (MA).





Условия проведения исследований: [PdI₂]₀ = 0.005 M; [KI]₀ = 0.4 M А – область устойчивых колебаний; В – область быстрозатухающих колебаний.

Для изучения влияния парциальных давлений MA, CO и O₂ в газометре готовили газовые смеси, точные составы которых проверяли с помощью ГАХ. Исследовались смеси, состав которых варьировали в следующих пределах: MA 10–64% об.; CO 3–57% об.; O₂ 1.6–41% об. Концентрации остальных реагентов были равны:

[KI]₀ = 0.4 M; [PdI₂]₀ = 0.005 М. Было показано, что устойчивые колебания наблюдаются при составах газа: МА не менее 25%, СО не менее 5%, О₂ не менее 3%. Во время продувки в реактор попадало некоторое количество азота, поэтому реальная газовая смесь была 4-хкомпонентной. Это несколько усложняет анализ влияния отдельных газов, хотя и не изменяет серьезно его результатов. Результаты проведенных опытов этой серии представлены на рис. 2. На рис. 3 показаны области реализации колебаний для метилацетилена (рис. 3а) и фенилацетилена (ФА) (рис. 3б) при разных составах газовой смеси. При построении треугольника для метилацетилена мы прибегли к искусственному приему: распределили долю, приходящуюся на МА, между СО и О2, сохраняя их соотношение. Таким образом, мы получили проекцию объемной области на плоскость СО- $O_{2}-N_{2}$ что дало возможность сравнить треугольные диаграммы для МА и ФА.

В работах [4, 5] по исследованию гомогенных колебательных процессов такой фактор как интенсивность перемешивания, оказывался существенным. В нашем случае в опытах с различными алкинами при изменении числа оборотов мешалки с 300 до 700 об/мин форма колебаний, а также их амплитуда меняются незначительно. Независимость характеристик процесса от интенсивности перемешивания позволяет считать, что скорости реакций в растворе не зависят от скорости диффузии газов в жидкую фазу и, следовательно, реакции протекают в кинетической области.



Рис. 3. Сравнение областей реализации колебаний в реакции окислительного карбонилирования метилацетилена (а) и фенилацетилена (б). А – область устойчивых колебаний; В – область быстрозатухающих колебаний.

Концентраци я реагентов, моль/л	Общее время опыта, мин	Объем поглощенных газов, мл	Индукцион- ный период, мин	Объем газов, поглощенных за индукцион- ный период, мл	Число колебаний	Период колебаний, Мин	E _(Pt) max	Колеба E _(Pt) min	ния pH max	pH min
				KI						
0.10*	155	14	33	2.0	6	11	0	-20	5.4	2.9
0.20	180	13.0	_	_	12	15	180	-20	4.65	2.3
0.40	250	47.9	_	_	23	8	150	-40	5.95	2.8
0.60	60	22.3	_	_	12	4	60	-70	4.40	3.85
0.75	47	4.5	_	_	9	2	95	-20	6.00	5.5
1.0	33	3.7	_	_	7	2	60	0	5.00	4.3
				PdI	2					
0.001	250	33.5	7	4.3	15	20	145	-60	5.15	4.0
0.005	250	47.9	_	_	23	8	150	-40	5.95	2.8
0.01	38	8.7	_	_	7	3	150	5	4.8	3.7
0.015	50	15.5	_	_	10	5	20	-30	6.25	3.6

Влияние концентраций реагентов на характеристики колебаний в реакции окислительного карбонилирования метилацетилена.

* До введения NaOAc колебаний не наблюдалось.

Изменение температуры привело к следующим результатам. При уменьшении температуры с 40 до 20°С период колебаний увеличивается, а их амплитуда и форма не меняются, и, наоборот, при повышении температуры

общее время колебаний уменьшается, и процесс заканчивается быстрее, чем в стандартном опыте.

Серия опытов с метилацетиленом была направлена на выяснение влияния растворителя

на возникновение колебательного режима в реакции (2). В качестве альтернативных растворителей были использованы этанол, изопропанол (пропан-2-ол) и *н*-бутанол (бутан-1-ол). Опыты проводились по стандартной методике.

В опытах с применением в качестве растворителя этанола и изопропанола колебаний отмечено не было. В обоих растворителях наблюдалась плохая растворимость иодида калия (поэтому концентрацию KI уменьшили

E_{Pt}, MB

0

до 0.2 М, а концентрацию PdI₂ соответственно до 0.00125 М). Отмечалось незначительное поглощение газов (5–10 мл). В бутаноле растворимость иодида калия была также не очень хорошей; однако поглощение газов было уже сравнимо с таковым в опыте с использованием метанола (28–30 мл). Колебания в бутаноле носили незатухающий характер (как в стандартном опыте), но в отличие от последнего после продувки реактора исходным газом наблюдался индукционный период (рис. 4а).





Сравнение начальных концентраций реагентов, в которых наблюдаются колебания в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена и метилацетилена, дают следующую картину (рис. 5).

Таким образом, в системе PdI₂–KI–CH₃OH– CH₃C≡CH было проведено систематическое исследование реакции окислительного карбонилирования метилацетилена в метиловые эфиры метилмалеиновой и метилфумаровой кислот; определены условия возникновения режима автоколебаний потенциала платинового электрода, значений pH и скорости поглощения газов (CO, MA и O₂) (диапазон концентраций реагентов); выявлены общие черты и различия колебательных режимов реакции для процессов с участием разных алкинов. Общим является схожесть формы и характеристик колебаний, а различия состоят в отсутствии индукционного периода и незатухающем характере колебаний в реакции карбонилирования метилацетилена. Выявлено влияние природы катиона и растворителя на процесс карбонилирования. Показано, что растворитель имеет более сильное влияние на колебательный режим изучаемого процесса, чем иодид; показана общность механизма возникновения автоколебаний для различных алкинов.



Рис. 5. Диапазоны концентраций, в которых наблюдаются колебания в реакции окислительного карбонилирования фенил- и метилацетилена.

5.4. Реакция окислительного карбонилирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) (2-метил-3бутин-2-ола) в системе PdI₂–KI–CH₃OH [1, 3, 6]

Целью данной работы являлось изучение колебательного режима реакции окислительного

карбонилирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) (2) и выяснение влияния внешних факторов (начальных концентраций реагентов и состава газовой смеси) на появление в данном процессе колебаний и на их характеристики.

В данной системе были выявлены колебания значений pH и E_{Pt}, характеризующиеся сравнительно небольшими амплитудами (50-70 мВ и 0.5-1.0 единиц рН, соответственно) и большими периодами (30-50 мин) (рис. 6). Среди продуктов реакции были идентифицированы 3гидрокси-3-метил-бутанон и метиловый эфир 3метил-2-бутеновой кислоты. Ранее выполненные эксперименты позволили определить некоторые из диапазонов начальных концентраций реагентов и составов газовой смеси, при которых в системе наблюдаются релаксационные колебания.



Рис. 6. Изменение потенциала E_{Pt} платинового электрода и pH в реакции карбонилирования ДМЭК в системе PdI₂-KI-CH₃OH. [KI]₀ = 0.36 M; [PdI₂]₀ = 0.005 M; [ДМЭК]₀ = 0.1 M; [CO]₀ = 58.0%; [O₂]₀ = 38.8%; [N₂]₀ = 3.20%.

Было проведено исследование влияния начальной концентрации KI на процесс. $[KI]_0$ варьировали от 0.032 до 0.048 М. Концентрации других реагентов были постоянны: $[PdI_2]_0 =$ 0.005 М; $[ДМЭК]_0 = 0.1$ М; $[CO]_0:[O_2]_0 = 3:2$. Колебания наблюдались в диапазоне $[KI]_0 =$ 0.036÷0.048 М. При концентрации $[KI]_0 =$ 0.048 М период колебаний значительно увеличивается, составляя 40 мин, амплитуда остается постоянной. Значения потенциала платинового электрода E_{Pt} лежат в пределах 70÷120 мВ, pH находится в области 4.5÷5.4 (рис. 7).

Опыты по выяснению влияния начальной концентрации PdI_2 проводились в интервале концентраций $[PdI_2]_0 = 0.0033-0.0061$ М. Концентрации других реагентов были постоян-ны: $[KI]_0 = 0.4$ М и $[ДМЭK]_0 = 0.1$ М, $[CO]_0:[O_2]_0 =$

= 3:2. Уменьшение концентрации иодида палладия приводит к уменьшению числа колебаний. Кроме того, при понижении концентрации наблюдается увеличение периода колебаний и амплитуды. Значения E_{Pt} находятся в интервале $60\div130 \text{ мB}$ (рис. 8). Увеличение концентрации PdI₂ приводит к практическому отсутствию колебаний, что говорит о приближении к верхней границе области концентраций, в которой реализуется колебательный режим. При трехкратном уменьшении [PdI₂]₀ период колебания возрастает с 15 до 60 мин.



Рис. 7. Окислительное карбонилирование диметилэтинилкарбинола в системе PdI₂-KI-CH₃OH.





Рис. 8. Окислительное карбонилирование диметилэтинилкарбинола в системе PdI₂–KI–CH₃OH. [KI]₀ = 0.4 M; [PdI₂]₀ = 0.0033 M; [ДМЭК]₀ = 0.1 M;

 $[CO]_0:[O_2]_0 = 3:2.$

Таким образом, при изучении реакции окислительного карбонилирования ДМЭК было установлено, что в исследуемых условиях четкие релаксационные колебания наблюдаются при концентрации $[PdI_2]_0 = 0.0033-0.0061$ М, достигая максимума количества колебаний при $[PdI_2]_0 = 0.005$ М; при уменьшении концентрации $[PdI_2]_0$ период колебания и амплитуда увеличиваются; колебания наблюдались в диапазоне $[KI]_0 = 0.036\div0.048$ М, максимум амплитуды наблюдался при концентрации $[KI]_0 = 0.048$ М; увеличение начальной концентрации СО в диапазоне 44–94% приводит к увеличению амплитуды и периода колебаний.

5.5. Реакция карбонилирования пропаргилового спирта в системе PdI₂-KI-CH₃OH до диметилового эфира итаконовой кислоты [7, 8]

Колебательный режим был обнаружен в реакции окислительного карбонилирования еще одного алкинола – пропаргилового спирта (ПС) в системе KI–PdI₂–CO–O₂–CH₃OH; данный процесс сопряжен с реакцией окисления СО в CO₂ (3) (рис. 9).

$$CH \equiv CCH_2OH + CO + O_2 + CH_3OH \xrightarrow{PdI_2, KI} H_3COOCCH_2C = CH_2 + COOCH_3$$

$$(3)$$

+ CH₃OC(O)C=CHCH₂COOCH₃ + CH₃OCC
$$\equiv$$
 CCH₂COOCH₃
 $|$ \parallel
OCH₃ O





В качестве основного продукта реакции был обнаружен диметиловый эфир итаконовой кислоты. Кроме методом масстого, удалось спектрометрии идентифицировать следующие соединения: диметиловый эфир пентин-2-диовой кислоты и диметиловый эфир 2-метоксипентен-2-диовой кислоты.

Колебательный режим реакции карбонилирования пропаргилового спирта наблюдается при: $[PdI_2]_0 = 0.005 \div 0.035 \text{ M}$, $[KI]_0 = 0.2 \div 0.45 \text{ M}$, $[CO]_0 = 60 \div 93\%$, $[\Pi C]_0 < 0.6 \text{ M}$.

Опыты с изменением концентраций катализатора и количеств субстрата сопровождаются падением значений рН до величин, меньших 1. Для того чтобы вернуть систему в рабочую область параметров, приходится вводить дополнительные количества основания (триэтиламина), что усложняет систему и отрицательно сказывается на воспроизводимости опытов. Было обнаружено присутствие в одном процессе двух серий колебаний, различающихся по периоду и амплитуде (рис. 10). Была предложена предварительная схема процесса, которая могла бы объяснить образование основных продуктов [7]. Данная схема подразумевает наличие в системе нескольких сопряженных процессов: реакции окисления СО до СО2, реакции аддитивного карбонилирования ПС до диметилового эфира итаконовой кислоты и реакции окислительного карбонилирования ПС до эфиров двух других дикислот. Такое протекание реакции явилось для нас неожиданным, поскольку ранее изученные нами реакции в сходных системах (KI-PdI₂-CO-O₂-фенилацетилен или метил-LiBr-PdBr2-CO-O2-фенилацетилен ацетилен; или метилацетилен; LiBr-PdBr2-H2O-(CH3)2CO-О2-СО) [1, 3, 6, 9] относились к процессам исключительно окислительного карбонилирования алкинов.

Механизм образования продуктов реакции карбонилирования пропаргилового спирта кратко можно представить следующими бруттоуравнениями маршрутов процесса (4)–(7) [7].



Рис. 10. Карбонилирование пропаргилового спирта в системе PdI_2 -KI-CH₃OH. [KI]₀ = 0.4 M; [PdI₂]₀ = 0.01 M; [ПС]₀ = 0.1 M; [CO]₀ = 55.9%; [O₂]₀ = 39.4%; [N₂]₀ = 4.7%.

Брутто-уравнение 1 маршрута (окисление монооксида углерода):

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 \tag{4}$$

Брутто-уравнение 2 маршрута (образование диметилового эфира итаконовой кислоты):

$$HC = CCH_2OH + 2CO + 2CH_3OH \longrightarrow CH_2 = C \underbrace{CH_2COOCH_3}_{COOCH_3} + H_2O$$
(5)

Брутто-уравнение 3 маршрута (образование диметилового эфира 2-пентин-1,5-диовой кислоты):

 $HC \equiv CCH_2OH + 2CO + 2CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3OCOC \equiv CCH_2COOCH_3 + 2H_2O$ (6) Брутто-уравнение 4 маршрута (образование диметилового эфира 2-метокси-2-пентен-1,5-диовой кислоты):

$$CH_{3}OCC = CCH_{2}COOCH_{3} + CH_{3}OH \xrightarrow{[Pd]} CH_{3}OC(O)C = CHCH_{2}COOCH_{3}$$
(7)

В качестве выводов можно отметить, что обнаружена новая колебательная система сопряженный процесс окисления СО в СО2 и карбонилирования пропаргилового спирта (ПС) в системе KI-PdI₂-CO-O₂-CH₃OH; определены границы концентраций реагентов и составов газовой смеси, в которых реализуется колебательный режим реакции - колебания наблюдаются при [PdI₂]₀ = 0.005÷0.035 M, [KI]₀ = 0.2÷0.45 M, [CO]₀ = 60÷93% и [ПС]₀ < 0.6 M, изменение данных параметров влияет на изменение периода и амплитуды колебаний; идентифицированы продукты и предложен предварительный механизм протекающей реакции.

5.6. Реакция окислительного карбонилирования метилацетилена и фенилацетилена в системе PdBr₂-LiBr-H₂O-(CH₃)₂CO до цитраконового и фенилмалеинового ангидридов [9]

системе исследуемой B (8) были обнаружены автоколебания значений потенциала платинового электрода (E_{Pt}) и pH, а также характерная ступенчатая форма кривой поглощения смеси газов (СО, О₂) (рис. 11, 12). Было изучено влияние состава исходной газовой смеси на характер колебаний. Установлено, что колебания в системе с фенилацетиленом наблюдаются при соотношении $[CO]_0:[O_2]_0 =$ 1:1.1. С увеличением доли кислорода в исходной газовой смеси ([CO]₀:[O₂]₀ = 1:2; $[CO]_0:[O_2]_0 = 1:3)$, система начинает смещаться в

область больших значений pH и меньших значений E_{Pt} , увеличиваются период и уменьшается амплитуда колебаний (рис. 11). В качестве основных продуктов при карбон-

илировании ФА удалось идентифицировать: фенилмалеиновый ангидрид и 4-метил-3пентен-2-он.



$$RC = CH + 2CO + 1/2O_2 + H_2O \xrightarrow{PdBr_2-LiBr_2-CH_3}$$

 $R = Ph, CH_3;$



Рис. 11. Влияние состава газов на режим колебаний в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена в системе PdBr₂–LiBr–H₂O–(CH₃)₂CO. (*a*) [CO]₀:[O₂]₀ = 1:1.1; (*б*) [CO]₀:[O₂]₀ = 1:3 (остальные условия одинаковые: [LiBr]₀ = 0.2 M; [PdBr₂]₀ = 0.01 M; [ФА]₀ = 0.1 M; V_{(CH3)2CO} = 10 мл; [H₂O]₀ = 0.75 M).

В качестве основных продуктов при карбонилировании МА удалось идентифицировать: цитраконовый ангидрид, 3,4-диметил-2циклопентен-1-он, 3-метил-4-пропил-2,5-фурандион.

Изменение состава газа за время опыта (около 120–180 мин) не превышало 5–7% об., поэтому опыты с МА проводились в закрытой по газу системе. В опытах с метилацетиленом варьировались состав газовой смеси, концентрации PdBr₂ и H₂O. При исследовании системы PdBr₂–LiBr–O₂–CO–MA–(CH₃)₂CO–вода было показано, что наиболее ярко выраженные колебания pH и E_{Pt} наблюдались при составе [MA]₀:[CO]₀:[O₂]₀ = 5:3:2, [PdBr₂]₀ = 0.01 M и начальной концентрации [H₂O]₀=0.73 M (рис. 12).

Была предложена предварительная схема механизма окислительного карбонилирования ФА в ангидрид фенилмалеиновой кислоты [8], которую можно представить в обобщенном виде следующим образом (рис. 13).

В результате проведенных исследований была выявлена область появления колебаний в системах PdBr₂–LiBr–O₂–CO–(CH₃)₂CO–H₂O– фенилацетилен (метилацетилен); показано, что существенное влияние на наличие и характеристики колебательного режима оказывает изменение начальных концентрации воды, катализатора и состава исходного газа (небольшой избыток кислорода по отношению к CO).



Рис. 12. Изменение значений E_{Pt} (a), pH (б) и количества поглощенного газа (в) в реакции окислительного карбонилирования метилацетилена в системе $PdBr_2$ -LiBr-H₂O-(CH₃)₂CO. [LiBr]₀ = 0.2 M; [PdBr₂]₀ = 0.01 M; V_{(CH3)2CO} = 10 мл; [MA]₀:[CO]₀:[CO]₀ = 5:3:2; [H₂O]₀ = 0.73 M.



Рис. 13. Схема механизма окислительного карбонилирования фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты.

5.7. Реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена и метилацетилена в системах PdHal₂-LiI(LiBr)-CH₃OH и PdHal₂-KI(KBr)-CH₃OH до фенил(метил)-малеатов и фенил(метил)-фумаратов

Полученные ранее на кафедре ХТООС МИТХТ им. М.В. Ломоносова данные [1–3] показывают, что в системах KI–PdI₂–фенилацетилен

(ФА) и KI–PdI₂–метилацетилен (МА) наблюдаются развитые релаксационные автоколебания E_{pt} и pH, которым соответствуют ступенчатые кривые поглощения смеси газов. Мы провели серию экспериментов по варьированию каталитической системы PdHal₂–MHal, где M – Li, K; Hal – I, Br, Cl. Полученные результаты представлены ниже.

Замена аниона в составе катализатора

В результате проведенных экспериментов было показано, что при замене PdI_2 на $PdCl_2$ также наблюдаются устойчивые колебания E_{pt} и pH, однако для выхода на режим колебаний при карбонилировании MA необходимо вводить основание – триэтиламин (ТЭА) (рис. 14). Опыты с ФА в данной системе успешно протекали и без добавок ТЭА (рис. 15).



Рис. 14. Окислительное карбонилирование МА в системе KI – PdCl₂

[KI]₀ = 0.4 M; [PdCl₂]₀ = 0.05 M; [TЭА]₀ = 0.003 M; V_{CH3OH} = 10 мл; [MA]₀:[CO]₀:[O₂]₀ = 5:3:2.



Рис. 15. Окислительное карбонилирование ΦA в системе KI–PdCl₂ [KI]₀ = 0.4 M; [PdCl₂]₀ = 0.05 M; [ΦA]₀ = 0.1 M;

 $V_{CH3OH} = 10$ мл; [CO]₀:[O₂]₀ = 1:1.

В каталитической системе KI–PdBr₂ также наблюдались концентрационные колебания, они продолжались в среднем около 2 ч, однако протекали при немного более низких значениях pH, равных 3.0–4.0. Эти опыты проводили с использованием ФА (рис. 16) и МА (рис. 17) в качестве субстрата.



Рис. 16. Окислительное карбонилирование ФА в системе KI–PdBr₂

$$\begin{split} [\text{KI}]_0 = 0.4 \text{ M}; \ [\text{PdBr}_2]_0 = 0.05 \text{ M}; \ [\Phi\text{A}]_0 = 0.1 \text{ M}; \\ \text{V}_{\text{CH3OH}} = 10 \text{ m}\pi; \ [\text{CO}]_0\text{:}[\text{O}_2]_0 = 1\text{:}2. \end{split}$$



Рис. 17. Опыт по окислительному карбонилированию МА в системе KI–PdBr₂ [KI]₀ = 0.4 M; [PdBr₂]₀ = 0.05 M; V_{CH3OH} = 10 мл; [MA]₀:[CO]₀:[O]₀ = 5:3:2.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что природа аниона влияет на характеристики (период, амплитуда) колебаний.

Исследование систем, содержащих бромиды калия и лития

Во всех опытах предыдущей серии в реакционной системе присутствовали иодиданионы, это, как может показаться на первый взгляд, обеспечивает необходимые условия для возникновения колебаний в системе. Для проверки этого предположения был проделан ряд экспериментов, в которых иодид-анион вводили только в составе PdI₂, а вместо иодида калия использовали бромиды калия и лития. Ни в одном опыте этой серии колебаний зафиксировано не было, что может говорить о более сложном, чем предполагалось изначально, характере влияния иодид-анионов в системе.





Т, мин

Рис. 18. Окислительное карбонилирование ФА в системах LiBr–PdI₂ (а) и KBr–PdI₂ (б) [LiBr]₀ = 0.4 M; ([KBr]₀ = 0.4 M); [PdI₂]₀ = 0.05 M;

 $[\Phi A]_0 = 0.1 \text{ M}; V_{CH3OH} = 10 \text{ мл}; [CO]_0:[O_2]_0 = 1:1.$

Характер изменения E_{Pt} и pH был похожими для опытов с бромидами калия и лития, хотя абсолютные значения различались. Потенциал в начале опыта падал на 50–100 мB, достигая к 15–20-й минуте своего минимума (–50÷–60 мB), затем плавно рос, выходя к 60-й минуте опыта на постоянное значение (230 мB для KBr и 100 мB для LiBr). Значения pH падали синхронно с изменениями E_{Pt} к 15–20-й минуте опыта, оставаясь затем постоянными, или медленно уменьшаясь до 0.5–2.0 (рис.18).

Исследование систем с бромидами палладия

В этой серии экспериментов изучались системы, включающие PdBr₂ и LiI или LiBr. Для этой серии характерна плохая воспроизво-

димость, что, возможно, связано с узким диапазоном начальных концентраций входящих в систему реагентов, который обеспечивает наличие колебательного режима. Колебания, которые удалось зафиксировать, имеют устойчивый характер и носят черты хаотичности. Также следует отметить, что системы с PdBr₂ имеют довольно низкое значение pH – от 0 до 2. В начале опыта после продувки системы смесью газов часто наблюдается восстановление PdBr₂. В подобных случаях в опытах с МА внесение триэтиламина приводило к появлению колебаний, однако они были далеки от устойчивых (рис. 19-21). Кроме того, до конца не ясна роль триэтиламина и других оснований в процессе инициирования колебаний.



Рис. 19. Окислительное карбонилирование ΦA в системе LiI–PdBr₂. [LiI]₀ = 0.4 M; [PdBr₂]₀ = 0.05 M; [ΦA]₀ = 0.1 M; V_{CH3OH} = 10 мл; [CO]₀:[O₂]₀ = 3:2.



Рис. 20. Окислительное карбонилирование ФА в системе LiBr–PdBr₂. [LiBr]₀ = 0.4 M; [PdBr₂]₀ = 0.05 M; [ФА]₀ = 0.1 M; V_{CH3OH} = 10 мл; [CO]₀:[O₂]₀ = 3:2.



Рис. 21. Окислительное карбонилирование MA в системе LiBr–PdBr₂. [LiBr]₀ = 0.4 M; [PdBr₂]₀ = 0.05 M; [TЭА]₀ = 0.003 M; V_{CH3OH} = 10 мл; [MA]₀:[CO]₀:[O₂]₀ = 5:3:2.

В ходе выполнения исследований в были обнаружены колебания в процессе метанольных растворах, содержащих PdBr₂, поглощения смеси газов (рис. 22).



Рис. 22. Колебательный феномен, наблюдающийся при поглощении смеси газов

в опытах по окислительному карбонилированию ФА в системе LiBr–PdBr₂.

 $[LiBr]_0 = 0.4 \text{ M}; [PdBr_2]_0 = 0.01 \text{ M}; [\Phi A]_0 = 0.1 \text{ M};$ $V_{CH3OH} = 10 \text{ мл.}$

Этот эффект был также обнаружен в экспериментах по карбонилированию алкинов, проводимых в некоторых других системах, содержащих PdBr₂. Этот факт, интересный сам по себе, может свидетельствовать о схожести механизмов реакций карбонилирования с участием бромида палладия в разных реакционных системах. Для его строгого подтверждения и объяснения требуются дальнейшие эксперименты.

В заключение можно сказать, что среди исследованных систем обнаружены устойчивые колебания E_{pt} и pH в реакциях окислительного карбонилирования ФА и МА до метиловых эфиров фенил(метил)-малеиновой и фенил(метил)-фумаровой кислот в присутствии KI и галогенида палладия в реакционном растворе; нерегулярные колебания в системах, включающих PdBr₂; и отсутствие колебаний в системах PdI₂–K(Li)Br. Обнаружен также колебательный феномен поглощения смеси газов в опытах с использованием PdBr₂.

5.8. Реакция окислительного карбонилирования терминальных алкинов состава C_9 , C_{10} и C_{12} в системе PdI_2 –KI– CH_3OH

В недавно проведенных экспериментах было показано, что терминальные алкины – 1-нонин, 1-децин и 1-додецин проявляют развитые колебания величин Е_{Pt}, pH и количества поглощенного газа (рис. 23). На кривой поглощения газовой смеси явно просматривается характерная для колебательных процессов «ступенчатость». Следует отметить, что для начала колебаний приходилось вводить в систему порцию триэтиламина (3–5 мкл). Колебания, полученные в стандартных условиях, несколько отличались в зависимости от природы алкина.

В данное время проводится идентификация продуктов изучаемых реакций, а также исследование влияния начальных концентраций реагентов, входящих в систему, на характеристики колебаний. Уже сейчас можно утверждать, что феномен концентрационных колебаний проявляется в широком диапазоне терминальных алкинов – от метилацетилена до 1-додецина. Это может свидетельствовать о существовании единого механизма возникновения колебаний в реакциях окислительного карбонилирования различных алкинов.



Рис. 23. Изменение потенциала платинового электрода в процессе окислительного карбонилирования 1-нонина в системе PdI₂–KI–CH₃OH. [KI]₀ = 0.4 M; [PdI₂]₀ = 0.01 M; [1-нонин]₀ = 0.1 M; [CO]₀:[O₂]₀ = 3:2.

6. Математическое моделирование колебательных процессов

До сих пор стадии синтеза малеатов рассматривали в рамках линейного механизма, считая одну из первых стадий взаимодействия PdI₂ с PhC≡CH (и CO) необратимой [10, 11]. Образование двух молекул HPdI вряд ли происходит в одном элементарном акте. Судя по всем приведенным результатам и учитывая информацию о гипотезах, сформулированных в литературе для других процессов карбонилирования, можно было полагать, что реакционная сеть процесса окислительного карбонилирования в условиях колебательного режима при наличии большого числа нелинейных стадий будет весьма большой.

К сожалению, подходы к выдвижению гипотез для потенциально колебательных процессов пока не развиты. Сложнейшей и пока нерешенной проблемой является и метод поиска констант по экспериментальным данным. Если попытка описать процесс, протекающий в режиме автоколебаний, с помощью кинетической модели, полученной ИЗ гипотетического механизма, оказывается неудачной, то всегда альтернатива: либо гипотетический есть механизм не содержит нужных стадий, либо не найдены «правильные» значения констант для рассматриваемых стадий.

Реакционная сеть процесса окислительного карбонилирования фенилацетилена, составленная нами на основе литературных данных и наших экспериментов, состоит из 32 элементарных и псевдоэлементарных стадий.

Выбрав в качестве базовых стадии зарождения активных комплексов Pd(I), карбонилирования, автокатализа и окисления гидридов (всего 8 стадий), комбинируя их и дополняя получающиеся варианты для сбалансированности механизмов по всем входящим в них

интермедиатам, мы получили набор, состоящий из 350 механизмов [12]. Исследовать все механизмы подробно, не имея приемлемого алгоритма подбора k_i, было невозможно. Поэтому в первом варианте мы ограничились рассмотрением набора из 10 механизмов, наиболее приемлемых с химической точки зрения. Константы для этих моделей были найдены перебором. Среди этих механизмов установлены такие, которые при численном интегрировании соответствующих систем дифференциальных уравнений при заданных начальных концентрациях реагентов давали периодические решения (т. е. обнаруживали колебания, сходные с экспериментальными). Всего таких механизмов было найдено 4, еще в двух картина изменений концентраций реагентов потенциально близка к колебательной.

Более подробно результаты математического моделирования приведены в работах [1, 3, 12]. Здесь приведены лишь самые общие результаты.

Моделирование было выполнено с помощью пакета программ STEP, любезно предоставленного нам сотрудниками Института математики СО РАН [13]. Как видно из рис. 24, 25, нам удалось добиться качественного соответствия исследуемых моделей и экспериментальных данных. В дальнейшем нам предстоит попробовать перейти на количественный уровень описания наблюдаемых в натурных опытах феноменов.



Рис. 24. Результаты математического моделирования реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена – решение системы дифференциальных уравнений: (a) –lg [[PdI₂]²/[Pd₂I₂]]; (б) –lg [HI].



Рис. 25. Колебания значений E_{Pt} (а) и pH (б) в процессе окислительного карбонилирования фенилацетилена.

 $[KI]_0 = 0.4 \text{ M}; [\Phi A]_0 = 0.1 \text{ M}; [CO]_0:[O_2]_0 = 3:2;$ $[PdI_2]_0 = 0.005 \text{ M}.$

Из набора гипотетических механизмов карбонилирования окислительного алкинов. предложенных ранее [12], МЫ выбрали несколько механизмов для проверки наличия в них стационарных состояний с использованием теории дефицитности реакционных сетей и теоретико-графового подхода, разработанных Ф. Хорном, Р. Джексоном и М. Файнбергом [14-18]. Эти методы позволяют по структуре реакционной сети определить, может ли данная система содержать в фазовом пространстве стационарные точки, замкнутые траектории и, следовательно, быть потенциально способной к нетривиальному динамическому поведению.

В первом из упомянутых методов определяется некий положительный индекс, названный авторами дефицитностью реакционной сети σ:

 $\sigma = n - l - s,$

где n – число комплексов в данной сети; l – количество классов связности; s – ранг реакционной сети.

Комплексом называется совокупность реактантов, расположенных слева или справа от реакционной стрелки; классом связности – цепочка реакций, связанных одинаковыми комплексами (причем каждый комплекс должен быть представлен в пределах данной сети только один раз); рангом сети – ранг стехиометрической матрицы веществ, входящих в данную реакционную сеть.

Второй метод заключается в изображении реакционной системы в виде специального графа, названного авторами графом связи вещество – комплекс (Species–Complex–Linkage Graph; SCL-Graph).

Используя описанные подходы, мы проанализировали выбранные механизмы реакции окислительного карбонилирования алкинов. В качестве примера рассмотрим результаты анализа механизма № 1.

Механизм № 1

1. $PdI_2 + \{CO\} + \{H_2O\} \rightarrow HPdI + \{CO_2\} + HI$

2. $PdI_2 + HPdI \rightarrow Pd_2I_2 + HI$

3 Pd_2I_2 + {2CO} + RC=CH + {2CH_3OH} \rightarrow {Продукты} + 2HPdI

4. HPdI + $I_2 \rightarrow PdI_2 + HI$

5. $Pd(0) + I_2 \rightarrow PdI_2$

6. 2HPdI + $\{1/2O_2\} \rightarrow PdI_2 + Pd(0) + \{H_2O\}$

7. 2HI + $\{1/2O_2\} \rightarrow I_2 + \{H_2O\}$

Запишем его, исключив вещества, заключенные в круглые скобки – изменение концентрации их в ходе опыта незначительно или оно не оказывает заметного влияния на режим автоколебаний. Получим систему вида:

 $PdI_2 \rightarrow HPdI + HI$

 $PdI_2 + HPdI \rightarrow Pd_2I_2 + HI$

 $Pd_2I_2 + RC \equiv CH \rightarrow 2HPdI$

 $HPdI + I_2 \rightarrow PdI_2 + HI$

$$\begin{array}{l} Pd(0)+I_2 \rightarrow PdI_2 \\ 2HPdI \rightarrow PdI_2 + Pd(0) \\ 2HI \rightarrow I_2 \end{array}$$

Эта система содержит 12 комплексов: (PdI₂), (HPdI + HI), (PdI₂ + HPdI), (Pd₂I₂ + HI), (Pd₂I₂ + RC=CH), (2HPdI), (HPdI + I₂), (PdI₂ + HI), (Pd(0) + I₂), (PdI₂ + Pd(0)), (2HI), (I₂).

Сеть имеет 5 классов связности: $L_1 = \{Pd(0) + I_2; PdI_2; HPdI + HI\}; L_2 = \{PdI_2 + HPdI; Pd_2I_2 + HI\}; L_3 = \{Pd_2I_2 + RC \equiv CH; 2HPdI; PdI_2 + Pd(0)\}; L_4 = \{HPdI + I_2; PdI_2 + HI\}; L_5 = \{2HI; I_2\}.$

SCL-граф данной системы представлен на рис. 26. Граф такой сложной системы, какой является механизм № 1, содержит несколько циклов и не может быть изображен целиком на плоскости. Поэтому на рис. 26 дуга HI – L₂ располагается над плоскостью рисунка. Анализ графа показывает, что данная система может иметь стационарные состояния: она содержит наряду с циклами специального вида (о- и sциклы) циклы, не принадлежащие ни к одному из специальных классов. А это, согласно разработанному подходу, М. Файнбергом, может означать, что система потенциально способна к нетривиальному поведению.



Рис. 26. SCL-граф механизма № 1.

Тот же самый вывод можно сделать, используя теоремы дефицитности сетей [17, 18].

PdI₂ HPdI HI Pd₂I₂ Pd RC≡CH I_2 0 1 -1 1 1 0 0 0 2 0 0 0 -1 -1 1 1 3 0 2 0 $^{-1}$ 0 0 -1 4 -2 0 0 1 0 0 1 5 -1 0 0 0 1 1 -16 0 0 0 $^{-1}$ 0 1 $^{-1}$ 7 0 0 _? 0 0 1 0

Серией эквивалентных преобразований приводим данную стехиометрическую матрицу к треугольному виду:

/	-1	0	0	-1	Ō	2	0
/÷	0	-1	0	0	1	-1	1 \
1	0	0	1	0	0	-2	1
÷	0	0	0	1	1	-1	-1
, i	0	0	0	0	1	1	-1 /
	0	-1	-1	0	Ō	0	1/
	0	1	0	0	-2	0	0/

Откуда видно, что ранг матрицы и величина s равны 5. Следовательно, $\sigma = 12 - 5 - 5 = 2$.

Согласно теореме единичной дефицитности [17], можно утверждать, что данная сеть имеет стационарные состояния, так как сумма дефицитностей отдельных классов связности равна дефицитности всей сети, как того и требует теорема о единичном дефиците.

Итак, анализ представленного гипотетического механизма по методу М. Файнберга показывает, что данная система может иметь в области фазового пространства стационарные точки, что, в свою очередь, может говорить о наличии колебательных режимов в течение реакции. Эти режимы нам удалось обнаружить, как было сказано выше, в 4-х моделях изучаемого процесса.

Выводы

В ходе проведенных в последнее время исследований удалось обнаружить целый ряд новых колебательных реакций окислительного карбонилирования непредельных соединений:

 ацетилена в эфиры малеиновой и фумаровой кислот в системе PdBr₂-HBr-PPh₃-ДМСО-С₄H₉OH;

• фенилацетилена в метиловые эфиры фенилмалеиновой и фенилфумаровой кислот в системах PdI₂-KI-CH₃OH (C₄H₉OH) и PdBr₂-LiBr-CH₃OH (C₄H₉OH);

• метилацетилена в метиловые эфиры метилмалеиновой и метилфумаровой кислот в системах PdI₂-KI-CH₃OH (C₄H₉OH) и PdBr₂-LiBr-CH₃OH (C₄H₉OH);

• диметилэтинилкарбинола в системе PdI₂-KI-CH₃OH;

• пропаргилового спирта в диметиловые эфиры итаконовой кислоты и ее изомеров в

системе PdI₂-KI-CH₃OH;

выглядит следующим образом:

• метилацетилена в цитраконовый ангидрид в системе PdBr₂-LiBr-H₂O-(CH₃)₂CO;

Стехиометрическая матрица данной системы

• фенилацетилена в фенилмалеиновый ангидрид в системе PdBr₂-LiBr-H₂O-(CH₃)₂CO;

• фенилацетилена и метилацетилена в системах PdHal₂-LiI(LiBr)-CH₃OH и PdHal₂-KI(KBr)-CH₃OH до фенил(метил)-малеатов и фенил(метил)-фумаратов;

• терминальных алкинов состава C_9 , C_{10} и C_{12} в системе PdI_2 --KI--CH₃OH.

В ходе исследований были получены следующие результаты:

 определены области существования колебательных режимов в нескольких открытых осцилляторах;

 предложены предварительные механизмы наблюдаемых в эксперименте явлений;

 созданы математические модели, качественно описывающие феномен колебаний в исследованных системах;

 изучается возможность влияния режима колебаний на характеристики процесса (выход целевых продуктов, селективность процесса, активность каталитической системы).

Подводя итог всего изложенного выше материала, авторам данного обзора хочется надеяться, что в результате длительной работы коллектива сотрудников кафедр ХТООС и ОХТ МИТХТ, а также работ наших коллег из Школы химического инжиниринга и современных материалов университета Ньюкасла (Великобритания), нам удалось продемонстрировать перспективность поисков новых колебательных реакций в процессах окислительного карбонилирования непредельных соединений. По нашему мнению, сейчас формируется новое направление в исследовании колебательных процессов изучение органических реакций синтеза сложных молекул в условиях металлокомплексного катализа. Поиск новых колебательных реакций с участием соединений переходных металлов может дать интересные результаты, как с точки зрения расширения представлений о механизме протекания этих реакций, так и с практической точки зрения. Повышение выхода целевого продукта и увеличение его селективности путем использования колебательного режима; возможность разработки достаточно простого и надежного способа определения концентраций металлов в водных и неводных растворах; использование колебательных реакций для дозированной доставки лекарственных препаратов внутрь организма человека и животных; регулирование при помощи колебательной реакции промышленных процессов – эти и многие другие, открытые в недалеком будущем, направления использования колебательных реакций делают их изучение задачей крайне полезной и перспективной.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность коллективам кафедр ХТООС и ОХТ МИТХТ имени М.В. Ломоносова, а также сотрудникам Центра коллективного пользования МИТХТ за постоянную помощь и поддержку проводимых исследований. Автор выражает благодарность профессорам Темкину О.Н., Бруку Л.Г. и Флиду В.Р. за чуткое и внимательное отношение к проводимым исследованиям, за постоянную помощь и всестороннее обсуждение возникающих в ходе работ проблем; д.ф.-м.н. Фадееву С. И., к.ф.-м.н. Гайновой И. А. (Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Новосибирск) и д.ф.-м.н. Ивановой А. Н. (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка) за большую помощь в проведении математического моделирования, а также профессору Аллену Р. Райту из университета г. Ньюкасла (Великобритания). Отдельная благодарность студентам МИТХТ всех курсов, принимающих непосредственное участие в проводимых исследованиях.

Данные исследования выполняются при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00-03-32037, 05-03-33151 и 09-03-01072).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Городский С.Н., Каленова Е.С., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний // Известия АН. Сер. хим. 2003. № 7. С. 1452–1461.

2. Городский С.Н., Новакович К. Концентрационные автоколебания в процессах окислительного карбонилирования непредельных соединений. 1. Процессы окислительного карбонилирования ацетилена и фенилацетилена // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 3–19.

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

4. Ванаг В.К. Флуктуации в нелинейных химических реакциях, протекающих в ансамбле взаимодействующих микрообъемов / В кн.: Российская наука. Выстоять и возродиться. – М.: Наука, 1997. С. 207–214.

5. Магомедбеков У.Г. Автоколебания в системе аскорбиновая кислота – дегидроаскорби-новая кислота в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 2. С. 75–88.

6. Городский С.Н., Курдюков А.В. кислительное карбонилирование диметилэтинилкарби-нола в колебательном режиме // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 85–88.

7. Городский С.Н., Курдюков А.В., Темкин О.Н. Колебательный режим в реакции карбонилирования пропаргилового спирта // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 5. № 1. С. 35–41.

8. Gorodsky S.N., Bruk L.G., Istomina A.E., Kurdiukov A.V., Temkin O.N. Alkynes carbony-lation reactions in solutions of palladium complexes as a new class of oscillatory processes // Topics in Catalysis. 2009. V. 52. № 6-7. P. 557–562.

9. Городский С.Н., Касаткина О.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Новая колебательная реакция – окислительное карбонилирование фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 2. С. 72–75.

10. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 206–243.

11. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd(II, I, 0) в каталитических реакциях окислительного карбонилирования // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 5. С. 661–677.

12. Городский С.Н. Разработка кинетической модели катализируемого комплексами палладия автоколебательного процесса окислительного карбонилирования алкинов: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 168 с.

13. Фадеев С.И., Гайнова И.А., Березин А.Ю. Применение пакета "STEP" для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида. – Новосибирск: Изд-во Института математики, 1995. 52 с.

14. Horn F.J., Jackson R. General mass action kinetics // Arch. Rational Mech. Anal. 1972. V. 47. P. 81–116.

15. Feinberg M., Horn F. Dynamics of open chemical systems and the algebraic structure of the underlying network of chemical reactions // Chem. Eng. Sci. 1974. V. 29. P. 775–787.

16. Feinberg M. Chemical oscillations, multiple equilibria and reaction network structure / In: Dynamics and Modelling of Reactive Systems / Ed. W. Stewart, W. H. Ray, C. Coneley. – New York: Academic Press, 1980. P. 59–130.

17. Feinberg M. Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors. I. The deficiency zero and the deficiency one theorems // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 42. P. 2229–2268.

18. Feinberg M. Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors. II. Multiple steady states for networks of deficiency one // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. P. 1–25.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 541.67

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pdn@C60, n=1,...,4, МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Е.Г. Гальперн, научный сотрудник, И.В. Станкевич, ведущий научный сотрудник, *М.И. Скворцова, доцент

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН *кафедра Высшей и прикладной математики, МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: skvorivan@mail.ru

Марков и стабильности (DFT/PBE) проведено исследование геометрии, электронного строения и стабильности эндоэдральных комплексов Pd_n@C₆₀, n=1,...,4. В качестве меры стабильности этих соединений использованы теплоты ∆H_f образования этих комплексов из C₆₀ и п атомов Pd. В частности, установлено, что образование комплексов Pd_n@C₆₀ при n=1,2,3 энергетически выгодно, а при n=4 эта реакция носит эндотермический характер.

The geometry, electronic structure and stability of endohedral complexes $Pd_n@C_{60}$, n=1,...,4, were investigated by a quantum chemistry method (DFT/PBE). The heat of formation ΔH_f of a complex consisting of C_{60} and n Pd atoms was used as a measure of complex stability. In particular, it was is established that this reaction is exothermal for n=1-3 and endothermal for n=4.

Ключевые слова: фуллерены, палладий, эндоэдральные комплексы, квантовая химия, DFT/PBEметод, функционал электронной плотности, сродство к электрону, заряды на атомах.

Key words: fullerenes, palladium, endohedral complexes, quantum chemistry, DFT/PBE method, electron density functional, affinity to electron, atom charges.

Введение

Компьютерное построение моделей новых молекулярных соединений и прогнозирование их свойств являются актуальными задачами современной теоретической химии.

Хорошо известно, что атомы таких переходных элементов как, например, палладия Pd, платины Pt и др. образуют комплексы, проявляющие каталитическую активность в реакциях с молекулярным водородом (например, при гидрировании ненасыщенных углеводородов, фуллеренов и др. [1-3]). Среди этих систем наиболее изучены комплексы палладия. Недавно были синтезированы комплексы Pd с фуллереном С₆₀, а также с углеродными нанотрубами (Pd/УНТ) [4, 5]. Эти комплексы проявляют достаточно высокую каталитическую активность при гидрировании дифенилацетилена, в реакции Сузуки (описывающей взаимодействие арилборных кислот с арилгалогенидами), в реакции Хека (описывающей арилирование олефинов) и в некоторых других органических реакциях. Предполагается [1,2], что комплексы Pd с фуллереном С₆₀ имеют полимерную структуру, состоящую из чередующихся атомов Pd и фуллеренов, связанных с атомами Pd связями η^2 -типа. При увеличении доли атомов Pd могут образовываться трехмерные сети Pd₃C₆₀, имеющие упорядоченную структуру объемно-центрированного типа с параметром решетки а=11.3 Å [2]. Каждая молекула C₆₀ расположена в центре октаэдра из атомов Pd, а каждый атом Pd соседствует с двумя молекулами фуллерена. Расстояние от Pd до ближайшего атома углерода фуллерена составляет 2.27 Å. Отметим, что длина связи Pd–Pd в димере Pd₂ составляет 2.57 Å.

Фуллерены с адсорбированными атомами Pd изучались в ряде работ [6–10]. Так, в статье [9] в рамках теории DFT исследовались экзоэдральные комплексы Pd_nC₆₀, n=1,...,6. Показано, что энергия связи Pd–C₆₀ в таких системах лежит в пределах 132.4–134.1 кДж/моль и практически не зависит от числа адсорбированных атомов Pd. В этой же работе рассматривалась адсорбция димера Pd₂ на C₆₀. Показано, что энергия связи Pd₂–C₆₀ для наиболее стабильной структуры составляет 145.0 кДж/моль. Сделан вывод о том, что атомы Pd и комплексы Pd₂–C₆₀ могут существовать в равновесии.

Наряду с упомянутой выше структурой Pd_3C_{60} в литературе описан ряд структур Pd_xC_{60} с различными значениями х [6, 8]. Возникает естественный вопрос о природе и структуре комплексов вида $Pd_x(C_{60})_y$. В работах [10,11] нами проведено теоретическое исследование структуры и электронного строения следующих комплексов: $Pd(C_{60})_2$, $Pd_2(C_{60})_2$, $Pd_3(C_{60})_2$, $Pd_6(C_{60})_3$, $[Pd_3C_{60}]_n$. Эти комплексы имеют полисэндвичеву структуру. Кластеры палладия Pd_n располагаются в областях между фуллеренами. Рассчитана равновесная геометрия этих систем, оценена их стабильность. Отметим, что комплекс $[Pd_3C_{60}]_n$ имеет квазиодномерную полимерную структуру.

Одним из интересных и перспективных классов соединений, пока еще не синтезированных, являются эндоэдральные комплексы $Pd_n@C_{60}$ фуллерена C_{60} и n атомов палладия Pd (n=1, 2,...), расположенными внутри фуллерена.

На рис.1 приведены примеры таких соединений при n=1,...,4.



Рис. 1. Структуры эндоэдральных комплексов Pd_n@C₆₀, n=1,...,4.

В настоящей статье сообщается о результатах исследования методами квантовой химии структуры, электронного строения и стабильности эндоэдральных комплексов $Pd_n@C_{60}$ для n=1,...,4.

Методика расчета

Моделирование структуры исследуемых комплексов проводилось сначала методом молекулярной механики. Затем геометрические параметры уточнялись методом MNDO/PM3. На последнем этапе методом теории функционала электронной плотности в приближении DFT/PBE [12] по программе Д.Н. Лайкова «PRIRODA» [13] определялись оптимизированные по энергии структуры комплексов; для этих молекулярных систем вычислялись их электронные характеристики и распределения эффективных зарядов. Характер найденных стационарных точек определялся на основании анализа собственных чисел соответствующих гессианов. Расчеты проводились в 3z-базисе для атомов палладия и 2z-базисе для атомов углерода.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты частично приведены в таблице.

В случае n=1 варьировалась только геометрия фуллерена C₆₀. Атом Pd помещался в центр икосаэдра.

В случае n=2 обнаружено два локальных минимума полной энергии. В одном из них атомы Pd образуют димерPd₂ с длиной связи, равной 2.365 Å. Атомы этого димера (5,5-димер) координируются поп⁵ π -типу с двумя противолежащими пентагонами фуллерена C₆₀. В другом изомере (6,6-димере) в димере Pd₂ сдлиной связи 2.38 Å реализуется связывание атомов Pdпоп⁶ π типус атомами двух противолежащих шестичленных циклов фуллерена C₆₀.

Таблица. Основные энергетические и зарядовые характеристики эндоэдральных комплексов Pd_n@C₆₀. Обозначения: E(M) – полная энергия комплекса M; μ – мультиплетность; E(M[±]) – полные энергии катиона и аниона комплекса M (в а.е.); E(B3MO) и E(HBMO) – энергии верхней занятой и нижней вакантной MO (в а.е.); q(C₆₀) и q(Pd) – среднее значение эффективного заряда на C₆₀ и на Pd (в а.е.); EA и *EA – сродство к электрону (в эВ).

Характе- ристика	Pd@C ₆₀	Pd ₂ -(5,5)@C ₆₀	Pd ₂ -(6,6)@C ₆₀	Pd ₃ @C ₆₀	Pd ₄ @C ₆₀
E(M); μ=1	-7223.580	-12163.336	-12163.337	-17103.067	-22042.785
E(M ⁻¹); μ =2	-7223.704	-12163.459	-12163.458	-17103.193	-22042.915
E(M ⁺¹); μ =2	-7223.293	-12163.077	-12163.071	-17102.803	-22042.533
E(B3MO)	-0.184	-0.191	-0.191	-0.201	-0.193
E(HBMO)	-0.182	-0.179	-0.179	-0.188	-0.191
EA	3.386	3.348	3.297	3.446	3.530
*EA	4.950	4.868	4.870	5.110	5.180
q(Pd)	0.926	2.485	2.485	3.547	3.940
q(C ₆₀)	-0.926	-2.485	-2.485	-3.547	-3.940

В случае n=3 атомы Pd образуют тример с длинами связей Pd–Pd,близкими к 2.38 Å.

В случае n=4 четыре атома Pd образуют внутри C₆₀ структуру, близкую к тетраэдру, с длинами связей Pd–Pd, лежащими в интервале 2.42-2.55 Å. Каждый атом Pd находится в вершине пирамиды, опирающейся на ближайшее шестичленное кольцо. Длины связей Pd с атомами C лежат в интервале 2.28–2.42 Å, а длины связей C–C–в интервале 1.45–1.50 Å.

В качестве меры относительной стабильности исследуемых соединений использовались теплоты ΔH_f образования комплексов из фрагментов nPd и C_{60} в соответствии со следующей реакцией:

 $Pd_n@C_{60} \leftrightarrow nPd + C_{60} + \Delta H_f$.

Установлено, что при n=1,2,3 вышеуказанные реакции экзотермические, т.е. являются энергетически «выгодными», из чего следует принципиальная возможность существования таких комплексов, а также их стабильность. При n=4 соответствующая реакция эндотермическая, т.е. образование комплекса Pd4@C60 энергетически «невыгодно». Однако анализ частот гармонических колебаний показал, что структуре комплекса $Pd_4(a)C_{60}$ (так же, как и системам при *n*=1,2,3) соответствуют локальные минимумы энергии. Следовательно, Pd4@C60 тоже может существовать, но нестабилен. Эффективные заряды на атомах Pd положительны, и их среднее значение увеличивается с ростом числа атомов Pd. На фрагментах С₆₀ заряды отрицательные. Отсюда следует, что эти комплексы

будут притягивать к себе катионы, что может привести к образованию стабильных соединений нового типа, содержащими наряду с эндоэдральными экзоэдральные фрагменты. Другой важной характеристикой химического соединения является его сродство к электрону, показывающее, насколько легко будет проприсоединение дополнительного исходить электрона к молекуле с образованием аниона. Сродство к электрону оценивалось двумя способами: по энергии НВМО (*EA=-E(HBMO)) и по разности энергий аниона и исходной молекулы (EA= $E(M^{-1})$ -E(M)). Расчеты показали, что все исследованные соединения имеют сродство к электрону, высокое причем наибольшее значение характеристики ЕА - у комплекса Pd₄@C₆₀: EA=3.53 эВ. Для сравнения укажем, что у фуллерена С₆₀ экспериментальное значение сродства к электрону равно 2.66 эВ.

Заключение

Таким образом, из результатов наших расчетов следует принципиальная возможность существования кластеров $(Pd)_n$ n=1.2.3.4C₆₀. расположенных внутри фуллерена Показано, что исследованные системы Pd_n@C₆₀ акцепторными характеризуются высокими свойствами и могут быть использованы в качестве элементов солнечных батарей.

Авторы выражают благодарность Л.А. Чернозатонскому и В.И. Соколову за обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Багатурьянц А.А. Квантовая химия металлокомплексного катализа // Кинетика и катализ. Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР. – М.: ВИНИТИ. 1985. Т. 14. С. 3–141.

2. Иванова В.Н. Металлофуллерены M_nC₆₀ переходного ряда: получение, строение, свойства // Журн. структурной химии. 2000. Т. 41. № 1. С. 164–181.

3. Соколов В.И. Фуллерены как лиганды нового типа для переходных металлов // Координационная химия. 2007. Т. 33. № 10. С. 723–737.

4. Соколов В.И., Бумагин Н.А., Раков Э.Г., Аношкин И.В., Виноградов М.Г. Новый метод получения палладиевого катализатора, нанесенного на углеродные нанотрубки, и его активность в некоторых органических реакциях // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. З. № 9-10. С. 58–62.

5. Starodubtseva E.V., Vinogradov M.G., Turova O.V., Bumagin N.A., Rakov E.G., Sokolov V.I. Palladium(0) supported on carbon nanotubes as an efficient catalyst of the C–C bond hydrogenation // Catalysis Comm. 2009. V. 10. P. 1441–1442.

6. Nagashima H., Nakaoka A., Saito Y., Kato M., Kawanishi T., Itoch K. C₆₀Pd_n: the first organometallic polymer of buckminsterfullerene // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. P. 377–379.

7. Ivanova V.N., Sheludyakova L.A. Infrared study of palladium- C_{60} compounds // Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC-95: Abstracts of the II Int. Workshop, St. Petersburg, 19–24 June 1995. – St. Petersburg, 1995. P. 161.

8. Nagashima H., Nakaoka A., Tajima S., Saito K., Itoch K. Catalytic hydrogenation of olefins and acetylenes over $C_{60}Pd_n$ // Chem. Lett. 1992. V. 21. P. 1361–1364.

9. Loboda O., Jensen V.R., Borve K.J. Multiple additions of palladium to C_{60} // Fullerenes, Nanotubes & Carbon Nanostructures. 2006. V. 14. No 2-3. P. 365–371.

10. Гальперин Е.Г., Станкевич И.В. Моделирование структуры и электронного строения комплексов Pd_n(C₆₀)_m // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 2. С. 410–414.

11. Gal'perin E.G., Stankevich I.V. Complexes $Pd_n(C_{60})_m$: Computer modeling of structure and prediction of electron properties // Fullerenes, Nanotubes & Carbon Nanostructures. 2010. V. 16. P. 450–454.

12. Perdew P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.

13. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804–810.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.011

О ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПИТАНИЯ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ ИСХОДНОЙ СМЕСЬЮ В ВИДЕ ПАРА

М.К. Захаров, профессор, Ю.А. Старостина, студент,

Д.Г. Назаров, студент

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: jas-star@km.ru

роведен анализ затрат теплоты на процесс ректификации с учетом фазового состояния исходной смеси. Найдены условия, при которых экономически целесообразна предварительная конденсация пара перед подачей ее в колонну.

Analysis of heat cost for rectification was performed taking into account the phase state of the original mixture. The conditions, under which pre-condensation of vapour before its inlet into the column is economically expedient, were found.

Ключевые слова: ректификация, затраты теплоты, флегмовое число, кипящая жидкость, исходная смесь в виде пара.

Key words: rectification, energy cost, reflux ratio, boiling liquid, saturated vapour.

Разделение жидких бинарных смесей методом ректификации возможно, как известно [1-4], лишь при затратах теплоты B кипятильнике ректификационной колонны с целью создания парового потока и затратах холода при конденсации выходящих из колонны паров для образования потока флегмы. В большинстве случаев (кроме ректификации при отрицательных температурах) стоимость подводимой для ректификации теплоты на порядок (и более) превышает стоимость организации теплоотвода с помощью охлаждающего агента. Поэтому при оценке энергоемкости процесса будем учитывать лишь затраты теплоты на процесс ректификации, пренебрегая энергозатратами на охлаждение.

Затраты теплоты на процесс ректификации зависят от потока L_1 и состава исходной смеси x_1 (мольная доля низкокипящего компонента (НКК) в смеси), трудности (легкости) ее разделения и требуемой степени разделения, то есть от качества получаемых продуктов: x_2 – концентрация НКК в верхнем продукте и x_0 – концентрация НКК в нижнем продукте. Заметим, что количества получаемых продуктов П и L_0 соответствуют материальным балансам [3, 5]:

по общим потокам: $L_1 = L_0 + \Pi$ (1) по потокам НКК

 $L_1 x_1 = L_0 x_0 + \Pi x_2$ (2)

Требуемая степень разделения смеси может быть задана также любым из перечисленных ниже наборов величин: L_1 , x_1 , Π , x_2 ; L_1 , x_1 , L_0 , x_0 ; L_1 , x_1 , Π , x_0 ; L_1 , x_1 , L_0 , x_2 . Остальные две величины находятся с помощью системы уравнений (1) – (2).

При подаче исходной смеси в виде кипящей жидкости и не слишком малых флегмовых числах численные значения тепловых потоков в

кипятильнике Q_к и конденсаторе Q_{конд} примерно одинаковы [1–3].

При подаче исходной смеси в колонну в виде пара ($y_1 = x_1$ кмоль НКК/кмоль см.) может показаться очевидным уменьшение подводимой в кубе колонны теплоты, необходимой для ее разделения с получением тех же верхнего продукта (x₂) и нижнего с концентрацией x₀. Однако, это не так. Дело в том, что при переходе на питание насыщенным паром (вместо кипящей жидкости) надо учитывать следующее: минимальное, а следовательно, и рабочее флегмовое число возрастает. А это приводит к увеличению затрат теплоты на процесс ректификации. Реальная экономия затрат за счет питания колонны паром может оказаться существенно меньше дополнительных затрат за счет увеличения флегмового числа. Экономически выгодным может оказаться предварительная конденсация пара и подача исходной смеси в виде кипящей жидкости.

О целесообразности в некоторых случаях сначала сконденсировать насыщенный пар и затем подавать конденсат в колонну на разделение впервые указано в [1] и подтверждено на конкретном примере разделения водноэтанольной смеси при малых содержаниях этанола в исходной смеси (y₁ = 0.05) и, соответственно, малой доле верхнего продукта от потока исходной смеси. Там же [1] рассмотрен случай с большим содержанием этанола в исходной паровой смеси ($y_1 = 0.371$), когда выгоднее подача насыщенного пара в колонну без предварительной конденсации. Найдено граничное значение разности минимальных флегмовых чисел при питании насыщенным паром и кипящей жидкостью, при котором энергозатраты для обоих рассмотренных случаев одинаковы. Однако в цитируемой работе [1] под легкостью разделения смеси понимается и величина относительной летучести компонентов и высокое содержание НКК в исходной смеси. На наш взгляд, следует различать легкость (трудность) разделения смеси, связанную с природой взаимодействия молекул компонентов смеси, и требуемую степень разделения смеси. Очевидно, что задача получения высококонцентрированного верхнего продукта облегчается при увеличении содержания НКК в исходной смеси.

В настоящей работе определены условия, при которых выгодна подача исходной бинарной смеси в виде пара или после его конденсации. При этом найдена аналитическая зависимость минимального флегмового числа при питании паром R_{min}^{n} от минимального флегмового числа R_{min}^{m} – при питании кипящей жидкостью при различной разделяемости смеси Р и требуемой степени разделении, определяемой концентрациями x₁, x₂ и x₀.



Рис. 1. К тепловому балансу ректификационной колонны.

Тепловой баланс для ректификационной колоны непрерывного действия записывается (рис.1):

при подаче исходной смеси в виде кипящей жидкости

$$Q_{\kappa}^{*} + L_{1}c_{1}t_{1} - Q_{\kappa o H \beta} - L_{o}c_{o}t_{o} - \Pi c_{2}t_{2} = 0$$
(3)
и при подаче пара

$$\begin{aligned} Q_{\kappa}^{n} + L_{1}h_{1} - Q_{\kappa o H g} - L_{o}c_{o}t_{o} - \Pi c_{2}t_{2} &= 0. \end{aligned} \tag{4} \\ & \mbox{Достаточно часто можно считать [3]} \\ & \mbox{L}_{1}c_{1}t_{1} &= L_{o}c_{o}t_{o} + \Pi c_{2}t_{2} \ . \\ & \mbox{Тогда из (3) следует} \end{aligned}$$

$$\mathbf{Q}_{\kappa}^{*} = \mathbf{Q}_{\mathrm{KOH}\mathrm{d}}.$$
 (5)

Удельная энтальпия пара h_1 больше удельной энтальпии кипящей жидкости исходной смеси (c_1t_1) на величину скрытой теплоты парообразования r_1 : $h_1 = c_1t_1 + r_1$. (6)

 $h_1 = c_1 t_1 + r_1.$ (6) Тепловой поток в кипятильнике при подаче исходной смеси в виде пара находим из (4) с учетом (6)

$$\mathbf{Q}_{\kappa}^{n} = \mathbf{Q}_{\kappa o \mathbf{h} \mathbf{J}} - \mathbf{L}_{1} \mathbf{r}_{1}. \tag{7}$$

Тепловой поток в конденсаторе Q_{конд} зависит [1-5] от флегмового числа R и верхнего продуктового потока П:

$$Q_{\text{конд}} = \Pi(R+1)r_2. \tag{8}$$

При заданной степени разделения (x_1, x_2, x_0) продуктовый поток П связан с потоком исходной смеси L_1 соотношением, получаемым из материального баланса

$$\Pi = L_1 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}.$$
(9)

Рабочее флегмовое число $R = \sigma R_{min}$, где σ – коэффициент избытка флегмы, R_{min} – минимальное флегмовое число.

Минимальное флегмовое число зависит от агрегатного состояния исходной смеси (рис.2)



Рис. 2. К расчету минимальных флегмовых чисел.

При подаче в колонну кипящей смеси

$$tg\alpha = \frac{R_{\min}^{\kappa}}{R_{\min}^{\kappa} + 1} = \frac{x_2 - y_1^p}{x_2 - x_1}.$$
 (10)

В случае питания колонны насыщенным паром $(y_1 = x_1)$

$$tg\alpha' = \frac{R_{\min}^{n}}{R_{\min}^{n} + 1} = \frac{x_2 - x_1}{x_2 - x_1'}.$$
 (11)

Для идеальной бинарной смеси состава x_1 при разделяемости Р (аналог относительной летучести компонентов α : $P = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}$) равновесная концентрация НКК в паре определяется выражением [5–7]

$$y_1^p = \frac{(1+P)x_1}{1-P+2Px_1}.$$
 (12)

Соответствующая составу пара (У₁) равновесная концентрация НКК в жидкости (X'₁) находится по формуле

$$x'_{1} = \frac{(1-P)y_{1}}{1+P-2Py_{1}} = \frac{(1-P)x_{1}}{1+P-2Px_{1}}.$$
 (13)

При разделении бинарной смеси минимальное флегмовое число в случае питания

колонны кипящей жидкостью может быть рассчитано из уравнения (10):

$$R_{\min}^{*} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1}.$$
 (14)

Используя равновесную зависимость (12), получаем:

$$R_{\min}^{\#} = \frac{x_2 - \frac{(1+P)x_1}{1-P+2Px_1}}{\frac{(1+P)x_1}{1-P+2Px_1} - x_1} =$$
(14)

 $=\frac{x_2 - Px_2 + 2Px_1x_2 - x_1 - Px_1}{x_1 + Px_1 - x_1 + Px_1 - 2Px_1^2}$

После сокращений и преобразований имеем

$$R_{\min}^{\pi} = \frac{x_2(1-P) - x_1(1+P) + 2Px_1x_2}{2Px_1(1-x_1)}.$$
 (15)

Из (11) следует выражение для минимального флегмового числа при питании колонны насыщенным паром:

$$R_{\min}^{\Pi} = \frac{x_2 - x_1}{x_1 - x_1'}.$$
 (16)

Подставляя в (16) выражение (13) для х'₁, получаем

$$R_{\min}^{\pi} = \frac{x_2 - x_1}{x_1 - \frac{(1 - P)x_1}{1 + P - 2Px_1}} = (17)$$

$$\frac{(x_2 - x_1)(1 + P - 2Px_1)}{2Px_1(1 - x_1)}.$$

Из сопоставления (15) и (17) находим связь между минимальными флегмовыми числами при питании колонны паром (R^{n}_{min}) и кипящей жидкостью (R^{*}_{min}):

$$R_{\min}^{\pi} = R_{\min}^{\#} \frac{(x_2 - x_1)(1 + P - 2Px_1)}{x_2(1 - P) - x_1(1 + P) + 2Px_1x_2}.$$
 (18)

Тепловые потоки в кубе ректификационной колонны составляют:

 при питании колонны паром в соответствии с формулой (7)

$$Q_{K}^{\Pi} = \Pi(\sigma(\prod_{\min}^{\Pi} + 1) r_{2} - L_{1}r_{1}.$$
(19)

- при питании нагретой до кипения жидкостью

$$Q_{\kappa}^{\mathfrak{K}} = \Pi(\sigma(\underset{\min}{}^{\mathfrak{K}}+1)r_{2}.$$
(20)

С целью упрощения анализа:

- примем близкими мольные теплоты парообразования компонентов, так что можно считать $r_1 = r_2 = r$;

- будем оперировать удельными расходами теплоты (отнесенными к 1 кмолю исходной смеси).

Тогда, очевидно

$$q_{\kappa}^{\pi} = \frac{Q_{\kappa}^{\pi}}{L_{1}} = \frac{\Pi}{L_{1}} \left[\sigma R_{\min}^{\pi} + 1 \right] r - r , \qquad (21)$$

$$q_{\kappa}^{*} = \frac{Q_{\kappa}^{*}}{L_{1}} = \frac{\Pi}{L_{1}} \left[\sigma R_{\min}^{*} + 1 \right] r.$$
 (22)

Из материального баланса колонны следует $\frac{\Pi}{L_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}$, так что деля (21) на (22) получаем после сокращения на г:

$$\frac{q_{\kappa}^{\pi}}{q_{\kappa}^{\pi}} = \frac{\frac{x_{1} - x_{0}}{x_{2} - x_{0}} (\sigma R_{\min}^{\pi} + 1) - 1}{\frac{x_{1} - x_{0}}{x_{2} - x_{0}} (\sigma R_{\min}^{\pi} + 1)} =$$

$$= \frac{\sigma R_{\min}^{\pi} + 1 - \frac{x_{2} - x_{0}}{x_{1} - x_{0}}}{\sigma R_{\min}^{\pi} + 1} = \frac{\sigma R_{\min}^{\pi} - \frac{x_{2} - x_{1}}{x_{1} - x_{0}}}{\sigma R_{\min}^{\pi} + 1}.$$
(23)

В зависимости от разделяемой смеси P, требуемой чистоты продуктов разделения (x_2 , x_0) и коэффициента избытка флегмы σ отношение $q_{\kappa}^{\pi}/q_{\kappa}^{\ast}$ может быть больше, меньше или равно 1. Это наглядно продемонстрировано на рис. 3.

Из рисунка видно, что отношение $q_{\kappa}^{\pi}/q_{\kappa}^{\pi}$ может быть больше 1 (значительнее – при больших значениях коэффициента избытка флегмы σ).

В этих случаях целесообразна предварительная конденсация паровой смеси перед подачей её в колонну. В частном случае при σ=1 сравним минимальные затраты теплот в кубе колонны.

$$\frac{q_{\kappa,\min}^{\pi}}{q_{\kappa,\min}^{\#}} = \frac{R_{\min}^{\pi} + 1 - \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0}}{R_{\min}^{\#} + 1} = \frac{R_{\min}^{\pi} - \frac{x_2 - x_1}{x_1 - x_0}}{R_{\min}^{\#} + 1}.$$
 (24)
H3 (24) следует, что $q_{\kappa,\min}^{\pi} / q_{\kappa,\min}^{\#} > 1$ при
 $R_{\min}^{\pi} - R_{\min}^{\#} > \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0}.$

Используя найденные выражения для R^п_{min}

$$(\phi$$
ормула 17) и R_{min}^{∞} (ϕ ормула 15), получаем:
 $\frac{(x_2-x_1)(1+P-2Px_1)-x_2(1-P)+x_1(1+P)-2Px_1x_2}{2Px_1(1-x_1)} >$

$$\frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_0}$$

 $x_1 - x_0$

Упрощаем, раскрывая скобки в числителе левой дроби:

$$\frac{2Px_2 + 2Px_1^2 - 4Px_1x_2}{2Px_1(1-x_1)} > \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0}$$

Делим числитель и знаменатель левой части на 2P:

$$\frac{x_2 + x_1^2 - 2x_1 x_2}{x_1(1 - x_1)} > \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0}.$$
(25)



Рис. 3. Отношение $q_{K}^{\Pi}/q_{K}^{\#}$ в зависимости от состава x₁ при различных σ и Р. Здесь принято: x₂=0.98, x₀=0.02

Из (25) видно, что это искомое условие не зависит от разделяемости смеси Р, зависит лишь от x_0 (при заданных x_1 и x_2). Найдем граничное значение X_0^{rp} , приравняв правую и левую части неравенства (25):

$$(x_{2} - 2x_{1}x_{2} + x_{1}^{2})x_{1} - (x_{2} - 2x_{1}x_{2} + x_{1}^{2})x_{0}^{rp} =$$

$$= x_{2}x_{1}(1 - x_{1}) - x_{0}^{rp}x_{1}(1 - x_{1}), \text{ откуда}$$

$$x_{0}^{rp} = \frac{x_{1}x_{2} - x_{1}^{2}x_{2} - x_{1}x_{2} + 2x_{1}^{2}x_{2} - x_{1}^{3}}{x_{1}(1 - x_{1}) - x_{2} + 2x_{1}x_{2} - x_{1}^{2}} =$$

$$= \frac{x_{1}^{2}x_{2} - x_{1}^{3}}{x_{1} - x_{1}^{2} - x_{2} + 2x_{1}x_{2} - x_{1}^{2}} =$$

$$= \frac{x_{1}^{2}(x_{2} - x_{1})}{x_{1} - x_{2} - 2x_{1}^{2} + 2x_{1}x_{2}} =$$

$$= \frac{x_{1}^{2}(x_{2} - x_{1})}{x_{1} - x_{2} + 2x_{1}(x_{2} - x_{1})} =$$

$$= \frac{x_{1}^{2}(x_{2} - x_{1})}{(x_{2} - x_{1})(2x_{1} - 1)} = \frac{x_{1}^{2}}{2x_{1} - 1}.$$
(26)

Зависимость x_0^{rp} от x_1 представлена на рис. 4. Видно, что в области реальных концентраций $0 < x_1 < 1$ для идеальных смесей не существует ни одного значения x_0^{rp} , удовлетворяющего условию $q_{\kappa}^{\pi}/q_{\kappa}^{\pi} > 1$. Это значит, что дополнительный подвод теплоты при питании колонны паром превышает увеличение расхода теплоты в кубе за счет большего флегмового числа R_{min}^{π} по сравнению с R_{min}^{π} .

Отдельной задачей является нахождение коэффициента избытка флегмы, при котором возможно выполнение условия $q_{\kappa}^{\pi}/q_{\kappa}^{\#} > 1$. Граничное значение коэффициента избытка флегмы σ_{rp} можно найти из (23), принимая его одинаковым для различных состояний исходной смеси:

$$\sigma_{rp}(R_{min}^{\pi}-R_{min}^{\pi})=\frac{x_2-x_0}{x_1-x_0}.$$



Рис. 4. Зависимость \mathbf{X}_{0}^{rp} от \mathbf{x}_{1} по уравнению (26).

Используя найденную ранее (при выводе неравенства (25)) разность

$$R_{\min}^{\pi} - R_{\min}^{\#} = \frac{x_2 + x_1^2 - 2x_1x_2}{x_1(1 - x_1)}$$

Получаем:

$$\sigma_{\rm rp} = \frac{x_2 - x_0}{x_1 - x_0} \cdot \frac{x_1(1 - x_1)}{x_2 + x_1^2 - 2x_1 x_2} \,. \tag{27}$$

Рассчитанные по формуле (27) значения σ_{rp} при различных значениях x_1 , x_2 и x_0 представлены в табл. 1 и на рисунке 5 (при $x_1 = 0.5$).

При учете дополнительных затрат теплоты на испарение исходной смеси (для одного кмоля это удельная теплота парообразования г) получим:

$$\frac{\sum q_{\kappa}^{\pi}}{q_{\kappa}^{\pi}} = \frac{q_{\kappa}^{\pi} + r}{q_{\kappa}^{\pi}} = \frac{\sigma R_{\min}^{\pi} + 1}{\sigma R_{\min}^{\pi} + 1}.$$
(28)

Из (31) следует, что при одинаковом значении σ суммарный расход теплоты при питании паром всегда больше, чем питании жидкостью, так как всегда $R_{min}^{\pi} > R_{min}^{*}$.

Дальнейший анализ формулы (28) проведем при σ =1:

$$\frac{\sum q_{\kappa,\min}^{\pi}}{q_{\kappa,\min}^{\pi}} = \frac{R_{\min}^{\pi} + 1}{R_{\min}^{\pi} + 1} .$$

Таблица 1. Значение $\sigma_{\mbox{\tiny rp}}$ при различных значениях x_{0} и x_{2} .

	$X_1 = 0.3$							
v				Х	² 2			
x ₀	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95	0.98
0.02	1.142	1.247	1.323	1.386	1.432	1.474	1.487	1.494
0.05	1.185	1.306	1.402	1.472	1.545	1.585	1.604	1.625
0.1	1.264	1.454	1.605	1.705	1.807	1.872	1.905	1.922
0.2	1.683	2.17	2.54	2.84	3.07	3.27	3.35	3.44
				$X_1 = 0.5$				
Xo				Х	⁴ 2			
7 x ()	0.6	0.7		0.8	0.9		0.95	0.98
0.02	1.212	1.423		1.625	1.83	4	1.937	2.00
0.05	1.225	1.444		1.672	1.89	2	2.00	2.06
0.10	1.254	1.512		1.754	2.00		2.12	2.23
0.20	1.332	1.672		2.00	2.33		2.53	2.62
0.30	1.534	2.00		2.56	3.00		3.25	3.45
0.40	2.00	3.00		4.00	5.00		5.51	5.82
				$X_1 = 0.7$				
Xo				Х	2			
	0.	.8		0.9	().95		0.98
0.02	1.4	23	2	2.09 2.61		2.61	3.03	
0.05	1.4	32	2	2.11	2	2.64		3.07
0.1	1.443		2	2.15		2.70		3.14
0.2	1.481		2	2.26 2.86		2.86		3.34
0.3	1.5	546	2	2.42 3.10		8.10		3.64
0.4	1.6	53	2	2.69	3.50		4.29	
0.5	1.8	354	3	3.23 4.30		1.30	5.14	
0.6	2.4	47	4	.85	ť	5.26		8.14



Рис 5. Диаграмма зависимости σ_{rp} (при $X_1 = 0.5$) от различных значений x_0 и x_2 .

С учетом (17) находим

$$R_{\min}^{n} + 1 = \frac{(x_{2} - x_{1})(1 + P - 2Px_{1})}{2Px_{1}(1 - x_{1})} + 1 =$$

$$= \frac{x_{2} - Px_{2} + 2Px_{1}x_{2} - x_{1} - Px_{1} + 2Px_{1}^{2} + 2Px_{1} - 2Px_{1}^{2}}{2Px_{1}(1 - x_{1})} = (29)$$

$$= \frac{x_{2}(1 + P) - x_{1}(1 - P) - 2Px_{1}x_{2}}{2Px_{1}(1 - x_{1})}$$
A налогично, с учетом (15) находим

$$R_{\min}^{\#} + 1 = \frac{x_{2}(1 - P) - x_{1}(1 + P) + 2Px_{1}x_{2}}{2Px_{1}(1 - x_{1})} + 1 =$$

$$= \frac{x_{2} - Px_{2} + 2Px_{1}x_{2} - x_{1} - Px_{1} + 2Px_{1} - 2Px_{1}^{2}}{2Px_{1}(1 - x_{1})} =$$

$$= \frac{x_{2}(1 - P) - x_{1} + Px_{1} + 2Px_{1}x_{2} - 2Px_{1}^{2}}{2Px_{1}(1 - x_{1})} =$$

$$= \frac{x_{2}(1 - P) - x_{1}(1 - P) + 2Px_{1}(x_{2} - x_{1})}{2Px_{1}(1 - x_{1})} =$$

$$= \frac{(x_{2} - x_{1})(1 - P) + (x_{2} - x_{1})2Px_{1}}{2Px_{1}(1 - x_{1})} =$$

$$= \frac{(x_{2} - x_{1})(1 - P + 2Px_{1})}{2Px_{1}(1 - x_{1})}$$
Town of means any $\sigma = 1$ we get:

Таким образом при $\sigma = 1$ имеем:

$$\frac{\sum q_{\kappa,\min}^{\pi}}{q_{\kappa,\min}^{\pi}} = \frac{R_{\min}^{\pi} + 1}{R_{\min}^{\pi} + 1} = \frac{x_2(1+P) - x_1(1-P) - 2Px_1x_2}{(x_2 - x_1)(1-P + 2Px_1)}$$

Относительное увеличение затрат на разделение при питании колонны паром в сравнении с кипящей исходной смесью в зависимости от состава x_1 и разделяемой смеси Р представлено на рис. 6. Концентрация НКК в дистилляте x_2 принята равной 0.98.

Из рис. 6. видно, что **суммарные** минимальные затраты теплоты в кубе колонны и на испарение исходной смеси при питании колонны паровой бинарной смесью **всегда** больше затрат теплоты при питании колонны жидкой исходной смесью при температуре кипения. Это объясняется уменьшением внутреннего энергосбережения [5–8] в отгонной колонне из-за увеличения отношения потоков жидкости и пара при питании колонны исходной смесью в виде пара.

В заключении следует отметить, что проведенный анализ внес определенную ясность в вопрос о целесообразности предварительной конденсации паровой смеси перед подочей в колонну. По этому вопросу в научной литературе [9, 10] была довольно жаркая дискуссия.



Рис. 6. Отношение минимальных суммарных затрат теплоты при питании колонны паром и в виде кипящей жидкости в зависимости от состава смеси x₁ и ее разделяемости Р.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 163 с.

2. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации: в 2 т. / Под ред. Л.А. Серафимова. – М.: Химия, 2004. Т. 1. 270 с. Т. 2. 416 с.

3. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2 кн. / Под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.

4. Хахин Л.А. Разработка энтропийной оценки работы ректификационных колонн и функциональных комплексов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2009. 28 с.

5. Захаров М.К. Анализ энергосбережения в процессах ректификации // Хим. технология. 2008. Т. 9. № 4. С. 177–182

6. Захаров М.К. Энергоемкость и энергосбережение процессов ректификации // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 1. С. 19–24.

7. Захаров М.К. Энергоемкость и энергосбережение процессов ректификации // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 3. С. 18–21.

8. Захаров М.К. Энергозатраты и энергосбережение при разделении жидких смесей методами перегонки // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 1. С. 15–17.

9. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. – М.: Химия, 1965. 231 с.

10. Львов С.В. К вопросу о зависимости расхода энергии на ректификацию от физического состояния (энергетического уровня) исходной смеси / В кн.: Физико-химические основы ректификации / Под ред. С.В. Львова. – М.: МИТХТ, 1970. С. 292–300.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 541.183.26; 546.172.6-31

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ЦЕОЛИТОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОКСИДУ АЗОТА(II) В ВОЗДУХЕ

О.А. Карандина, аспирант, И.В. Ошанина, доцент, А.Ю. Путин, студент,

*Л.Г. Брук, заведующий кафедрой, О.Н. Темкин, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

*кафедра Общей химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: karandina-olga@yandex.ru

Винамическом режиме изучена сорбция оксида азота (II) из воздуха активированными углями, преолитами и образцами оксида алюминия. Установлено, что максимальную скорость сорбции NO (степень поглощения 45-50%) обеспечивают различные образцы ү-оксида алюминия. Из исследованных активированных углей только образец марки АГ-3 оказался конкурентоспособным с образцами ү-Al₂O₃. Изученные цеолиты обеспечивают степень поглощения NO не более 7%.

This investigation studied the sorption of NO by activated carbons, zeolites and aluminum oxide at ambient temperature. It was found that γ -Al₂O₃ has the highest sorption capacity (45–50%). Among the studied activated carbons only AG-3 sample proved to be competitive with samples of γ -Al₂O₃. The NO sorption degree of the studied zeolites was less than 7%.

Ключевые слова: оксид азота (II), очистка воздуха, сорбция, активированные угли, оксид алюминия, цеолиты.

Key words: nitrogen(*II*) oxide, air purification, sorption, activated carbons, γ -aluminum oxide, zeolites.

Введение

Оксиды азота (NO_x) – одни из наиболее опасных загрязнителей атмосферного воздуха. Главными антропогенными источниками оксидов азота являются транспорт, промышленность и теплоэнергетика, а также животноводческие комплексы. При попадании в атмосферу оксиды азота участвуют в ряде химических и фотохимических реакций, что в свою очередь вызывает появление таких негативных явлений, как фотохимические смоги, кислотные дожди, разрушение озонового слоя. Многообразие источников оксидов азота определяет необходимость разработки различных методов их переработки и методов очистки воздуха в том числе.

Наибольшее количество NO_x образуется при сжигании различных видов топлива, в состав которых входят макро- и микрокомпоненты. На долю автотранспорта приходится 61% от общей массы выбросов оксидов азота, тогда как на промышленность – 32% [1]. При этом 95% оксидов азота попадают в атмосферу в виде NO и лишь 5% в виде NO₂. Для очистки воздуха от оксидов азота используют различные методы [2, 3], такие как процессы сорбции (хемосорбции), реакции восстановления до молекулярного азота, окисление монооксида азота до диоксида азота или до нитрат-иона, с последующей сорбцией или нейтрализацией, смешанные способы, включающие различные комбинации перечисленных методов. Наиболее распространенным методом очистки воздуха от оксидов азота является процесс адсорбции. Основными промышленными адсорбентами являются активированные угли, сложные оксиды и импрегнированные сорбенты.

Активированный уголь менее селективен, чем многие другие сорбенты, и является одним из немногих, пригодных для работы во влажных газовых потоках. Очистку воздуха от оксида азота можно проводить как на обычных активированных углях, так и на активированных углях, модифицированных нанесением на поверхность различных металлов, например, никеля [4], кобальта [5] или меди [6].

Оксидные адсорбенты обладают более высокой селективностью по отношению к полярным молекулам в силу собственного неоднородного распределения электрического потенциала. К ним относят силикагели, синтетические цеолиты, оксид алюминия, обладающие повышенной термической и механической прочностью, но чувствительные к влаге, что затрудняет их применение.

В последние годы все более широкое применение получают волокнистые сорбционноактивные материалы. Мало отличаясь от гранулированных адсорбентов по своим емкостным характеристикам, они обладают более высокой химической и термической стойкостью, однородностью пористой структуры, значительным объемом микропор и более высоким коэффициентом массопередачи (в 10–100 раз больше, чем у прочих сорбционных материалов).

На сегодняшний день уже разработаны многочисленные каталитические системы, применяемые, главным образом, в процессах очистки выхлопных газов от NO_x, что предполагает работу в условиях высоких температур и высоких концентраций оксидов азота. Однако процессы низкотемпературной очистки воздуха от NO_x при их содержании до 20-30 мг/м³ остаются малоизученными.

Шель данной работы заключается в исследовании сорбционной активности различных промышленных адсорбентов (таких как активированные угли, активный оксид алюминия и цеолиты) по отношению к оксиду азота в одинаковых условиях (комнатная температура, 20 мг/м³ оксида азота (II) в воздухе) для оценки вклада носителя в общую адсорбционную или каталитическую активность образца, приготовленного впоследствии на его основе.

Экспериментальная часть

Были изучены следующие промышленные сорбенты:

1. Активированные угли

АГ-3 – активированный уголь. Изготавливается из пыли каменноугольного полукокса, каменного угля и смолы грануляцией с последующей парогазовой активацией водяным паром при температуре 850-950°С. Представляет собой цилиндрические гранулы диаметром 1.5 мм. Высокая механическая прочность позволяет применять конструкции больших объемов, обеспечивая тем самым высокий ресурс работы. Благодаря развитой структуре как микро-, так и макропор, активированный уголь АГ-3 является универсальным для адсорбции различных органических соединений из жидких и газовых сред [7].

АГ-ОВ – гранулированный активированный уголь на каменноугольной основе. Изготовлен из смеси лесохимической и каменноугольной смол в массовом отношении 30:70. Карбонизацию угля проводят во вращающейся электропечи при 450 и 750°C, активацию – в такой же печи при 900°С смесью водяного пара и углекислого газа [8].

БАУ-А – древесный дробленый уголь. Изготовлен из экологически чистого сырья (древесины березы) под воздействием водяного пара при температуре 800-950°С с последующим дроблением. Данный сорбент имеет сильно развитую общую пористость, широкий диапазон пор и значительную величину удельной поверхности [9].

ДАК-5 – активированный древесный уголь. Изготовлен из экологически чистого сырья (древесины березы) под воздействием водяного пара при температуре 800–950°C последующим дроблением. Имеет сильно развитую общую пористость, широкий диапазон пор и значительную величину удельной поверхности (700-800 м² на 1 г угля) [9].

Carbsorb-30 – активированный уголь на основе битумных углей [10].

Filtrasorb-100 – активированный уголь на основе битумных углей [11].

Технические показатели данных активированных углей представлены в табл. 1.

	Марка активированного угля							
Показатели	АГ-3	ΑΓ-ΟΒ	БАУ-А	ДАК-5	Carbsorb -30	Filtrasorb- 100		
Удельная поверхность, M^2/Γ		768	700÷800	700÷800	1000	795		
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г, не менее	0.8	0.8÷1.0	1.65÷1.8	_	_	_		
Объем микропор, см ³ /г	0.24÷0.28	0.28÷ 0.3	0.2÷0.25	0.3	0.48	0.3÷0.35		
Объем мезопор	0.08÷0.10	0.217÷0.23	0.08÷0.1	0.3	0.2	0.17÷0.2		
Насыпная плотность, г/дм ³ , не более	450÷480	270÷290	280÷320	240	450÷485	380÷395		
Массовая доля золы, %, не более	_	7.92	14.8	10	9÷9.5	13.94		
Массовая доля влаги, %	5.0	5.6	7.8	10	2.7÷3	4		
Массовая доля соединений железа в перерасчете на Fe^{+3} , %, не более	_	0.45	0.38	_	_	_		
Прочность при истирании, %, не менее	75	73	85.4	74	85	88		
Статическая активность по бензолу, г/дм ³ , не менее	_	0.065	38	0.115	0.121	0.126		
Динамическая активность по бензолу, г/дм ³ , не менее	40	39	42	28	45	38		
Адсорбционная активность по йоду, %, не менее	_	647	964	30	930	967		
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г. не менее	_	343	285	298	325	293		

Таблица 1	Технические характеристики активированных углей.						

2. Оксид алюминия

Для адсорбционной и каталитической активности γ -Al₂O₃ важны такие характеристики, как кристаллическая структура, строение пор и химическая природа поверхности, которые в значительной степени определяются различными факторами в процессе получения оксида алюминия.

Технические показатели использованных в работе марок активного оксида алюминия представлены в табл. 2 [12, 13].

Таблина 2.	Технические ха	рактеристики	активного	оксила алюминия.
таолица 2.	I chill lookilo ha	partepnerinni	antimono	ononique asitominimi.

Памаратали	Марка оксида алюминия						
Показатели	AOC	AOA-1	СНГ-2	A-64	Sasol		
Внешний вид		Гранулы цил	индрической ф	ормы белого п	цвета		
Размер гранул, мм:							
Диаметр, длина,	3	4.0÷6.0	2÷3	1.5÷2	1.5		
не более	3÷5	18		3÷7	2÷7		
Насыпная плотность, г/дм ³	812	450÷550	800÷1100	550÷650	500÷800		
Механическая прочность,							
не менее		65%	_		_		
при истирании		-	4 кг/гран		70 H		
на раздавливание			4 ki/i paii.		7011		
Удельная поверхность, м ² /г	100÷120	> 200	170÷250	200	140÷170		
Влагоемкость, см ³ /г		—	0.30÷0.42				
Объем пор, мл/г, не менее				0.7	0.40		
Массовая доля железа, %,		0.05	_				
не более		0.05	_				
Массовая доля натрия, %, не более		0.03	_				

3. Цеолиты

Цеолиты обычно представляют собой алюмосиликаты, то есть нестехиометрические соединения диоксида кремния и оксида алюминия. Если в их составе значительно содержание оксида алюминия, то они обладают гидрофильными свойствами, а если преобладает диоксид кремния – гидрофобными.

Технические показатели исследованных цеолитов представлены в табл. 3 [14].

Таблица 3. Технические характеристики цеолитов.
N/

Поморотоли	Марка цеолита				
Показатели	CaA (5A)	NaA (4A)	NaX (13X)		
Форма гранул	экструдат				
Si/Al отношение	1	1	1.2		
Диаметр пор, нм	0.59	0.4	0.8		
Внутренняя удельная поверхность, м ² /г	750÷800	750÷800	1030		
Насыпная плотность, считая на абсолютно сухое вещество, г/см ³ , не менее	0.65	0.64	0.64		
Содержание цеолитной кристаллической фазы, %, не менее	_	75	80		
Влагоемкость, мг/г, не менее	170	220	160		
Механическая прочность на раздавливание (по образующей) МПа не менее	17.65	2.5	6.0		

Исследование сорбционной способности носителей проводили в стеклянном реакторе, представляющим собой трубку диаметром 10 мм и высотой 150 мм с полкой для сорбента. Объем сорбента ($0.5 < d_f < 1.0$ мм), загружаемого в реактор, составлял 1.3 мл. В реактор с постоянной скоростью 15 л/ч подавали газо-воздушную смесь (ГВС), содержащую 20 мг/м³ оксида азота. Концентрацию оксида азота на входе и на выходе из реактора измеряли при помощи электрохимического газоанализатора МГЛ-19.4А. Скорость ГВС контролировали посредством газового счетчика. Относительную влажность ГВС поддерживали равной 50±2% и регулировали с помощью измерителя влажности и температуры ИВТМ-7.

Испытания образцов проводили в течение 1 ч в одинаковых условиях (объемная скорость 12 000 ч⁻¹, T = 35°C, относительная влажность ГВС 50±2%). По результатам испытаний проводили обработку зависимостей степени поглощения NO от времени.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-3 представлены примеры зависимостей степени поглощения оксида азота от

времени, полученных для нескольких марок активированных углей, оксида алюминия и цеолитов. Из испытанных активированных углей наилучшие результаты получены для АГ-3 (табл. 4). Из данных, приведенных в табл. 1, трудно понять, с какими характеристиками этого угля связана его высокая адсорбционная активность, не ясны и причины падения активности.

Таблица 4. Сорбционные свойства (средняя за 1 ч степень поглощения NO) образцов активированных углей по отношению к NO.

Показатель	Марка активированного угля					
	АГ-3	ΑΓ-ΟΒ	БАУ-А	ДАК-5	Carbsorb-30	Filtrasorb-100
Сорбционная активность, %	47.6	21.0	17.6	22.4	21.3	27.8



Рис. 1. Зависимость степени поглощения NO от времени сорбции активированными углями (марки углей указаны на рисунке). Условия: W = 12000 ч⁻¹, [NO] = 20 мг/м³, T = 35°C, содержание влаги 20.5 г/м³ (относительная влажность 50%).

этой группе являются образец СНГ-2. За ним следуют образцы А-64 и АОА-1.





Таблица 5. Сорбционные свойства (средняя за 1 ч степень поглощения NO) образцов оксида алюминия по отношению к NO.





Условия: W = 12000 ч⁻¹, [NO] = 20 мг/м³, T = 35°С, содержание влаги 20.5 г/м³ (относительная влажность 50%).

Кроме того, из приведенных выше графиков видно, что в случае активированных углей и образцов оксида алюминия различается динамика сорбции. Для активированных углей характерно заметное снижение степени поглощения оксида азота в течение времени испытания (рис. 1). В то же время образцы оксида алюминия демонстрируют практически постоянную в течение часа активность (рис. 2).

Испытанные цеолиты проявили на порядок

более низкую адсорбционную активность по сравнению с образцами оксида алюминия (рис. 3, табл. 6.). Сопоставление данных по адсорбционной активности цеолитов (табл. 6.) с их свойствами (табл. 3.) позволяет заключить, что имеется корреляция между размером пор и сорбционной активностью. Чем больше диаметр пор, тем выше сорбционная активность.

Таблица 6. Сорбционные свойства (средняя за 30 мин степень поглощения NO) образцов цеолитов по отношению к NO.

Покозотати	Марка цеолита			
Показатели	CaA (5A)	NaA (4A)	NaX (13X)	
Сорбционная активность, %	3.5	2.6	7.0	

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что наиболее перспективными носителями для разработки материала, способного обеспечить очистку воздуха от оксидов азота в диапазоне содержаний до 30 мг/м³, являются активированный уголь АГ-3, образцы оксида алюминия СНГ-2, А-64 и АОА-1. Цеолиты обладают очень низкой собственной

сорбционной активностью, однако это не исключает возможности их использования в качестве носителей для получения катализаторов или материалов с окислительными или восстановительными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Москвы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Chung S.J., Pillai K. C., Moon I.S. A sustainable environmentally friendly NOx removal process using Ag(II)/Ag(I)-mediated electrochemical oxidation // Separation & Purification Technology. 2009. V. 65. P. 156–163.

2. Остроушко А.А. Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ: курс лекций. – Екатеринбург: Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2007. Гл. 5. С. 30–35.

3. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. Т. 1. Гл. 7. С. 257–263.

4. Khristova M., Mehandjiev D. Conversion of NO on a Ni-impregnated active carbon catalyst in the presence of oxygen // Carbon. 1998. V. 36. P. 1379–1385.

5. Mehandjiev D., Khristova M., Bekyarova E. Conversion of NO on Co-impregnated active carbon catalysts // Carbon. 1996. V. 34. P. 757–762.

6. Nikolov P., Khristova M., Mehandjiev D. Low-temperature NO removal over Cu-containing activated carbon // Colloids & Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 295. P. 239–245.

7. Технические характеристики активированных углей марки АГ-3. URL: <u>http://mtksorbent.ru/Tovar_id/9/Default.htm</u> (дата обращения: 22.11.2011).

8. Технические характеристики активированных углей марки АГ-OB. URL: <u>http://mtksorbent.ru/Tovar_id/13/Default.htm</u> (дата обращения: 22.11.2011).

9. Технические характеристики активированных углей марок БАУ-А, ДАК. URL: <u>http://www.sorbent.su/production/abscarbons/tree/product01.php</u> (дата обращения: 22.11.2011).

10. Технические характеристики активированных углей марки Carbsorb-30. URL:

http://www.inbio.ru/product/detail.php?ID=1241 (дата обращения: 22.11.2011).

11. Технические характеристики активированных углей марки Filtrasorb-100. URL: <u>http://www.inbio.ru/product/detail.php?ID=1095</u> (дата обращения: 22.11.2011).

12. Технические характеристики активного оксида алюминия марки СНГ-2. URL: <u>http://www.recatalys.ru/product/nosit.htm</u> (дата обращения: 22.11.2011).

13. Технические характеристики активного оксида алюминия марки Sasol. URL: <u>www.sasol.com</u> (дата обращения: 22.11.2011).

14. Технические характеристики цеолитов марок NaX, NaA, CaA. URL: <u>http://realsorb.com/enter_rus.htm</u> (дата обращения: 22.11.2011).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

546.271+544.18+544.142

ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТЫ – ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ С.П. Князев, доцент, Е.Г. Гордеев, ассистент, А.Ю. Костюкович, аспирант, А.Ю. Шкулипа, аспирант

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: jas-star@km.ru

етодом Promega I-го порядка в приближении MP2(full)/6-311++G(2d,p) выполнен расчет параметров топологии функции полной электронной плотности в молекулах дикарба-нидоундекаборатов. Показаны особенности электронного строения ундекаборатов и связь характеристик функции полной электронной плотности с их химическими свойствами.

Calculations of parameters of function of full electron density in molecules of dicarba-nido-undecaborates were carried out by the first order Promega method using MP2(full)/6-311++G(2d,p) level of theory. The features of electron structure of undecaborates and the relation of parameters of function of full electron density with their chemical properties were revealed.

Ключевые слова: дикарба-нидо-ундекабораты, карбораны, ab initio расчеты, полная электронная плотность, топологический анализ, квантовая теория «атомы в молекулах».

Key words: dicarba-nido-undecaborates, carboranes, ab initio calculations, full electron density, topological analysis, quantum theory «atoms in molecules».

Введение

Карбораны продолжают оставаться одними из самых интересных объектов химической науки благодаря необычности их строения, реакционной способности и далеко не исчерпанными возможностями их практического применения в качестве компонентов термостойких полимерных композиций, лигандов в металлокомплексном катализе и реагентов для извлечения радиоактивных изотопов из отходов атомной промышленности [1–3].

Как и другие полиэдрические соединения бора, карбораны обладают неклассическим электронным строением, которое до сих пор заставляет искать новые теоретические модели для своего описания. Этот поиск начался с исследований У. Липскомба, который в 1970-х годах столкнулся с необходимостью разработки нового подхода для описания электронного строения карборанов, что в результате привело его к расширению теории многоцетровых связей и введению понятия «дробных связей» [4]. Сегодня сосуществуют несколько теоретических подходов, специализированных для описания преимущественно полиэдрических кластерных молекул. Это и теория графов, активно развиваемая Р.Б. Кингом, следствием которой является идея о трехмерной ароматичности карборанов [5, 6], и теория Стоуна, рассматривающая кластерную молекулу, как единую сферическую поверхность [7] и ряд других. Единственной на сегодняшний день фундаментальной корреляцией параметров электронного строения карборанов с особенностями их молекулярной структуры и реакционной способности, остается правило Уэйда, связывающее количество электронов в каркасе полиэдической молекулы с ее строением. Это правило обобщено на широкий ряд кластеров бора. Такое многообразие теоретических подходов связано с тем, что стандартные параметры, предлагаемые квантовой химией, такие как заряды атомов по Малликену, параметры граничных орбиталей и ряд других, далеко не всегда адекватно отражают взаимосвязь электронного строения карборанов с их химическими и физическими свойствами.

В последнее время для описания строения, и реже химических свойств, широкое распространение получила квантовая теория «Атомы в молекулах», созданная Р. Бейдером и его последователями [8, 9]. Этот теоретический подход основан на исследовании топологии функции распределения полной электронной плотности (ЭП) в молекуле и дает возможность проводить такой анализ не только теоретическими, но и экспериментальными методами, так как полная ЭП – это наблюдаемая величина, в отличие от волновых функций [10]. Теория Бейдера носит универсальный характер и позволяет изучать электронное строение любых объектов, начиная от двухатомных молекул и заканчивая сложными соединениями, имеющими биохимическое значение [11]. Преимущество топологической теории Бейдера в том, что она сохраняет физическую строгость квантовой механики с одной стороны, и в то же время не так абстрактна, как методы на основе волновых функций, предлагая наглядные понятия, такие как «межатомные взаимодействия», «заряд атома», «связевый путь», «критические точки», «атомные бассейны» и т.д. В большинстве работ (за редкими исключениями [12]), использующих топологическую теорию для изучения карборанов, делается упор на описании молекулярного и электронного строения соединений безотносительно к их химическим свойствам. Как экспериментальные, так и теоретические работы по анализу топологии ЭП в клозо- и нидокарборанах почти всегда ограничиваются

химии карборанов. Целью данной работы является расчет и анализ топологических параметров функции полной ЭП молекул дикарба-нидо-ундекаборатов в рамках теории Бейдера для изучения их связи с химическими свойствами этих соединений, среди которых наиболее важными являются способность к комплексообразованию, реакции замещения и присоединения и химически инициируемые перегруппировки каркаса в процессе электрофильного алкилирования 7,8- и 7,9дикарболлид ионов, приводящих к изменению положения атомов углерода и образованию 2,7и 2,8-изомеров. Нами условно выделены два уровня корреляций химических свойств молекул со следующими параметрами суммарной ЭП: 1. с пространственным распределением полной ЭП и ее параметрами в критических точках; 2. с зарядами атомов по Бейдеру $q(\Omega)$.

Из девяти возможных изомеров положения атомов углерода в дикарба-ундекаборатах получены пять изомеров: 7,8-, 7,9-, 2,9-, 2,7- и 2,8изомеры. Практически наиболее значимым является 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат. Исследование других изомеров создает фундаментальную основу химии карборанов и открывает перспективы целенаправленного поиска новых уникальных полиэдрических соединений бора с заданными свойствами.

Методика расчетов

К настоящему времени, спустя примерно сорок лет после начала систематического использования методов компьютерной химии, накоплено огромное количество методических работ, посвященных анализу точности различных методов и базисных наборов. Как показано в работе [20] при использовании стандартных базисных наборов Попла для расчета параметров полной ЭП желательно как можно большее расширение набора поляризационных функций, если при этом время расчета остается в разумных пределах. Однако допустимо использование и базисного набора 6-311++G(d,p), который, также дает приемлемые результаты. На этом основании, нами было выбрано приближение MP2(full)/6-311++G(2d,p), сочетающее в себе достаточную гибкость базиса и адекватный уровень учета корреляции электронов. Данное приближение использовалось, как для проведения полной оптимизации геометрии молекул, так и при формировании данных о волновых функциях для последую-

щего расчета топологических характеристик полной ЭП.

Оптимизация геометрии проводилась с использованием программного комплекса Gaussian 09 Revision-A.02 EM64L с высокой точностью решения уравнений самосогласованного поля (SCF=Tight) [21]. Расчет параметров полной ЭП по Бейдеру выполнен методом Рготеда первого порядка с высокой точностью (Very High) в программном пакете AIMAll 10.05.04 Standard [22].

Дикарба-нидо-ундекабораты как лиганды в процессах комплексообразования

Дикарба-нидо-ундекабораты R силу специфики электронного строения способны выступать лигандами в реакциях комплексообразования и образовывать устойчивые металлокомплексы, имеющими широкие перспективы для практического применения. Это свойство нидо-ундекаборатов обусловлено в первую очередь наличием в их составе уникального структурного фрагмента – открытой пентагональной грани, прочно координирующейся с любым атомом металла. Сегодня известно о получении бис-дикарболлильных комплексов для подавляющего большинства металлов периодической системы Д.И. Менделеева.

Гипотеза об особенностях электронного строения дикарба-*нидо*-ундекаборатов была выдвинута еще в середине 1960-х годов Хоторном (Hawthorne) – классиком химии металлокарборанов – который предположил, что каждый из атомов открытой грани предоставляет по одной атомной орбитали, ориентированных под некоторым углом к центру этой грани и обеспечивающих связывание с атомами металлов.

В приближении MP2(full)/6-311++G(2d,p) для соединения I (рис. 1) на основании карт распределения функции $\nabla^2 \rho$ нами показано, что атомы каркаса, образующие открытую грань, формируют области концентрирования ЭП не только вдоль связевых путей, но и в пространстве над открытой гранью. Такие области направлены к центру открытой грани под некоторым углом к ней, что частично согласуется с предположением Хоторна. Вследствие высоких значений эллиптичности (є) связей каркаса (є = 0.24, 0.35, 0.71 для связей С7-С8, С8-В9 и В9-В10 соответственно), в пространстве над открытой гранью расположены области концентрирования ЭП, идущие вдоль всей длины связевых путей открытой грани. Таким образом, над открытой гранью происходит накопление ЭП, причем область накопления ЭП состоит не из дискретных фрагментов, а представляет собой непрерывную подковообразную область концентрирования заряда с разрывом между атомами углерода. Такой разрыв наблюдается не в плоскости открытой
грани, а на некотором расстоянии от нее (начиная примерно с 0.3 A).

Распределение ЭП в открытой грани и в области над открытой гранью в 7,8- и 7,9изомерах (структуры I и II) сходно. Однако вследствие того, что в 7,9-изомере атомы углерода, являющиеся более сильными аттракторами ЭП, чем атомы бора, занимают несоседние положения, то область концентрирования электронов, как в открытой грани, так и на некотором расстоянии от нее (0.3 А) представляет собой непрерывную кольцевую структуру. В 7,8изомере на том же расстоянии от открытой грани в пространстве между атомами углерода наблюдается область положительных значений функции $\nabla^2 \rho$.



Рис. 1. Молекулярные структуры дикарба-*нидо*-ундекаборатов: $I - 7,8-C_2B_9H_{11}^{2-}$; $II - 7,9-C_2B_9H_{11}^{2-}$; $II - 2,7-C_2B_9H_{11}^{2-}$; $IV - 7,8-C_2B_9H_{12}^{--}$; V - 10a-Me-7,8-C₂B₉H₁₁⁻; VI - 9a-Me-7,8-C₂B₉H₁₁⁻; VI - 9-Me-7,8-C₂B₉H₁₁⁻; $VI - 9-Me-7,8-C_2B_9H_{11}^{--}$; $VI - 9-Me-7,8-C_2B_9H_{11}^{--}$; VI - 9-Me

Значения є связей открытой грани соединения II составляют: 0.38, 0.51, 0.56 для связей С9-В8, С9-В10, В10-В11, соответственно. Как и в случае I, в дианионе II максимальным значением эллиптичности в открытой грани обладают связи между атомами бора.

С нидо-ундекаборатов и Ср⁻. Связи С-В и В-В заметно отличаются от параметров С-С связи Ср⁻: они обладают значительно большими эллиптичностями, причем по мере удаления от атомов углерода, значение эллиптичности возрастает. Атомы углерода, будучи сильными аттракторами ЭП, не позволяют значительно отклониться распределению ЭП от цилиндрической симметрии, тогда как атомы бора, не обладающие такой же аттрактивной силой, допускают значительное отклонение распределения ЭП от цилиндрической симметрии.

Область концентрирования ЭП в центре связи С-С изолированного Ср направлена перпендикулярно плоскости цикла. В молекулах дикарба-нидо-ундекаборатов аналогичные области накопления ЭП в центрах связей открытой грани направлены под небольшим углом к открытой грани в сторону ее центра. Однако включение Ср в состав металлокомплекса, как показал анализ топологии в молекулах ферроцена и никелоцена В приближении MP2(full)/6-311++G(2d,p), приводит к поляризации этих областей в сторону атома металла, и распределение Лапласиана ЭП в Ср лиганде становится почти идентичным распределению в открытой грани дикарба-*нидо*-ундекаборатов. В работе [17] отмечена близость электронного строения открытой грани моноаниона [9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₀]⁻ *нидо*-карборана с циклопентадиенил-анионом $C_{5}H_{5}^{-}$ (Ср⁻), входящим в состав ванадоцена.

Таблица 1. Значения некоторых параметров полной ЭП в к.т. (3; -1) связи С-С циклопентадиенил аниона и связей между атомами открытой грани соединений I и V; ρ – ЭП (a.e.), ∇²ρ – Лапласиан ЭП (a.e.), ε – эллиптичность функции распределения ЭП.

	Cp ⁻		Ι	
Параметр	C-C	C-C	C-B	B-B
ρ	0.2910	0.2231	0.1471	0.1288
$\nabla^2 \rho$	-0.7383	-0.3674	+0.0465	-0.2008
3	0.2245	0.2353	0.3535	0.7120

Следует отметить интересный факт: величины зарядов атомов в рассмотренных молекулах карборанов близки к значениям атомных зарядов гипотетической молекулы «борилена» Н₂В₄ (имеющей линейную форму), в которой q(B) = +0.641, q(H) = -0.649 e (точность расчета зарядов не абсолютна из-за погрешностей численного интегрирования). Кроме ЭТОГО эллиптичность связи В-В в молекуле Н2В4 составляет 0.84, что близко значению є связей B10-B11, B10-B9 соединения I (0.71). Таким образом, связи открытой грани (и вообще, каркаса) между атомами бора в ундекаборатах можно отнести к л-связям, так как именно для лсвязей характерны высокие значения эллиптичности. Однако, сравнение индексов делокализации молекулы H₂B₄ и I не позволяет отнести межатомные взаимодействия В10-В11, В10-В9 к «двойным связям». Для H₂B₄ индекс делокализации $\delta(B,B) = 1.47$, что, с некоторой оговоркой, дает основание причислить В-В взаимодействие к кратной связи (для сравнения в молекуле этилена $\delta(C,C) = 1.56$; в молекуле циклопентадиенил-аниона $\delta(C,C) = 1.15$), тогда как для дикарба-*нидо*-ундекабората $\delta(B10,B11) =$ 0.57. что в большей степени соответствует понятию «дробная связь» в терминологии У. Липскомба. Значения индексов делокализации зависят от выбранного приближения. Например, в молекуле этилена δ(С,С) = 1.90, 1.91, 1.56 для методов RHF, B3LYP, MP2(full) соответственно (везде использован базис 6-311++G(2d,p)). Таким образом, в данной работе определяющее значение имеет изменение величины индекса делокализации в ряду молекул, а не его абсолютная величина.

Связь С-С открытой грани в I имеет индекс делокализации 0.90, что в сочетании с высоким значением эллиптичности (табл. 3) позволяет отнести ее к так называемой «одинарной π -связи». Понятие одинарной π -связи уже дово-

льно давно используется в химии карборанов. Например, в работе [19] проведен подробный анализ природы C-C связывания в молекуле *орто*-карборана и показано, что взаимодействие между атомами углерода в этой молекуле не содержит σ -составляющей, а сводится только к π -взаимодействию. Еще раньше гипотеза о связывании атомов каркаса только за счет π взаимодействия была сформулирована в обзоре [23], и сейчас это предположение находит частичное подтверждение на основании анализа количественных параметров электронного строения карборанов.

Вследствие гидридного характера атомов водорода, дикарба-нидо-ундекабораты способны координироваться с атомами металлов не только открытой гранью, но и боковыми гранями полиэдра. Например, экспериментально показано [17], что катионы натрия образуют контактные ионные пары с боковой гранью В10-В11-В6. Связевые пути присутствуют только между ионами Na и атомами водорода боковой грани, не затрагивая атомы бора, причем кратчайшие расстояния Na...Н установлены для атомов H10 и Н11. Наибольший отрицательный заряд во рассмотренных здесь ундекаборатах всех локализован на атомах Н9, Н10, Н11 (либо на некоторых из этой тройки). В то же время следует отметить незначительное изменение величины заряда при переходе от одного положения полиэдрического каркаса к другому

Распределение зарядов в дикарба-нидоундекаборатах и селективность реакций электрофильного присоединения

При интегрировании электронной плотности по атомным бассейнам появляется возможность определить заряды атомов согласно выражению: $q(\Omega) = (Z_{\Omega} - N(\Omega))e$, где Z_{Ω} – заряд ядра атома, $N(\Omega)$ – среднее число электронов, находящихся в объеме атомного бассейна Ω , е – заряд электрона [8].

Как видно из табл. 2, в молекулах нидоундекаборатов наиболее отрицательными зарядами обладают атомы углерода каркаса. Все без исключения атомы бора несут положительный заряд, тогда как область отрицательного заряда распределена по атомам водорода. Данное распределение зарядов не коррелирует с расположением реакционных центров в молекулах. В частности, экспериментально известно, что в дианионах 7,8- и 7,9-изомеров реакции электрофильного присоединения идут по атомам бора открытой грани, тогда как присоединение по атомам углерода невыгодно (отметим, что эти и другие закономерности реакционной способности дикарба-нидо-ундекаборатов в литературе объяснялись избыточным положительным зарядом на атомах углерода).

Положение	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$7,8-C_2B_9H_{11}^{2-}(I)$										
q(В или С)	0.529	0.750	0.907	0.750	0.508	0.508	-1.094	-1.094	0.944	0.490	0.944
q(H)	-0.669	-0.675	-0.678	-0.675	-0.676	-0.676	-0.006	-0.006	-0.699	-0.702	-0.699
					7,9	$P-C_2B_9H$	$^{2-}(II)$				
q(В или С)	0.504	0.786	0.781	0.781	0.786	0.517	-1.683	1.541	-1.683	0.927	0.927
q (H)	-0.672	-0.676	-0.677	-0.677	-0.676	-0.675	-0.014	-0.694	-0.014	-0.702	-0.702
					7,8	$B-C_2B_9H_1$	$_{12}(IV)$				
q(В или С)	0.585	0.817	0.998	0.851	0.518	0.559	-1.105	-1.173	+1.254	0.825	1.059
a(H)	-0.631	-0.639	-0.643	-0.635	-0.638	-0.634	0.048	0.051	-0.646	-0.638	-0.659
q (11)	0.001	0.057	0.015	0.055	0.050	0.051	0.010	0.001	-0.549(µ)	0.050	0.007
					10a-M	e-7,8-C ₂	B_9H_{11} (V)			
q(В или С)	0.563	0.825	1.002	0.825	0.545	0.545	-1.153	-1.153	1.092	0.876	1.092
q(H)	-0.630	-0.636	-0.642	-0.636	-0.639	-0.639	0.049	0.049	-0.652	-0.608	-0.652
					9a-Me	-7,8-C ₂ E	$B_9H_{11}(V)$	I)			
q(В или С)	0.574	0.786	1.019	1.045	0.484	0.616	-0.963	-1.201	1.209	0.566	0.920
q (H)	-0.629	-0.640	-0.641	-0.637	-0.639	-0.639	0.055	0.057	-0.599	-0.653	-0.658
					9-Me-	$7,8-C_2B_2$	$_{9}H_{11}^{-}(VI)$	I)			
q(В или С)	0.589	0.811	1.000	0.834	0.505	0.559	-1.106	-1.168	1.284	0.828	1.071
q(H)	-0.631	-0.638	-0.643	-0.633	-0.636	-0.633	0.048	0.049	-0.547(µ)	-0.638	-0.659

Таблица 2. Значения атомных зарядов (е) по Бейдеру в молекулах дикарба-*нидо*-ундекаборатов.

На наш взгляд, это расхождение обусловлено тем, что заряды на атомах сами по себе не дают представления о расположении реакционных центров в молекуле и, рассматривая их, надо делать поправку на природу ядра атома, размер атомного бассейна и его форму, анизотропию распределения ЭП в атомном бассейне. Поэтому корректное представление о реакционной способности рассматриваемой молекулы и селективности реакций, в которые она вступает, возможно (не всегда) получить лишь сравнивая заряды на атомах одного и того же химического элемента, в противном случае необходимо делать поправки, указанные выше.

Перегруппировки дикарба-нидо-ундекаборатов

Перегруппировки 11-вершинных нидокарборанов протекают путем миграции атомов открытой грани на место недостающей вершины икосаэдра, приводящей к образованию термодинамически более устойчивых изомеров. Например, фенильное производное 7,8-дикарба-нидоундекабората при 300°С изомеризуется в 7,9изомер. Данная реакция была количественно охарактеризована нами в предыдущей работе, где было показано, что она идет через промежуточный 2,7-изомер, образующийся в результате миграции атома В9 (В11) 7-Рh-7,8-С₂В₉Н₁₁. Закономерности, обнаруженные на основании анализа распределения полной ЭП в дианионе и моноанионе 7,8-изомера, хорошо согласуются с ранее полученными результатами. Так в дианионе 7,8-дикарба-нидо-ундекабората (рис. 1, I) мигрирующие атомы (В9 и В11) связаны с каркасом посредством трех связевых путей (для атома В9 это пути: В5-В9, В9-В10 и С8-В9 со значениями ЭП в связевых критических точках, составляющих 0.1129, 0.1288 и 0.1471 а.е. соответственно), тогда как связевый путь В4-В9 отсутствует (табл. 3). Остальные же атомы открытой грани связаны с каркасом посредством четырех связевых путей. Пониженная по сравнению с атомами С7. С8. В10 связность атомов В9 и В11, возможно, объясняет их высокую подвижность в ходе термических перегруппировок. Топология распределения ЭП в I отличается от таковой для моноаниона, имеющего мостиковый протон (H_a) между атомами В9 и В10 (рис. 1, структура III). Одно из отличий заключается в отсутствии связывания между В9 и В10, т.е. в отсутствии связевой к.т. между ними, что, однако, компенсируется двумя связевыми путями В9-Н_а и В10-Н_а со значениями ЭП в к.т. связи 0.1162 и 0.1357 а.е., соответственно. Другое отличие состоит в том, что атом В9 в моноанионе 7,8-изомера имеет четыре связевых пути. Появляется связевая к.т. межу В4 и В9 (ЭП = 0.1064 а.е), а величины ЭП в к.т. связей В5-В9 и С8-В9 повышаются по сравнению с дианионом 7.8-структуры до значений 0.1182 и 0.1507 а.е. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными, по которым моноанионы устойчивее к перегруппировкам, чем дианионы дикарба-нидо-ундекаборатов. Атом В11 также имеет четыре связевых пути. Появляется путь В2-В11 (ЭП в связевой к.т. составляет 0.1130 а.е.), а ЭП в к.т. связей В6-В11, В10-В11 и С7-В11 составляет 0.1209, 0.1168 и 0.1532 а.е. В связи с этим, отметим следующий факт: в нашей предыдущей работе было показано, что перегруппировка фенильного производного моноаниона 7-Ph-C₂B₉H₁₁⁻ происходит в результате миграции атома бора смежного атому углерода и связанного с мостиковым протоном. Согласно этим данным атом B9 должен быть более «подвижным» и слабее связанным с каркасом. Действительно, при сравнении значений ЭП в к.т. связей В4-В9, В5-В9 и С8-В9 с параметрами аналогичных связей атома В11, т.е. В2-В11, В6-В11 и С7-В11, последние оказываются выше.

Таблица 3. Значения ЭП (а.е.) в к.т. (3; -1) некоторых связей структур I-I								
7,8-C ₂ B ₉	$H_{11}^{2-}(I)$	$7,9-C_2B_9H_{11}^{2-}$ (II)		7,8-C ₂ B	$7,8-C_2B_9H_{12}(IV)$		$2,7-C_2B_9H_{11}^{2-}$ (III)	
C7-C8	0.2231	B8-C9	0.1536	C7-C8	0.2157	C2-C7	0.1636	
B4-C8	0.1224	B4-C9	0.1250	B3-C8	0.1254	B3-C7	0.1176	
B3-C8	0.1219	B5-C9	0.1267	B4-C8	0.1270	C7-B8	0.1423	
C8-B9	0.1471	C9-B10	0.1386	C8-B9	0.1507	C7-B11	0.1465	
B4-B9	-	B5-B10	-	B4-B9	0.1064	B3-B8	0.1126	
B5-B9	0.1129	B6-B10	0.1121	B5-B9	0.1182	B4-B8	0.1127	
B9-B10	0.1288	B10-B11	0.1374	B9-B10	-	B8-B9	0.1300	
B5-B10	0.1128	B3-B8	0.1103	B5-B10	0.1173	B4-B9	0.1116	
B2-C7	0.1224	C7-B8	0.1536	B3-C7	0.1226	B5-B9	0.1129	
B3-C7	0.1219	B3-C7	0.1250	B2-C7	0.1224	B9-B10	0.1222	
C7-B11	0.1471	B2-C7	0.1267	C7-B11	0.1532	B5-B10	0.1119	
B2-B11	-	C7-B11	0.1386	B2-B11	0.1130	B6-B10	0.1157	
B6-B11	0.1129	B2-B11	-	B6-B11	0.1209	B10-B11	0.1331	
B10-B11	0.1288	B6-B11	0.1121	B10-B11	0.1168	B6-B11	-	
B6-B10	0.1128	B4-B8	0.1103	B6-B10	0.1154	C2-B11	-	
				B9-Ha	0.1162			
				B10-Ha	0.1357			

7,9-дикарба-нидо-ундекаборат изомериизуется в результате химического инициирования. И, хотя известны миграции как атома В10 (В11), так и атома В8 (она реализуется при перегруппировке соединения 8a-Me-7,9-C₂B₉H₁₁ с аксиальной метильной группой, которое является одним из интермедиатов реакции 10а-Ме-7,8- $C_2B_9H_{11} = 8-Me-7,9-C_2B_9H_{11}$), при реакции этого соединения с электрофилами происходит только первая из них. Это дает нам основания считать атом B10 (B11) наиболее «подвижным». Проведенный топологический анализ функции распределения ЭП в дианионе 7,9-дикарба-нидо-ундекаборате подтверждает это заключение. Атом В8 в данной структуре связан четырьмя связевыми путями с каркасом: С7-В8, В8-С9 (значения ЭП в к.т. (3; -1) обоих составляет 0.1536 а.е.). ВЗ-В8 и В4-В8 (значения ЭП в к.т. (3: -1) обоих составляет 0.1103 а.е.), тогда как атом В10 (В11) связан только тремя связевыми путями С9-В10 (0.1386 а.е.), В6-В10 (0.1121 а.е.) и В10-B11 (0.1374 a.e.).

Экспериментально известно, что дианион 2,7-изомера при наличии потенциальной возможности перегруппировки в 7,8- (мигрирует атом В11) и 7,9-изомер (мигрирует атом С7), полностью изомеризуется в 7,8-структуру. Это обусловлено кинетическим фактором. Результат квантово-химических исследований обеих реакций, проведенных нами, зависел от выбранного приближения. По разным данным потенциальный барьер перегруппировки 2,7- в 7,9-изомер был выше аналогичного параметра перегруппировки 2,7- в 7,8-изомер на 6.3-18.0 кДж/моль (а в приближении B3LYP/6-31G** этот параметр был даже ниже на 3.4 кДж/моль). Так как полученные результаты не объясняли однозначно высокую селективность рассматриваемой реакции, мы провели топологический анализ дианиона 2,7-изомера. Согласно полученным данным атом B11 каркаса имеет всего два связевых пути: C7-B11 (0.1465 а.е.) и B10-B11 (0.1331 а.е.), тогда как остальные атомы открытой грани связаны с каркасом четырьмя связевыми путями. Таким образом, полученный результат согласуется с экспериментом и хорошо объясняет высокую селективность рассматриваемого процесса.

В отличие от термических перегруппировок дикарба-нидо-ундекаборатов, химически инициируемые термические перегруппировки, протекающие при реакциях этих соединений с электрофильными агентами, идут уже при комнатной температуре. Такое снижение потенциального барьера данных процессов обусловлено дестабилизацией полиэдра в результате невыгодной аксиальной ориентации заместителя относительно открытой грани каркаса. Ранее было выдвинуто предположение, что причиной дестабилизации полиэдра является отток электронов, связывающих каркас на вновь образовавшуюся связь между атомом (или атомами) каркаса и электрофилом, что, вследствие правила Уэйда, должно способствовать понижению энергии клозо-структуры по сравнению с нидорасположением атомов для рассматриваемых соединений. Так как переходные состояния реакций изомеризации по структуре аналогичны клозо-полиэдрам (т.е. в результате перегруппировки происходит замыкание каркаса с образованием клозо-ундекабората и, затем его раскрытие в другом направлении), то отток электронов со связей каркаса способствует снижению потенциального барьера перегруппировок

[25]. Чтобы установить причины химического инициирования и определить влияние аксиально ориентированного заместителя на электронную структуру полиэдра, мы провели анализ распределения зарядов на атомах каркаса и связевых к.т. в соответствующих соединениях. Исследования зарядов атомов полиэдра не дало объяснение явлению химического инициирования. Сумма зарядов 11-ти атомов каркаса соединения 9а-Ме-7,8- $C_2B_9H_{11}$ (5.055 е) близка к аналогичному параметру для незамещенного 7,8- $C_2B_9H_{12}$ (5.188 е) и даже несколько ниже его, что не согласуется с гипотезой об оттоке электронов со связей каркаса. В частности, заряд мигрирующего атома В9 первого соединения, составляющий 1.209 е, также оказывается ниже по сравнению с зарядом В9 7,8- $C_2B_9H_{12}$, равному 1.254 е (табл. 2).

Таблица 4. Значения ЭП (а.е.) в к.т. (3; -1) некоторых связей структур I-IV (рис. 1)								
10a-Me-7,8	$3-C_2B_9H_{11}^{-1}$	9a-Me-7,	$8-C_2B_9H_{11}$	9-Me-7,	9-Me-7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁			
C7-C8	0.2011	C7-C8	0.2402	C7-C8	0.2151			
B4-C8	0.1227	B4-C8	0.1440	B4-C8	0.1271			
B3-C8	0.1248	B3-C8	0.1274	B3-C8	0.1249			
C8-B9	0.1617	C8-B9	0.1174	C8-B9	0.1505			
B4-B9	-	B4-B9	-	B4-B9	-			
B5-B9	0.1316	B5-B9	0.1048	B5-B9	0.1181			
B9-B10	-	B9-B10	-	B9-B10	-			
B5-B10	0.1071	B5-B10	0.1312	B5-B10	0.1177			
B2-C7	0.1227	B2-C7	0.1213	B2-C7	0.1222			
B3-C7	0.1248	B3-C7	0.1210	B3-C7	0.1226			
C7-B11	0.1617	C7-B11	0.1359	C7-B11	0.1534			
B2-B11	-	B2-B11	0.1144	B2-B11	0.1222			
B6-B11	0.1316	B6-B11	0.1172	B6-B11	0.1210			
B10-B11	-	B10-B11	0.1410	B10-B11	0.1158			
B6-B10	0.1071	B6-B10	0.1152	B6-B10	0.1157			
B10-C(Me)	0.1397	B9-C(Me)	0.1455	B9-C(Me)	0.1715			
				B9-Ha	0.1141			
				B10-Ha	0.1385			

Положительные результаты получаются при анализе распределения к.т. связей полиэдра (табл. 4). Так мигрирующий атом В9 в соединениях 7,8-С₂В₉H₁₂⁻ и 9а-Ме-7,8-С₂В₉H₁₁⁻ имеет по четыре и три связевых пути, соответственно. Для первого соединения это связи: С8-В9 (ЭП в к.т. связи – 0.1507 a.e.), B4-B9 (0.1064 a.e), B5-B9 (0.1182 а.е.) и В9-На (0.1162 а.е), а для второго -С8-В9 (0.1505 а.е.), В5-В9 (0.1181 а.е.) и В9-На (0.1141 а.е.). Атом же В9 структуры с аксиальным заместителем имеет всего два связевых пути: С8-В9 (0.1174 а.е.) и В5-В9 (0.1048 а.е.), причем значения ЭП в к.т. этих связей ниже. Интересно отметить, что в соединении 9а-Ме-7,8-С₂В₉Н₁₁ также отсутствует связь ВЗ-В4 между атомами закрытой части полиэдра. Таким образом, полученный результат наглядно демонстрирует повышенную «подвижность» мигрирующих атомов в структурах с аксиально ориентированным относительно открытой грани заместителем, что приводит к понижению устойчивости этих соединений.

Выводы

1. Показано, что атомы каркаса открытой грани ундекаборатов формируют области концентрирования ЭП над ней, направленную к центру.

2. Установлено, что распределение зарядов в дикарба-*нидо*-ундекаборатах не коррелирует с расположением реакционных центров.

3. Обнаружено, что атомы каркаса в 11вершинных *нидо*-карборанах, мигрирующие при изомеризации, имеют меньшее количество связевых путей и/или более низкие значения ЭП в связевых КТ, чем остальные атомы открытой грани.

4. Установлено, что атомы дикарба-*нидо*ундекаборатов, связанные с аксиально ориентированным относительно открытой грани заместителем, имеют меньшее количество связевых путей по сравнению с незамещенными структурами, что обуславливает низкие потенциальные барьеры перегруппировок соответствующих структур.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kim D.H., Won J.H., Kim S.-J., Ko J., Kim S.H., Cho S., Kang S.O. Dicarbollide analogues of the constrained-geometry polymerization catalyst // Organometallics. 2001. V. 20. № 21. P. 4298–4300.

2. Clark J.F., Chamberlin R.M., Abney K.D., Strauss S.H. Design and use of redox-recyclable organometallic extractants for the cationic radionuclides ¹³⁷Cs⁺ and ⁹⁰Sr²⁺ from waste solutions // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. № 14. P. 2489–2491.

3. Plesek J., Gruner B., Cisarova I., Baca J., Selucky P, Rais J. Functionalized cobalt bis(dicarbollide) ions as selective extraction reagents for removal of M^{2+} and M^{3+} cations from nuclear waste, crystal and molecular

structures of the $[8,8'-\mu-CIP(O)(O)_2(1,2-C_2B_9H_{10})_2-3,3'-C_0]HN(C_2H_5)_3$ and $[8,8'-\mu-Et_2NP(O)(O)_2(1,2-C_2B_9H_{10})_2-3,3'-C_0](HN(CH_3)_3)$ // J. Organometallic Chem. 2002. V. 657. No 1-2. P. 59–70.

4. Dixon D.A., Kleier D.A., Halgren T.A., Hall J.H., Lipscomb W.N. Localized orbitals for polyatomic molecules. 5. The closo boron hydrides $B_n H_n^{2-}$ and carboranes $C_2 B_{n-2} H_n // J$. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. No 10. P. 6226–6237.

5. King R.B. Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and related molecules // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 5. P. 1119–1152.

6. Chen Z., King R.B. Spherical aromaticity: Recent work on fullerenes, polyhedral boranes, and related structures // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 10. P. 3613–3642.

7. Stone A.J. New approach to bonding in transition-metal clusters and related compounds // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 2. P. 563–571.

8. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. 532 с.

9. Gillespie R.J., Popelier P.L.A. Chemical bonding and molecular geometry from Lewis to electron densities. – NY, Oxford: Oxford University Press, 2001. 268 p.

10. Koritsanszky T.S., Coppens P. Chemical applications of X-ray charge-density analysis // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 5. P. 1538–1627.

11. Matta C.F., Boyd R.J. The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 568 p.

12. Kononova E.G., Klemenkova Z.S., Balagurova E.V., Pisareva I.V. A new look at the structure and reactivity of 10-vertex *nido*-dicarbaboranes // J. Mol. Struct. 2010. V. 970. № 1-3. P. 36–41.

13. Antipin M.Yu., Polyakov A.V., Tsirelson V.G., Kapphan M., Grushin V.V., Struchkov Yu.T. Molecular structure and the distribution of electron density in 9-azido-*m*-carborane at 160 K // Organomet. Chem. USSR. 1990. V. 3. P. 421–424.

14. Antipin M., Boese R., Blaser D., Maulitz A. Molecular crystal structure and electron density distribution in the crystal of pentaethyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaborane $[C_2B_3(Et)_5]$ at 120 K // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. No 2. P. 326–333.

15. Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Lebedev V.N. Topological analysis of the electron density distribution in the crystal of 8,9,10,12-tetrafluoro-*o*-carborane on the basis of the high-resolution X-ray diffraction data at 120 K // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 22. P. 5834–5843.

16. Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S., Zabula A.V., Pisareva I.V., Konoplev V.E., Chizhevsky I.T. Experimental and theoretical study of the vibrational spectrum, structure and electron density distribution of the $[2-CB_{10}H_{11}]^-$ anion // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 390. No 1-3. P. 279–284.

17. Лысенко К.А., Голованов Д.Г., Мещеряков В.И., Кудинов А.Р., Антипин М.Ю. Исследование природы слабых меж- и внутримолекулярных взаимодействий в кристалле. Сообщение 5. Взаимодействия Na…H–B в кристалле натриевой соли заряд-компенсированного [9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₀]⁻ нидо-карборана // Известия АН. Сер. хим. 2005. № 4. С. 911–918.

18. Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S., Pisareva I.V., Chizhevsky I.T. Experimental and theoretical study of the vibrational spectrum, structure and electron density distribution of neutral 11-vertex dicarbaborane $2,3-C_2B_9H_{11}$ // J. Mol. Struct. 2006. V. 794. No 1-3. P. 148–153.

19. Glukhov I.V., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu. Carboranes: Chemical concepts derived from the AIM study of the experimental and theoretical electron density distribution functions // Faraday Discuss. 2007. V. 135. P. 203–215.

20. Jablonski M., Palusiak M. Basis set and method dependence in quantum theory of atoms in molecules calculations for covalent bonds // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 47. P. 12498–12505.

21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09 Revision A.02. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

22. Keith T.A. AIMAll 10.05.04 Standard (http://aim.tkgristmill.com).

23. Станко В.И., Братцев В.А., Князев С.П. Строение и реакционная способность клозо- и нидокарборанов // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 8. С. 1377–1418.

24. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Структурные перегруппировки в ряду дикарба-*нидо*ундекаборатов при алкилировании. Получение и свойства нового типа дикарба-*нидо*-ундекаборатов(1-) – 11-R-2,7-C₂B₉H₁₁^{-//} Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 4. С. 837–840.

25. Князев С.П., Братцев В.А., Станко В.И. Взаимосвязь электронного строения и реакци-онной способности дикарба-*нидо*-ундекаборатов, роль стереохимии в протекании химически инициируемых термических перегруппировок // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 2. С. 368–372.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АММИНОБОРАТНЫХ И АММИНОАЛАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ

А.А. Михайлин, аспирант, Н.М. Клименко, ведущий научный сотрудник,

*О.П. Чаркин, главный научный сотрудник

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова *Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка e-mail: nmklimenko@mitht.ru, charkin@icp.ac.ru

рамках метода функционала плотности (B3LYP) и метода связанных кластеров (CCSD(T)) с базисом 6-311++G** выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии вдоль минимальных энергетических путей для элементарных реакций отрыва молекул водорода от комплексных молекул амминоборатов и амминоаланатов магния Mg(MH₄)₂(NH₃)₂ и их димеров [Mg(MH₄)₂(NH₃)₂]₂ (M = B и AI).

Theoretical calculations of the potential energy surfaces along the minimum energy pathway have been performed for elementary step-wise dehydration reactions of ammine magnesium borohydride and alumohydride complexes $Mg(MH_4)_2(NH_3)_2$ and their dimers $[Mg(MH_4)_2(NH_3)_2]_2$ ($M = B \ u \ Al$) by using the density functional (B3LYP) and coupled cluster (CCSD(T)) methods with the 6-311++G** basis set.

Ключевые слова: B3LYP, CCSD(T), поверхность потенциальной энергии, алюмогидриды, боргидриды, дегидрирование, водородное топливо, водородная энергетика

Key words: B3LYP, CCSD(T), potential energy surfaces, alumohydrides, borohydrides, dehydration, hydrogen fuel, hydrogen energetics.

Комплексные боро- и алюмогидриды легких металлов остаются предметом интенсивных экспериментальных исследований в связи с перспективами их использования для решения проблем водородной энергетики (см. [1,2] и литературу в них). Трудности в поисках оптимальных методов и условий их дегидрирования (и обратного гидрирования) связаны со сложностью механизмов элементарных процессов, протекающих в этих системах. Пониманию этих процессов могут способствовать прецизионные квантово-химические расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и исследования механизмов взаимодействия молекул водорода с соединениями, которые считаются перспективными в качестве источников и накопителей активного водорода.

В работе [1, 2] были рассчитаны ППЭ элементарных реакций последовательного отрыва молекул Н₂ от аланатов легких металлов типа $L(AlH_4)$ (L = Li, Na, K), HL(AlH_4) и L(AlH_4)₂ (L=Mg, Ca) и от аланата титана Ti(AlH₄)₄. В [1] показано, что у аланатов щелочных и щелочноземельных металлов, у которых лиганды пространственно удалены друг от друга, дегидрирование идет за счет отрыва двух атомов Н, принадлежащих одному и тому же лиганду AlH₄. Соответствующие барьеры высоки (~ 168 - 210 кДж/моль) и являются серьезным препятствием для дегидрирования на уровне изолированных молекул аланатов. В [2] найдено, что у Ті(AlH₄)₄ с более тесным расположением лигандов минимальный барьер соответствует отрыву пары атомов Н, принадлежащих разным AlH₄-группам. Соответствующий барьеры у Ti(AlH₄)₄ (~ 126 – 189 кДж/моль) заметно меньше, чем у молекул аланатных солей щелочных и щелочноземельных металлов, но все же остаются значительными.

В [2] отмечалось, что одной из причин высоких барьеров в рассмотренных соединениях может служить то обстоятельство, что в аланатах (а также в боратах) все атомы Н имеют отрицательный заряд и их сближение связано с преодолением электростатического отталкивания. Можно было предположить, что при введении в координационную сферу аланатов лигандов типа NH₃, в котором атомы H_N заряжены положительно, отталкивание сменится притяжением, что может привести к понижению барьера дегидрирования за счет образования мостиков $H_M - H_N$. Подобный эффект был экспериментально продемонстрирован в работе [3] на примере комплекса Mg(BH₄)₂(NH₃)₂, процесс дегидрирования которого начинается и протекает при температурах, значительно более низких по сравнению с температурами разложения борогидрида Mg(BH₄)₂. Эксперимент выполнен в условиях конденсированных фаз, где дегидрирование возможно протекает по сложному механизму с участием ассоциатов реагента и образованием различных (кроме молекул H₂) продуктов. В настоящей работе с помощью расчетов ППЭ рассматривается механизм модельной реакции последовательного отрыва молекулы H₂ от изолированных молекул амминовых боро- и алюмогидридных комплексов типа $Mg(MH_4)_2(NH_3)_2$

и димеров [Mg(MH₄)₂(NH₃)₂]₂:

(1)

 $Mg(MH_4)_2(NH_3)_2 \rightarrow Mg(MH_4)(NH_3)(MH_3NH_2) + H_2 \rightarrow Mg(MH_3NH_2)_2 + 2H_2 \rightarrow Mg(MH_3NH_2)_2 + 2H_2$

$$Mg(MH_3NH_2)(MH_2NH) + 3H_2 \rightarrow Mg(MH_2NH)_2 + 4H_2$$

 $[Mg(MH_4)_2(NH_3)_2]_2 \to Mg_2(MH_4)_3(NH_3)_3(MH_3NH_2) + H_2$

где M = В и Al.

Как и ранее [1, 2], равновесные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний всех локальных минимумов и переходных состояний рассчитывались с помощью программы GAUSSIAN-03 [4] в рамках метода функционала плотности (B3LYP) [5, 6] с базисом 6-31G*. Энергетические характеристики уточнялись в приближении связанных кластеров [7] CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G*, с учетом энергий нулевых колебаний на уровне B3LYP/6-31G*. Профили ППЭ вдоль внутренней координаты реакции определялись с помощью процедуры IRC (forward и reverse) на уровне B3LYP/6-31G*. На рис. 1 и 2 приведены оптимизированные структуры и некоторые их ключевые геометрические параметры для исходных молекул Mg(MH₄)₂(NH₃)₂, [Mg(MH₄)₂(NH₃)₂]₂ (M = B u Al) u ux последовательно дегидрированных форм. Номера структур выделены жирным шрифтом. Буквы В и А в них означают, что структуры относятся к амминоборатам и амминоаланатам соответственно На рис. 3 даны молекулярные диаграммы, отвечающие реакциям (1) и (2). Полыми кружками обозначены результаты для амминоаланатов и черными квадратами – данные для амминоборатов.

Результаты и обсуждение

Структура молекул амминоборатов, амминоаланатов и их димеров

Согласно расчетам, у молекулы Mg(BH₄)₂(NH₃)₂ имеются два низколежащих изомера. В наиболее выгодной структуре В-1, С2v молекулы аммиака отстоят от центрального атома на расстоянии R(MgN) = 2.19 Å. Обе боратные группы координированы тридентатно с расстоянием R(MgB) = 2.24 Å и несколько отличающимися расстояниями R(MgH) = 2.09 и 2.24 Å Углы ф(NMgN) и ф(BMgB) оцениваются ~106° и ~137° соответственно. Второй изомер с бидентатными BH₄-группами лежит лишь на 10.1 кДж/моль выше и отделен от основного малым барьером. Для амминоборатного комплекса должна быть характерной структурная нежесткость в отношении как вращения молекул NH₃ вокруг связей Mg-N, так и поворотов ВН₄-групп с изменением их тридентаной координации на бидентатную. Силовые постоянные соответствующих колебаний малы и составляют лишь 0.002 и 0.05 мдин/Å. Расстояния *R*(H_B····H_N) между атомами водорода боратных групп и молекул NH₃ везде значительны (больше 2.70 Å). Атомы Н_В боратных групп имеют небольшой отрицательный (0.02 -0.04 e), а атомы H_N – значительный положи-

$$(MH_3NH_2) + H_2$$
 (2)

тельный (0.34 – 0.36 е) эффективные заряды. Согласно [3], в кристаллическом состоянии молекулы $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ упакованы в орторомбическую решетку (пространственная группа Pcab) и связаны соседними с молекулами межмолекулярными четырехцентровыми мостиками N-H--H-B с «контактными» расстояниями R(H_B···H_N) порядка 2.2 - 2.3 Å (подробный анализ таких мостиков дан в [8]). По сравнению со свободным состоянием, молекулы $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2$ В кристалле существенно деформированы. Пары одинаковых лигандов в них становятся геометрически неэквивалентными, оцененные рентгеноструктурные значения расстояний R(MgN) «расщепляются» на 2.03 и 2.19 Å, а *R*(MgB) – на 2.09 и 2.22 Å. Координация боратных групп оказывается промежуточной между три- и бидентатной, а углы ф(NMgN) и ф(BMgB) уменьшаются до 102° и 114°, соответственно. Разумеется, сопоставление расчетных и экспериментальных значений имеет приближенный характер, поскольку в расчетах изолированных молекул не учитываются факторы, влияющие на структурные параметры в кристаллической решетке.

Согласно расчетам изолированной V димера $[Mg(BH_4)_2(NH_3)_2]_2$ тоже молекулы имеются два близких (в пределах 8 кДж/моль) по энергии изомера, в которых мономеры связаны межмолекулярными мостиками $B-H_B\cdots H_N-N$ с «контактными» расстояниями $R(H_{\rm B}$ ···H_N) ~ 1.90 - 2.10 Å, на ~ 0.2 - 0.3 Å более коротких, чем в кристаллическом состоянии. В одном из этих изомеров в терминальных (транс) положениях находятся ВН₄-группа одного и молекула NH₃ другого мономера. В другом изомере (его структура В-7 изображена на рис. 2) в *транс*-положении друг к другу располагаются две ВН₄-группы. В структуре В-7 боратные лиганды остаются преимущественно тридентатными, а мономеры связаны тремя межмолекулярными мостиками В-Н_В…Н_N-N. По сравнению со свободной молекулой Mg(BH₄)₂(NH₃)₂ у димера [Mg(BH₄)₂(NH₃)₂]₂ связи Mg-N с молекулами аммиака меняются слабо, а расстояния R(MgB) между Mg и мостиковыми боратными группами удлиняются на 0.10 – 0.15 Å. Углы ф(NMgN) и ф(BMgB) v димера уменьшаются до 103° и 130° и находятся в лучшем соответствии с экспериментальными оценками [3], чем соответствующие значения, оптимизированные для мономера (см. выше), хотя и остаются еще несколько завышенными. Примерно настолько же расчет завышает

усредненные значения углов ϕ (NHH) ~ 162° и ϕ (BHH) ~ 111° в мостиках В–H_B···H_N–N (против экспериментальных оценок ~ 144° и ~ 108° соответственно [3]). По сравнению с мономером, эффективные заряды на разнозаряженных атомах водорода в мостиках В–H_B···H_N–N у димера возрастают на несколько

сотых долей *е* по абсолютной величине. Рассчитанная энергия образования молекулы димера из мономеров составляет 48.7 кДж/моль. Усредненная энергия одной межмолекулярной мостиковой связи В–H_B…H_N–N оценивается ~16.4 кДж/моль, что сопоставимо с энергией обычной водородной связи.



Рис. 1. Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний, отвечающих минимальному энергетическому пути ступенчатого отрыва молекул H₂ у молекул Mg(BH₄)₂(NH₃)₂ и Mg(AlH₄)₂(NH₃)₂.

У амминоаланата Mg(AlH₄)₂(NH₃)₂ (структура **A-1**) обе AlH₄-группы координированы бидентатно. У этого комплекса, по сравнению с амминоборатом, эффективные заряды $Z(H_N)$ меняются слабо (на ~ 0.02 *e*), а отрицательный заряд $Z(H_{Al})$ в анионах AlH_4^-

оказывается по абсолютной величине на ~ 0.15 eбольше, чем Z(H_B) в анионах BH₄⁻ у амминоборатов. Это обстоятельство сопровождается увеличением электростатического притяжения между атомами водорода аланатной группы и молекулы аммиака и значительным укорочением внутримолекулярных «контактных» расстояний $R(H_{Al}\cdots H_N)$ до ~ 2.10 Å (против $R(H_B\cdots H_N)$ ~ 2.70 Å у боратного аналога).



Рис. 2. Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний, последовательного отрыва молекул H₂ у молекул димеров [Mg(BH₄)₂(NH₃)₂]₂ и [Mg(AlH₄)₂(NH₃)₂]₂.

У димера $[Mg(AlH_4)_2(NH_3)_2]_2$ со структурой A-7 имеются два межмолекулярных мостика Al-H_{Al}····H_N-N, которые характеризуются еще более короткими контактными расстояниями $R(H_{Al}$ ····H_N) ~ 1.80 и 1.95 Å. Рассчитанная энергия димеризации молекулы амминоаланата равна ~ 47.5 кДж/моль, а усредненная энергия межмолекулярной мостиковой связи H_{Al}····H_N (~ 23.5 кДж/моль) возрастает на ~ 7.1 кДж/моль по сравнению с энергией связи H_B····H_N у димера амминобората, что также находится в соответствии с электростатическими соображениями.

Последовательный отрыв молекул H₂

Из рис. За видно, что при отрыве первой молекулы H₂ от молекулы Mg(BH₄)₂(NH₃)₂ (**B-1**) в переходном состоянии В-2 происходит сближение «активных» ВН₄- и NH₃-групп, боратная группа меняет тридентатную координацию на бидентатную. атом H_N удаляется от атома азота, переходит в область боратного аниона и объединяется с ближайшим терминальным атомом H_B в молекулу H₂ с длиной связи 0.76 Å, которая отстоит от атома на 2.4 – 2.5 Å. Рассчитанный бора активационный барьер *h*₁ весьма высок (~220.9 кДж/моль). Наши неоднократные попытки найти еще одно переходное состояние с более низким барьером, в котором образующаяся молекула H₂ была бы расположена в области молекулы аммиака или в промежуточной области между атомами В и N, оказались безуспешными. Обе оптимизационные процедуры, *opt=ts,calcfc* и *opt=ts,calcall*, при использовании различных стартовых структур приводили к структурам либо амминобората В-1 или уже описанного переходного состояния В-2. Продукту первой стадии отвечает структура Mg(BH₄)(NH₃)(BH₃NH₂) (**B-3**), в которой объединенный анион BH_3NH_2 с длиной связи R(B-N) =1.60 Å координирован к центральному атому через группу NH2 и пару мостиковых атомов Н группы ВН₃. Отрыв первой молекулы Н₂ от амминобората слабо эндотермичен: требуемые затраты энергии составляют лишь ~ 9.7 кДж/моль, что на порядок меньше энергии, необходимой для отрыва молекулы аммиака (~ 103.3 кДж/моль).

Отрыв второй молекулы H₂ OT Mg(BH₄)₂(NH₃)₂ более эндотермичен (затраты энергии 26.5 кДж/моль) и может протекать по тому же механизму. Второму переходному состоянию В-4 отвечает барьер ~ 230.2 кДж/моль, который лишь на 9.2 кДж/моль выше предыдущего барьера В-2. Структура активного центра в TS (B-4) близка к его структуре в первом переходном состоянии TS (**B-2**). Продуктом второй стадии дегидрирования является молекула Mg(BH₃NH₂)₂ со структурой В-5, в которой оба бидентатных лиганда BH₃NH₂ сохраняют почти такое же строение, как и в структуре В-3. Отметим, что начальные

стадии дегидрирования у амминобората могут происходить в существенно более мягких условиях по сравнению с боратом Mg(BH₄)₂, для которого характерны более высокие барьеры и эндотермичность (затраты энергии оцениваются ~ 168 и ~ 281 кДж/моль для первой и второй стадий соответственно [9]).

Отрыв третьей и четвертой молекул H_2 за счет объединения атомов H_B и H_N , принадлежащих общему аниону $BH_3NH_2^-$, еще более

эндотермичен (необходимые затраты энергии возрастают до ~ 42 и ~ 84 кДж/моль, соответственно) и протекает по тому же механизму, что и последовательное дегидрирование нейтральной молекулы BH₃NH₃. Оба барьера на этих путях остаются высокими (210 кДж/моль и выше). У образовавшегося продукта Mg(BH₂NH)₂ оба аниона BH₂NH⁻ координированы бидентатно и имеют короткую двойную связь с расстоянием R(B-N)=1.38 Å.



амминоборатов и амминоаланатов и их димеров.

ступенчатого дегидрирования Механизм молекулы амминоаланата Mg(AlH₄)₂(NH₃)₂ (A-1) на качественном уровне во многом подобен выше описанному. Количественные различия проявляются в следующем. У амминоаланата в переходных состояниях А-2 и А-4 активированная молекула водорода сильнее растянута $(R(HH) \sim 0.80 \text{ Å})$ и расположена значительно ближе к атомам Al и N, чем у боратного аналога. (В состояниях А-2 и А-4, подобно состояниям В-2 и В-4 у амминобората, молекула Н₂ координирована к атому алюминия. Наши поиски других переходных состояний с более низкими барьерами, в которых H₂ располагалась бы между атомами Al и N или в окрестности атома N, здесь тоже оказались безуспешными). Далее, в противоположность борату В-1, реакции отрыва первой и второй молекул H₂ от аланата А-1 умеренно экзотермичны, причем на первой стадии освобождается ~ 25 и на второй – еще ~ 17 кДж/моль. Наконец, активационные барьеры, отвечающие переходным состояниям А-2 и А-4, оцениваются порядка 134 и 140.7 кДж/моль, что почти на 84 кДж/моль меньше аналогичных барьеров у амминобората и на 42 -50.4 кДж/моль меньше по сравнению с барьерами у аланата магния Mg(AlH₄)₂ [10]. Если сравнивать между собой реагенты Mg(AlH₄)₂(NH₃)₂, Mg(AlH₄)₂ и Mg(BH₄)₂(NH₃)₂, то согласно расчетам, первые две ступени

дегидрирования у амминоаланата должны быть умеренно экзотермичными и протекать в наиболее «мягких», у амминобората – в наиболее «жестких» и у аланата – в «промежуточных» условиях. Тем не менее, у всех этих систем (а также, вероятно, у многих других боратных и аланатных солей и их комплексов) барьеры остаются значительными и служат препятствием для реакций дегидрогенизации при обычных или умеренно-повышенных температурах.

Диаграмма на рис. 3 свидетельствует, о том что в отличие от амминоборатного мономера, отрыв первой и второй молекул H₂ от обоих димеров [Mg(BH₄)(NH₃)₂]₂ и [Mg(AlH₄)(NH₃)₂]₂ с образованием межмолекулярных мостиков АН₃-NH₂ должен быть экзотермичным. У первого димера выигрыш энергии невелик, у второго - более ощутим (по ~12.6 и ~46.2 кДж/моль на каждой стадии соответственно). Этот канал энергетически немного выгоднее по сравнению с каналом, у которого отрыв молекул H₂ идет через образование внутримолекулярных мостиков АН₃-NH₂, однако у обоих каналов активационные барьеры соизмеримы по величине и остаются значительными. Эти барьеры намного превышают энергии распада димеров на мономеры, и можно полагать, что основной вклад в процессах дегидрирования амминоборатов и амминоаланатов связан с отрывом H₂ от мономеров $Mg(BH_4)(NH_3)_2$ и $Mg(AlH_4)(NH_3)_2$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Михайлин А.А., Чаркин О.П., Клименко Н.М. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций ступенчатого дегидрирования молекул комплексных алюмогидридов легких металлов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 77–81.

2. Михайлин А.А., Чаркин О.П., Клименко Н.М. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций ступенчатого дегидрирования молекулы тетрааланата титана // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 135–139.

3. Soloveichik G., Jae-Hyuk H., Peter W., Yan Gao Stephens, Andrus M., Zhao J.-C. Ammine magnesium borohydride complex as a new material for hydrogen storage: Structure and properties of $Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3 // J$. Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4290–4298.

4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X. Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.Gaussian 03, Revision C.01 – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

5. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.

6. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 785–789.

7. Shavitt I., Bartlett R.J. Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 552 p.

Kar T., Sheiner S. Comparison between hydrogen and dihydrogen bonds among H_3BNH_3 , H_2BNH_2 , and NH_3 // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 1473–1482.

Чаркин О.П. Теоретическое исследование тетрагидроборатов легких металлов // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. С. 1856–1867.

10. Чаркин О.П. Теоретическое исследование тетрагидроаланатов легких металлов // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. С. 2039–2051.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.015.4:541.121.001

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ ПОТОКА РЕЦИКЛА НА ВЕЛИЧИНУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАТРАТ

С.Л. Назанский, доцент, А.В. Солохин, профессор,

О.Ю. Истомина, аспирант

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

работе, на примере реакции А↔В исследовано влияние организации потока рецикла на величину Вминимальных энергетических затрат, необходимых для полного превращения заданного количества реагента А в чистый продукт В.

The influence of recycled flow operation on the value of minimum energy consumption for total conversion of A reagent to B product was studied with $A \leftrightarrow B$ reaction as an example.

Ключевые слова: рециркуляционные системы, минимальное флегмовое число, энергетические затраты, производительность системы, конверсия.

Key words: recycled systems, minimum reflux ratio, energy consumption, system productivity, conversion.

Пусть в реакторе протекает обратимая реакция типа $A \leftrightarrow B$, и имеется G кмоль чистого легкокипящего реагента A, который необходимо полностью переработать в тяжелокипящий

продукт В. В данном случае возможны две принципиальные технологические схемы для полной переработки реагента в целевой продукт (рис. 1).



Рис. 1. Способы организации рецикла по реагенту А.

В соответствии с первой схемой (рис. 1а) реагент из емкости подается непосредственно в проточный реактор. Поток, выходящий из реактора, поступает на разделение в ректификационную колонну, которая выделяет из смеси чистый продукт В, а непрореагировавший реагент А возвращается в емкость. Во втором случае (рис. 1б) непрореагировавший реагент возвращается не в емкость, а попадает в смеситель, где смешивается со свежим реагентом, поступающем из емкости. Ранее [1] для реакции при данного типа организации непрерывного процесса была показана возможность полного превращения реагента и оценена величина минимальных энергетических затрат.

Рассмотрим влияние организации подачи рециркулирующего потока на величину мини-

мальных энергетических затрат, необходимых для полного превращения зафиксировнного количества реагента А в продукт В. На первом этапе рассмотрим случай, когда величина потока реагента F из емкости в обоих вариантах схемы одинакова. Величину энергозатрат будем оценивать по количеству пара, поднимающегося по ректификационной колонне. При анализе примем следующие допущения: мольный объем реакционной смеси подчиняется правилу аддитивности $v(\mathbf{x}) = v_A x_A + v_B x_B;$ объемы компонентов одинаковы мольные $(v_A = v_B \equiv v);$ скорость химической реакции подчиняется закону действующих масс; гидродинамический режим в реакторе соответствует идеальному смешению; реакционная смесь идеальная с постоянной относительной летучестью компонентов $\alpha_{AB} \equiv \alpha = const > 1$;

ректификационная колонна имеет бесконечную эффективность по разделению [2]; величины потоков жидкости и пара по высоте каждой секции колонны постоянны; питание колонны подается в виде кипящей жидкости; в обеих технологических схемах реактор и ректификационная колонна работают в стационарном режиме.

Для определения энергетических затрат, необходимых для превращения исходного количества реагента А в продукт В, запишем в соответствии с обозначениями на рис. 1 материальные балансы для обоих вариантов схем.

Вариант I (рис. 1а). Материальный баланс по реагенту для реактора:

$$F - Fx_A - P = 0, (1)$$

где x_A – мольная доля реагента на выходе из реактора; F – поток на входе и выходе из реактора, кмоль/ч; P –производительность реактора по реагенту, кмоль/ч, при принятых допущениях о законе действующих масс и режиме идеального смешения равная:

$$P = Vk_C^+ C_A - Vk_C^- C_B, (2)$$

где V – объем реактора, м³; k_C^+ , k_C^- – константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно, ч⁻¹; C_A , C_B – концентрации в реакторе компонентов А и В, соответственно, кмоль/м³.

При принятых допущениях мольные концентрации связаны с мольными долями соотношением:

$$C_A = \frac{x_A}{v}, \ C_B = \frac{x_B}{v}, \tag{3}$$

где v – мольный объем смеси, м³/кмоль.

Подставляя (3) в (2) с учетом условия нормировки $x_B = 1 - x_A$ получим:

$$P = Vk_{C}^{+} \frac{x_{A}}{v} - Vk_{C}^{-} \frac{1 - x_{A}}{v} .$$
(4)

С учетом обозначений:

$$k^{+} = \frac{k_{C}^{+}}{v}, \ k^{-} = \frac{k_{C}^{-}}{v}$$
(5)

из (2) получим значение производительности,

$$P = Vk^{+}x_{A} - Vk^{+}(1 - x_{A})$$
 (6)
подстановка которого в (1) дает:

$$F - Fx_A - V(k^+ + k^-)x_A + Vk^- = 0.$$
 (7)

откуда можно выразить мольную долю реагента в реакторе, как

$$x_A = \frac{F + Vk^-}{F + V(k^+ + k^-)}.$$
 (8)

Подставляя (8) в (6) получим окончательное выражение для производительности реактора:

$$P = \frac{FVk^{+}}{F + V(k^{+} + k^{-})} \equiv P_{I}.$$
 (9)

Поток на выходе из реактора содержит реагент в количестве Fx_A , который полностью выделяется в виде дистиллята (рецикла). Тогда поток дистиллята (рецикла) будет равен

$$R_I = Fx_A = \frac{F^2 + FVk^-}{F + V(k^+ + k^-)},$$
(10)

где R_I – поток рецикла, кмоль/ч. При допущении о постоянстве потоков жидкости и пара по высоте секций колонны величину парового потока можно определить по выражению:

$$U = R_I(R_f + 1), \tag{11}$$

где U – поток пара, кмоль/ч; R_f – флегмовое число.

Очевидно, что для обеспечения минимальных энергетических затрат ректификационная колонна должна работать при минимальном флегмовом числе [3], которое для случая присутствия в дистилляте чистого легкокипящего реагента определяется как:

$$R_{f\min} = \frac{1 - y_A}{y_A - x_A},$$
 (12)

где y_A^* — мольная доля реагента A в паре, равновесном жидкости в питании колонны. При принятом допущении о постоянной относительной летучести α , равновесный состав пара определяется как:

$$y_A^* = \frac{\alpha x_A}{(\alpha - 1)x_A + 1}.$$
(13)

Тогда подстановка (13) в (12) дает выражение для минимального флегмового числа:

$$R_{f\min} = \frac{1 - x_A}{(\alpha - 1)x_A + 1} \cdot \frac{(\alpha - 1)x_A + 1}{\alpha x_A - (\alpha - 1)x_A^2 - x_A} =$$

$$= \frac{1 - x_A}{(\alpha - 1)x_A - (\alpha - 1)x_A^2} = \frac{1}{(\alpha - 1)x_A},$$
(14)

или с учетом (8) окончательно получим:

$$R_{f\min} = \frac{F + V(k^+ + k^-)}{(\alpha - 1)(F + Vk^-)}.$$
(15)

Подставляя (15) и (10) в (11), получим выражение для парового потока

$$U_{I} = \frac{FVk^{+} + \alpha F(F + Vk^{-})}{(\alpha - 1)[F + V(k^{+} + k^{-})]}.$$
 (16)

Очевидно, что суммарные затраты пара (кмоль), необходимые для полного превращения исходного количества реагента G, будут равны $E = U\tau$, (17)

где τ – время проведения процесса.

Время проведения процесса будет зависеть от количества реагента *G* и производительности реактора, как:

$$\tau_I = \frac{G}{P_I} = \frac{G[F + V(k^+ + k^-)]}{FVk^+}.$$
 (18)

Далее из (17) с учетом (16) и (18) окончательно получим выражение для величины минимальных энергетических затрат:

$$E_{I} = U_{I}\tau_{I} = \frac{G[Vk^{+} + \alpha(F + Vk^{-})]}{(\alpha - 1)Vk^{+}} = \frac{G}{(\alpha - 1)} \left(1 + \frac{\alpha(F + Vk^{-})}{Vk^{+}}\right).$$
(19)

Вариант II (рис. 16). В данном случае для обеспечения полной конверсии реагента производительность реактора должна равняться количеству реагента, поступающего из емкости, т е

$$P_{II} = F \tag{20}$$

С учетом (6) из (20) получим выражение

$$P_{II} = F = Vk^{+}x_{A} - Vk^{-}(1 - x_{A}),$$
(21)

из которого определим мольную долю реагента в реакторе, соответствующую полному превращению:

$$x_A = \frac{F + Vk^-}{V(k^+ + k^-)}.$$
 (22)

Для определения величины потока рецикла используем уравнение материального баланса ректификационной колонны по реагенту:

$$Lx_A = R_{II} . (23)$$

Поток питания колонны, являющийся потоком на выходе из реактора, в соответствии с условиями эквимолярности запишется как

$$L = R_{II} + F . (24)$$

Подставляя (24) в (23), получим выражение, связывающее величину рецикла:

$$(R_{II} + F)x_A = R_{II} .$$

$$(25)$$

$$M_2 (25) \text{ purpositive parameters}$$

Из (25) выразим величину рецикла:

$$R_{II} = \frac{Fx_A}{1 - x_A} \tag{26}$$

Подставляя в (26) значение x_A из (22), получим минимальную величину рецикла, необходимую для полного превращения реагента А

$$R_{I\,\mathrm{Im}in} = \frac{F(F+Vk^{-})}{Vk^{+}-F}.$$
(27)

Выражение для минимального флегмового числа может быть найдено из (14) и (22):

$$R_{fII} = \frac{V(k^+ + k^-)}{(\alpha - 1)(F + Vk^-)}.$$
(28)

Подставляя (28) в (11) получим выражение для потока пара, поднимающегося по колонне:

$$U_{II} = \frac{FVk^{+} - F^{2} + \alpha F(F + Vk^{-})}{(\alpha - 1)(Vk^{+} - F)}.$$
 (29)

Время проведения процесса определяется из (18) с учетом (20):

$$\tau_{II} = \frac{G}{P_{II}} = \frac{G}{F}.$$
(30)

Подставляя (29) и (30) в (17) окончательно получим выражение для количества затраченного пара:

$$E_{II} = U_{II}\tau_{II} = \frac{G[Vk^{+} - F + \alpha(F + Vk^{-})]}{(\alpha - 1)(Vk^{+} - F)} = \frac{G}{(\alpha - 1)} \left(1 + \frac{\alpha(F + Vk^{-})}{Vk^{+} - F}\right).$$
(31)

Из сравнения (31) и (19) видно, что суммарные затраты пара (а, следовательно, и энергозатраты) при фиксированном потоке реагента из емкости F, в первом варианте схемы меньше, чем во втором. Это связано с тем, что второй вариант схемы работает с более высокой производительностью (см. (20) и (9)), для обеспечения которой требуется больший поток рецикла (см. (27) и (10)). Следует отметить, что время переработки заданного количества реагента в продукт в случае второго варианта схемы меньше, чем в первом случае (см. (30) и (18)). То же самое касается и величин флегмовых чисел (см. (28) и (15)).

Далее исследуем влияние времени расходования реагента на величину энергетических затрат. Из (18) следует, что при заданном исходном количестве время расходования связано с производительностью реактора. В случае, если время расходования для обоих вариантов схем одинаково, то оба варианта схемы обладают одинаковой производительностью ($P_I = P_{II}$), т.е. оба варианта производят в единицу времени одинаковое количество продукта и, следовательно, $W_{I} = W_{II}$. Поскольку объемы реактора и величины констант скорости в обеих схемах одинаковы, при условии одинаковой производительности из (6) видно, что потоки на выходе из реактора в обеих схемах будут иметь одинаковый состав $(x_{AI} = x_{AII})$. Кроме того, из условия, что на вход в реактор поступает чистый реагент А следует, что одинаковый состав на выходе из реактора в обеих схемах может быть получен только при одинаковых величинах потоков, входящих в реактор. Все это приводит к тому, что при одинаковых временах расходования ($\tau_I = \tau_{II}$) в обоих вариантах схемы ректификационные колонны работают в одинаковых условиях: у них одинаковые потоки питания, потоки кубового отбора, а, следовательно, и дистиллята (рециклы) и одинаковые минимальные флегмовые числа. Таким образом, при одинаковых временах расходования оба варианта схемы характеризуются равными энергетическими затратами, необходимыми для переработки заданного количества реагента А в чистый продукт В.

Определим связь между временем расходования исходного реагента и величиной энергетических затрат. Производительность реактора P, необходимая для переработки заданного количества реагента G за время τ , определяется как:

$$P = \frac{G}{\tau} \,. \tag{32}$$

При этом состав на выходе из реактора в соответствии с (6) имеет вид:

$$x_A = \frac{P + Vk^-}{V(k^+ + k^-)}.$$
(33)

Величину рецикла, обеспечивающую заданную произволительность, можно определить из уравнений материального баланса для колонны с учетом условия четкого разделения:

 $Lx_A = R$ (34)L = R + W.

В свою очередь, величина кубового отбора равна количеству продукта В, произведенного реактором, т.е. (35)

W = P.

Подставка (35) в (34) дает выражение рецикла:

$$R = \frac{Px_A}{1 - x_A},\tag{36}$$

откуда с учетом (33) окончательно получаем:

$$R = \frac{P(P + Vk^{-})}{Vk^{+} - P}.$$
(37)

Полученное выражение определяет величину рецикла, необходимую для достижения заданной производительности в обоих вариантах технологических схем. Подставляя (32) в (37) получим зависимость величины рецикла от времени расходования реагента:

$$R = \frac{G(G + Vk^{-}\tau)}{\tau(Vk^{+}\tau - G)}$$
(38)

Минимальное флегмовое число может быть найдено из (14) с учетом выражений (33) и (32):

$$R_{f\min} = \frac{V(k^{+} + k^{-})}{(\alpha - 1)(P + Vk^{-})} =$$

$$= \frac{V(k^{+} + k^{-})\tau}{(\alpha - 1)(G + Vk^{-}\tau)}.$$
(39)

Подстановка (38) и (39) в (11) дает выражение для парового потока, поднимающегося по колонне:

$$U = R(R_{f\min} + 1) =$$

$$= \frac{G(G + Vk^{-}\tau)}{\tau(Vk^{+}\tau - G)} \left(\frac{V(k^{+} + k^{-})\tau}{(\alpha - 1)(G + Vk^{-}\tau)} + 1 \right).$$
(40)

Тогда с учетом (17) суммарные затраты пара имеют вид:

$$E = U\tau = \frac{G(G + Vk^{-}\tau)}{(Vk^{+}\tau - G)} \left(\frac{V(k^{+} + k^{-})\tau}{(\alpha - 1)(G + Vk^{-}\tau)} + 1 \right).$$
(41)

Из (38), (40) и (41) видно, что величины рецикла, парового потока и суммарных затрат пара имеют положительное значение только в том случае, когда $\tau(Vk^+\tau - G) > 0$. Отсюда следует, что время расходования должно быть больше некоторого минимального значения:

$$\tau \ge \tau_{\min} = \frac{G}{Vk^+}.$$
(42)

 $\tau \rightarrow \tau_{\min}$ При значения рецикла И энергетических затрат стремятся к бесконечности. При увеличении времени расходования величины рецикла, парового потока и затрат уменьшаются, пара достигая предельных значений:

$$\lim_{\substack{\tau \to \infty \\ \tau \to \infty}} R = 0$$

$$\lim_{\tau \to \infty} U = 0$$

$$\lim_{\tau \to \infty} E = \frac{Gk^{-}}{k^{+}} \left(\frac{k^{+} + k^{-}}{(\alpha - 1)k^{-}} + 1 \right) \equiv E_{\min}.$$
(43)

2 приведены качественные На рис. зависимости парового потока и суммарных затрат пара, построенные на основе (40) и (41). Из представленных графиков видно, что существует некоторое минимальное время расходования, ниже которого переработка всего количества исходного реагента не При представляется возможной. $\tau = \tau_{\min}$ паровой поток и суммарные затраты пара стремятся к бесконечности. При увеличении времени расходования величина необходимых энергетических затрат уменьшается и достигает некоторого предельного значения E_{min} при $\tau \to \infty$.



Рис. 2. Зависимость парового потока и суммарных затрат от времени проведения процесса.

Таким образом, на примере реакции типа А↔В было установлено, что для переработки заданного количества реагента в чистый продукт можно использовать два варианта рециркуляционной схемы: а) с возвратом непрореагировавшего реагента в исходную емкость; б) с возвратом непрореагировавшего реагента непосредственно на вход в реактор.

Второй вариант является более предпочтительным, так как при его реализации нет необходимости перемешивания больших количеств реагента в исходной емкости. В случае, если время расходования реагента для обоих вариантов схемы одинаково, то затраты энергетические обоих вариантов одинаковы. Также было установлено, что существует некоторое минимальное время au_{\min} , которое можно переработать за заданное

количество реагента и при $\tau = \tau_{\min}$ энергетические затраты стремятся к бесконечности. При времени расходования больше минимального энергетические затраты конечны, причем с времени ростом наблюдается снижение энергетических затрат, вплоть до некоторого минимального значения E_{\min} при $\tau \to \infty$. Поконкретного видимому, выбор значения времени расходования должен осуществляться на основе технико-экономических критериев.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Благов С.А., Солохин А.В., Клемешова С.А., Тимофеев В.С. Сравнительный анализ системы реактор–колонна и совмещенного реакционно-ректификационного процесса на основе энергетических затрат // Теор. основы хим. технологии. 1995. Т. 29. № 1. С. 15–21.

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

3. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2 кн. – М.: Химия, 1999. 887 с.

УДК 544.12:544.13:544.015.34:66.049.3

ИЗОМЕРИЯ КАК ОБЩЕНАУЧНОЕ ПОНЯТИЕ Л.А. Серафимов, профессор, А.К. Фролкова, профессор, В.М. Раева, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: raeva@wwwcom.ru

Спрассмотрение объектов различных областей знаний показало, что изомерия является общенаучным понятием. Приведены примеры, иллюстрирующие ее проявления в термодинамике гетерогенных равновесий и химической технологии.

Consideration of objects of various fields of knowledge has shown that isomerism is a general scientific concept. Examples illustrating its manifestation in heterogeneous equilibria thermodynamics and chemical technology are given.

Ключевые слова: изомерия, структура, существенные признаки, области знаний, диаграммы, схемы.

Key words: isomerism, structure, essential features, fields of knowledge, diagrams, schemes.

Обычно изомерию связывают со строением химических соединений и ее определение наиболее полно разработано в химии, где изомерами называют вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (постоянные брутто-формулу и молекулярную массу), но различающиеся абсолютной стехиометрической конфигурацией молекул (характером соединения атомов и групп атомов в молекулах). Как следствие, изомеры имеют разные физические свойства и проявляют различия в химическом поведении. Иными словами, из одинакового набора элементов путем их различного взаимного расположения можно составить объекты, проявляющие разные свойства. Главной здесь является структура конкретного объекта или его форма, которой соответствует вполне определенный набор свойств.

Понятие структуры является общеметодологическим понятием и используется во многих областях знаний, но ни в одной из них это понятие полностью не раскрывается. В то же время оно способно отражать общие закономерности, присущие явлениям и предметам внешнего мира, что характерно для любой философской категории, т.е. понятие отражает только общие свойства и абстрагируется от частных признаков. Иными словами, категория структуры отражает не любые, а наиболее существенные признаки объекта и в этом смысле структура есть закон связи элементов.

Изомерия выражает существенную сторону структуры. Поэтому она не является частным понятием химии, а скорее относится к общенаучным понятиям. В данной работе рассмотрено явление изомерии в разных областях знаний: химии, физике, термодинамике гетерогенных систем, химической технологии, биологии.

Начнем рассмотрение с наиболее очевидных примеров изомерии в химии, для которой

изучение связей состав-строение-свойства является не просто познавательной целью, а задачей создания веществ с заранее заданными свойствами.

Изомерия в химии открыта К. Либихом в 1823 г.; в 1830 г. Я. Берцелиус ввел термин «изомерия» [1, 2]. А.М. Бутлеров сформулировал основные принципы современной структурной теории органических соединений и на их основании объяснил явление изомерии, высказав также идею о равновесной изомерии. Понятие изомерии уточнялось Пастером, Кекуле, Вант-Гоффом, Ван Лааром, Ле Белем, Кели и Корнером при разработке теории трехмерной пространственной структуры молекул [1, 2].

По предложению Руври с 1974 г. изомеры рассматриваются как индивидуальные химические соединения с идентичными молекулярными формулами, у которых различаются отдельные физические свойства и которые стабильны в течение промежутка времени большем, чем время измерения их свойств [3]. Последнее уточнение является весьма существенным, т.к. фиксируемая конфигурация молекулы может зависеть от используемого метода ее исследования. Для определения структуры молекул и их свойств существует набор физических методов, каждый из которых характеризуется конкретным временем воздействия на исследуемую молекулу (табл. 1).

Если перестановка ядер в молекуле происходит за время τ , большее, чем время измерения в данном экспериментальном методе τ^* , то появляется возможность зафиксировать отдельные изомерные формы. В противном случае, когда время перехода к другому изомеру меньше характерного времени экспериментального метода τ^* , изомерные формы неразличимы. В этом случае говорят о «нежестких» молекулах и употребляют термин «перестановочная» изомерия [3–5].

	Тиолици 1. Бремя возденетыя	і метода неследования на молекулу [5].
N⁰	Название метода	Характерное время τ*, с
1	Дифракция электронов	10^{-20}
2	Дифракция нейтронов	10 ⁻¹⁸
3	Дифракция рентгеновских лучей	10 ⁻¹⁸
4	Ультрафиолетовые спектры	10 ⁻¹⁵
5	Видимые спектры	10^{-14}
6	Инфракрасные спектры	10 ⁻¹³
7	Спектры комбинационного рассеяния	10 ⁻¹³
8	Электронный парамагнитный резонанс	$10^{-8} \div 10^{-4}$
9	Ядерный магнитный резонанс	$10^{-9} \div 10^{-1}$
10	Ядерно-квадрупольный резонанс	$10^{-8} \div 10^{-1}$
11	Месбауэровские спектры	10 ⁻⁷
12	Молекулярные пучки	10 ⁻⁶

Таблица 1. Время воздействия метода исследования на молекулу [5].

Примечание: т>т* изомеры различимы, т<т* изомеры неразличимы.

Появление в будущем новых методов с меньшим характерным временем воздействия на молекулы, вероятно, позволит зафиксировать новые стабильные в малом временном промежутке изомеры.

Для «жестких» молекул известно несколько незавершенных классификаций изомеров. Трудность классификационной задачи связана с обилием форм изомерии в химии, которых известно уже более 30, и с невозможностью в ряде случаев провести четкую границу между различными формами изомерии. Сегодня известно около 10 классификаций химических изомеров. Они все несовершенны. На рис. 1 приведена блок-схема основных форм химической изомерии, в основу которой положена классификация изомерии по Йеннену [6]. Стрелками показан переход от более общего понятия к конкретному. Если оба понятия связаны стрелками разной направленности, то понятия являются синонимами или частично перекрываются друг с другом. В последнем случае используется пунктирная линия связи.



Рис. 1. Различные виды химических изомеров.

Основная трудность даже при использовании классификации эквивалентности заключается в том, что блок-схема в силу большого числа свойств изомеров, выступающих в качестве отличительных признаков, является многомерной. Рассмотрим более подробно химические изомеры. Все изомеры химических соединений подразделяются на стабильные (устойчивые во времени), метастабильные (относительно устойчивые) и лабильные (неустойчивые во времени). К лабильным относятся, например, ротамеры [1, 7]. В дальнейшем будем рассматривать наиболее распространенные формы «стабильной» изомерии, а именно: структурную и стереоизомерию. Остановимся на некоторых видах изомерии, представленных на рис. 1.

Структурные изомеры часто называют изомерами строения, т.к. они отличаются способом связывания атомов в молекуле, т.е. отличаются своими графами. Особенность структурной изомерии – резкое возрастание числа возможных изомеров при увеличении числа атомов углерода, особенно в ациклической молекуле. В табл. 2 приведено количество изомеров углеродного скелета (скелетная изомерия) для алканов, первичных, вторичных и третичных алифатических спиртов, сложных эфиров и алкенов с разным числом атомов углерода (n) в алифатических углеводородных радикалах R_i Курсивом выделено число стереоизомеров. Структурная изомерия включает несколько типов изомерии, представленных на рис. 1. К структурной изомерии относятся также следующие ее виды, характерные для координационных соединений: ионизационная, гидратная (сольватная), лигандная и изомерия связей (не показаны на рис. 1)

Изомерия положения заместителей различает при одинаковом строении углеродного скелета положение одного или нескольких заместителей (1-хлорпропан и 2-хлорпропан) или групп (пирокатехин, резорцин, гидрохинон), подсчет числа изомеров такого типа подробно изложен в работе [8].

Существует несколько типов изомерии, традиционно называемой изомерией функциональных групп. Один из них различает изомеры, относящиеся к разным классам соединений: этанол CH₃–CH₂–OH и диметиловый эфир CH₃–O–CH₃; уксусная кислота CH₃–COOH и метилформиат H–(COO)CH₃ и т.п. (грубая изомерия структурных групп).

Таблица 2.	Число структурных изомеров и стереоизомеров
	в разных классах органических соединений [4].

Структурная						n			
формула	1	2	3	4	5	10	15	20	25
C_nH_{2n+2}	1	1	1	2	3	75	4347	366319	36797588
	1	1	1	2	3	136	18127	3396844	749329719
$R_1CH_2(OH)$	1	1	1	2	4	211	19241	2156010	269010485
	1	1	1	2	5	551	110500	27012286	7333282754
$R_1R_2CH(OH)$	_	_	1	1	3	194	19181	2216862	281593237
	_	_	1	2	5	768	162672	40807290	11247841224
$R_1R_2R_3C(OH)$	_	_	_	1	1	102	10443	1249237	161962845
	—	—	_	1	1	234	54920	14480699	4197332002
$R_1(C=O)OR_2$	—	1	2	4	9	599	57564	6589734	832193902
	—	1	2	4	10	1319	273172	67819756	18581123978
$R_1R_2C=CR_3R_4$	—	1	1	3	5	377	36564	4224993	536113477
-		1	1	3	6	895	185310	46244031	12704949506

Особым видом изомерии функциональных групп является таутомерия, характерная для химических соединений с разными функциональными группами, находящимися в равновесии и легко переходящими друг в друга под влиянием внешних условий. В равновесном состоянии вещество содержит одновременно молекулы нескольких изомеров. В термодинамическом отношении таутомеры ведут себя как один компонент. Это иллюстрируется правилом фаз Гиббса: $f = n - k - \phi + 2$ для реакции таутомеризации. Вариантность *f* открытой системы определяется с учетом числа компонентов n(n=2), химических реакций k (здесь k=1) и числа фаз ϕ (здесь $\phi = 2$). Таким образом, f = 1, т.е. достаточно закрепить давление или температуру кипения двухфазной смеси.

На рис. 1 перечислены возможные типы таутомерии. Прототропная таутомерия связана с миграцией протона от одного атома к другому. Если переход осуществляется к соседнему атому, то имеет место диадная таутомерия, если через атом, то триадная. Анионотропная таутомерия связана с переходом аниона. Наиболее важные типы таутомерии подробно рассмотрены в работе [4].

Как уже отмечалось, не всегда можно выделить четкую границу между видами изомерии. В качестве примеров приведем уже упомянутую таутомерию и метамерию. Последняя обусловлена различным положением гетероатома в цепи алифатического соединения (например, метилпропиловый и диэтиловый эфиры) или положением двойной связи (кетоенольная изомерия). Многие из таких пар соединений таутомерны. Другой пример: валентная изомерия проявляет одновременно признаки изомерии связей и скелетной изомерии. Помимо различного расположения атомов у валентных изомеров фиксируются разные межъядерные

расстояния и валентные углы. На рис. 2 вполне оправдано и другое название для этого приведены изомеры бензола. Отметим, что типа изомерии – изомерия связи.



Рис. 2. Валентные изомеры бензола [3]: а) бензол; б) бензол Дьюара; в) бензовален; г) бициклопропенил; д) бензпризман; е) бензмебиустриптан.

Структурная изомерия химических соединений является наиболее распространенной и изученной. По мере развития стереохимии стали различать и пространственную (стерео-) изомерию (рис. 3). Она состоит из оптической, геометрической, ориентационной и топологической изомерии (рис. 1). Стереоизомерия обусловлена различиями в пространственном расположении различных атомов и групп атомов в молекулах при одном и том же порядке их связей между собой. Стереоизомерия распространена в органических соединениях и в неорганических комплексных соединениях.



В молекулах оптических изомеров имеется, по крайней мере, один асимметричный атом углерода С*, соединенный с четырьмя различными атомами (группами атомов) (рис. 3а). Число возможных изомеров определяется числом асимметричных атомов углерода как 2^{C^*} . При С*=1 изомеры являются зеркальным отражением друг друга (неидентичные структуры при отображении в плоском зеркале), все изомеры являются энантиомерами (1- и d-формы ориентации в пространстве фрагментов молекулы молочной кислоты). У энантиомеров физические свойства обычно одинаковы, а различаются они только вращением плоскости поляризации. При С*>1 появляются дополнительные оси асимметрии и у стереоизомеров появляются различия и в других свойствах.

Геометрическая изомерия обычно проявляется у соединений с двойными связями или плоскими циклами, исключающими свободное вращение вокруг двойной связи или связи цикла. Геометрические изомеры существуют в виде цис- и транс-форм (рис. 3б). Такие изомеры, как правило, существенно отличаются свойствами. Другую группу геометрических изомеров составляют син- и анти- изомеры (рис. 3в). Молекулы изомеров содержат группы (-N=N) и (>C=N-). Геометрическая изомерия

встречается y комплексов двухвалентной платины, несимметричных кетоксимов, лиазосоелинений.

Пример топологических изомеров приведен на рис. 4. Для того чтобы получить изомер катенана, необходимо разорвать химическую связь в одном из колец и замкнуть ее вновь так, чтобы получились два незамкнутых кольца.



Рис. 4. Простейшие изомеры катенана.

Нам не известны другие монографии или обзорные работы, за исключением [3], в которых бы рассматривались теоретические аспекты изомерии химических соединений. В литературе обсуждаются, как правило, отдельные ее вилы.

В физике известна изомерия атомного ядра: ядро атома с определенными атомным и массовым числами может существовать в двух и более формах, каждому изомеру соответствует свой минимум потенциальной энергии U, минимумы разделены потенциальными барьерами (рис. 5). Для разных изотопов минимумы на зависимости потенциальной энергии от параметра деформации атомного ядра є выражены более или менее отчетливо. В пределе форма ядра колеблется около шарообразной формы. Изомерные ядра различаются радиоактивными свойствами [9].

Перейдем к рассмотрению изомерии в системах гетерогенного равновесия, в частности, в системах жидкость - твердое тело. Известно, что существует 47 отличных друг от друга простых кристаллических форм, различное сочетание которых приводит к образованию кристаллов сложных форм. Выдающимся ученым В.С. Федоровым (1853-1910) была разработана общая классификация пространственных кристаллических решеток (на основе теории симметрии им было установлено существование 230 типов кристаллов) и дано начало кристаллохимическому анализу [10].

С изомерией и симметрией тесно связаны такие понятия как изоморфизм и полиморфизм [1]. В 1819 г. Мигерлихом было обнаружено, что близкие по химическому составу вещества кристаллизуются в одинаковых формах (изоморфизм). В 1822 г. этим же ученым был открыт полиморфизм: твердые и жидкие кристаллы существуют в двух или нескольких формах с различными кристаллическими структурами и свойствами при одном и том же составе [2]. Классический пример – углерод в форме графита, алмаза, фуллерена и лондсдейлита.



Рис. 5. Изомерия ядра атома [9].

Приведем примеры изомерии, встречающиеся у других объектов. Первый относится к области гетерогенных равновесий – диаграммы фазового равновесия двухфазных систем жидкость-пар. Известно, что используя термодинамико-топологический анализ [11–15]. возможно определить число данных диаграмм для любого числа компонентов.

На примере диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем жидкость - пар можно проиллюстрировать вид изомерии, обусловленный возможностью различного взаимного расположения особых точек. В трехкомпонентных системах реализуются только особые точки типа седло С и узел N. Для трехкомпонентных систем с не более чем одной точкой на открытом элементе концентрационного симплекса имеется всего 16 типов диаграмм открытого равновесного испарения, отличающихся числом особых точек типа узел и седло [16]. Учет изомерных диаграмм, различающихся взаимным расположением особых точек типа узел и седло, приводит к возрастанию числа диаграмм до 26, если траектории не ориентированы (рис. 6) [13]. По сути, изомерами положения особой точки являются подтипы диаграмм: 3.3.1-3а, 3.3.1-3в и 3.3.1-3с; 3.2.1-2а и 3.2.1-2в; 3.2.0-2а, 3.2.0-2в и 3.2.0-2с и т.д. Изомерия положения особых точек проиллюстрирована также рисунком 7а.



Рис. 6. Диаграммы открытого равновесного испарения трехкомпонентных смесей с неориентированными траекториями [15].



Рис. 7. Изомерия диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем: a) положения особых точек; б) ориентации траекторий.

Диаграммам открытого равновесного испарения трехкомпонентных (и в целом многокомпонентных) систем присущ еще один, принципиально новый вид изомерии: ориентации траекторий. Его наличие обусловлено разными индексами Пуанкаре для особых точек. Знак индекса Пуанкаре *i* равен произведению знаков собственных чисел матрицы первого приближения динамической системы открытого равновесного испарения: *sign i = sign* П λ_i . Для неустойчивого узла $\lambda_1 < 0$, $\lambda_2 < 0$; для устойчивого узла $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 > 0$; для седла – знаки λ противоположны [10, 11]. Если изменить все знаки особых точек на противоположные, то седла останутся сед-

лами, а устойчивые узлы станут неустойчивыми и наоборот (рис. 7б). Из 26 диаграмм, представленных на рисунке 6, имеют изомеры такого вида 23 диаграммы (диаграммы – антиподы). Таким образом, при учете ориентации траекторий имеем 49 диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем.

Изомерия, обусловленная различной ориентацией траекторий, наблюдается также в бинарных биазеотропных системах (рис. 8). Диаграммы-изомеры в данном случае различаются механизмами образования биазеотропии: через внутренний или граничный тангенциальный азеотроп.





Число возможных «изомерных» диаграмм резко возрастает как при увеличении числа компонентов, так и при увеличении числа особых точек на элементе концентрационного симплекса. Например, в случае биазеотропных систем существует уже 74 типа диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем (без диаграмм-антиподов) [17]. Аналогичная картина наблюдается в четырехкомпонентных моноазеотропных смесях.

Необходимо отметить, что при использовании траекторий, в каждой точке которых градиент является касательным вектором, любое свойство скалярной природы σ тех же трехкомпонентных смесей также реализует диаграммы, содержащие особые точки типа узел и седло [18, 19]. Поэтому и на примере диаграмм скалярных свойств также можно проиллюстрировать изомерию положения особых точек (рис. 9а). В топографической системе узлу соответствует эллиптическая точка $N_k \Leftrightarrow \mathcal{P}_k$, а седлу – гиперболическая точка $C_k \Leftrightarrow \Gamma_k$. Здесь k – компо-

нентность особой точки. Другой вид изомерии диаграмм скалярных свойств условно можно назвать топографическим (рис. 9б): число и тип особых точек одинаковы, но каждая их них в диаграмме-антиподе характеризуется противоположным значением (максимум или минимум выделены тонированием).

Перейдем к рассмотрению изомерии в химической технологии, где любая технологическая схема может быть представлена неким графом, в котором аппараты являются вершинами, а потоки – ребрами. В 1960 г. С.В. Львов представил уравнение, определяющее число вариантов Z технологических схем ректификационного разделения *n*-компонентных зеотропных смесей [20]:

$$Z = \frac{[2(n-1)]!}{(n-1)!n!}.$$
 (1)

Позднее в работе [21] уравнение (1) было строго обосновано с помощью производящей функции Пойя [22, 23].

При заданном *n* все варианты схем содержат

(*n* – 1) ректификационную колонну, каждый вариант характеризуется графом определенной

структуры. Первая колонна технологической схемы является корневой вершиной графа (рис. 10).





 $\begin{array}{c}
\begin{array}{c}
\begin{array}{c}
\begin{array}{c}
\begin{array}{c}
\begin{array}{c}
\begin{array}{c}
\end{array}\\
\end{array}\\
\end{array}\\
\end{array}\\
\end{array}$



min
 max
 Рис. 9. Изомерия скалярных полей свойства σ:
 а) положения особых точек; б) топографическая изомерия.

б

а



Рис. 10. Структуры графов с корневыми вершинами: а) линейные, б) билинейные, в) разветвленные.

№ n	n	Линейные	Билинейные	Число н в развети	Общее		
	структуры	структуры	1	2	3	число	
1	2	1	—	—	_	—	1
2	3	2	—	—	—	—	2
3	4	4	1	_	_	_	5
4	5	8	4	2	_	_	14
5	6	16	12	14	_	_	42
6	7	32	32	64	4	_	132
7	8	64	80	240	45	_	429
8	9	128	192	800	300	10	1430
9	10	256	448	2464	1540	54	4862

Таблица 3. Число схем ректификационного разделения зеотропных многокомпонентных смесей.

Результаты анализа уравнения (1) приведены в табл. 3 [24].

Из данных табл. 3 видно, что число вариантов технологических схем является, по существу, числом скелетных изомеров, различающихся структурой графа. Как и в случае скелетной изомерии алифатических углеводородов (табл. 2), число структур графов резко возрастает при увеличении числа разделяемых компонентов: для n=12 число вариантов достигает уже 58786.

На рис. 11 представлены изомеры схем разделения четырехкомпонентной зеотропной смеси: постоянным является число разделяемых компонентов и, соответственно, число ректификационных колонн. Однако каждый вариант характеризуется своим порядком выделения продуктовых потоков и собственными энергетическими затратами на его осуществление.



D





В

Рис. 11. Варианты технологических схем ректификации четырехкомпонентных зеотропных смесей (структурная изомерия).

Для разделения бинарных и многоком- однородные ректификационные комплексы или понентных азеотропных смесей используются неоднородные (гибридные) комплексы разделе-

ния, в аппаратах которых протекают разные массообменные процессы (ректификация и экстракция, ректификация и первапорация и т.д.) [25, 26]. Разделительные комплексы также могут быть «изомерными» (рис. 12). В данном случае можно говорить о зеркальной изомерии, причиной которой является изомерия ориентации траекторий открытого равновесного испарения в бинарных азеотропных смесях с положительным или отрицательным азеотропом.



Рис. 12. Однородные ректификационные комплексы разделения бинарных смесей с варьированием давления:
а) смесь с отрицательным азеотропом;
б) смесь с положительным азеотропом.

Явление изомерии известно и для высших по сравнению с химической форм организации материи. Речь идет о биологической изомерии [27]. Если под компонентами биоизомерии понимать надмолекулярные образования, выполняющие определенную физиологическую функцию и образующие связную структуру, то биоизомерами называют живые системы, состоящие из одинаковых компонентов и различающиеся их расположением. Весьма распространенным является энантиоморфизм, т.е. существование систем с левой и правой асимметрией (рис. 13).



Рис. 13. Правая и левая формы культуры табака [4].

Известны попытки объяснить биологическую изомерию на основе молекулярной структуры или стереохимической специфичности протоплазмы клеток. Пока они не увенчались успехом, хотя доказано, что все типы биоизомерии задаются генетически.

Рассмотрение объектов, для которых характерна изомерия, можно продолжить. В частности, не рассмотрены различные системы электротехники, полупроводниковые системы, потенциальные поверхности квантовой химии и многие другие области. Вместе с тем, приведенных примеров достаточно для вывода, что изомерия является общенаучным понятием и охватывает, по-видимому, все области знаний. Характерно, что в любом случае это явление приводит к резкому возрастанию числа различных объектов при увеличении числа элементов, их составляющих.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Советский энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1984. 160 с.

2. Биографии великих химиков / Под ред. К. Хайнига. Пер. В.А. Крицмана / Под ред. Г.В. Быкова, С.А. Погодина. – М.: Мир, 1981. 386 с.

3. Rouvray D.H. Isomer enumeration methods // Chem. Soc. Rev. 1974. V. 3. P. 355-372.

4. Сланина 3. Теоретические аспекты явления изомерии в химии / Пер. с чеш. под ред. В.Г. Дашевского. – М.: Мир, 1984. 168 с.

5. Muetterties E.L. Lability of oxygen atoms in metal carbonyls // Inorg. Chem. 1965. № 4. P. 1841.

6. Jennen J.J. // Ind. Chem. Belge. 1954. V. 19. P. 1051.

7. Соколов В.И. Химическая топология. – М.: Знание, 1981. 64 с.

8. Папулов Ю.Г. Симметрия молекул. – Калинин: Изд-во Калининского университета, 1979. 84 с.

9. Поликанов С.М. Изомерия формы атомных ядер. – М.: Атомиздат, 1977. 200 с.

10. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. 776 с.

11. Серафимов Л.А. Построение технологических схем ректификации многокомпонентных неидеальных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 1968. 373 с.

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

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

14. Серафимов Л.А. Современное состояние термодинамико-топологического анализа // Теор. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 3. С. 708–714.

15. Серафимов Л.А. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 2. С. 151–158.

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

17. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 854–863.

18. Серафимов Л.А., Раева В.М. Анализ диаграмм состав-свойство многокомпонентных жидких смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 235-242.

19. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентых смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–613.

20. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 166 с.

21. Серафимов Л.А., Мозжухин А.С., Науменкова Л.В. Определение числа вариантов технологических схем ректификации *n*-компонентных зеотропных систем // Теор. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 3. С. 292–295.

22. Виленкин Н.Я. Комбинаторика. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. 323 с.

23. Холл М. Комбинаторика / Пер. с англ. С.А. Широковой; под ред. А.О. Гельфонда и В.Е. Тараканова – М.: Мир, 1970. 424 с.

24. Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Графометрия технологических схем ректификацион-ного разделения многокомпонентных зеотропных смесей. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1995. 63 с.

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

26. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. – М.: Владос, 2010. 192 с.

27. Касинов В.Б. Биологическая изомерия. – Л.: Наука, 1973. 268 с.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 662.75:66.01:538.63

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЯ ПЕРВОГО ПОКОЛЕНИЯ В АППАРАТЕ С ВИХРЕВЫМ СЛОЕМ

*Т.А. Мамедова, ведущий научный сотрудник, *А.Г. Талыбов, ведущий научный сотрудник, *Н.К. Андрюшенко, научный сотрудник, *З.М. Алиева, младший научный сотрудник, *Х.Ш. Теюбов, ведущий научный сотрудник, В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, С.В. Иванов, аспирант,

В.Н. Торховский, старший научный сотрудник

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова. *Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана (г. Баку) e-mail:ivanovmitht@gmail.com

Показана возможность интенсификации процесса переэтерификации триглицеридов карбоновых кислот растительных масел спиртами С₁-С₃ в присутствии гидроксида калия в аппарате с вихревым слоем. Анализ состава смесей метиловых эфиров карбоновых кислот подсолнечного масла показал, что наряду с переэтерификацией в системе протекают реакции перераспределения водорода и деструктивные превращения, приводящие к исчезновению в биодизеле метилового эфира октадеценовой кислоты.

The possibility of intensifying the process of transesterification of triglycerides of carboxylic acids of vegetable oils with alcohols C_1 - C_3 in the presence of potassium hydroxide in an apparatus with a vortex sheet is shown. Analysis of the composition of mixtures of methyl esters of carboxylic acids of sunflower oil showed that the redistribution of hydrogen and the destructive transformation in the system take place along with the transesterification reactions. This results in the expenditure of octadecyl acid ether.

Ключевые слова: растительные масла, низкомолекулярные спирты, электромагнитное поле, кавитация, биодизель, перераспределение водорода, деструкция.

Key words: vegetable oils, low molecular weight alcohols, electromagnetic field, cavitation, biodiesel, hydrogen redistribution, destruction.

Вне зависимости от колебания цен на нефть исследования в области получения моторных топлив из возобновляемого сырья продолжают быть актуальными [1,2]. Классическая технология производства биотоплива (биодизеля) первого поколения заключается в осуществлении реакции переэтерификации триглицеридов карбоновых кислот растительных масел (преимущественно рапсового) низкомолекулярными спиртами в присутствии катализатора. Процесс ведут при интенсивном перемешивании при температуре ниже температуры кипения спирта. Продолжительность процесса в аппарате с мешалкой составляет 5-6 час.

Еще в 60-70-тые годы прошлого века были созданы аппараты, использующие принцип вихревого слоя. Эти аппараты позволяют интенсифицировать ряд технологических процессов (включая химические реакции) за счет комплексного воздействия на обрабатываемую субстанцию интенсивного перемешивания и диспергирования, акустической и электромагнитной обработки, трения, высоких локальных давлений. В результате действия акустических волн на поверхности частиц твердой фазы (в том числе ферромагнитных элементов, помещенных в реакционную камеру) возникает кавитация. Как следствие – появление в жидкой среде ударных волн, вызванных захлопыванием кавитационных пузырьков в фазе сжатия акустической волны, возникновение давления (до нескольких тысяч мегапаскалей) [3]. Установлено, что образующиеся при кавитации газовые пузырьки (а также пузырьки газа, введенного в жидкую среду извне) под действием ультразвуковых волн совершают резонансные колебания с частотой 10-100 кГц. Вокруг ферромагнитных элементов в вихревом слое возникают локальные электромагнитные поля, которые носят импульсный характер. Выделяющейся за счет перечисленных факторов энергии достаточно для ослабления и разрушения химических связей в молекулах органических соединений.

В работе [4] в аппарате с вихревым слоем обрабатывали в течение 10-30 с остаточные компоненты Астраханского газового конденсата. Показано, что под действием электромагнитного поля и ферромагнитных элементов происходит существенное изменение структуры дисперсной системы нефтепродукта, а также его углеводородного и фракционного составов.

Цель настоящей работы – исследование в аппарате с вихревым слоем влияния компонентов магнитно-импульсной кавитации (только переменного электромагнитного поля и в присутствии ферромагнитных элементов) на скорость реакции переэтерификации триглицеридов карбоновых кислот растительных масел одноатомными спиртами C_1 - C_3 . В качестве модельного сырья использовали подсолнечное и кукурузное (рафинированные и нерафинированные) масла. Катализатором служил гидроксид калия (0.5% от массы масла). Соотношение масло/спирт составляло 1:1 и 1:6 (мольн.).

Эксперименты проводили в реакторе, выполненном из немагнитного материала (нержавеющая сталь) в форме цилиндра и снабженным запорной арматурой. Реактор помещали в индуктор вращающегося электромагнитного поля - статор асинхронного электродвигателя (мощность 2,2кВт, напряжение питания 380 В переменного тока). Магнитная индукция в рабочей зоне реактора составляла 0.08-0.095 Тл (по высоте) и 0.093-0.095 Тл (по сечению). В качестве ферромагнитных элементов использовали выполненные из углеродистой стали цилиндры длиной 15 мм и диаметром 1.5мм. Реактор заполняли расчетным количеством реагентов, предварительно растворив гидроксид калия в спирте. При выявлении влияния собственно магнитного поля ферромагнитные элементы в реактор не загружали. В этом случае температура реакционной массы в течение 2 мин воздействия электромагнитного поля поднималась от 18-20 до 28-30°С. Во второй серии экспериментов в реактор добавляли ферромагнитные элементы. Последние под воздействием вращающегося магнитного поля совершали сложное

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 6

движение – поступательное с частым и резким изменением скорости и направления и вращательное с переменной угловой скоростью. Выявлено [3], что радиальная и тангенциальная составляющие скорости движения ферромагнитных элементов подчинены закону нормально распределения. Направление вектора радиальной составляющей скорости частиц равновероятно, тангенциальная составляющая – преимущественно направлена в сторону вращения поля, т.е. имеет место вращение всего слоя в целом. Во второй серии экспериментов за 2 мин температура обрабатываемой среды достигала 68-70°С.

После завершения эксперимента реактор охлаждали, смесь жидких продуктов помещали в делительную воронку. После расслаивания удаляли нижний слой (глицерин), смесь эфиров промывали водой до нейтральной реакции, отделяли от воды, высушивали от следов влаги; оба продукта взвешивали. По количеству выделившегося глицерина судили о полноте протекания реакции.

Результаты двух серий экспериментов отражены в табл. 1.

Таблица 1	. Выход эфиро	эв жирных	к кислот	растительны	х масел.
BE	ыход эфиров, %	бот теорет	ического	при воздейст	вии

Magaz	Dukid schipel, / of resperinteekere hph bosdenerbin					
используемых масел и спиртов	магнитного поля	ферромагнитных элементов в магнитном поле				
Рафинированное подсолнечное масло/метанол 1:6	99.5	99.5				
Рафинированное подсолнечное масло/метанол 1:1	97.4	98.6				
Нерафинированное подсолнечное масло/метанол 1:6	95.0	97.3				
Нерафинированное подсолнечное масло/метанол 1:1	92.0	97.8				
Рафинированное кукурузное масло/метанол 1:6	99.5	99.6				
Рафинированное кукурузное масло/метанол 1:1	96.8	98.5				
Нерафинированное кукурузное масло/метанол 1:6	95.0	96.3				
Рафинированное подсолнечное масло/этанол 1:6	60.0	65.2				
Рафинированное подсолнечное масло/изопропанол 1:1	55.0	58.6				

Как видно из представленных результатов, выход эфиров из рафинированных и нерафинированных масел при 6-ти кратном избытке метанола во всех случаях практически одинаков и превышает 95%. При соотношении масло/метанол 1:1 наличие ферромагнитных элементов позволяет иметь несколько более высокий выход, чем при воздействии только магнитного поля.

Что касается получения этиловых и изопропиловых эфиров карбоновых кислот растительных масел, то, как и в традиционных реакторах смесительного типа, их низкий выход связан, вероятно, с повышенным (4-5%) содержанием воды в спиртах, не позволяющей достичь высоких результатов за короткий промежуток времени.

Смеси метиловых эфиров карбоновых кислот, полученных из нерафинированного подсолнечного масла, анализировали на хроматомассспектрометре Finnigan MAT 95XL (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газноситель – гелий, режим работы: температура инжектора 270°С, начальная температура печи хроматографа – 30°С, затем изотерма в течении 5 мин с последующим нагревом со скоростью 10°С/мин до 300°С). Для идентификации компонентов использовались референсные масс-

спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 08. Расчет содержания компонентов проводился, исходя из площадей хроматографических пиков на хроматограмме по полному ионному току без коррекции по эффективности ионизации. Результаты анализов, а также состав смеси метиловых эфиров кислот подсолнечного масла, полученных традиционным методом [5], приведены в табл. 2. В этих экспериментах анализировали и состав газовой фазы (пробу отбирали до вскрытия охлажденного реактора). Методом газоадсорбционной хроматографии (на окиси алюминия) установлено наличие в газе водорода.

Таблица 2. Состав метиловых эфиров карбоновых кислот подсолнечного масла.

Momunopus schupu	Содержание метиловых эфиров, %					
кислот	по данным [5]	только магнитное поле	магнитное поле + ферромагн. элементы			
Гексадекановой (пальмитиновой)	6.8	10.45	11.54			
Гексадеценовой	_	-	0.01			
Гептадекановой (маргариновой)	-	-	0.01			
Октадекановой (стеариновой)	3.7	5.88	6.61			
Октадеценовой (олеиновой)	26.0	-	-			
Октадекадиеновой (линолевой)	58.8	82.23	80.57			
Эйкозановой (арахиновой)	-	0.44	0.23			
Эйкозеновой	-	0.40	0.08			
Докозановой (бегеновой)	-	0.36	0.66			
Тетракозановой	_	-	0.15			
Не идентифицировано	4.7 (условный остаток)	0.24	0.14			
Всего	100.0	100.00	100.00			
Σ эфиров кислот C_{18}	88.50	88.11	87.18			
Σ эфиров кислот: -насыщенных -ненасыщенных	10.5 84.8	17.13 82.63	19.20 80.66			

Выяснение специфики реакций, происходящих под воздействием компонентов магнитноимпульсной кавитации в аппарате с вихревым слоем по сравнению с традиционным методом осуществления переэтерификации, можно провести на основании данных табл. 2. Однако нагляднее, по нашему мнению, это сделать, если, приняв массу смесей равной 100 г, оперировать при анализе концентрациями идентифицированных компонентов, выраженными в молях (см. табл. 3).

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что основным отличием при проведении переэтерификации в аппарате с вихревым слоем является наличие реакций дегидрирования и гидрирования, приводящие к полному исчезновению метилового эфира октадеценовой кислоты. Вероятно, эти реакции происходили с расходованием кислоты, образовавшейся при разрушении триглицеридов. Мы же, основываясь на имеющихся данных, рассмотрим их на примере метиловых эфиров.

$$a_1 C_{19}H_{36}O_2 \rightarrow a_1 C_{19}H_{34}O_2 + a_1 H_2,$$
 (1)

$$a_2 C_{19}H_{36}O_2 + a_2 H_2 \rightarrow a_2 C_{19}H_{38}O_2,$$
 (2)

где
$$a_1 > a_2$$
.

Увеличение (частично) концентрации эфира гексадекановой кислоты $(C_{17}H_{34}O_2)$ и появление эфиров эйкозановой $(C_{21}H_{42}O_2)$ и эйкозеновой $(C_{21}H_{40}O_2)$ кислот, возможно, связано с протеканием классической реакции диспропорционирования (по аналогии с диспропорционированием *н*-алканов):

 $2n C_{19}H_{38}O_2 \rightarrow n C_{17}H_{34}O_2 + n C_{21}H_{42}O_2$ (3) и дегидрированием:

$$m C_{21}H_{42}O_2 \rightarrow m C_{21}H_{40}O_2 + m H_2,$$
 (4)

причем, судя по данным табл. 3, n>m.

Основная масса эфира гексадекановой кислоты, а также другие эфиры (с числом атомов углерода в молекуле больше и меньше 19) являются, по нашему мнению, компонентами остатка МЭПР (метиловых эфиров подсолнечного масла), не идентифицированными в [5], или продуктами их превращения.

Присутствие в магнитном поле ферромагнитных элементов приводит к снижению в смеси доли метиловых эфиров C_{19} и, соответственно, к увеличению содержания эфиров с числом атомов углерода меньше 19, возрастает содержание эфиров насыщенных кислот.

			по идентифицированным компонентам.						
Μετиποριιε οφιαρι		Молек	Содержание метиловых эфиров, моль·10 ³			Эффект вихревого слоя <u> </u> <u> </u>			
кислот	Формула	масса	[5]	только магнитное поле	магнитное поле+фер. элементы	магнитное поле	маг. поле + фер. элементы		
Гексадекановой (пальмитиновой)	$C_{17}H_{34}O_2$	270.5	25.1	38.6	42.7	+13.5	+17.6		
Гексадеценовой	$C_{17}H_{32}O_2$	268.5	-	-	0.04	-	+0.04		
Гептадекановой (маргариновой)	$C_{18}H_{36}O_2$	284.5	-	-	0.04	-	+0.04		
Октадекановой (стеариновой)	$C_{19}H_{38}O_2$	298.5	12.4	19.7	22.1	+7.3	+9.7		
Октадеценовой (олеиновой)	$C_{19}H_{36}O_2$	296.5	87.7	-	-	-87.7	-87.7		
Октадекадиеновой (линолевой)	$C_{19}H_{34}O_2$	294.5	199.7	279.2	273.6	+79.5	+73.9		
Эйкозановой (арахиновой)	$C_{21}H_{42}O_2$	326.5	-	1.3	0.7	+1.3	+0.7		
Эйкозеновой	$C_{21}H_{40}O_2$	324.5	-	1.2	0.2	+1.2	+0.2		
Докозановой (бегеновой)	$C_{23}H_{46}O_2$	354.6	-	1.0	1.9	+1.0	+1.9		
Тетракозановой	$C_{25}H_{50}O_2$	382.5	-	-	0.4	-	+0.4		
Всего			324.9	341.0	341.68	-87.7/ +103.8	-87.7/ +104.48		
Сумма эфиров С18			299.8	298.9	295.7	-0.9	-4.1		
Сумма эфиров насыщенных кислот			37.5	60.6	67.84	+23.1	+30.34		
Сумма эфиров ненасыщенных кислот			287.4	280.4	273.84	-7.0	-13.56		
Сумма других (не С ₁₉) эфиров			25.1	42.1	45.98	+17.0	+20.88		
Сумма эфиров с числом атомов углерода: -меньше 19 -больше 19			25.1	38.6	42.78	+13.5	+17.68		

Таблица 3. Сравнительные данные по составу метиловых эфиров кислот подсолнечного масла по идентифицированным компонентам.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность существенного сокращения времени процесса переэтерификации триглицеридов карбоновых кислот растительных масел в аппарате с вихревым слоем. Установлено, что при получении метиловых эфиров карбоновых кислот подсолнечного масла кроме основной имеют место реакции перераспределения водорода и деструктивные превращения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подоплелова Т.А., Флид В.Р. Получение моторных топлив из непищевых растительных масел и жиров // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 317–323.

2. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Шляхтицев Д.С., Варфоломеев С.В., Вольева В.Б., Никифоров Г.А. Синтез компонентов моторных топлив на основе возобновляемого сырья: тенденции и перспективы // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 339–345.

3. Логвиненко Д.Д., Шеликов О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. – Харьков: Техніка, 1976. 144 с.

4. Страхова Н.А., Розенталь Д.А., Кортовенко Л.П. Механохимическое воздействие на остаточные компоненты Астраханского газоконденсата // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 1. С. 55–59.

5. Семенов В.Г., Зинченко А.А. Альтернативные топлива растительного происхождения // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 1. С. 29–34.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 547.298.1 ÷ 547.554

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРИЛГЕТЕРОАЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОАМИДОВ

А.Х. Мохаммед, аспирант, Н.Ю. Борисова, ассистент,

Е.Я. Борисова, профессор

кафедра Органической химии им. И.М. Назарова МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: Samko1972@Yahoo.com

Разработан препаративный метод синтеза биологически активных арилгетероалифатических Nзамещенных аминоамидов, основанный на раскрытии окиси стирола диаминами с последующим ацилированием диаминоспиртов хлорангидридами карбоновых кислот.

The preparative synthesis of bioactive arylheteroaliphatic N-substitued aminoamides based on the opening of epoxide ring of styrene oxide followed by acylation of diaminoalcohols with acyl chlorides, was developed. Ключевые слова: синтез, окись стирола, диаминоспирты, хлорангидриды, аминоамиды.

Key words: synthesis, styrene oxide, diaminoalcohols, acyl chlorides, aminoamides.

Введение

Функционально замещенные амины, содержащие аминную и амидную группы, обладают широким спектром биологического действия. Многие из них проявляют спазмолитические, седативные, антиоксидантные, местноанестезирующие, анальгетические, антиаритмические свойства и применяются в качестве лекарственных средств [1].

К настоящему времени подробно изучена биологическая активность амидов аминокислот, тогда как аминоамиды типа моноацилированных диаминов исследованы гораздо меньше. Особенно это относится к N-замещенным аминоамидам с гетероатомом и объемным заместителем в спейсере, соединяющем функциональные группы.

В связи с этим представлялось важным разработать доступные препаративные методы синтеза арилгетероалифатических N-замещенных аминоамидов.

Результаты и их обсуждение

Для синтеза биологически активных аминоамидов арилгетероалифатического ряда была разработана схема синтеза, основанная на раскрытии окиси стирола диаминами с последующим ацилированием диаминоспиртов хлорангидридами карбоновых кислот (схема 1).



Схема 1.

В литературе широко известна реакция раскрытия окиси стирола аминами, которая дает возможность получать вицинальные арилалифатические аминоспирты [2]. Для введения второго гетероатома (азота) в молекулу аминоспирта необходимо использовать диамины. Известные в литературе к началу наших исследований данные по раскрытию окиси стирола диаминами не соответствовали требованиям разрабатываемой схемы синтеза. В реакциях применялись первичные или вторичные диамины [3]. При использовании диаминов с третичной аминогруппой выход основного продукта был неудовлетворительным.

Нами было широко исследовано взаимо-

действие окиси стирола с замещенными этилендиаминами. Изучалось влияние природы растворителя, соотношения реагентов, температурный и временной режимы. Установлено, что взаимодействие окиси стирола с диаминами в изопропиловом спирте при комнатной температуре в течение 8 ч, в основном, подчиняется правилу Красуского с образованием преимущественно до ~80-82% *α*-фенил-замещенных диаминоспиртов независимо от природы выбранного диамина [4].

1-Фенил-2-(2-N,N-диэтиламиноэтил)амино)-1-этанол (**4A**) и 1-фенил-2-(2-N,N-диметиламиноэтил)амино)-1-этанол (**5A**) получали с выходом 48–52%. Чистоту соединений оценивали с помощью тонкослойной хроматографии, состав – элементным анализом, структуру – данными ИК- и ¹Н-ЯМР-спектроскопии и массспектрометрии.

Ацилирование диаминоспиртов, содержащих вторичную аминогруппу, дает возможность получать соединения с тремя фармакофорными группами (гидроксильной или сложноэфирной, амидной и аминной). Такие соединения представляют значительный научный интерес в плане синтеза биологически активных веществ для профилактики и лечения нарушений сердечного ритма. Диаминоспирты (4A, 5A) имеют два разных по силе нуклеофильных центра, что позволяет получать N-ацилированные и N,O-диацилированные продукты, используя различные условия проведения реакций.

Реакция прямого N-ацилирования с использованием модифицированного метода Шоттен-Баумана, который сводится к взаимодействию диаминоспирта с ацилирующим агентом в присутствии водного раствора едкого натра, приводит к образованию аминоамидов.

Были отработаны условия N-ацилирования диаминоспиртов гетероалифатического ряда (4A, 5A) хлорангидридами ароматических карбоновых кислот. Исследовали влияние характера аминоспирта, природы растворителя и соотношения реагентов.

Реакцию проводили в водном растворе с добавлением бензола в присутствии едкого натра, используя соотношение реагентов аминоспирт – хлорангидрид ароматической (бензойной, феноксиуксусной, 2,4-дихлорфеноксиуксусной) кислоты – NaOH 1:1.6:2 при комнатной температуре. Аминоамиды выделяли из бензольного слоя. Выход продуктов 6-11 составил 63-89%. Строение N-ацильных производных 6-11 подтверждено данными ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, состав - элементным анализом. Анализ полученных данных позволяет утверждать, что в найденных условиях образуются продукты моноацилирования по вторичной аминогруппе. В ИК-спектрах всех полученных аминоамидов обнаружены широкие интенсивные полосы поглощения при 3374-3406 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям гидроксильной группы, и в области 1635-1663 см⁻¹ характерные для деформационных колебаний амидного карбонила (амид I). Полосы, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы сложного эфира и деформационным колебаниям связи N-H (амид II), отсутствуют. Выходы и свойства аминоамидов гетероалифатического ряда 6-11 приведены в табл. 1 и 2.

Экспериментальная часть

ИК-спектры регистрировали на приборе «Specord M82», твердые вещества в виде тонкого порошка (0.5–1,0 мг) тщательно перемешивали с порошком KBr (~200 мг) и спрессовывали в специальном приборе под давлением $\sim 4.5 \times 10^8$ Па в тонкую пластину, на приборе «Вruker Vector 22» в тонком слое и вазелиновым масле. Спектры ¹Н-ЯМР записаны на спектрометре «Вruker AM-300» (рабочая частота 300 МГц), растворитель CDCl₃. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре «Кгаtos MS-30» с прямым вводом образца в источник ионов, энергия ионизирующих электронов 70 эВ и температура ионного источника 180°С. В качестве стандарта был использован перфторкеросин. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом TCX на пластинках «Silufol UV-254» в системе этанола; проявление парами йода. Прибор для элементного анализа Flash EA1112.

1-Фенил-2-(2-N,N-диэтиламиноэтил)амино)-1-этанол (4A) (общая методика) К раствору 1.4 мл (0.0125 моль) окиси стирола в 10 мл изопропилового спирта добавляли 2.6 мл (0.0185 моль) N,N-диэтилэтилендиамина. Реакционную смесь перемешивали 8 ч при комнатной температуре. После этого из реакционной смеси на роторном испарителе удаляли растворитель и непрореагировавшие исходные вещества. Получили 2.67 г (90.5%) смеси продуктов **4A** и **4B**. ¹Н-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 2.349-2.668 (m, 10H, 5N-CH₂); 3.561 (s, 2H, NH, OH); 7.08-7.38 (m, 5H, C₆H₅); сигналы N(CH₂CH₃)₂: продукт **4A** – 0.868 (t, 6H, 2CH₃, J=6.9 Гц); продукт **4B** – 0.989 (t, 6H, 2CH₃, J=6.9 Гц); сигналы CHOH: продукт **4A** – 4.663 (m, 1H); **4B** – 4.354 (m, 1H).

Смесь продуктов **4A** и **4B** перегоняли в вакууме. Получили 1.55 г (52.5%) 1-фенил-2-(2-(диэтиламино)-1-этанола (**4A**) в виде желтого масла. $R_f 0.37$; n_D^{20} 1.5159; т. кип. 199–205°С (25 мм рт. ст). $C_{14}H_{24}N_2O$, M = 236.19, вычислено/найдено (%): С 71.14/71.20; H 10.23/10.36; N 11.85/11.06. ИК-спектр (см⁻¹): $v_{(OH)}$ 3400, $v_{(C-0)}$ 1140, $\delta_{(OH)}$ 1280. ¹H-ЯМРспектр (δ , м.д.): 2.349-2.668 (m, 10H, 5N-CH₂); 3.561 (s, 2H, NH, OH); 7.08-7.38 (m, 5H, C₆H₅); 0.868 (t, 6H, 2CH₃, N(CH₂CH₃)₂, J=6.9 Ги); 4.663 (m, 1H, CHOH). Macc-спектр, *m/z* (I_{опн}, %) 218 [M –<u>H</u>₂O]⁺ (50.0); 219 [M – H₂O + 1]⁺ (7.0); 132 (42.5); 117 (20.5); 107 (7.0); 105 (49.0); 100 (32,5); 86 (39.0); 85 (100); 77 (22.0); 76 (47.0); 72 (36.0); 59 (23.0); 56 (41.0); 43 (32.0).

Гидрохлорид получали, обрабатывая раствор основания (**4A**) эфирным раствором хлороводорода, перекристаллизовывали из смеси этанола и ацетона, 1:7. R_f 0.59; т. пл. 174–176°С. С₁₄H₂₆Cl₂N₂O, M = 309.86, вычислено/найдено (%): С 54.31/54.35; H 8.40/8.86; N 9.05/9.38. ИК-спектр (см⁻¹): v_(O-H) 3392, v_{NH+} 2428.

1-Фенил-2-(2-N,N-диметиламиноэтил)амино)-1-этанол (5А). Получали аналогично (4А). Выход 1.2 г (48.25%) в виде желтого масла. R_f 0.30; n_D^{20} 1.5285; т. кип. 190–194°С (25 мм рт. ст.). $C_{12}H_{20}N_2$.О, M = 208.3, вычислено/найдено (%): С 69.19/69.87; Н 9.68/9.10; N 13.45/13.57. ИК-спектр (см⁻¹): $v_{(O+I)}$ 3381, $v_{(C-O)}$ 1127, $\delta_{(O+I)}$ 1277. ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 2.05-2.8 (m, 6H, 3N-CH₂); 3.95 (s, 2H, NH,OH); 7.28-7.56 (m, 5H, C₆H₅); 2.09 (s, 6H,

N(CH₃)₂); 4.7 (m, 1H, CHOH). Macc-cnextrp, m/z (I_{0TH}, %): 190 [M – H₂O]⁺ (80.7); 191 [M – H₂O + 1]⁺ (10.6); 132 (17.2); 121 (74.9); 117 (12.9); 107 (64.9); 105 (99.9); 91 (63.0); 77 (58.1); 76 (76,1); 72 (80.1); 58 (76.8); 43 (76.0).

Гидрохлорид получают аналогично (**4A**), R_f 0.54; т. пл. 137–141°С. $C_{12}H_{22}Cl_2N_2O$, M = 281.3, вычислено/найдено (%): С 51.25/51.10; Н 7.83/7.92; N 9.96/9.85.

1-Фенил-2-(2-N,N-диэтиламиноэтил)-N-бензоиламино)-1-этанол (6). К раствору 1 г (0.0042 моль) 1-фенил-2-(2-N,N-диэтиламиноэтил)амино)-1-этанола (4А) в 9.6 мл воды прибавляют 2.81 мл бензола и раствор 0.34 г (0.0084 моль) едкого натра в 0.317 мл воды, после чего при интенсивном перемешивании прибавляют 1.36 мл (0.0063 моль) хлористого бензоила. Реакционную смесь перемешивают 10 ч. Бензольный слой отделяют и упаривают. Получают 1.09 г (76.22%) в виде желтого масла. R_f 0.20; n_D^{20} 1.5580.

Данные ИК-спектров и элементного анализа соединений **6–11** приведены в табл.1, масс-

спектры – в табл. 2.

1-Фенил-2-(2-N,N-диэтиламиноэтил)-N-феноксиацетиламино)-1-этанол (7) получают аналогично соединению 6. Выход: 0.94 г (63%). R_f 0.27; n_D^{20} 1. 5562.

1-Фенил-2-(2-N,N-диэтиламиноэтил)-N-2,4дихлорфеноксиацетиламино)-1-этанол (8) получают аналогично соединению 6. Выход: 1.61 г (87.8%). R_f 0.29; n_D^{20} 1.5560.

1-Фенил-2-(2-N,N-диметиламиноэтил)-Nбензоиламино)-1-этанол (9) получают аналогично соединению 6. Выход: 1.20 г (80.2%). R_f 0.24; n_D^{20} 1.5440.

1-Фенил-2-(2-N,N-диметиламиноэтил)-Nфеноксиацетиламино)-1-этанол (10) получают аналогично соединению 6. Выход: 1.26 г (76.9%). R_f0.27; n_D²⁰ 1.5490. 1-Фенил-2-(2-N,N-диметиламиноэтил)-N-

1-Фенил-2-(2-N,N-диметиламиноэтил)-N-2,4-дихлорфеноксиацетиламино)-1-этанол (11) получают соединению 6. Выход: 1.76 г (89.7%). R_f 0.26; n_D^{20} 1.5450.

Таблица 1. Выходы и свойства аминоамидов 6-11.

N⁰	Выход,	Брутто-	Вычислено, %			Найдено, %			ИК-спектр, v, см ⁻¹	
	%	формула	С	Н	Ν	С	Η	Ν	$\nu_{\rm OH}$	$\nu_{\rm CO}$
6	76.22	$C_{21}H_{28}N_2O_2$	74.1	8.29	8.23	73.84	7.97	7.69	3374	1635
7	63.1	$C_{22}H_{30}N_2O_3$	71.3	8.16	7.56	70.81	8.21	7.34	3396	1651
8	87.84	$C_{22}H_{28} Cl_2N_2O_3$	60.1	6.42	6.38	60.08	6.07	6.07	3406	1663
9	80.2	$C_{19}H_{24}N_2O_2$	73.05	7.74	8.97	73.10	7.47	8.20	3392	1635
10	76.9	$C_{20}H_{26}N_2O_3$	70.15	7.65	8.18	70.01	7.28	8.12	3396	1659
11	89.7	$C_{20}H_{24}Cl_2N_2O_3$	58.40	5.88	6.89	58.91	5.58	6.81	3387	1651
						Таблица	2. Maco	с-спектр	ы амино	амидов 6–11
N⁰	Mac	Масс-спектр, <i>m/z</i> (І _{отн} , %)								
6	340 [M]	$340 \text{ [M]}^+(88.0); 341 \text{ [M + 1]}^+((10.0); 178 (17.0); 233 (17.6); 162 (15.7); 132 (12.5); 107 (88.0);$								
	105 (50	105 (50 7): 01 (18 7): 86 (00 0): 77 (26 8): 72 (16 0): 56 (20 0): 57 (48 5): 43(27 5)								

	105(50.7), 91(18.7), 80(99.9), 77(20.8), 72(10.9), 50(29.0), 57(48.3), 45(27.3)
7	$370 [M]^+(3.0); 371 [M + 1]^+((1.0); 270 (15.5); 178 (17.0); 152 (17.0); 132 (33.5); 107 (42.0); 99$
	(43.5); 86 (100.0); 77 (34.5); 72 (28.5); 59 (33.0); 57 (48.5); 43 (49.5)

8 438 [M]⁺(10.5); 439 [M + 1]⁺((3.0); 270 (34.8); 249 (18.7); 171 (18.1); 132 (16.0); 178 (17.0); 162 (16.0); 107 (16.1); 105 (28.1); 100 (33.3); 86 (99.9); 77 (17.8); 72 (21.1); 57 (32.2); 43 (27.5)

9 $312 [M]^+(15.8); 313 [M + 1]^+((3.7); 268 (34.1); 242 (49.4); 225 (52.8); 162 (40.8); 132 (47.6); 107 (40.8); 105 (92.9); 91 (47.2); 77 (48.9); 71 (99.9); 58 (88.3); 43 (16.8)$

10 $342 \text{ [M]}^+(28.8); 343 \text{ [M + 1]}^+((4.7); 225 (27.0); 132 (78.6); 107 (70.3); 105 (98.3); 91 (60.8); 77 (62.5); 71 (99.9); 58 (78.6); 43 (59.7)$

11 $411 \text{ [M]}^+(1.2); 412 \text{ [M + 1]}^+((7.1); 225 (34.3); 164 (39.8); 132 (37.6); 107 (11.3); 105 (71.5); 91 (53.4); 77 (71.2); 71 (99.9); 58 (80.0); 43 (56.7)$

Заключение

Таким образом, предложенная схема синтеза на основе реакции раскрытия окиси стирола диаминами с последующим ацилированием диаминоспиртов хлорангидридами карбоновых кислот дает возможность получать с хорошими выходами биологически активные арилгетеролифатические N-замещенные аминоамиды.

ЛИТЕРАТУРА:

Машковский М. Д. Лекарственные средства. – М.: Новая волна, 2002. Т. 1, 608 с. Т. 2, 539 с.
 Meguro M., Asao N., Yamamoto Y. Ytterbium triflate and high pressure-mediated ring opening

of epoxides with amines // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1994. V. 1. № 18. P. 2597–2601.

3. Kitchen L.J., Polard C.B. Monoalkylalklation of ethylenediamine with alkene oxide // J. Org. Chem. 1943. V. 8 (4). P. 342–343.

4. Мохаммед А.Х., Борисова Е.Я., Егорова В.В., Крылов А.В., Борисова Н.Ю. Региоселективность раскрытия эпоксидного цикла окиси стирола этилендиаминами в различных средах // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 140–142.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 577.113.3

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ү-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАМИДНЫХ МИМЕТИКОВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

А.В. Деженков, аспирант, М.А. Льянов, инженер, Д.И. Прохоров, научный сотрудник, Н.Е Лысенко, студент, О.В. Есипова, доцент, Ю.Г. Кириллова, доцент

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: pna-mitht@yandex.ru

редставлен универсальный эффективный препаративный способ получения мономеров узамещенных полиамидных ДНК-миметиков на основе производных L-аланина и глицина. В результате исследования были синтезированы цитозин- и аденинсодржащие целевые мономеры и показана возможность использования в их синтезе как аллильной, так и метильной С-терминальных защитных групп на примере цитозинсодержащих производных.

Universal efficient preparative approach for obtaining of γ -substitued polyamide DNA-mimics on the base of *L*-alanine and *L*-glycine derivates was presented. As result of research cytosine and adenine-containing final monomers were synthesised. It was found that both allyl and methyl C-terminal protecting group can be used in the synthesis as example of cytosine-containing derivates.

Ключевые слова: пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК), ү-замещённые полиамидные миметики , псевдопептиды, реакция Мицунобу.

Key words: peptide nucleic acids (PNA), γ-substitued polyamides mimetics, pseudopeptides, Mitsunobu reaction.

Полиамидные миметики нуклеиновых кислот (ПАНКМ), более известные как пептиднонуклеиновые кислоты (aeg-ПНК) [1], нашли широкое применение в различных областях физико-химической биологии. В частности, на основе ПАНКМ/aeg-ПНК предложены и реализованы технологии биосенсеров и микрочипов, системы для селективного расщепления нуклеиновых кислот, определения генетических мутаций и др. [2–4].

В работе Ли с сотр. [5] продемонстрированы интересные свойства хиральных ПАНКМ, содержащих метильный заместитель в у-положении, на основе *L*-аланина. Эти миметики нуклеиновых кислот образуют в растворе правозакрученные спирали (по данным КД- и ЯМР-спектроскопии) и способны к более прочному и селективному связыванию с комплементарными участками нуклеиновых кислот по сравнению с α-ПАНКМ и классическими незаряженными ахиральными аед-ПНК. Еще одно интересное свойство у-замещенных ПАНКМ это способность к вытеснению из дуплекса ДНК одной из цепей при действии одноцепочечной у-ПАНКМ. Эти свойства представляют интерес из-за возможного потенциального использования этих веществ (у-ПАНКМ) в качестве инструментов в ДНК-диагмолекулярных ностике, геномике и биотехнологии. В этой связи актуальной является разработка универсальных технологичных методов синтеза хиральных у-замещенных ПАНКМ на основе Lаланина. С одной стороны, эти методы синтеза должны обеспечивать высокую эффективность и региоселективность процессов, с другой стороны, стратегия и тактика применяемых временных и постоянных защитных групп, а также выбранные методы конденсации должны обеспечивать отсутствие рацемизации в процессе синтеза.

В проведенных ранее работах было показано преимущество реакции Мицунобу перед реакцией восстановительного *N*-алкилирования при создании псевдопептидного фрагмента [6, 7]. Также предложенные ранее синтезы предполагали последовательную конденсацию псевдопептидов с карбоксиметилированным производным гетероциклов. Другой более общий и универсальный способ представлен на схеме. Ключевой стадией является региоселективное алкилирование защищенного гетероцикла бромацильными производными 8, 9. Этот подход был ранее реализован нами при получении цитозинового мономера, содержащего бензилзащищенный карбоксиэтильный заместитель в αположении [8]. Таким образом, одна из задач исследования состояла в синтезе мономеров у-ПАНКМ на основе L-аланина через универсальный путь алкилирования защищенных гетероциклических оснований бромацильным производными **8**, **9** (схема).

Для синтеза ахиральных aeg-ПАНКМ обычно используют метильную или этильную защитные группы на С-конце, удаляемые в щелочных условиях [9]. В случае α-хиральных ПАНКМ применение таких защитных групп ограничено, поскольку возможна рацемизация в условиях их удаления. Для синтеза хиральных γ-ПАНКМ, за исключением специальных случаев [10], метильная защитная группа нашла свое применение, но до сих пор в литературе нет экспериментального подтверждения, что основные условия удаления этой группы не влияют на оптическую частоту продуктов гидролиза целевых мономеров γ-ПАНКМ.
Поэтому мы осуществили получение цитозинсодержащего мономера **13** хиральных *γ*метилполиамидных миметиков нуклеиновых кислот с использованием как аллильной [11], так и метильной защитных групп на С-конце, для последующего сравнения величин углов оптического вращения продуктов, полученных в ходе удаления этих защитных групп.



Ключевыми интермедиатами в синтезе уметилсодержащего мономера ПАНКМ являются oNBS-защищенные псевдопептиды 4, 5, которые были получены конденсацией по Мицунобу аминоспирта 1 и соответствующих орто-NBS-производных аминокислот 2, 3 с выходами 80 и 78% соответственно. Для удаления орто-нитробензолсульфонильной использовали 5-ти-кратный избыток тиофенола и 2-х-кратный избыток К₂СО₃ в ацетонитриле. Реакция протекала в течение 15 ч. Свободные псевдопептиды 6, 7 вводили в реакцию ацилирования с бромацетилбромидом в присутствии ТЕА. Бромацильные производные 8, 9 выделяли с помощью колоночной хроматографии, выходы составили 85 и 73% соответственно. Алкилирование Cbz-защищенного цитозина [12] бромацильными производными 8, 9 проводили в ДМФА с использованием карбоната цезия. В реакции алкилирования Cbz-защищенного аденинабромац ильным производным 9 использовали гидрид натрия. Полностью защищенные производные мономеров 10, 11 и 12 были очищены с применением колоночной хроматографии, выходы составили 64, 50 и 67% соответственно. Структуры полностью защищенных цитозин- (10, 11) и аденинсодержащих (12) мономеров подтверждали данными ¹Н-ЯМР-спектроскопии.

Метильную защитную группу в соединениях **10, 12** удаляли в щелочных условиях в смеси EtOH/H₂O (1:2, 30 мл), содержащей 1 мл концентрированного 2 М NaOH. Целевые мономеры **13, 14** выделяли с помощью колоночной хроматографии. Удаление аллильной защиты с карбоксильной группы в соединении **11** проводили в мягких и нейтральных условиях с помощью палладиевого катализатора – тетракис(трифенилфосфин)палладия [Pd(PPh₃)₄] [13]. Реакцию проводили в тетрагидрофуране в атмосфере инертного газа при комнатной температуре. В присутствии [Pd(PPh₃)₄] аллильный остаток с эфиров переносится на *N*-этиланилин в течение 30 мин, о чем свидетельствовали данные TCX. Мономер **13** был также выделен с помощью колоночной хроматографии.

Соединения **13**, **14** были охарактеризованы методом ¹Н-ЯМР-спектроскопии, а также для образцов мономера **13** были определены углы оптического вращения. Последние оказались одинаковыми в случае использования обоих методов удаления С-концевых защитных групп -OMe и -OAll и равны $\alpha_D^{20} = 4^{\circ}$.

Таким образом, реализован универсальный путь синтеза мономеров ү-ПАНКМ и получены ү-метилсодержащие цитозиновый и адениновый мономеры. Также на основе этих экспериментальных данных можно с уверенностью утверждать, что использование метильной защитной группы в ходе синтеза мономеров ү-ПАНКМ не влияет на оптическую чистоту целевых продуктов. Ее использование является более предпочтительным, чем аллильной защиты, вследствие ее более низкой стоимости и меньшего количества стадий, необходимых для блокировки карбоксильной группы.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы и растворители: тиофенол, триэтиламин, *N*-этиланилин, бромацетилбромид, тетракис-(трифенилфосфин)палладий (Acros, Бельгия); диэтилазодикарбоксилат (40% раствор в толуоле) (ТСІ, США); PPh₃ (Мегск, Германия). Остальные реактивы и растворители марки х.ч. и ч.д.а. отечественного производства. Следующие растворители были очищены перед использованием: тетрагидрофуран (дважды перегоняли над КОН и непосредственно перед реакциями над LiAlH₄), ацетонитрил, хлористый метилен, ДМФА (перегоняли над фталиевым ангидридом в вакууме.

Спектры ¹Н-ЯМР полученных соединений регистрировали при 25°С на импульсном Фурьеспектрометре Bruker MSL-200 (Германия) с рабочей частотой 200 МГц и Bruker MSL-400 (Германия) с рабочей частотой 400 МГц в CDCl₃ и DMSO-*d*₆. Константа спин-спинового взаимодействия (*J*) приведена в Гц.

Углы оптического вращения измеряли на поляриметре Optical activity limited AA-55 series polarimetr.

Протекание реакций контролировали с помощью TCX на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck, Германия). Вещества на пластинках обнаруживали в УФ-свете (254 нм), опрыскиванием 0.5% раствором нингидрина в этаноле с последующим нагреванием, насыщенным раствором перманганата калия с последующей отмывкой в воде.

Колоночную хроматографию при атмосферном давлении проводили на сорбенте Silica gel 60 (0.040-0.063 мм) (Мегск, Германия).

Растворители удаляли на ротационном вакуумном испарителе (20 мм рт. ст.). Вещества сушили в высоком вакууме масляного насоса (0.5 мм рт. ст.).

α-Аллиловый эфир *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-(орто-нитробензолсульфонил)-глицина (4). К охлажденному до 0°С раствору 1.28 г (4.28 ммоль) αаллилового эфира N-(орто-нитробензолсульфонил)глицина (2), 0.50 г (4.28 ммоль) N-(трет-бутилоксикарбонил)изопропаноламина (1), 1.12 г (2.85 ммоль) трифенилфосфина в 70 мл ТГФ по каплям, в атмосфере инертного газа добавляли 0.75 г (4.28 ммоль, 1.20 мл) DEAD (40% раствор в толуоле) в течение 3 мин. Через 1 ч реакционную массу нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 ч в отсутствие газа. Растворитель удаляли, полученное масло сушили в вакууме масляного насоса, растворяли в смеси 20 мл абсолютного диэтилового эфира и 7 мл гексана и выдерживали 12 ч при 4°С. Трифенилфосфиноксид отфильтровывали. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии в системе гексанэтилацетат, 1:1 и сушили в вакууме масляного насоса. Выход: 1.35 г (69%). Rf 0.42 (гексан – этилацетат, 1:1). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 8.10 (1Н, т, аром.); 7.9 (1Н, т, аром.); 7.71 (2H, m, аром.); 6.10 (1H, t, HN-SO₂); 5.8 (1H, m, CH₂-CH=CH₂); 5.21 (2H, m, CH₂-CH=CH₂); 4.5 (2H, q, CH₂-CH=CH₂); 4.11 (2H, q, NH-CH₂-); 1.41 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.19 (3H, d, CH₃).

а-Метиловый эфир *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-(*орто*-нитробензолсульфонил)-глицина (5) получали аналогично соединению (4) исходя из 18.2 г (85.65 ммоль) а-метилового эфира *N*-(*орто*-нитробензолсульфонил)-глицина (3), 10 г (57.10 ммоль) *N*-(*трет*-бутилоксикарбонил)изо-пропаноламина (1), 22.2 г (85.65 ммоль) трифенилфосфина и 39 мл (85.65 ммоль) DEAD (40% раствор в толуоле) в 250 мл ТГФ. Выход: 27 г (85%). R_f 0.6 (гексан-этилацетат, 1:1). ¹Н-ЯМРспектр (CDCl₃, δ , м. д.): 7.1 (4H, m, *o*-NBS-); 4.6 (1H, s, NHBoc); 4.2 (2H, m, α-CH₂); 3.8 (1H, s, γ-CH-);3.55 (3H, d, -OCH₃); 3.35 (2H, m, β-CH₂); 1.35 (9H, d, Boc); 1.05 (3H, m, CH₃).

а-Аллиловый эфир *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)аминоизопропил]-глицина (6). К раствору 0.5 г (1.09 ммоль) α-аллилового эфира N-[(трет-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-(орто-нитробензолсульфонил) глицина (4) в 10 мл ацетонитрила при интенсивном перемешивании и охлаждении до 0°С добавляли 0.23 г (1.641 ммоль) карбоната калия и 0.45 г (4.06 ммоль, 416 мкл) тиофенола. Через 15 мин охлаждение убирали и перемешивали 5 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли, остаток растворяли в 10 мл диэтилового эфира и промывали 20% раствором лимонной кислоты (5×5 мл). Водный слой промывали диэтиловым эфиром (1×15 мл), доводили pH до 7.0 добавлением твердого карбоната калия и экстрагировали хлористым метиленом (4×10 мл). Органическую фазу сушили Na₂SO₄, растворитель удаляли. Полученное масло хроматографировали на колонке (25×350 мм) в системе гексан – этилацетат, 4:6. Растворитель удаляли, масло сушили в вакууме масляного насоса. Выход: 164 мг (55%). Rf 0.69 (гексан – этилацетат, 4:6). ¹Н-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 5.91 (1Н, m, CH₂-CH=CH₂); 5.31 (2H, m, CH₂-CH=CH₂); 4.62 (2H, q, CH₂-CH=CH₂); 3.47 (2H, q, NH-CH₂-); 2.61 (2H, d,

а-Метиловый эфир *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-глицина (7) получали аналогично из 3.5 г (9.4 ммоль) α метилового эфира *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-(*орто*-нитробензолсульфонил)-глицина (5), 1.9 г (13.7 ммоль) карбоната калия и 3.8 г (3.6 мл, 34.50 ммоль) тиофенола в 100 мл ацетонитрила. Выход: 1.08 г (53%). *R_f* 0.70 (гексан – этилацетат, 4:6). ¹Н-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 4.75 (1H, s, NHBoc); 3.77 (1H, t, γ -CH-); 3.77 (3H, t, -OCH₃); 3.42 (2H, m, α -CH₂); 2.65 (2H, m, β -CH₂); 1.88 (1H, d, -NH-); 1.46 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.15 (3H, m, CH₃).

CH₂-NH); 1.47 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.12 (3H, d, CH₃).

α-Аллиловый эфир *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-Л-бромацетил**глицина (8).** К раствору 1.61 г (6.59 ммоль) ааллилового эфира *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-глицина (6) в 45 мл хлористого метилена добавили 1.25 мл (7.1 ммоль) триэтиламина. Через 10 мин к смеси добавили 1.45 г (7.1 ммоль) бромацетилбромида. Через 4 ч растворитель удаляли, полученную смесь растворяли в 100 мл этилацетата и последовательно промывали водой (2×40 мл), раствором лимонной кислоты (2×20 мл), концентрированным раствором КНСО3 (2×20 мл) и рассолом (2×20 мл). Органическую фазу сушили Na₂SO₄, растворитель удаляли, а продукт хроматографировали и сушили в вакууме масляного насоса. Выход 1.70 г (73%). Rf 0.41

(гексан – этилацетат, 4:6). ¹H-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 5.9 (1H, m, -CH₂CH=CH₂); 5.3 (2H, m, -CH₂CH=CH₂); 4.7 (9H, s, BocNH); 4.3, 3.86 (2H, d, α -CH₂-); 4.3, 3.81 (2H, d, β -CH₂); 3.5 (1H, m, γ -CH-); 1.3 (9H, s, Boc); 1.5 (3H, d, γ -CH-CH₃).

а-Метиловый эфир *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-бромацетилглицина (9) получали аналогично соединению (8) из 1.18 г а-метилового эфира *N*-[(*трет*бутил-оксикарбонил)-аминоизопропил]-глицина (7), 0.73 мл триэтиламина, 1.18 г бромацетилбромида в 45 мл хлористого метилена. Выход 1.42 г (85%). R_f 0.54 (гексан – этилацетат, 3:7). ¹Н-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): 4.3, 3.86 (2H, d, α -CH₂-); 4.3, 3.81 (2H, d, β -CH₂-); 3.8 (3H, m, -OCH₃); 3.5 (1H, m, γ -CH-); 1.3 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.5 (3H, d, γ -CH-CH₃).

α-Метиловый эфир *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-[(N⁴-бензилоксикарбонил)-цитозин-1-илацетат]-глицина (10). К раствору 1.007 г (4.1 ммоль) N⁴-бензилоксикарбонилцитозина в 25 мл ДМФА добавляли 1.057 г (5.5 ммоль) Cs₂CO₃. Через 15 мин к суспензии добавляли раствор 1 г (2.74 ммоль) αметилового эфира *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-бромацетилглицина (9) в ДМФА. Через 24 ч растворитель упаривали, полученное масло растворяли в 50 мл этилацетата и промывали водой (2×20 мл) и рассолом (2×10 мл). Органическую фазу сушили Na₂SO₄, растворитель удаляли. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии и сушили в вакууме масляного насоса. Выход 980 мг (64%). Rf 0.70 (этилацетат). Т. пл. 98-101°С. ¹Н-ЯМР-спектр (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 7.7 $(1H,t, CytH^{6})$; 7.3 $(1H, t, CytH^{5})$; 4.7 $(2H, s, \alpha$ -CH₂); 3.8 (2H, m, β-CH2); 3.4 (1H, m, γ-CH-); 1.4 (9H, s, Boc); 1.2 (3H, d, γ-CH-CH₃).

¹H-9MP-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 7.7 (1H,t, Cyt<u>H</u>⁶); 7.3 (1H, t, Cyt<u>H</u>⁵); 5.9 (1H, m, -CH₂C<u>H</u>=CH₂); 4.7 (2H, m, -CH₂CH=C<u>H₂</u>); 4.35 (2H, s, α-C<u>H₂</u>); 3.6 (2H, m, β-C<u>H₂</u>); 3.4 (1H, m, γ-CH-); 1.4 (9H, s, Boc); 1.3 (3H, d, γ-CH-C<u>H₃</u>).

а-Аллиловый эфир *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-[(N^4 -бензилоксикарбонил)-цитозин-1-илацетат]-глицина (11) получали аналогично соединению (10) из 0.74 г (3.0 ммоль) N^4 -бензилоксикарбонилцитозина, 1 г (2.55 ммоль) α -аллилового эфира N-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-бромацетилглицина (8) в 25 мл ДМФА. Выход: 0.75 г (52%). R_f 0.5 (этилацетат – метанол, 9:1). Т. пл. 85-87°С.

α-Метиловый эфир *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-[(N⁴-бензилоксикарбонил)-аденин-9-илацетат]-глицина (12). Дисперсию 0.08 г (1.6 ммоль) NaH в минеральном масле промывали гексаном и добавляли раствор 0.5 г (1.1 ммоль) N⁴-(бензилоксикарбонил)-аденина в 10 мл ДМФА. Через 10 мин к смеси добавляли раствор 0.62 г (1.1 ммоль) α-метилового эфира N-[(mpemбутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-бром-ДМФА. ацетилглицина в Через сутки растворитель удаляли, полученное масло растворяли в 15 мл этилацетата и промывали водой (2×5 мл) и насыщенным раствором NaCl (2×5 мл). Органическую фазу сушили Na₂SO₄, растворитель удаляли. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии и сушили в вакууме масляного насоса. Выход 0.78 г (74%). R_f 0.47 (хлористый метилен – метанол, 9:1). Т. пл. 93-95°С. ¹Н-ЯМР-спектр (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 8.1 (1H,s, AdeH²); 7.9 (1H, s, AdeH⁸); 7.3 (5H, m, CH₂Ph); 5.6 (1H, s, NHBoc); 3.77 (1H, t, γ-CH-); 3.77 (3H, t, -OCH₃); 3.42 (2H, m, α-CH₂); 2.65 (2H, m, β-CH₂); 1.42 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.2 (3H, m, CH₃).

N-[(*трет*-Бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-[(N⁴-бензилоксикарбонил)-цитозин-1-илацетат]-глицина (13)

Метод А

0.50 г (0.94 ммоль) α-метилового эфира N-[(трет-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]- $N-[(N^4-6ензилоксикарбонил)-цитозин-1-илаце$ тат]-глицина (10) растворяли в 30 мл смеси EtOH/H₂O (1:2), содержащей 1 мл 2 М NaOH. После перемешивания в течение 2 ч раствор был отфильтрован и подкислен до рН 3 добавлением 4 М HCl. Продукт выделяли фильтрацией и очищали колоночной хроматографией и сушили в вакууме масляного насоса. Выход 0.24 г (49%). Rf 0.83 (хлористый метилен метанол, 9:1). Т. пл. > 250°С. ¹Н-ЯМР-спектр (DMSO-*d*₆, δ, м.д.): 7.9 (1H, t, CytH⁵); 7.4 (5H, m, CH₂Ph); 7.0 (1H, t, CytH⁶); 6.8 (1H, d, BocNH); 5.2 (2H, s, CH₂Ph); 4.8, 3.9 (2H, m, CH₂CO); 4.6, 3.9 (2H, m, CH₂CO); 3.0 (1H, m, γ-CH-); 1.35 (9H, s, Boc); 1.0 (3H, m, γ -CH-CH₃). $\alpha_D^{20} = 4^{\circ}$.

Метод Б

0.4 г (0.72 ммоль) α-аллилового эфира *N*-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-[(N⁴-бензилоксикарбонил)-цитозин-1-илацетат]-глицина (**11**) растворяли в 5 мл ТГФ в атмосфере инертного газа. Последовательно добавляли 0.4 мл *N*-этиланилина и 0.09 г (0.07 ммоль) [Pd(PPh)₃]₄. Реакционную смесь при перемешивании по каплям добавляли в гексан (70 мл). Осадок отфильтровывали с помощью насадки для обратного фильтрования. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии и сушили в вакууме масляного насоса. Выход 0.27 г (70%). $\alpha_D^{20} = 4^{\circ}$.

N-[(*трет*-Бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-N-[(N^4 -бензилоксикарбонил)-аденин-1-илацетат]-глицина (14) получали аналогично соединению (13) по методу А из 500 мг α метилового эфира N-[(*трет*-бутилоксикарбонил)-аминоизопропил]-*N*-[(N⁴-бензилоксикарбонил)-аденин-9-илацетат]-глицина. Выход: 240 мг (49%). ¹Н-ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 8.6 (1H,s, Ade<u>H</u>²); 8.3 (1H, s, Ade<u>H</u>⁸); 7.4 (5H, m, CH₂<u>Ph</u>); 6.7 (1H, s, N<u>H</u>Boc); 5.4 (1H, t, γ-C<u>H</u>-); 3.8 (2H, m, α-C<u>H</u>₂); 3.4(2H, m, β-C<u>H</u>₂); 1.42 (9H, s, C(CH₃)₃); 1.0 (3H, m, C<u>H</u>₃).

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

ЛИТЕРАТУРА:

1. Nielsen P.E., Egholm M., Berg R.H., Buchardt O. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide // Science. 1991. V. 254. P. 1497-1500.

2. Ratilainen T., Holmén A., Tuite E., Haaima G., Christensen L., Nielsen P.E., Nordén B. Hybridization of peptide nucleic acid // Biochemistry. 1998. V. 37. P. 12331-12342.

3. Demers D.B., Curry E.T., Egholm M., Sozer A.C. Enhanced PCR amplification of VNTR locus D1S80 using peptide nucleic acid (PNA) // Nucleic Acids Res. 1995. V. 23. P. 3050-3055.

4. Corradini R., Sforza S., Tedeschi T., Totsingan F., Marchelli R. Peptide nucleic acids with a structurally biased backbone: effects of conformational constraints and stereochemistry // Curr. Topics in Med. Chem. 2007. V. 7. P. 681-694.

5. Rapireddy S., He G., Roy S., Armitage B.A., Ly D.H. Strand invasion of mixed-sequence B-DNA by acridine-linked, γ -Peptide Nucleic Acid (γ -PNA) // J. Am. Chem. Soc. 2007. V.129. P. 15596-15600.

6. Boyarskaya N.P., Prokhorov D.I., Kirillova Yu.G., Zvonkova E.N., Shvets V.I. Synthesis of protected pseudopeptides from dicarboxylic amino acids by Mitsunobu condensation // Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. № 43. P. 7359-7362.

7. Falkiewicz B, Kolodziejczyk A.S., Liberek B., Wisniewski K.: Synthesis of achiral and chiral peptide nucleic acid (PNA) monomers using Mitsunobu reaction // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 7909-7917.

8. Баранов А.В., Цвид Н.С., Лукьяненко В.И., Прохоров Д.И., Кириллова Ю.Г., Швец В.И. Исследование путей синтеза цитозинового мономера отрицательно заряженных пептиднонуклеиновых кислот // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 5. С. 28-32.

9. Ulman E., Peyman A., Breipohl G., Will D.W. PNA: Synthetic polyamide nucleic acids with unusual binding properties // Angew, Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 2796-2823.

10, Боярская Н.П., Кириллова Ю.Г., Стотланд Е.А., Прохоров Д.И., Звонкова Е.Н., Швец В.И. Синтез двух новых тиминсодержащих мономеров отрицательно заряженных ПНК // Доклады Академии наук. 2006. Т. 408. №. 1. С. 55-58.

11. Льянов М.А, Кириллова Ю.Г., Прохоров Д.И., Лютик А.И., Есипова О.В., Швец В.И. Синтез двух тиминсодержащих мономеров ПНК на основе *L*-аланина и глицина // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 1. С. 104-108.

12. Dueholm K.L., Egholm M., Behrens C., Christensen L., Hansen H.F., Vulpius T., Petersen K.H., Berg R.H., Nielsen P.E., Buchardt O. Synthesis of Peptide Nucleic Acid monomers containing the four natural nucleobases: thymine, cytosine, adenine, and guanine and their oligomerization // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 5767–5773.

13. Friedrich-Bochnitschek S., Waldmann H., Kunz H. Allyl esters as carboxy protecting groups in the synthesis of O-glycopeptides // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 751-756.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 577.215

РАЗРАБОТКА ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭФФЕКТА «СМЕНЫ МАТРИЦЫ» ПРИ ОБРАТНОЙ ТРАНСКРИПЦИИ *IN VITRO*

*А.Ю. Комков, аспирант, инженер- исследователь,

*Ю.Б. Лебедев, заведующий лабораторией,

В.И. Швец, заведующий кафедрой

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова * Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН e-mail: alexandrkomkov@mail.ru

Гредложена система in vitro для анализа эффекта «смены матрицы» РНК-зависимой ДНКполимеразой в ходе реакции обратной транскрипции. Реализуется подход, основанный на ступенчатой обратной транскрипции – полимеразной цепной реакции (ОТ–ПЦР). В качестве матрицы используется РНК, имеющая участок со стабильной вторичной структурой, который фланкирован короткими гомологичными фрагментами. Описанная система может найти применение при тестировании эффективности работы новых и существующих мутантных форм обратных транскриптаз, предназначенных для решения исследовательских и генноинженерных задач.

We investigated an in vitro system for the analysis of template switching effect of RNA-dependent DNApolymerase during reverse transcription reaction. An RT-PCR-based approach was realized. An RNA sample was used as a template. The RNA contains a region with a stable secondary structure flanked by two homologous sequences. The described system can find use for testing overall performance of new and existing forms of the reverse transcriptase.

Ключевые слова: Alu-повтор, ретроэлемент, обратная транскриптаза, эффект «смены матрицы». Key words: Alu repeat, retroelement, reverse transcriptase, template switching effect.

Введение

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к изучению структуры и функций различных кодирующих и некодирующих РНК. Активно исследуются механизмы модификаций первичных и зрелых транскриптов (редактирование [1, 2], альтернативный сплайсинг [3–6], участие малых РНК в регуляции экспрессии генов [7, 8], обсуждаются возможные функции длинных некодирующих РНК [9–11]. Многие экспериментальные задачи предполагают работу с минимальными количествами РНК из ограниченных источников (например, определенные субпопуляции клеток отдельного организма). Рутинным подходом, применяемым в таких случаях, является исследование структуры молекул РНК по их амплифицированным кДНК-копиям. Кроме того, многие генноинженерные задачи требуют получения кДНК-копий различных сплайсированных и несплайсированных транс-криптов.

Ферментом, осуществляющим синтез комплементарной ДНК (кДНК) на матрице РНК, является обратная транскриптаза (РНК-зависимая ДНК-полимераза). Первоначально обратная транскриптаза была обнаружена у ретровирусов, в жизненном цикле которых она играет клюючевую роль, копируя одноцепочечную геномную РНК вируса в двухцепочечную ДНК для последующей интеграции в геном хозяина [12]. В настоящее время для генноинженерных работ применяют модифицированные обратные транскриптазы из таких первоначальных источников как вирус лейкоза мыши (MMLV) и вирус миелобластоза птицы (AMV). Основными характеристиками обратных транскриптаз, на которые прежде всего обращают внимание

исследователи, является точность синтеза кДНК (минимальное количество ошибочно встроенных нуклеотидов), оптимальная длина РНКматрицы и оптимальный температурный режим работы. Большинство производимых в настоящее время обратных транскриптаз по заверениям фирм-производителей (Promega, США; Invitrogen, США; Fermentas, Литва; Евроген, Россия и др.) эффективно для использования на матрицах длиной до 7 и более тысяч п.о. (пар оснований) при температурах в пределах 40–50°С.

В стороне остается вопрос о работе со сложными матрицами, способными образовывать устойчивые вторичные структуры. Также умалчивается о таком немаловажном свойстве как эффект «смены матрицы», в большей или меньшей степени характерном для разных типов обратных транскриптаз. Это свойство первоначально было обнаружено при изучении процесса репликации генома ретровирусов. В ходе первой стадий репликации смена РНКматрицы происходит дважды. Во время этого процесса обратная транскриптаза без высвобождения синтезированной кДНК «перескакивает» с одного участка матрицы на другой, в котором и продолжается синтез [13, 14]. В исследовательской работе эффект «смены матрицы» может быть ответственен за неправильную интерпретацию экспериментальных данных [15]. Это касается выводов об альтернативном сплайсинге [16] по неканоничным сайтам и о случаях широко обсуждаемого в последние несколько лет транс-сплайсинга [17].

В данном исследовании мы рассматриваем эффект «смены матрицы» как один из возможных путей появления артефактных продуктов при синтезе кДНК человека *in vitro* и анализируем ограничения, вносимые структурой РНК-матриц, на использование обратных транскриптаз MMLV-типа для корректного синтеза кДНК. Также мы предлагаем систему тестирования обратных транскриптаз для оценки ожидаемого уровня артефактных продуктов синтеза кДНК.

Результаты и их обсуждение

«Смена матрицы» в ходе реакции обратной транскрипции (рис. 1) происходит между фрагментами РНК, имеющими микрогомологичные последовательности [17]. Кроме того, необходимо наличие фактора, который бы препятствовал обратной транскриптазе продолжить синтез в текущем участке РНК и, таким образом, способствовал бы перемещению фермента в другой участок матрицы. Наиболее вероятным из таких факторов in vitro является образование вторичных структур РНК, которые могут создавать стерические затруднения для продвижения обратной транскриптазы по матрице. Стабильность вторичных структур должна определять степень проявления эффекта «смены матрицы» для одной и той же обратной транскриптазы. Образование вторичных структур РНК определяется наличием в их нуклеотидных последовательностях взаимно комплементарных участков, богатым источником которых являются противоположно ориентированные повторяющиеся элементы.



Рис. 1. Схема обратной транскрипции со «сменой матрицы». Белыми стрелками показаны участки гомологии в последовательности РНК, по которым происходит «смена матрицы».

В геноме человека основным источником повторов является семейство Alu-ретроэлементов, насчитывающее более 1 млн. копий [18], что в среднем соответствует одной инсерции через каждые 2.5–3 тысячи п.о. Но в действительности могут встречаться участки с более плотным расположением Alu и более разреженным. Alu-повторы имеют длину около 300 п.о. и состоят из двух GC-обогащенных участков, соединенных коротким poly(A)-линкером, оканчиваются длинным poly(A)-фрагментом и фланкированы с обеих сторон парой коротких (до 20 п.о.) прямых повторов. Ближайшие копии Alu могут находиться в геноме как в совпадающих ориентациях, так и в противоположных. Повторы Alu рассеяны по геному случайным образом, поэтому ими одинаково насыщены и транскрибирующиеся участки генома, и межгенные области. Внутри транскрибирующихся районов основная доля Alu приходится на интроны, кроме того, инсерции Alu встречаются в 5'- и 3'-нетранслируемых областях (НТО) [18]. В силу достаточной протяженности и высокой степени комплементарности разно ориентированные Alu-повторы, присутствующие в нуклеотидных последовательностях РНК-матриц на небольшом расстоянии друг от друга, способствуют формированию высоко устойчивых вторичных («шпилечных») структур. В связи с этим, транскрипты интронов и НТО, насыщенных Alu-повторами, вероятно, наиболее подвержены воздействию эффекта «смены матрицы» при обратной транскрипции in vitro.

Для некоторых пар разнонаправленных Aluповторов, локализованных в 3'-НТО генов, ранее были описаны случаи делетирования участка кДНК, фланкированного инсерциями Alu [19], но авторы работы интерпретировали наблюдаемые результаты как события альтернативного сплайсинга по неканоничным сайтам. Такая интерпретация может быть ошибочна. Для того чтобы избегать дальнейших ошибок, нужно иметь надежный критерий (тестсистему) для выбора подходящих обратных транскриптаз, который также позволял бы сделать вывод о необходимости смены стратегии эксперимента.

В настоящей работе мы проводили анализ эффекта «смены матрицы» на примере РНК, имеющей фиксированную длину, содержащей пару противоположно ориентированных инсерций Alu-ретроэлементов и две пары коротких гомологичных (но не идентичных) участков, фланкирующих область инсерций Alu (одна пара находится ближе к инсерциям, другая дальше). Вывод о «смене матрицы» делали по наличию артефактных продуктов амплификации синтезированной кДНК. РНК-матрицы, обладающие подобными структурами, для которых описаны воспроизводимые события «смены матрицы» при обратной транскрипции in vitro, являются прекрасными моделями для создания на их основе систем тестирования обратных транскриптаз.

Схема эксперимента представлена на рис. 2а. Процесс подготовки РНК-матрицы включал несколько этапов. На первом этапе с использованием методов биоинформатики в геноме человека был выбран локус (первый интрон гена *RSRC2*), фрагмент которого мог быть ис-

пользован в качестве модели. Структура этого фрагмента отвечала заданным требованиям: присутствие единственной пары противоположно ориентированных инсерций Alu (AluYa5 и AluSq2), расположенных на достаточно близком расстоянии (около 400 п.о.) друг от друга, и наличие участков микрогомологии. Основные характеристики инсерций представлены в табл. 1. Одна из инсерций (AluYa5) полиморфна в популяциях человека. Это выражается в существовании в популяции двух типов аллелей: содержащих обе инсерции Alu (AluYa5 и AluSq2) и аллелей, содержащих в том же локусе только AluSq2-инсерции. Фрагменты, содержащие обе инсерции, были использованы как «целевые», фрагменты с единственной инсерцией были выбраны в качестве контроля. Оба фрагмента были амплифицированы с помощью ПЦР. Источником для амплификации целевого фрагмента послужил образец ДНК, гомозиготный по присутствию инсерции AluYa5, источником для «контрольного» фрагмента – образец, гомозиготный по отсутствию инсерции AluYa5.

	Таблица 1. Основные характер	оистики инсерций AluYa5 и Al
Ген/локус	RSRC2	12q24.31
Семейство Alu	AluYa5	AluSq2
Координаты UCSC	chr12:123010358-123010668	chr12:123009639-123009940
Длина всего Alu	311 п.о.	302 п.о.
Длина основной части	282 п.о.	285 п.о.
Длина poly(A)	29 п.о.	17 п.о.
Ориентация	Прямая	Обратная
Расстояние между Alu	418	8 п.о.
Гомология	8	8%

Вторым этапом было создание конструкта ДНК для осуществления транскрипции in vitro. Для этого полученные на предыдущей стадии эксперимента фрагменты ДНК были лигированы в вектор pGEM-T, содержащий промотор Т7 РНК-полимеразы. Векторами со «вставками» были трансформированы клетки E. coli (штамм DH5a), из которых были отобраны клоны, содержащие плазмиды со «вставками» в нужной ориентации. Участки обоих типов плазмид, включающие промотор и соответствующую «вставку», были амплифицированы. Полученные конструкты использовали в качестве матриц для наработки необходимого количества «целевой» и «контрольной» РНК. Таким образом, были получены два образца РНК, обладающие фиксированной длиной и имеющие известные (заданные) нуклеотидные последовательности, которые затем будут сравнены с последовательностями соответствующих продуктов синтеза кДНК.

На следующем этапе эксперимента была осуществлена реакция обратной транскрипции in vitro. В качестве РНК-матрицы использовали подготовленные образцы РНК. Для реакции применяли обратную транскриптазу Mint (Евроген, Россия), относящуюся к MMLV-типу. Синтезированные «контрольный» и «целевой» образцы кДНК были амплифицированы с помощью ПЦР. После электрофоретического анализа амплификатов (рис. 2б) были определены нуклеотидные последовательности ампликонов (рис. 3а). Размер наблюдаемого ампликона «целевого» образца (122 п.о.) значительно отличается от ожидаемого (1154 п.о.) (рис. 2б). Разница в длинах ожидаемого и наблюдаемого

ПЦР-продуктов соответствует длине фрагмента, фланкированного парой инсерций Alu (включая обе инсерции). Это предположение было подтверждено в ходе анализа нуклеотидной последовательности полученного укороченного ПЦРпродукта (рис. 3а). Помимо этого, в его нуклеотидной последовательности отсутствует один из двух (левый) ближайших к инсерциям участков микрогомологии.

Помимо обратной транскрипции в эксперименте присутствуют еще две стадии, на которых потенциально могла происходить «смена матрицы» с удалением фрагмента, фланкированного парой инсерций Alu. К этим стадиям относится транскрипция in vitro и ПЦР-амплификация. Исходя из того, что образец одноцепочечной РНК, полученной при транскрипции in vitro, по электрофоретической подвижности соответствует фрагменту двуцепочечной ДНК длиной 500-600 п.о. (рис. 2б), его длина должна превышать 1000 нуклеотидов и соответствовать длине полноразмерной «целевой» РНК. ПЦР-амплификация также исключается в данном эксперименте из списка процессов, потенциально ответственных за формирование укороченного продукта. Это объясняется тем, что при амплификации полноразмерного фрагмента ДНК (содержащего обе инсерции Alu и участок между ними) появление укороченного ПЦР-продукта не детектируется (рис. 2б). Поэтому причиной появления такого ампликона при ПЦР-анализе кДНК должно являться его наличие в матрице, т. е. в образце синтезированной кДНК. Единственно возможным этапом появления укороченной артефактной кДНК является реакция обратной транскрипции.



Рис. 2. Схема эксперимента. (*a*) Этапы эксперимента. Экз. – экзон, черными пятиугольниками показаны инсерции Alu, черными стрелками – положение праймеров. (*б*) Электрофореграммы амплификатов «целевого» и «контрольного» образцов. М – маркер длин ДНК 100 п.о. (Сибэнзим, Россия); цифры над электрофореграммами соответствуют цифрам в блоке (*a*); -ОТ – отрицательный контроль. Слева от электрофореграмм показаны длины, соответствующие некоторым полосам маркера; справа от электрофореграмм схематично представлены структуры «целевого» и «контрольного» образцов РНК.

Суммируя вышеизложенные наблюдения, можно утверждать, что появление укороченного продукта является следствием «смены матрицы» обратной транскриптазой в ходе синтеза кДНК.

Анализ амплификата контрольного образца кДНК, полученного на матрице, содержащей единственную инсерцию Alu, показал отсутствие артефактных продуктов (рис. 26). Единственный электрофоретически детектируемый ампликон имел ожидаемую длину и по структуре соответствовал РНК-матрице. Эти результаты говорят о том, что в рассмотренном случае наличие пары противоположно ориентированных инсерций Alu является необходимым фактором для реализации механизма «смены матрицы». Такие пары Alu в PHK способны образовывать вторичные структуры, напоминающие «стебель» (рис. 3б). По сравнению с РНК, содержащей одну инсерцию Alu («контрольный образец»), РНК, имеющие два разнонаправленных Alu-повтора («целевой образец»), обладают существенно повышенной температурой плавления и свободной энергией, сниженной в 4-5 раз (рис. 3б), что характеризует высокую устойчивость подобных структур. Эти наблюдения указывают на то, что именно вторичная структура, в рассмотренном случае образованная парой Alu, является ключевым условием осуществления «смены матрицы» при обратной транскрипции.

Интересно отметить, что смена матрицы происходит по сайтам микрогомологии, наиболее приближенным к обеим инсерциям Alu, дальние участки гомологии остаются незадействованными (рис. 3а). Это может свидетельствовать о том, что синтез кДНК в первоначальном сегменте РНК продолжается без остановки, пока обратная транскриптаза не встретит стерическое препятствие на своем пути продвижения по матрице. В качестве такого препятствия выступает вторичная структура РНК, образованная парой Alu и имеющая вид «стебля». Эта вторичная структура, помимо того что затрудняет продолжение синтеза кЛНК. способствует пространственному сближению двух сайтов микрогомологии, что повышает вероятность продолжения синтеза кДНК, сопряженного со «сменой матрицы», и снижает вероятность преждевременной остановки обратной транскрипции.

Таким образом, механизм «смены матрицы» предстает в следующем виде (см. рис. 1). Обрат-

ная транскриптаза, встретив устойчивую вторичную структуру РНК, «перескакивает» в ближайший участок цепи РНК, комплементарный 3'-концу уже синтезированной цепи кДНК (т.е. в участок, гомологичный матрице, на которой этот 3'-конец был синтезирован). После «смены матрицы» продолжается обратная транскрипция. В качестве затравки используется 3'-конец синтезированной цепи кДНК. Иными словами, сайт, в который произойдет «перескок» обратной транскриптазы, определяется последовательностью небольшого фрагмента РНК-матрицы, непосредственно прилегающего (со стороны 3'-конца цепи РНК) к основанию «стебля» вторичной структуры РНК, ингибирующей обратную транскрипцию. Не находит объяснения палиндромная структура (5'-CCCGGCCGGG-3') сайта, в котором происходит смена матрицы (рис. 3).



Рис. 3. Анализ нуклеотидной последовательности артефактного продукта обратной транскрипции. (a) Выравнивание нуклеотидных последовательностей укороченного продукта синтеза кДНК («артефакт») и исходного образца ДНК («геном»). «*» – показывают совпадающие участки, «-» – делетированные участки. Черной чертой подчеркнуты ближайшие к паре Alu гомологичные фрагменты, серой чертой подчеркнута вторая пара гомологичных фрагментов. Наклоненным шрифтом на обоих концах нуклео-тидных последовательностей показаны положения праймеров. (б) Расчетные вторичные структуры «це-левого» и «контрольного» образцов РНК. Жирным шрифтом на выноске показаны гомологичные участки, по которым происходит «смена матрицы». ΔG – свободная энергия; Т.пл. – температура плавления; 20 п.о. над черной горизонтальной чертой показывают масштаб воспроизведения на рисунке вторичных структур.

Для того чтобы определить, насколько полно блокируется синтез кДНК вторичной структурой на РНК-матрице, была проведена ступенчатая обратная транскрипция – полимеразная цепная реакция (ОТ–ПЦР). Типичные результаты представлены на рис. 4. Через каждые 4 цикла, начиная с 20-го, отбирали равные аликвоты реакционной смеси и анализировали их электрофоретически. О степени проявления эффекта «смены матрицы» можно судить по запаздыванию появления полноразмерного продукта по сравнению с укороченным (артефактным) или количественно, рассчитывая коэффициент $k = 2^{n-m}$, где n и m – число циклов ПЦР, при которых э лектрофоретически детектируется «артефактный» и полноразмерный



Рис. 4. Ступенчатая ОТ-ПЦР. Верхняя электрофореграмма соответствует «целевому» образцу, нижняя – «контрольному». М – маркер длин ДНК 100 п.о. (Сибэнзим, Россия). Цифры над электро-фореграммами показывают числа циклов ПЦР, на которых отбирали аликвоты. - ОТ – отрицательный контроль, ДНК – положительный контроль (результат амплификации геномной ДНК). Черными треугольниками показаны положения ожидаемых (полноразмерных) продуктов амплификации, белым треугольником отмечено положение укороченного (артефактного) ампликона. Слева от электрофореграмм отмечены длины некоторых полос маркера. Справа от электрофореграмм под соответствующими надписями схематично изображены структуры «целевого» и «контрольного» образцов РНК.

ампликоны соответственно. Чем ниже значение коэффициента k, тем менее значительно проявляется эффект «смены матрицы» и тем качественнее работает обратная транскриптаза. Так, ОТ-ПЦР исследуемых кДНК, построенных по протоколу фирмы-производителя, показал запаздывание на 12 циклов (k = 4096), т.е. обратная транскриптаза синтезирует «артефактную» кДНК более чем на три порядка эффективнее, чем полноразмерную.

Представленные результаты свидетельствуют в пользу предположения о двух ключевых факторах, которые требуются для осуществления «смены матрицы» обратной транскриптазой *in vitro*. Необходимым, но недостаточным фактором является присутствие двух или более гомологичных участков в последовательности РНК. Вторым ключевым фактором является наличие между этими гомологичными участками РНК-матрицы сегментов, образующих стабильную вторичную («шпилечную») структуру. Эти сведения могут быть использованы для биоинформационного предсказания сайтов вероятной «смены матрицы» *in vitro*.

Наличие надежной тест-системы для выбора подходящей для планируемого эксперимента обратной транскриптазы позволит в некоторых случаях снизить число артефактных результатов и избежать ложных интерпретаций экспериментальных данных. РНК-матрица с описанной выше структурой и пара соответствующих праймеров (табл. 2) в сочетании со ступенчатой схемой ОТ–ПЦР может представлять значительный интерес как потенциальная система тестирования уровня артефактных продуктов при работе различных типов коммерческих обратных транскриптаз.

		Таблица 2.	Характеристики праймеров.
Название	Нуклеотидная последовательность	Сочетание праймеров	Продукт, п.о. «целевой»/«контрольный»
G-for	GAAGTCCGAGAAGCGTTACAGT	G-for/G-rev1	639/298
G-rev1	CCAATCGTTAGGAAGAGCAAA	G-for/G-rev2	1154/813
G-rev2	GAACAAGGCACGGCATAAATA	M13-for/G-rev2	1221/880
M13-for	CGCCAGGGTTTTCCCAGTCACGAC		

Экспериментальная часть *Образцы геномной ДНК*

В работе использовали образцы геномной ДНК из лейкоцитарной фракции доноров, предварительно генотипированных по локусу *RSRC2*, содержащему полиморфную инсерцию AluYa5. Геномную ДНК выделяли с помощью стандартной фенолхлороформной экстракции [20].

ПЦР-амплификация ДНК и кДНК

ПЦР-амплификация осуществлялась в реакционном объеме 25 мкл, содержащем 40 нг геномной ДНК (или 10 нг плазмиды или кДНК), 5 пмоль каждого олигонуклеотидного праймера (табл. 2), 125 мкМ каждого дезоксинуклеозидтрифосфата, 16.6 мМ (NH₄)₂SO₄, 67 мМ Tris-HCl (pH 8.8), 0.01% Tween 20, 1.5 мМ MgCl₂, 0.5U Taq ДНК-полимеразы (Сибэнзим, Россия) в PTC-0200 DNA Engine (BIO-RAD, США) ПЦР-амплификаторе. Продукты ПЦР анализировались методом электрофореза в 1.5% агарозном геле. Амплификация проводилась до 30-го цикла (если матрица – геномная ДНК) или 20-го цикла (если матрица – продукт ПЦР или кДНК) при температурном профиле: 95°С – 20 с; 62°С – 20 с; 72°С – 60 с. Ступенчатая ОТ–ПЦР проводилась до 32-го цикла. В качестве матрицы использовали 10 нг кДНК (остальные условия те же). После каждых 4-х циклов, начиная с 20-го, из реакционной смеси отбирали равные аликвоты (по 4 мкл), которые анализировали электрофоретически в 1.5% агарозном геле.

Подготовка матрицы для транскрипции in vitro

Амплифицированный фрагмент геномной ДНК (50 нг) был лигирован в вектор pGEM-T (Promega, США), согласно протоколу фирмыпроизводителя. Полученным лигатом были трансформированы компетентные клетки *E. coli* (штамм DH5 α) по стандартному протоколу [20]. Трансформированные клетки поместили в жидкую питательную среду LB объемом 1.5 мл и инкубировали 1 ч при 37°C с помешиванием в шейкере-инкубаторе ES-20 (Biosan, Латвия). 150 мкл смеси высеяли на чашку Петри с твердой питательной средой, содержащей 1.5% агар-агар, 40 мл LB (10 г/л Bacto-tryptone, 5 г/л Bacto-yeast extract, 5 г/л NaCl, pH 7.0), 100 мкг/мл ампицилина, 0.5 мМ IPTG и 80 мкг/мл X-Gal, и инкубировали 12 ч при 37°С в термостате EB-53 (Jouan, Франция). Поиск нужного клона про-изводили среди белых колоний при помощи ПЦР с праймерами M13 for и G-rev2.

Транскрипция in vitro

Транскрипцию *in vitro* осуществляли с помощью набора реактивов AmpliScribe T7 Kit (Epicentre, США), согласно протоколу фирмыпроизводителя. В качестве матрицы использовали подготовленный образец ДНК, содержащий промотор T7 РНК-полимеразы. Образец синтезированной РНК инкубировали 15 мин при 37°С в присутствии 1U ДНКазы RQ1 (Promega, США), осаждали 96% этанолом и растворяли в 100 мкл воды.

Синтез кДНК

Синтез первых цепей кДНК осуществляли в реакционном объеме 10 мкл, содержащем 5 мкг РНК, праймер G-rev2 и обратную транскриптазу Mint (Евроген, Россия), по протоколу фирмыпроизводителя. Для прекращения синтеза реакционную смесь прогревали 15 мин при 72°С. Финальный объем доводили до 100 мкл водой.

Дизайн праймеров

Дизайн праймеров для ПЦР осуществлялся с помощью сервиса Primer-BLAST, доступного на http://www.ncbi.nlm.nih.gov/tools/primer-blast/, и программы GeneRunner, находящейся в свободном доступе по адресу: http://www.generunner.net.

Расчет вторичных структур РНК

Предсказание вторичных структур РНК и расчет их термодинамических характеристик производились при помощи он-лайн программы Mfold версии 2.3, доступной по адресу: http://mfold.rna.albany.edu/?q=mfold/RNA-Fol-ding-Form2.3. Вторичную структуру РНК

моделировали с учетом температуры, при которой осуществлялась реакция обратной транскрипции (42°С).

Работа выполнена при поддержке грантов Программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине» и РФФИ 11-04-01159а.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Amariglio N., Rechavi G. A-to-I RNA editing: A new regulatory mechanism of global gene expression // Blood Cells Mol. Dis. 2007. V. 39. № 2. P. 151–155.

2. Maas S., Kawahara Y., Tamburro K.M., Nishikura K. A-to-I RNA editing and human disease // RNA Biol. 2006. V. 3. № 1. P. 1–9.

3. Lopez-Saavedra A., Herrera L.A. The role of alternative mRNA splicing in chromosome instability // Mutat. Res. 2010. V. 705. № 3. P. 246–251.

4. Hallegger M., Llorian M., Smith C.W. Alternative splicing: Global insights // FEBS J. 2010. V. 277. № 4. P. 856–866.

5. David C. J., Manley J.L. Alternative pre-mRNA splicing regulation in cancer: Pathways and programs unhinged // Genes Dev. 2010. V. 24. № 21. P. 2343–2364.

6. Khanna A., Stamm S. Regulation of alternative splicing by short non-coding nuclear RNAs // RNA Biol. 2010. V. 7. № 4. P. 480–485.

7. Huang Y., Shen X.J., Zou Q., Zhao Q.L. Biological functions of microRNAs // Биоорган. химия. 2010. Т. 36. № 6. С. 747–752.

8. Huntzinger E., Izaurralde E. Gene silencing by microRNAs: Contributions of translational repression and mRNA decay // Nat. Rev. Genet. 2011. V. 12. № 2. P. 99–110.

9. Wang K.C., Chang H.Y. Molecular mechanisms of long noncoding RNAs // Mol. Cell. 2011. V. 43. № 6. P. 904–914.

10. Wapinski O., Chang H.Y. Long noncoding RNAs and human disease // Trends Cell Biol. 2011. V. 21. № 6. P. 354–361.

11. Liao Q., Liu C., Yuan X., Kang S., Miao R., Xiao H., Zhao G., Luo H., Bu D., Zhao H., Skogerbo G., Wu Z., Zhao Y. Large-scale prediction of long non-coding RNA functions in a coding-non-coding gene co-expression network // Nucleic Acids Res. 2011. V. 39. № 9. P. 3864–3878.

12. Temin H.M. Proceedings: Molecular mechanisms for cancer induction by viruses // Proc. Natl. Cancer Conf. 1972. V. 7. P. 415–419.

13. Gilboa E., Mitra S. W., Goff S., Baltimore D. A detailed model of reverse transcription and tests of crucial aspects // Cell. 1979. V. 18. № 1. P. 93–100.

14. Temin H.M. Retrovirus variation and reverse transcription: abnormal strand transfers result in retrovirus genetic variation // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1993. V. 90. № 15. P. 6900–6903.

15. Roy S. W., Irimia M. When good transcripts go bad: Artifactual RT-PCR 'splicing' and genome analysis // Bioessays. 2008. V. 30. № 6. P. 601–605.

16. Cocquet J., Chong A., Zhang G., Veitia R.A. Reverse transcriptase template switching and false alternative transcripts // Genomics. 2006. V. 88. № 1. P. 127–131.

17. Houseley J., Tollervey D. Apparent non-canonical trans-splicing is generated by reverse transcriptase *in vitro* // PLoS One. 2010. V. 5. № 8. P. e12271.

18. International human genome consortium. Initial sequencing and analysis of the human genome // Nature. 2001. V. 409. № 6822. P. 860–921.

19. Osenberg S, Dominissini D, Rechavi G., Eisenberg E. Widespread a cleavage of A-to-I hyperediting substrates // RNA. 2009. V. 15. № 9. P. 1632–1639.

20. Sambrook J., Russel D. Molecular cloning: A laboratory manual. – New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2001. 2344 p.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 579.66/57.088.5

ЭКЗОПОЛИСАХАРИД ОБЛИГАТНОЙ МЕТИЛОТРОФНОЙ БАКТЕРИИ Methylophilus quaylei: ПОЛУЧЕНИЕ, ОЧИСТКА И ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕВОДНОГО И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА С.А.М. Отман, аспирант, А.Б. Пшеничникова, доцент,

В.И. Швец, заведующий кафедрой

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова e-mail: a pshenichnikova@mail.ru

птимизирован состав среды культивирования Methylophilus quaylei для повышения продукции экзополисахарида (отношение C/N, концентрации фосфатов и хлорида кальция). Отработаны условия выделения, определены углеводный и фракционный состав экзополисахарида M. quaylei.

The optimal composition of Methylophilus quaylei culture medium for the exopolysaccharide production increasing were selected (the ratio C/N, the concentration of phosphate and calcium chloride). Worked out conditions for the isolation, defined carbohydrate and fractional composition of exopolysaccharide M. quaylei.

Ключевые слова: бактериальные экзополисахариды, метилотрофные бактерии, состав питательной среды, углеводный и фракционный состав.

Key words: methylotrophic bacteria, bacterial exopolysaccharides, culture fluid composition, carbohydrate and fractional composition.

Введение

Бактериальные экзополисахариды (ЭПС) являются важнейшими продуктами промышленной биотехнологии, востребованность которых в пищевой промышленности, медицине, сельском хозяйстве определяется уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая вязкость растворов, способность к гелеобразованию, псевдопластичность, тиксотропность [1, 2]. Метилотрофные бактерии, утилизирующие непищевые доступные С1соединения в качестве источника углерода и энергии, имеют определенные преимущества как продуценты экзополисахаридов [3-5]. Производство метанола не зависит от сезонных изменений, что выгодно отличает его от сырья сельскохозяйственного происхождения. Активными продуцентами ЭПС из метанола являются облигатные метилотрофы Methylophillus methyltrophus, M. viscosus и факультативные – Pseudomonas polysaccharogenes и P. viscogena, выход полисахарида у которых достигает 40-45% на утилизированный субстрат [6–10].

Поиск новых продуцентов ЭПС - метилотрофных бактерий остается актуальным и продолжается во многих лабораториях мира. К настоящему времени среди экзополисахаридов метилотрофных бактерий найдены представители практически всех известных типов линейные, разветвленные, гомо- и гетерополисахариды, нейтральные, кислые и аминогликаны [11, 12]. Большинство из них - кислые гетерополисахариды, содержащие наряду с нейтральными компонентами уроновые кислоты и остатки пировиноградной кислоты, присоединенные в виде кеталей к остаткам нейтральных моносахаридов [11]. Остатки уроновых кислот, пировиноградной кислоты и аминосахаров сообщают полисахаридам определенный заряд, придающий им специфические свойства полиэлектролитов. Облигатная метилотрофная бактерия *Methylophilus quaylei*, выделенная и охарактеризованная нами ранее [13], продуцирует в культуральную жидкость вязкий экзополисахарид, биосинтез и физико-химические свойства которого практически не изучены. Целью данной работы явилась оптимизация условий биотехнологического получения и выделения экзополисахарида *M. quaylei*, а также изучение его углеводного и фракционного состава.

Результаты и их обсуждение

Облигатная метилотрофная бактерия М. guaylei продуцирует экзополисахарид, выход которого составляет 3.97 г ЭПС/г метанола в оптимальных для роста условиях – при рН 7 и $28^{\circ}C$ [14]. Нами было изучено влияние состава питательной среды на продукцию ЭПС методом математического планирования. Варьируемые параметры выбирали из условия наибольшей чувствительности культуры к их изменению. Определяющими выход ЭПС бактерий является отношение концентраций источников углерода и азота, а также концентрации фосфатов и солей кальция [15-17]. Таким образом, варьировали концентрацию фосфатов, хлорида кальция и соотношение концентраций источников углерода и азота – метанола и нитрата натрия (C/N). Интервалы варьирования параметров выбирали таким образом, чтобы значения параметров были как меньше, так и больше значений, оптимальных для роста бактерии. Выбирали время культивирования, соответствующее стационарной фазе роста - 48 ч. В качестве откликов использовали: a) Y₁ – оценку концентрации биомассы по оптической плотности культуры, при длине волны 600 нм; б) У2 – оценку концентрации экзополисахарида, определяемой фенол-сернокислотным методом - по оптической плотности при длине волны 490 нм [18]. Ошибку эксперимента рассчитывали для каждой серии и использовали полученное значение

для оценки значимости коэффициентов регрессионных уравнений [19, 20]. Интервалы варьирования параметров культивирования представлены в табл. 1.

		Таблица 1. Интервалы вари	ьирования пар	аметров ку	льтивирования <i>М. quayl</i>
		Соотношение С/N	[CaCl ₂]		[Фосфаты]
		X_1	X_2		X ₃
+	4:1	2% CH ₃ OH, 0.5% NaNO ₃	0.03 г/л	4.5 г/л	3 г/л К ₂ НРО ₄ 1 5 г/л КН-РО
					1.5 1/π K ₂ HPO ₄
_	1:1	0.5% CH ₃ OH, 0.5% NaNO ₃	0.01 г/л	1.5 г/л	0.5 г/л KH ₂ PO ₄

Для нахождения регрессионного уравнения использовали матрицу полного факторного эксперимента для трех факторов [21, 22] (табл. 2).

Таблица 2. Матрица полного факторного эксперимента для трех факторов.

№	X_0	\mathbf{X}_1	X ₂	X ₃	$X_1 \cdot X_2$	$X_1 \cdot X_3$	$X_2 \cdot X_3$	$\substack{X_1 \cdot X_2 \\ X_3}$	Y ₁ , (D ₆₀₀)	Y ₂ , (D ₄₉₀)	С _{вб} *, г/л	С _{ЭПС} **, г/л	Ү ₃ , эпс/вб
1	+	+	+	+	+	+	+	+	2.367	12.096	13.49	1.80	0.13
2	+	_	+	+	_	_	+	_	2.394	13.422	13.65	1.99	0.15
3	+	+	_	+	_	+	_	_	2.760	10.056	15.76	1.49	0.09
4	+	_	_	+	+	_	_	+	2.397	11.076	13.66	1.65	0.12
5	+	+	+	_	+	_	_	_	2.919	9.210	16.68	1.37	0.08
6	+	_	+	_	_	+	_	+	2.646	12.444	15.11	1.85	0.12
7	+	+	_	_	_	_	+	+	2.415	11.586	13.77	1.72	0.12
8	+	_	_	_	+	+	+	_	2.556	12.474	14.58	1.85	0.13
		~						(7)				(7.00.7.0)	

* С_{ВБ} – концентрация высушенной биомассы (ВБ) в культуральной жидкости (КЖ).

** СЭПС – концентрация ЭПС в КЖ.

Коэффициенты регрессионного уравнения находили по формуле:

$$b_i = \sum (Z_i \cdot C_i) / N$$

где Z_i – знак «+» или «-», N – число опытов (в данном случае 8).

Были получены следующие регрессионные уравнения:

а) для ВБ:

С_{вБ}=14.59+0.34 · Х₁+0.15 · Х₂-0.45 · Х₃+0.02 · Х₁ · Х₂+0.15 · Х₁ · Х₃-0.72 · Х₂ · Х₃-0.58 · Х₁ · Х₂ Х₃ б) для ЭПС:

 $C_{\exists \Pi C} = 1.72 - 0.12 \cdot X_1 + 0.04 \cdot X_2 + 0.02 \cdot X_3 - 0.05 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0.03 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0.125 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0.04 \cdot X_1 \cdot X_2 X_3.$

Была проведена проверка значимости коэффициентов регрессии [19-22]. Значимыми коэффициентами в регрессионном уравнении для ЭПС, в связи с условием $|b_i| > 0.074$, являются b₁₃ = -0.12 и b_{2.33} = 0.125. Проверка показала, что уравнения адекватны. Анализ полученного регрессионного уравнения позволяет сделать следующий вывод: наибольшее влияние на конечную концентрацию экзополисахарида оказывает соотношение C/N и совместное влияние хлорида кальция и фосфатов. На основании полученного регрессионного уравнения проводили оптимизацию питательной среды по направлению градиента для биосинтеза ЭПС. Для этого проводили крутое восхождение, изменяя значения коэффициентов b₂ и b₃, предполагая линейную зависимость отклика от факторов Х₂ и Х₃ (табл. 3).

Оптимальными для биосинтеза ЭПС (2.88 г ЭПС/л) концентрациями источников кальция и фосфора оказались: 0.0287 г/л CaCl₂ и 4.31 г/л фосфатов калия.

Для получения ЭПС бактерии культивировали в питательной среде, состав которой был определен методом математического планирования эксперимента. Клетки продуцента отделяли от бесклеточной культуральной жидкости (БКЖ) центрифугированием. ЭПС осаждали ацетоном (или 2-пропанолом). Выпавшие белые хлопья полисахаридов отделяли центрифугированием. Очистку ЭПС от гидрофобных примесей (жирных кислот и липидов, присутствующих в культуральной жидкости *M. quaylei* [23]) проводили методом непрерывной экстракции диэтиловым эфиром. Обработка ЭПС в условиях дезацилирования (щелочного гидролиза) показала, что он не содержит остатков жирных кислот C_{12} – C_{20} .

Реологические свойства ЭПС и их способность формировать гели зависят от молекулярной массы полимера и соотношения углеводных мономеров. Углеводный состав ЭПС определяли после его полного кислотного гидролиза в растворе 2 М трифторуксусной кислоты (ТФУ) при 100°С с последующим ацетилированием [24, 25]. Методом хромато-масс-спектрометрии было показано, что в составе углеводов ЭПС *М. quaylei* присутствуют остатки *D*-глюкозы (время удерживания 18.68 мин), *L*-рамнозы (время удерживания 16.55 мин) и *D*-галактозы

(время удерживания 18.59 мин) в соотношении 5:2:1 (рис. 1). Для идентификации соединений по их масс-спектрам использовали банк данных и программное обеспечение фирмы Hewlett Packard.

Таблица 3. Оптимизация состава питательной среды культивирования *M. quaylei* с целью направленного биосинтеза ЭПС

N⁰	[CaCl ₂], г/л	[Фосфаты], г/л	С _{ЭПС} , г/л
1	0.0300	4.50	1.54
2	0.0313	4.69	1.65
3	0.0326	4.88	2.04
4	0.0339	5.07	1.71
5	0.0342	5.26	1.95
6	0.0287	4.31	2.88
7	0.0274	4.12	1.73
8	0.0261	3.93	1.65

Молекулярную массу ЭПС определяли методом гель-фильтрации. Продуцируемый бактерией *М. quaylei* полисахарид выходит с колонки в виде трех фракций: основной (70%), ограниченной значениями молекулярных масс от 6.8×10^5 до 7.9×10^7 г/моль, высокомолекулярной (13%) с молекулярной массой 2.6×10^8 г/моль и низкомолекулярной (17%) с молекулярной массой <40 000 г/моль (рис. 2).



11.00 12.00 13.00 14.00 15.00 16.00 17.00 18.00 19.00 20.00 21. Рис. 1. Хромато-масс-спектрометрический анализ ацетилированного гидролизата ЭПС *М. quaylei*. Капиллярная колонка HP-1, США (50 м×0.32 мм×1.05 мкм), температура инжектора 250°С, газ-носитель – гелий, 1 мл/мин.

Программирование температуры термостата: 80°С – изотерма 1 мин, линейный рост 10°С/мин до 290°С.



Рис. 2. Гель-хроматограмма ЭПС *М. quaylei* на колонке TOYOPEARL HW-65 (Япония) (600×20 мм) при элюировании 0.15 М хлоридом натрия.

Экспериментальная часть

В работе использовали облигатную метилоquaylei трофную бактерию Methylophilus (штамм МТ В-2338¹ (ВКМ)), выделенную нами из утилизирующей метанол смешанной культуры [11]. Для культивирования метилотрофных бактерий использовали минеральную среду, содержащую 1% об. метанола [26]. Для получения плотных питательных сред добавляли 1.5% агара («Becton Dickinson», США). Стерилизацию сред проводили в стерилизаторе ST 174-11 (Венгрия) и в стерилизаторе паровом ГК-10-1 («Медико», Тюмень, РФ). Для приготовления питательных сред использовали реактивы отечественного производства (х.ч.). Органические растворители предварительно перегоняли.

Бактерии выращивали в колбах объемом 250 мл (100 мл среды) на шейкере («Labline», США) и на термостатируемом шейкере лаб-ПУ-01 (РФ) при 100 об./мин и 28°С. В качестве инокулята использовали 28-часовую культуру в экспоненциальной фазе роста в количестве 2.5% об. Оптическую плотность КЖ измеряли на спектрофотометре («Весктап DU-7», США), при λ 600 нм, в кювете l = 10 мм. Для полу-чения БКЖ биомассу отделяли на центрифуге ОПн-8УХЛ4.2 («ПОЛИКОМ», Россия) при 10 000 g, 20 мин. Концентрацию экзополисахарида определяли фенолсернокислотным методом [18].

ЭПС из БКЖ осаждали ацетоном в соотношении 1:2 по объему, перемешивали и оставляли на холоду на 12 ч. Осадок ЭПС отделяли центрифугированием (5000 об./мин, 20 мин), промывали ацетоном и высушивали под вакуумом водоструйного насоса, затем лиофилизовали (лиофильная сушка VirTis BenchTop «2К» («VirTis», Kaнaда).

Очистку ЭПС от примесей органической природы проводили экстракцией диэтиловым эфиром в течение 48 ч, используя экстрактор Сокслета.

Для обработки ЭПС в условиях щелочного гидролиза к 0.15%-ной водной суспензии ЭПС (302.1 мг) добавляли боргидрид натрия (30.2 мг, 0.8 ммоль) и гидроксид натрия (1.5 мг, 0.04 ммоль), перемешивали 48 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь нейтрализовали соляной кислотой до рН 4, экстрагировали гексаном.

Гидролиз ЭПС осуществляли в 2 н. растворе ТФУ 8 ч при 100°С. ТФУ удаляли под вакуумом. Для получения перацетатов растирали гидролизат ЭПС (200 мг) с свежепрокаленным ацетатом натрия (100 мг), добавляли 2 мл уксусного ангидрида и выдерживали 2 ч при 100°С. Затем реакционную массу переносили в ледя-ную воду (8 мл), интенсивно перемешивали 2 ч, осадок отделяли центрифугированием (7000 об./мин, 10 мин), промывали водой и высушивали.

Хромато-масс-спектры были получены на газовом хроматографе 6890N «Agilent Technologies» (США), масс-детекторе 5973N «Agilent Technologies» (США), с колонкой HP-1

(США) (длина 50 м, диаметр 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 1.05 мкм).

Молекулярную массу ЭПС определяли методом гель-фильтрации. В качестве стандартов использовали декстраны: М10000 («FLUKA Chemie AG»), М40000 («Ferak», Германия), Blue M2000000 («Sigma», США). КЖ упаривали до объема 20–30 мл и наносили на колонку. Отбирали фракции по 1 мл. Обнаружение углеводов в элюате проводили фенол-сернокислотным методом [18].

Работа поддержана грантом № 3.1.1/9247 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bacterial polysaccharides: Current innovations and future trends / Ed. by M. Ullrich. – Bremen: School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen, Germany, 2009. 358 p.

2. Cheng K.C., Demirci A., Catchmark J.M. Evaluation of medium composition and fermentation parameters on pullulan production by *Aureobasidium pullulans* // Food Sci. Technol. Int. 2011. V. 17. № 2. P. 99–109.

3. Троценко Ю.А., Доронина Н.В., Торгонская М.Л. Аэробные метилобактерии. – Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2010. 325 с.

4. Гринберг Т.А., Косенко Л.В., Малашенко Ю.Р. Образование экзополисахаридов метило-трофными микроорганизмами // Микробиол. журн. 1984. Т. 45. № 3. С. 22–26.

5. Гринберг Т.А., Дерябин В.В., Старухина Л.А., Малашенко Ю.Р. Экзополисахариды метилотрофных бактерий // Микробиол. журн. 1987. Т. 49. № 2. С.101–112.

6. Takayama T., Endo F., Nozava T., Masuda Y., Mori M., Kanayama T. Process for producing a polysaccharide using *Pseudomonas polysaccharogenes* M-30: pat. 4230800 US. – № 05/920142; заявл. 29.06.1978; опубл. 28.10.1980.

7. Misaki A., Tsuburaya Y., Kakuta M. *D*-Allose-containing polysaccharide synthesized from methanol by *Pseudomonas* species // Carbohydrate Res. 1979. V. 75. P. 8–10.

8. Rees D.A., Morris E.R., Thom D., Madden J.K. Shapes and interaction of carbohydrate chains. The polysaccharides / Ed. G.O. Aspinal. – London: Acad. Press, 1982. V. 1. P. 196–291.

9. Southgate G., Goodwin P.M. The regulation of exopolysaccharide production and of enzyme involved in C₁ metabolism in *Methylophilus methylotrophus* // J. Gen. Microbiol. 1989. V. 135. P. 2859–2867.

10. Доронина Н.В., Троценко Ю.А. *Methylobacillus viscigenes* – новый вид облигатнометило-трофных бактерий, образующих экзополисахарид // Микробиология. 1991. Т. 60. № 5. С. 908–914.

11. Davis E.N., Wallen L.L. Viscous product from activated sludge by methanol fermentation // Appl. Environ. Microbiol. 1976. V. 32. № 2. P. 303–305.

12. Kanamaru K., Iwamuro Y., Mdcami Y., Obi Y., Kisaki T. O-Methyl-*D*-ramnosa in an extra-cellular polysaccharide from Hyphomicrobium sp. // Agr. Biol. Chem. 1982. V. 46. № 10. P. 2419–2424.

13. Doronina N., Ivanova E., Trotsenko Y., Pshenichnikova A., Kalinina E., Shvets V. *Methylophilus quaylei* sp. nov., a new aerobic obligately methylotrophic bacterium // System. Appl. Microbiol. 2005. V. 28. P. 303–309.

14. Нево А.Н.С., Пшеничникова А.Б., Складнев Д.А., Швец В.И. Влияние дейтерометанола и оксида дейтерия на ростовые характеристики и биосинтез экзополисахарида облигатными метило-трофными бактериями *Methylophilus* sp. B-7741 // Биотехнология. 2003. № 6. С. 38–46.

15. Jonathan S.G., Fasidi I.O. Effect of carbon, nitrogen and mineral sources on growth of *Psathyerella atroumbonata* (Pegler), a Nigerian edible mushroom // Food Chem. 2001. V. 22. P. 479–483.

16. Delavechia C., Hampp E., Fabra A., Castro S. Influence of pH and calcium on the growth, poly-saccharide production and symbiotic association of *Sinorhizobium meliloti* SEMIA 116 with alfalfa roots // Biol. Fertil. Soils. 2003. V. 38. P. 110–114.

17. Dilworth M.J., Rynne F.G., Castelli J.M., Vivas-Marfísi A.I., Glenn A.R. Survival and exopoly-saccharide production in *Sinorhizobium meliloti* WSM419 are affected by calcium and low pH // Microbiology. 1999. V. 145. № 7. P. 1585–1593.

18. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A. Colorimetric method for the determination of sugars and related substances // Analyt. Chem. 1983. V. 28. P. 350–356.

19. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. – М.: Мир, 1994. 272 с.

20. Вознесенский В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. – М.: Статистика, 1981. 215 с.

21. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. Прикладной линейный регрессионный анализ. – М.: Статистика, 1987. 346 с.

22. Демиденко Е.З. Оптимизация и регрессия. – М.: Наука, 1989. 187 с.

23. Терехова Е.А., Степичева Н.А., Пшеничникова А.Б., Швец В.И. Метиловый эфир стеариновой кислоты – новый внеклеточный метаболит облигатной метилотрофной бактерии *Methylophilus quaylei* // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. Т. 46. № 2. С. 180–186.

24. Слонекер Дж. Газожидкостная хроматография ацетатов альдитов / В кн.: Методы исследования углеводов. / Пер. с англ. под ред. А.Я. Хорлина. – М.: Мир, 1975. С. 22–25.

25. Костенко В.Г. Хроматографический анализ сахаров, получаемых в процессе переработки растительного сырья. – М.: ОНТИТЭИмикробиопром, 1984. 56 с.

26. Нево А.Н.С., Пшеничникова А.Б., Складнев Д.А., Швец В.И. Оксид дейтерия как стрессовый фактор у метилотрофных бактерий *Methylophilus* sp. B-7741 // Микробиология. 2004. Т. 73. № 2. С. 1–5.

УДК669.822

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РАСТВОРОВ КУЧНОГО И ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА

*И.В. Кузнецов, инженер 1-й категории, О.В. Чернышова, доцент, *В.Ю. Кольцов, начальник отдела

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

*OAO «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» e-mail: ivan7501966@mail.ru

ассмотрены возможности замены реагентных методов реактивации растворов кучного (КВ) и подземного (ПВ) выщелачивания безреагентными и методом электрохимического окисления железа в реальных оборотных растворах КВ и ПВ. Показана экономическая эффективность предложенного метода.

The work is dedicated to reactivation of mother liquor of heap and sunken uranium leaching. A new method offers reactivation without using oxidizing additives. Electrochemical treatment presumes direct oxidation of Fe^{2+} ions, which the mother liquor contains. An advantage of the electrochemical method is that it's less expensive than using additives and much easier to use in cross-country conditions. The cost-efficiency of electrochemical treatment versus polianite additive method was shown.

Ключевые слова: уран, ПВ, КВ, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), железо, поляризационные кривые, электрохимическое окисление, пиролюзит, ЭХК-1012.

Key words: uranium, sunken leaching, heap leaching, redox potential, iron, polarization curve, electrochemical process, polianite, ECC-1012.

В Российской Федерации запланировано к 2020 г. увеличить долю атомной энергии в энергетическом балансе до 25%. Такие амбициозные цели ставят перед Росатомом сложнейшую технологическую задачу – увеличить ежегодное производство урана ядерной чистоты от трех тысяч тонн в 2006 г. до двадцати тысяч тонн к 2020 г. за счет ввода в эксплуатацию резервных и новых месторождений [1].

В настоящее время наиболее перспективными и экономически целесообразными методами добычи урана являются подземное выщелачивание (ПВ) и кучное выщелачивание (КВ). На рис. 1 представлена принципиальная схема подземного выщелачивания. Схема состоит из двух комплексов: перерабатывающего и добычного. Маточный раствор после корректировки подаётся по системе трубопроводов в добычной комплекс. Добычной комплекс – система закачных и откачных скважин, по которым выщелачивающий раствор подаётся под землю, где происходит выщелачивание урана. Таким образом, растворы подземного выщелачивания находятся в постоянном обороте.

Образующийся продуктивный раствор, содержащий выщелоченный уран, поднимается по откачным скважинам на поверхность и по системе трубопроводов подаётся в перерабатывающий комплекс, после которого так называемый «осветлённый» продуктивный раствор поступает в сорбционные колонны, где происходит сорбция урана. Полученный в ходе сорбции обеднённый маточный раствор направляется в узел приготовления растворов, где происходит его корректировка (содержание кислоты, ОВП) [2–4].

Аналогичная методика используется и при

кучном выщелачивании.

Главнейшим урановым минералом является настуран. В его хорошо сохранившихся разновидностях уран находится преимущественно в виде урана(IV). Растворение соединений урана(IV) затруднительно. Для интенсификации процесса перевода урана в раствор выщелачивания важную роль играют добавки в него окислителей, являющихся носителями и передатчиками кислорода (например, азотная кислота, хлораты калия или натрия, пиролюзит и др.), приводящие к повышению окислительновосстановительного потенциала (ОВП) рабочих растворов.

Окислителем для урана при ПВ и КВ служит Fe(III), а задача пиролюзита сводится к регенерации – окислению Fe(II), находящегося в растворе выщелачивания при растворении сопутствующих железосодержащих минералов, в Fe(III). Остается только создать необходимую концентрацию его в растворе.

По такому же механизму действуют и другие окислители [3, 4].

Таким образом, при использовании в качестве окислителя пиролюзита взаимодействие выщелачивающих растворов с урансодержащими минералами протекает по схеме:

$$2Fe^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \leftrightarrow 2Fe^{3+} + Mn^{2+} + 2H_2O$$
$$UO_2 + 2Fe^{3+} \leftrightarrow UO_2^{2+} + 2Fe^{2+}$$

Помимо реагентных методов интенсификации процесса перевода урана в раствор, возможна реализация безреагентного электрохимического метода. Для процессов ПВ и КВ такой подход представляется оптимальным, поскольку они реализуются в недоступных местах и подвоз реагентов затруднен.



Рис. 1. Схема подземного выщелачивания.

Целью работы явилось выявление возможности электрохимического окисления Fe(II)→ Fe(III) в сернокислых растворах подземного и кучного выщелачивания урана.

Эксперименты проводили на опытной установке, схема которой представлена на рис. 2. Электролизер состоит из анодной (1) и катодной (2) камер, разделённых между собой анионообменной мембраной МА-40 (3), предназначенной для предотвращения процесса диффузии катионов в катодную область. В катодную камеру помещали молибденовый катод (4), в анодную – анод (в ходе экспериментов использовали различные типы анодов, описанные ниже). В анодную камеру помещали также хлоридсеребряный электрод сравнения (6), подключенный к электрохимическому комплексу «ЭХК-1012», предназначенному для проведения исследований (снятие поляризационных и деполяризационных кривых) и технологических процессов.

Анализ растворов на железо проводили по методикам, описанным в [5, 6]: общее содержание железа находили комплексонометрическим титрованием с сульфосалициловой кислотой, содержание Fe(III) определяли фотометрическим способом в присутствии пероксида водорода и трилона Б.



Рис 2. Схема экспериментальной установки: 1 – анодная камера, 2 – катодная камера, 3 – мембрана, 4 – катод, 5 –анод, 6 – электрод сравнения.

В табл. 1 представлен состав исходного маточного раствора, полученного после сорбции урана из растворов кучного выщелачивания руд месторождения «Горное» (далее – исходный раствор).

Судя по составу исходного раствора, в нем возможно протекание следующих электрохимических процессов [7]:

Анодные процессы:	
Fe^{2+} - $\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+}$	$(E^0 = 0.77 B)$
$Mn^{2+} + 4H_2O - 5e^- \rightarrow MnO_4^- + 8H^+$	$(E^0 = 1.5 B)$
$2H_2O - 4e^- \rightarrow 4H^+ + O_2 (E^0)$	= 1.23 B)

Катодные процессы	
$H^+ + e^- \rightarrow 1/2H_2$	$(E^0 = 0.00 B)$
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	$(E^0 = 0.34 B)$
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	$(E^0 = -0.26 B)$
$Cd^{2+}+2e^{-} \rightarrow Cd$	$(E^0 = -0.42 B)$
$Zn^{2+}+2e^{-} \rightarrow Zn$	$(E^0 = -0.76 B)$
$\mathrm{Co}^{2^+} + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Co}$	$(E^0 = -0.28 B)$

На начальном этапе представлялось необходимым определить реальный потенциал исходного раствора, поэтому мы снимали поляризационную (рис. 3, кривая 1) и деполяризационную кривые (рис. 4, кривая 1). Для идентификации протекающих в системе электрохимических процессов использовали кривую деполяризации: точки экстремумов деполяризационной кривой проецировали на поляризационную кривую, выделяли на поляризационной кривой участки, соответствующие различным электрохимическим реакциям, и определяли значение потенциала интересующей электрохимической реакции.

Таблица 1. Со	став исходного	раствора.
---------------	----------------	-----------

Элемент	U	Sb	V	Al	Cd	Ti	Fe	Ni	Ca	Mg
С, мг/л	4.0	1.8	1.0	3500	0.16	3.0	401	2.1	720	110
Элемент	Cr	Cu	Pb	Bi	Zn	Со	Mn	Mo	Si	
С, мг/л	0.7	0.5	4.2	2.1	3.8	0.9	121	0.3	173	

Как следует из рис. 4 (кривая 1), на деполяризационной кривой не наблюдается четкой дифференциации участков, соответствующих протеканию различных процессов. По всей вероятности, это обусловлено малой концентрацией Fe(II) и высоким солевым фоном раствора.

Поэтому готовили три раствора с концентрациями Fe(II), равными 1, 2, 3 г/л, полученных введением в исходный раствор соответствующей навески соли FeSO₄·7H₂O. Как видно из рис. 4, на деполяризационной

кривой, соответствующей раствору с добавочной концентрацией Fe(II), равной 3 г/л, имеются три четко выраженных участка: 1.39 – 1.51 В; 1.51 – 1.80 В и 1.80 – 1.93 В. С целью идентификации указанных областей мы провели электролиз на исходном растворе при потенциалах, соответствующих каждому из участков. В ходе электролиза установлено, что первый участок отвечает процессу окисления железа, второй – выделению кислорода, а третий участок – процессу окисления марганца.



Рис. 3. Поляризационные кривые: 1 – → исходный раствор, 2 – – исходный раствор +1 г/л Fe(II), 3 – ▲ исходный раствор + 2 г/л Fe(II), 4 – – исходный раствор + 3 г/л Fe(II).

Чтобы выявить возможность полного окисления Fe(II) в растворе, провели электролиз в условиях, соответствующих реакции выделения кислорода. В ходе процесса каждые 15 мин отбирали пробу для измерения концентрации ионов железа(II). Результаты исследования показали, что после проведения электролиза Fe(II) в растворе не обнаруживается, тогда как концентрация Fe(II) в исходном растворе составляла 0.89 г/л. Это указывает на практически полный переход Fe(II) в Fe(III), выход по току – порядка 20%. Низкий выход по току обусловлен, по-видимому, тем, что процесс окисления Fe(II) ограничен диффузионными и побочными электрохимическими процессами, протекающими на аноде.

Проведение электрохимических процессов возможно при контроле либо плотности тока, либо потенциала. Следующие эксперименты были посвящены поиску оптимальных параметров, результаты представлены в табл. 2.

Основным показателем эффективности процесса является выход по току. Как видно из данной таблицы, максимальное значение достиг-

нуто при удержании потенциала 1.41 В и составляет порядка 72%, что значительно выше, чем при удержании постоянной плотности тока.

Поэтому можно утверждать, что проведение процесса при поддержании постоянного потенциала более эффективно.



Рис. 4. Деполяризационные кривые: 1 – исходный раствор, 2 – исходный раствор +1 г/л Fe(II), 3 – исходный раствор +2 г/л Fe(II), 4 – исходный раствор + 3 г/л Fe(II).

1аолица 2. Зависимость выхода по току от способа проведения процесса.

Kourno zunvou už zonouorn –	Концентр	ация (г/л)	
Контролируемый параметр –	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Быход по току, 76
E = 1.41 B	0.92	0.5	72.1
E = 1.2 B	0.78	0.66	60.9
E = 1.1 B	0.74	0.71	53.4
E = 1.0 B	0.73	0.72	46.4
$i = 0.0147 \text{ A/cm}^2$	1.44	0	20.6
$i = 0.0063 \text{ A/cm}^2$	1.31	0.13	20.4
$i = 0.0042 \text{ A/cm}^2$	0.87	0.41	18.6
$i = 0.0021 \text{ A/cm}^2$	0.68	0.68	15.2

Материал анода в значительной степени влияет на протекание электрохимических процессов. Поэтому была проведена серия экспериментов с использованием различных типов анодов. Использовали графит (ТУ 48-12-56-89), графитовый войлок (ТУ 1915-002011250473-97), чистый свинец и свинец с добавлением 1% серебра.

Эксперименты проводили в оптимальных условиях, которые были определены в предыдущих опытах. В ходе этих опытов, так же как и ранее, снимали поляризационные кривые и определяли концентрацию Fe(II) и Fe(III). В табл. 3 приведены результаты экспериментов с разными анодами. Как видно, наиболее высокий выход по току – порядка 80% достигается при удержании постоянного потенциала, с использованием графитового войлока. Такие результаты можно объяснить тем, что реакция окисления железа протекает на границе раздела фаз, т.е. на поверхности электрода, войлок эффективен за счет своей развитой поверхности.

Таблица 3. Зависимость выхода по току от материала анода.

Параметры процесса	Концен (г.	Выход по току, %	
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
Графит (ТУ 48-12-56-89), <i>i</i> = <i>const</i>	0.73	0.67	20.2
Графит (ТУ 48-12-56-89), <i>E</i> = const	0.75	0.73	72.1
Свинец (чистый), $i = const$	0.55	0.78	13.7
Свинец (чистый), $E = const$	0.76	0.57	50.7
Свинец (1% серебра), $i = const$	0.64	0.67	14.1
Свинец (1% серебра), $E = const$	1.73	0.60	51.2
Графитовый войлок (ТУ 1915-002011250473-97), <i>i</i> = const	1.64	0.68	35.1
Графит войлок (ТУ 1915-002011250473-97), E = const	1.60	0.72	80.3



Рис. 5. Схема проточного электролизера: 1 – электролит, 2 – катод, 3 – диафрагма, 4 – анод.

Предлагаемый для реализации электрохимического окисления железа в реальных оборотных растворах КВ и ПВ проточный электролизер (рис. 5) состоит из двух камер, разделённых между собой диафрагмой. Материал диафрагмы может быть различным, например, возможно использование тканей на основе поливинилхлорида [4, 8]. Исключение диффузии Fe(III) в катодную область достигается путем удержания различных уровней растворов в анодной и катодной камерах.

На основании проведённых исследований выполнен оценочный расчет экономической эффективности электрохимического окисления в сравнении с применением пиролюзита, который показал почти двукратную экономию средств при использовании предложенного в статье метода.

В ходе проделанной работы сделаны следующие выводы:

1. Выявлена возможность электрохимического окисления Fe(II) → Fe(III) в сернокислотных растворах подземного и кучного выщелачивания урана.

2. Изучен процесс электрохимического окисления Fe(II) → Fe(III) при контроле различных параметров: плотности тока и потенциала. Показано, что максимальный выход по току 72.1% достигается путем проведения электрохимического процесса при контролируемом потенциале 1.41 В.

3. Подобран оптимальный материал для анода: графитовый войлок (ТУ 1915– 002011250473–97), выход по току при удержании постоянного потенциала, равного 1.41 В, составил 80.3%.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Куприянов А.В. Информационная поддержка оснащения химико-технологическим оборудованием научных проектов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2006. 20 с.

2. Лунев Л.И. Шахтные системы разработки месторождений урана подземным выщелачиванием / Под общ. ред. Н.И. Чеснокова. – М.: Энергоиздат, 1982. 126 с.

3. Добыча урана методом подземного выщелачивания / Под ред. В.А. Мамилова. – М.: Атомиздат, 1980. 248 с.

4. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. Т. 3. – М.: ООО «Наука и технологии», 2003. 608 с.

5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонметрическое титрование. – М.: Химия, 1970. 360 с.

6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. 502 с.

7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия для вузов. – М.: Химия, 2001. 624 с.

8. Левин А.И. Электрохимия цветных металлов. – М.: Металлургия, 1982. 256с.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 66.096

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Y(OH)CO3 И Y2O3 ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЖИДКИХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ И ДАЛЬНЕЙШАЯ МОДИФИКАЦИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЕМ

Е.А. Мищихина, научный сотрудник, Э.А.Христич, студент,

Е.В. Проскурякова, научный сотрудник, ^{*}В.И. Попенко, профессор,

Л.И. Богуславский, ведущий научный сотрудник, В.В. Фомичев, профессор,

Т.М. Буслаева, профессор

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова *Институт Молекулярной Биологии им. В.А. Энгельгардта РАН

e-mail: <u>l</u>en-krylova@yandex.ru

олучены наноразмерные композиционные материалы различной морфологии и структуры, включающие гидроксокарбонат либо оксид иттрия и металлический палладий. Определены оптимальные условия синтеза стабильных наночастиц гидроксокарбоната иттрия, которые при температуре 900°С переходят в соответствующий оксид. Образцы наноматериалов охарактеризованы методами электронной просвечивающей микроскопии, ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

The nano-composite materials with different morphology and structure, including yttrium basic carbonate or yttrium oxide and palladium metal are obtained. The optimal conditions for synthesis of stable nanoparticles of yttrium basic carbonate are defined. It is established that yttrium basic carbonate goes to the oxide at 900 °C. Samples of nanomaterials were characterized by transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy.

Ключевые слова: нанокомпозит, граница раздела фаз, агрегация наночастиц, оксид иттрия, гидроксокарбонат иттрия, модификация поверхности наночастицами палладия

Key words: nanocomposite, interphase boundary, aggregation of nanoparticles, yttrium oxide, yttrium basic carbonate, surface modification of nanoparticles by palladium.

Платиновые металлы, соединения и материалы на их основе (сплавы, катализаторы, порошки, покрытия, оксидные пленки) сочетают в себе уникальные физические и химические свойства, благодаря чему играют важную роль в различных отраслях промышленности, прежде всего, в катализе, биологии, медицине, и спрос на них во всех развитых странах мира неуклонно растет. Отсюда следует необходимость создания высокоэффективных и экономически оправданных технологий получения соединений и материалов с новыми необычными свойствами. Достижение указанной цели становится возможным благодаря нанотехнологиям. Наноразмерные порошки оксидов редких элементов потенциально важны в качестве носителей катализаторов.

Цель настоящей работы – синтез стабильных наночастиц оксида иттрия регулируемого размера, установление их физико-химических и размерных характеристик, выявление оптимальных условий синтеза, а также модификация поверхности уже выращенных частиц металлическим палладием.

Методическая часть

Исходными веществами в данной работе служили: нитрат иттрия Y(NO₃)₃·6H₂O, 99.9% (P3M), поставки фирмы «Ланхит»; калий гидроксид КОН, квалификация «чда», ГОСТ 24363– 80; мочевина (NH₂)₂CO квалификации «чда», ГОСТ 6691–77; барий азотнокислый Ba(NO₃)₂, квалификация «хч», ТУ 6–09–1313–76; натрий сернокислый безводный Na₂SO₄, квалификация «хч», ГОСТ 4166–76; тетрагидрофуран C₄H₈O, квалификации «хч»; глицерин C₃H₈O₃, квалификацмя «ч», ГОСТ 6824–96; хлорид палладия(II) PdCl₂ квалификации «ч», ТУ 6–09–2025–86;боргидрид натрия NaBH₄, марка A, ТУ 1-92-162-90.

Синтез наночастиц УСО₃(ОН) проводили по методике [1] по реакции (1):

 $3(NH_2)_2CO + 2Y(NO_3)_3 + 10H_2O =$ $2Y(OH)CO_3 \cdot 1.5H_2O + 6 NH_4NO_3 + CO_2$ (1)

ИК спектр полученного соединения (v(Y-C): 698, 754 см⁻¹; δ (Y-O-CO₂): 846 см⁻¹; δ (Y-O-H): 1087, 1164 см⁻¹; v(C-O): 1405, 1521, 1635 см⁻¹; v(O-H): 2928, 3430 см⁻¹ совпадает с описанным в литературе [1]. Найдено, %: Y – 48.9; C – 6.40; H – 1.60; рассчитано на Y(OH)CO₃·H₂O,%: Y – 46.1; C – 6.20; H – 2.10. Согласно РФА, полученное соединение аморфно.

Оксид иттрия Y₂O₃ получали прокаливанием промытого и высушенного осадка Y(OH)CO₃ при температуре 950°C в течение 24 ч. Рентгенографическое исследование продукта термического разложения Y(OH)CO₃ показало, что при термолизе образуется однофазный продукт, состоящий из оксида иттрия Y₂O₃ кубической сингонии.

Для модифицирования поверхности оксида и гидроксокарбоната иттрия палладием использовали следующие методики: 1) восстановление палладия из раствора в присутствии наночастиц Y_2O_3 или $Y(OH)CO_3$; 2) совместное осаждение наночастиц $Y(OH)CO_3$ и металлического Pd; 3) соосаждение диацетата палладия (Pd(OAc)₂) и гидроксокарбоната иттрия.

Размер частиц определяли двумя принципиально различными методами, как это было предложено и осуществлено в работе [2]. В первом методе использовали анализатор Delsa Nano (Beckman Coulter, Germany), позволяющий определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света; во втором – изображения частиц получали с помощью электронного просвечивающего микроскопа. Суспензию, содержащую наночастицы (10 мкл), наносили на свеженонизированные пленки-подложки, через 2 мин избыток жидкости удаляли фильтровальной бумагой и высушивали на воздухе. Препараты просматривали в электронном микроскопе JEOL 100СХ (Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Негативы (увеличение 20 000-50 000 X) сканировали с разрешением 1200 dpi.

ИК спектры поглощения твердых образцов в виде таблеток с КВг в диапазоне частот $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на ИК Фурье спектрометре Equinox 55 фирмы «Bruker», Германия. Разрешение прибора – 2 см⁻¹, точность определения волнового числа – 0.1 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ твердых продуктов термолиза выполняли на дифрактометре ДРОН– 3 (графитовый монохроматор) в интервале углов 20 20 – 100. Качественный рентгенофазовый анализ образцов проводили сравнением полученных рентгенометрических данных с рентгенометрическими данными фаз, принадлежащих данной системе и изоструктурных с ними, с использованием автоматизированной порошковой базы ICDD PDF–2.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов в диапазоне длин волн 200 – 1000 нм записывали на УФ-видимом спектрофотометре Helios Alpha Local Control System производства «Termo-Spectronic», в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при комнатной температуре. Точность установки длины волны 0.05 – 0.1 нм.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС)¹ регистрировали на приборе LAS фирмы Riber при использовании в качестве внешнего стандарта линии, отвечающей энергии связи C1s (285.0 эВ).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты распределения числа частиц гидроксокарбоната иттрия по размерам, полученные методами динамического светорассеяния и электронной микроскопии. Очевидно, что, согласно данным электронной микроскопии, полученные частицы имеют средний размер 22 – 28 нм (рис. 1б). Распределение числа частиц по размеру, полученное методом динамического светорассеяния, указывает на образование частиц гораздо большего - порядка 200 нм - диаметра (рис.1а).

Как отмечалось ранее в работе [2] на примере анализа роста частиц BaSO₄, результаты двух методов могут совпадать или же различаться весьма значительно. Обнаруженные различия в распределениях частиц по размерам, полученных двумя методами, по-видимому, свидетельствуют о склонности к агрегации наночастиц Y(OH)CO₃, находящихся на разной созревания. степени Выявлено, что выдерживание на воздухе растворов, содержащих наночастицы гидроксокарбоната иттрия(III) в течение нескольких часов приводит к дополнительному укрупнению указанных агрегатов. Так, выдерживание на воздухе указанных растворов в течение 20 мин приводит к увеличению среднего диаметра агрегатов от 200 до 853 нм и от 1500 до 5337 нм при времени синтеза равном 2 и 5 мин (здесь и далее под временем синтеза подразумевается время выдерживания смеси при 95°С на водяной бане), соответственно. При этом скорость роста агрегатов (угол наклона зависимости диаметра агрегатов в относительных единицах от времени выдерживания суспензий на воздухе) одинакова в обоих случаях.

Размер наночастиц, полученных путем смешения нагретых растворов нитрата иттрия(III) и мочевины, которые не подвергались последующему нагреванию на водяной бане, изменяется несколько иначе. Изначально частицы имеют средний диаметр 22 нм, спустя 4 ч указанные частицы начинают агрегировать, и размер агрегатов становится равным 48 нм, и только через 3 суток их размер достигает 210 нм. Установлено, что скорость роста данных агрегатов Y(OH)CO3 существенно ниже скорости роста ранее описанных объектов. Однако образование наночастиц У(ОН)СО3 в данном случае происходит значительно медленнее (в течение 1 – 1.5 ч), и, кроме того, выход целевого продукта составляет при этом 37.5% (против 96.6 % в случае выдерживания реакци онной смеси при температуре 95°С в течение 2 мин), что отражается на производительности процесса.

При осаждении металлического палладия в присутствии частиц Y(OH)CO₃ размер образующихся частиц, как показали наши исследования, зависит от количества внесенного в раствор палладия(II). Так, при увеличении количества внесенного палладия от 1 до 20% от массы Y(OH)CO₃

¹РФЭС получены в ФГУП «Центральный научноисследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» Щегольковым Ю.В.



Рис. 1. Распределение числа частиц Y(OH)CO₃ по размерам, полученное методом динамического светорассеяния (а), методом электронной микроскопии (б), и электронная микрофотография наночастиц, полученных по описанной выше методике (в).

размер образующихся агрегатов возрастает от 380 до 2734 нм (при осаждении палладия на оксид иттрия(III) средний размер агрегатов составляет 376 нм). Поэтому в последующих опытах количество палладия по отношению к Y(OH)CO₃ составляло 1 или 5%.

Увеличение времени нагревания реакционной смеси также способствует агрегации частиц. Например, при времени синтеза 2 и 5 мин размер образующихся агрегатов составляет, соответственно, 200 и 1586 нм.

В качестве метода получения наночастиц в двухфазных системах мы использовали также метод получения в условиях далеких от равновесия на границе раздела фаз вода - органический растворитель. Граница раздела фаз традиционно используется как модель в физическо-химических и биофизических исследованиях [3-6]. Процесс возникновения и роста новой фазы неразрывно связан со свойствами межфазных границ [2, 7–9]. Если возникновение и рост новой фазы происходит в жидкости, то естественной моделью этого процесса является граница двух жидкостей, возникающая при их контакте [2, 9]. Исторически так сложилось, что многие свойства были исследованы на примере синтеза наночастиц BaSO₄. К настоящему моменту именно для случая синтеза наночастиц сульфата бария опубликованы работы [10, 11], в которых продемонстрирована возможность воздействовать на морфологию растущих кристаллов добавлением различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких, как стеариновая кислота, октадециламин, а также веществ, образующих слаборастворимые соединения с прекурсорами получаемых наночастиц. К этому же перечню модификаторов уже имеющихся границ раздела фаз можно отнести аминокарбоксилаты, ЭДТА и т.д. [11, 12]. Указанные работы демонстрируют связь морфологии образующихся частиц с физическими условиями, существующими на межфазных границах, и

заставляют принимать во внимание накопленный при исследовании модели BaSO₄ опыт для других систем.

Следует отметить, что, как показали наши эксперименты, использование тетрагидрофурана в качестве растворителя нитрата иттрия(III) позволяет почти в 4.5 раза уменьшить размер агрегатов (346.2 нм) по сравнению с полученными от смешения водных растворов при прочих равных условиях (1586 нм).

Результаты распределения числа частиц оксида иттрия по размерам, полученные методами динамического светорассеяния и электронной микроскопии, представлены на рис. 2.

Очевидно, что размер частиц при прокаливании повышается незначительно: от 22 – 28 нм до 22 – 39 нм (рис. 2), тогда как размер агрегатов при этом увеличивается более чем в 30 раз (от 200 до 7000 нм). Данный факт, вероятно, объясняется спеканием наночастиц в процессе прокаливания.

Важным фактором, влияющим на свойства полученных материалов, является химическое состояние нанесенного на подложку, палладия. С целью определения химического состояния палладия на поверхности Y(OH)CO₃ были сняты рентгенофотоэлектронные спектры полученных образцов.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что палладий в твердых образцах находится в виде двух соединений Pd и PdO, о чем свидетельствует энергия связи Pd3d_{5/2}, занимающая промежуточное положение между энергиями связи Pd(0), ни Pd(II) (рис. 3). Соотношение PdO/Pd в зависимости от природы подложки меняется незначительно и составляет 0.8 и 1 для $Y(OH)CO_3$ и Y_2O_3 , соответственно.

Показано, что соотношение окисленной (PdO) и восстановленной (Pd) форм меняется в зависимости от количества палладия, нанесенного на подложку из Y(OH)CO₃. На рис. 4 приведены данные РФЭС для наночастиц Y(OH)CO₃ с разным (0.1, 1 и 10%) содержанием палладия.



Рис. 2. Распределение частиц Y₂O₃ по размерам, полученное методом динамического светорассеяния (а), методом электронной микроскопии (б) и электронная микрофотография наночастиц, полученных прокаливанием Y(OH)CO₃ (в).



Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры образца 5% Pd/Y(OH)CO3 (a) и 5 % Pd/Y2O3 (б).

Легко заметить, что в наночастицах, содержащих малый процент палладия, доля окисленного палладия выше, чем в частицах, содержащих значительный (10%) процент палладия. Вероятной причиной указанных отличий может являться различная степень химического взаимодействия носителя с предшественником активного компонента на стадии приготовления [13, 14]. Для более точного определения соотношения PdO/Pd в данном случае требуется выполнить разложение суммарного спектра на составляющие.



Рис. 4. Рентгенофотоэлектронные спектры образцов 0.1% Pd/Y(OH)CO₃ (a) и 1 % Pd/Y(OH)CO₃ (б) и 10 % Pd/Y(OH)CO₃ (в).

На рис. 5 приведены распределения частиц по размерам, полученные двумя методами и микрофотографии образцов 1% Pd/Y(OH)CO₃ (рис. 5а) и 1% Pd/Y₂O₃ (рис. 5б), полученного при добавлении 1 %(об.) глицерина.

Принимая во внимание тот факт, что скорости образования наночастиц металлического палладия и гидроксокарбоната иттрия существенно отличаются друг от друга, одновременное осаждение указанных соединений является весьма затруднительным. Однако соосаждение диацетата палладия и основного карбоната иттрия возможно. Нами опробован способ одновременного осаждения Pd(OAc)₂ и Y(OH)CO₃ на границе раздела фаз ТГФ/H₂O. Синтез проводили следующим образом. Раствор используемых в качестве прекурсоров нитрата иттрия(III) и дихлорида палладия в ТГФ смешивали при

50°С с водным раствором, содержащим мочевину и ацетат натрия. В результате были получены сферические наночастицы размером порядка 100 нм. Электронная микрофотография и распределение размеров частиц, полученных по методике 3, представлены на рис. 6.



Рис. 5. Распределение числа частиц 1% Pd/Y(OH)CO₃ (а) и 1% Pd/Y₂O₃ (б) по размерам, полученное методом динамического светорассеяния (I), методом электронной микроскопии (II), и электронная микрофотография наночастиц (III).



Рис. 6. Распределение числа частиц 1% Pd(OAc)₂/Y(OH)CO₃ по размерам, полученное методом динамического светорассеяния (а), методом электронной микроскопии (б), и электронная микрофотография наночастиц (в).

Заключение

Синтезированы наночастицы оксида иттрия Y₂O₃ размером 22 – 70 нм. Установлено, что увеличение времени синтеза, а также выдерживание растворов, содержащих гидроксокарбонат иттрия, приводит к агрегации частиц. Выявлены различия в поведении агрегатов наночастиц в растворах в зависимости от условий их получения. Определены оптимальные условия синтеза стабильных наночастиц гидроксокарбонатов иттрия, которые при прокаливании при температуре 900°С переходят в соответствующий оксид. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что осажденный на поверхности Y(OH)CO₃ и Y₂O₃ Pd существует в виде двух форм: Pd(0) и PdO. Это указывает на высокую вероятность влияния подложки на состояние палладиевых частиц.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Sohn S., Kwon Y., Kim Y., Kim D. Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method // Powder Technology. 2004. V. 142. P. 136-153.

2. Христич Э.А., Мищихина Е.А., Хлебников В.К., Каплун А.П., Попенко В.И., Буслаева Т.М., Богуславский Л.И. Система двух смешивающихся жидкостей как генератор наночастиц. Синтез наночастиц BaSO₄ при контакте растворов прекурсоров в воде и тетрагидрофуране // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 40-45.

3. Boguslavsky L.I., Bronner F., Kleinzeller A. Investigation of membrane enzyme systems – New York: Academy Press, 1980. V. 14. P. 1 – 55.

4. Yaguzhinsky L.S., Boguslavsky L.I., Volkov A.G., Rakhmaninova A.B. Synthesis of ATP Coupled with Action of Membrane Proton Pumps at the Octane-Water Interface // Nature. 1976. V. 259. P. 494-496.

5. Korgel B.A. Assembly at liquid interfaces // Nature Materials. 2010. № 9. P. 701 - 703.

6. Fratzl R., Weinkamer P. Nature's Hierarchical Materials // Progress in Material Science. 2007. № 52. P. 1263-1334.

7. Tabony J., Glade N., Demongeot J., Papaseit C. Biological self-organization by way of microtubule reaction-diffusion process // Langmuir. 2002. V. 18. P. 7196-7207.

8. Imai H. Self-organized formation of hierarchical structures // Topics in Current Chemistry. 2007. V. 270. P. 43-72.

9. Богуславский Л.И. Методы получения наночастиц и их размерно-чувствительные физические параметры. Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 3-12.

10. Jones F., Clegg J., Oliveira A., Rohl A.L., Ogden M.I., Parkinson G.M., Fogg A. M., Reyhani M. Anomalous behaviour within a systematic series of barium sulfate growth modifiers // Cryst.Eng.Comm. 2001. V. 40. № 3. P. 1-3.

11. Sastry M. Phase transfer protocols in nanoparticles synthesis // Current Science. 2003. V.85. P. 1735-1745.

12. Coveney P.V., Davey R., Griffin J.L.W, He Y., Hamlin J.D., Stackhouse S., Whiting A. A new design strategy for molecular recognition in heterogeneous systems: A universal crystal-free growth inhibitor for barium sulfate // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 11557-11558.

13. Pileni M.P. Control of the Size and Shape of inorganic Nanocrystals at various scale from nano to macrodomains // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. № 26. P. 9019-9038.

14. Traina C.A., Schwarts J. Surface Modification of Y_2O_3 nanoparticles // Langmuir. 2007. V. 23. P. 9158-9161.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.814 : 546.824

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ SnO₂ – TiO₂

В.В. Сафонов, профессор, В.Н. Цыганков, доцент

кафедра Общей химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: v_tsigankov@mailfrom. ru

зучены электрофизические свойства твёрдых растворов и композиционных составов, образующихся после распада твёрдых растворов, в системе SnO₂ – TiO₂. Определены значения удельного объёмного электросопротивления, коэффициенты температурной чувствительности и температурные коэффициенты сопротивления фаз в указанной системе. Показана возможность качественной оценки кинетики твёрдофазного процесса распада твёрдых растворов методом измерения электросопротивления.

Electrophysical properties of solid solutions and composite structures of system $SnO_2 - TiO_2$ were studied. Values of specific volume resistivity, factors of temperature sensitivity and temperature factors of resistance of solid solutions and compositions formed as a result of their disintegration were defined. The possibility of qualitative evaluation of the kinetics of the solid-phase disintegration of solid solutions by measuring of electrical resistivity was shown.

Ключевые слова: твёрдые растворы, электропроводность, термисторы. *Key words:* solid solutions, resistivity, thermistors.

Оксиды олова и титана находят широкое применение в качестве легирующих компонентов в производстве терморезисторов [1–3].

Фазовые равновесия в системе SnO₂ - TiO₂ исследовали различные авторы [4-7]. Отмечено, что в указанной системе при температурах выше 1380°С существует область твёрдых растворов со структурой рутила тетрагональной сингонии. Фазовая диаграмма системы SnO₂ -TiO₂ практически симметрична (критический состав – 47 мол.% TiO₂) и хорошо описывается с помощью модели регулярного раствора до температуры 1200°С. Параметры решетки непрерывного твёрдого раствора изменяются от: а = 4.5943 до 4.7380, *c*= 2.9586 до 3,1867 Å с небольшим положительным отклонением от закона Вегарда (менее 0.001 Å при 55 мол.% TiO₂). При охлаждении твёрдые растворы распадаются.

Сведения о полупроводниковых свойствах оксидных фаз олова и титана представлены в [8–10], в то время как информация об электрофизических характеристиках твёрдых растворов и композиционных составов после их распада, содержащих измененный состав твёрдого раствора и выделившиеся компоненты, отсутствуют.

В связи с этим представляет практический интерес выявление возможности использования твёрдых растворов, образующихся в системе SnO₂ – TiO₂, и эффекта их распада для совершенствования технологии изготовления термочувствительных датчиков, в частности, для повышения качества керамических термочувствительных элементов.

Целью настоящей работы является установление электрофизических характеристик равновесных фаз твёрдых растворов и композиционных составов системы SnO₂ – TiO₂ и

влияния на эти изменения процесса термообработки.

Методическая часть

Синтез твёрдых растворов системы $SnO_2 - TiO_2$ проводили по керамической технологии при температуре 1400°С в течение 30 - 50 ч с периодическим перемешиванием и закалкой в воду.

Электрофизические измерения выполняли на холоднопрессованных (давление прессования 200 МПа) поликристаллических образцах на постоянном и переменном (1000 Гц) токах в интервале температур 20 – 400°С на воздухе с использованием методики, описанной в [11, 12]. Все измерения осуществляли в строго идентичных условиях. Погрешность составляла ±3%.

Фазовый состав синтезированных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (метод порошка). Съёмку образцов осуществляли на дифрактометре типа ДРОН–2М (Си К_а – излучение, Ni – фильтр). Скорость сканирования составляла 1–2 град/мин, напряжение на трубке – 44 кВ, ток – 20 мА. Интенсивность линий на дифрактограммах определяли по площади пика. При индицировании дифрактограмм использовали картотеки ASTM, ICDD PDF – 2 и данные, опубликованные в периодической печати. В работе использовали также растровый электронный микроскоп с автоэмиссионным катодом «Hitachi S-800» (ускоряющее напряжение 6 и 9 кВ).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны в качестве примера температурные зависимости удельного объёмного электросопротивления (ρ_v) твёрдых растворов системы SnO₂ – TiO₂ в интервале концентраций 10 – 30 моль% TiO₂. Следует

подчеркнуть, что аналогичный вид имеют указанные зависимости и для других составов.



Рис. 1. Температурные зависимости изме-нения удельного объёмного электро-сопротивления твёрдых растворов:

$$1 - 10\%$$
TiO₂, 90%SnO₂; $2 - 30\%$ TiO₂, 70%SnO₂.

По полученным зависимостям $\rho_v = f(T)$ рассчитывали значения коэффициентов температурной чувствительности (В) и температурные коэффициенты сопротивления (α).

Расчёты проводили по формулам [1]:

$$B = 2.303 \frac{\lg R_{T_2} - \lg R_{T_1}}{1/T_2 - 1/T_1}, \text{ K и } \alpha = \frac{dR}{RdT}, \%/\text{F}$$

где R_1 и R_2 – сопротивление образца при T_1 и T_2 ($T_1 < T_2$), Ом.

Согласно расчетам, установлено, что значения В и α находятся в интервалах 4000 – 8000 К и 3.5 – 9.4 %/К, соответственно.

Кинетические зависимости изменения электросопротивления твёрдых растворов и образующихся в результате их распада составов при изотермической термообработке (700°С) показаны на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в процессе изотермической термообработки происходит распад твёрдого раствора, сопровождающийся уменьшением ρ_v до постоянных значений. С заметной скоростью он идет при температуре > 400°С, а при 700°С ρ_v становится постоянным после 30 – 40 мин термообработки (рис. 2). Значения отклонений коэффициентов В и α для композиционных составов распавшихся твёрдых растворов по сравнению с исходными находились в пределах 10%.



Рис. 2. Изменение удельного объёмного электросопротивления при изотермической термообработке твёрдых растворов на воздухе при 700°С: 1 – 10% TiO₂, 90% SnO₂; 2 – 15% TiO₂, 85% SnO₂; 3 – 20% TiO₂, 80% SnO₂.

Снижение ρ_v и изменениея величин В и а предположительно можно объяснить выделением из твёрдого раствора SnO₂, элекросопротивление которого на 2–3 порядка по сравнению с исходным твёрдым раствором.

Полученные кинетические кривые распада твёрдых растворов хорошо описываются уравнением Авраами [13]. Значения энергии активации процесса распада твёрдых растворов при температуре 700°С лежат в интервале 0.15 – 0.30 эВ.

Исследование образцов на растровом электронном микроскопе показали, что при спекании позисторной керамики на основе титаната бария и легировании твёрдым раствором SnO₂ – TiO₂ по сравнению с легированием той же керамики аналогичными количествами индивидуальных оксидов олова и титана наблюдается измельчение зёрен (поликристалллов) керамики и усреднение структуры. На рис. 3 приведены снимки образцов серийной позисторной керамики (позистор марки СТ15-2) и с добавкой 10

мол.% твёрдого раствора SnO_2 : TiO₂ = 1:1.



Рис. 3. Электронномикроскопические снимки образцов керамики BaTiO₃, легированной при спекании (t=1200°C): а) индивидуальными оксидами SnO₂ и TiO₂, б) твёрдым раствором SnO₂ – TiO₂ (10% TiO₂), предварительно синтезированным при 1400°C с последующей закалкой.

Выводы

Показана возможность качественной оценки кинетики твёрдофазного процесса распада твёрдых растворов методом измерения электросопротивления.

Определены величины электросопротивлений, коэффициентов температурной чувствительности и температурных коэффициентов сопротивления твёрдых растворов и составов после их распада.

Полученные результаты указывают на перспективность применения твёрдых растворов SnO₂ – TiO₂ в качестве исходных легирующих компонентов термочувствительных позисторных материалов на основе титаната бария.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шефтель И.Т. Терморезисторы. – М.: Наука, 1973. 416 с.

2. Мэклин Э.Д. Терморезисторы. – М.: Радио и связь, 1983. 208 с.

3. Медведев Ф., Никитин П., Текстер-Проскурякова Г., Тесленко С. Керамические полупроводниковые нелинейные резисторы // Электроника: Наука, технология, бизнес. 2002. № 6. С. 10–15.

4. Stubican V.S., Schultz A.H. Phase separation by spinodai decomposition in the tetragonal system // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. № 4. P. 211–214.

5. Stubican V.S. Metastable phases in some oxide system // Collog. Int. CNRS. 1972. № 205. P. 447–451.

6. Garcia D., Speidel D. Reexamination of the system TiO₂–SnO₂ // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 6. P. 322.

7. Park M., Mitchell T.E., Hauer A.H. Subsolidus equilibria in the TiO_2 -SnO₂ system // J. Amer. Ceram. Soc. 1975. V. 58. No 1-2. P. 43-47.

8. Физико-химические свойства оксидов / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. 472 с.

9. Лазарев В.Б., Краснов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность оксидных систем и пленочных структур. – М.: Наука, 1979. 168 с.

10. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. 239 с.

11. Цыганков В.Н. Устройство для физико-химического анализа веществ: а.с. 1221525 СССР. № 3711364; заявл. 21.03.1984; опубл. 1986. Бюл. № 12. С. 204.

12. Цыганков В.Н., Сафонов В.В. Применение метода политермической резистометрии при изучении физико-химических свойств сложнооксидных соединений и материалов на их основе // Всерос. научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева: тез. докл. Улан-Удэ, 27–30 июня 2002. – Улан-Удэ, 2002. С. 95–96.

13. Фистуль В.И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. – М.: Металлургия, 1977. 240 с.

УДК. 546.05:546.47:546.06:54.057: 535.37

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

А.Я. Шаляпина, аспирантка, **Э. М. Хохлов, старший научный сотрудник,

*Л.А. Полякова, старший научный сотрудник, А.Ю. Соловьева, студент

кафедра Химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН ** Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН e-mail: anastasya-g@list.ru

Пазработан метод получения наноразмерного оксида цинка в качестве оболочки магнетита. Проведен сравнительный анализ размеров, формы, состава и спектральных характеристик наночастиц ZnO в исходной дисперсии и на поверхности Fe₃O₄.

A chemical-technological process of preparing nano-sized zinc oxide as a shell of magnetite was developed. A comparative analysis of the size, shape, composition and spectral characteristics of ZnO nanoparticles in the initial dispersion and on the surface of Fe_3O_4 was carried out.

Ключевые слова: наночастицы, оксид цинка, core/shell наночастицы, магнетит, люминесценция, мультифункциональные наночастицы.

Key words: nanoparticles, zinc oxide, core/shell nanoparticles, magnetite, luminescence, multifunctional nanoparticles.

В последнее время внимание исследователей привлекают мультифункциональные наночастицы, которые могут объединять в себе различные свойства, например, магнитные и полупроводниковые. Это способствует значительному расширению областей применения таких материалов.

Оксид цинка является дешевым полупроводником. Наноразмерный оксид цинка обладает оптоэлектронными свойствами: наблюдается сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область, увеличение ширины запрещенной зоны и интенсивная люминесценция в УФ - области [1]. При этом он является химически и термически устойчивым материалом, к тому же биоразлагаемым и биосовместимым, благодаря чему применяется в биосенсорах и биологических системах [2]. Разрабатываются методы доставки лекарственных средств на основе оксида цинка. Предполагается [3, 4], что магнитные композиты на основе оксида цинка позволят доставлять лекарства в нужную точку человеческого тела.

В настоящей работе описано получение core/shell наночастиц, где в качестве ядра выступает магнетит Fe_3O_4 , а оболочкой является оксид цинка ZnO.

Экспериментальная часть

Синтез core/shell проводили путем гидролиза солей без использования поверхностноактивных веществ и дополнительных стабилизирующих добавок в 2 этапа. Первоначально готовили дисперсию наночастиц магнетита Fe₃O₄, затем покрывали их оболочкой из оксида цинка. Магнитные наночастицы синтезировали химическим соосаждением FeCl₃ (2 ммоль) и FeCl₂ (1 ммоль) в щелочной среде [5]. Хлориды железа растворяли в дистиллированной воде и затем к раствору по каплям добавляли водный раствор NaOH (8 мл, 1 М). После перемешивания смеси в течение 30 мин выпадал осадок черного цвета, который центрифугировали при скорости 6000 об/мин в течение 4 мин и несколько раз промывали дистиллированной водой. С целью создания на магнетите оболочки из оксида цинка наночастицы Fe₃O₄ вновь диспергировали в изопропаноле, и к полученному раствору добавляли 50 мл раствора ацетата цинка (0.16 М Zn(OAc)₂) в изопропаноле) [6]. Полученный раствор при перемешивании нагревали до температуры 60 -65°С в течение 3 – 5 мин, затем добавляли 150 мл раствора КОН в изопропаноле (16 мМ) и продолжали перемешивать в течение 2 ч, наблюдая изменение цвета реакционной смеси от черного до оранжевого. Полученный осадок центрифугировали (6000 об/мин) в течение 7 мин и многократно промывали его изопропиловым спиртом.

Для характеризации полученных наночастиц использовали комплекс структурных и спектральных методов: рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) [7, 8] и спектры люминесценции [1] дисперсий оксида цинка и Fe₃O₄/ZnO.

Размеры металлсодержащих наночастиц определяли путем расчета изображений микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе (фирмы JEOL 2000FX, при ускоряющем напряжении 150 кВ).

Фазовый состав определяли с помощью рентгенографического метода [9–11] на дифрактометре ДРОН-3 (Си K_{α} – излучение, λ = 1.54056 Å, графитовый монохроматор). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS. Для расчета среднего размера частиц профиль линии описывали функцией Лоренца. В качестве стандарта для расчета аппаратурного уширения использовали NaCl. Уширение линии рассчитывали по формуле:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} , \qquad (1)$$

где В – экспериментально найденная ширина, b – ширина линии стандарта.

Средний размер частиц (D) рассчитывали по уравнению Дебая-Шеррера [9–11]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{2}$$

где λ – длина волны, β – уширение линии, θ – дифракционный угол.

Измерение спектров люминесценции осуществляли с помощью спектрометра OCEAN OPTICS S2000 (USA) с областью регистрации 200-1100 нм и разрешением ≈ 1 нм.

Для возбуждения люминесценции дисперсии наночастиц Fe₃O₄/ZnO в *изо*пропаноле, использовали светодиоды УФ диапазона UVTOP275PW-TO39 и UVTOP310PW-TO39, производства НПК «ПЛАНАР», работавшие в режиме непрерывного излучения с длинами волн 275 нм и 310 нм и выходной мощности ≈ 0.4 мВт.

Результаты и их обсуждение

В работе получены и исследованы экспериментальные образцы двух видов: жидкофазная дисперсия наночастиц ZnO в изопропиловом спирте и дисперсия core/shell наночастиц Fe₃O₄/ZnO. Комплексная характеризация образцов включала в себя сравнительный анализ размеров наночастиц, их формы, состава и спектральных характеристик.

На рис. 1 *а* представлены микрофотографии ПЭМ наночастиц оксида цинка и core/shell наночастиц. На изображениях видно, что наночастицы исследуемой дисперсии ZnO образуют близкую к сферической форму, а также обладают узким распределением по размерам.



Рис. 1. Микрофотографии и распределение наночастиц по размерам: а- дисперсия наночастиц ZnO; б, в – core/shell наночастицы Fe₃O₄/ZnO.

Рис.1 б показывает светлопольное электронно-микроскопическое изображение полученного образца Fe_3O_4/ZnO . На изображении наблюдаются наночастицы с широким распределением по размерам.

Средний размер наночастиц ZnO исходной дисперсии составил, по данным ПЭМ, $\approx 5-7$ нм, core/shell наночастиц Fe₃O₄/ZnO $\approx 18-20$ нм.



Рис. 2. Рентгенограммы: а – наночастицы ZnO, выделенные из дисперсии; б – core/shell наночастицы Fe₃O₄/ZnO.

Анализ рентгенограммы ZnO (рис. 2 а), показал, что все рефлексы соответствуют рефлексам оксида цинка с гексагональной решеткой (JCPDS 36-1451). Исследование фазового состава core/shell наночастиц с помощью РФА (рис. 2 б) показал наличие двух фаз: магнетита (JCPDS 19-0629, параметры решетки: кубическая, a = 8.396) и оксида цинка (JCPDS 26 – 1136 с параметрами решетки: гексагональная, a = 3.249, b = 5.205). Как видно из рисунка, рефлексы на дифрактограммах заметно уширены, что свидетельствует о малом размере исследуемых частиц. Средний размер наночастиц, оцениваемый по области когерентного рассеивания, составил ≈ 6 нм для наночастиц ZnO и 19-20 нм для core/shell наночастиц.

Для подтверждения структуры core/shell и наличия оболочки из оксида цинка были проведены исследования методом фотолюминесценции (ФЛ).

Из литературных данных [12] известно, что наночастицы ZnO имеют два характерных пика люминесценции: первый – в области ближнего ультрафиолета и второй – в видимой области спектра. Пик в УФ области обусловлен излучательной рекомбинацией электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны (экситонная эмиссия). Люминесценция в видимой области спектра обусловлена рекомбинацией фотоиндуцированных электронов и дырок через ловушки – глубоко лежащие в запрещенной зоне уровни, обусловленные дефектами кристаллической решетки. Для наночастиц ZnO механизм неэкситонной рекомбинации является характерным ввиду большого количества поверхностных дефектов, обусловленных вакансиями кислорода на поверхности наночастиц ZnO.



Как видно из рисунка 3, спектры в значительной мере повторяют друг друга. В отношении положения максимума (560 нм) и ширине пика по полувысоте спектры практически идентичны. В core/shell наночастицах наноразмерного пика (375 нм) не наблюдается, т.к. это не отдельная наночастица оксида цинка, а поверхностный слой на оксиде железа. Следо-

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 6

вательно, наличие оксида цинка на поверхности магнетита доказывает широкий, зеленый пик \approx 560±50 нм, соответствующий рекомбинационному свечению, обусловленному поверхностными дефектами нанокристаллов. Пик при 310 нм соответствует рассеянному излучению УФ – диода.

Заключение

Железосодержашие наночастицы ΜΟΓΥΤ быть основой магнитных наноматериалов, которые имеют перспективу использования в системах записи и хранения информации, для создания постоянных магнитов, магнитных сенсоров и т.д. Наночастицы оптически активного материала ZnO, обладая высокой яркостью с узким спектром испускания, высокой фотостабильностью, имеют перспективу применения в оптоэлектронике, фотокатализе в качестве биологических меток и сенсоров и создания различных лекарственных форм. Объединение магнитных и спектральных свойств в одной наночастице позволит расширить область применения материалов на их основе.

Работа выполнена в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН (зав. лаб., профессор, д.х.н. Губин С.П), при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований (РФФИ грант 08-03-00681) и программы Фундаментальных исследований президиума РАН 21П6 и ОХ 2.4.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шапорев А.С. Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность нанодисперсных порошков ZnO // Сб. тез. докл. XIII Междунар. научной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, 12-15 апреля 2006. – М., 2006. Т. 4. С. 478.

2. Zhou J., Xu N.S., Wang Z.L. Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: A study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2432–2435.

3. Chiu W., Khiew P., Cloke M., Isa D, Lim H., Tan T., Huang N., Radiman S., Abd-Shukor R, Hamid M., Chia C. Heterogeneous Seeded Growth: Synthesis and Characterization of Bifunctional Fe₃O₄/ZnO Core/Shell Nanocrystals // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 8212–8218.

4. Sounderya N., Zhang Y. Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications // Recent Patents on Biomedical Engineering. 2008. V. 1. P. 34–42.

5. Tang J., Myers M., Bosnick K.A., Brus L.E. Magnetite Fe_3O_4 nanocrystals: Spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics // J. Phys. Chem. B. 2003. No 107. P. 7501–7506.

6. Sun D., Wong M., Sun L., Li Y., Miyatake N., Sue H. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 43. P. 237–243.

7. Синдо Д., Оикова Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Техносфера, 2006. 265 с.

8. Запорожец М.А. Комплексное исследование морфологии и строения металлсодержащих наночастиц: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2008. С. 91.

9. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. 160 с.

10. Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А., Расторгуев Л. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. 632 с.

11. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: получение и измерение рентгенограмм. Справочное руководство. – М.: Наука, 1976. 863 с.

12. Wang Z.G., Zu X.T., Zhu S., Wan L.M. Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles // Physica. E. 2006. V. 35. P. 199–202.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.4

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА НА ИХ СВОЙСТВА

Т.В. Коновалова, магистр, В.Д. Юловская, доцент, **О.А. Серенко, ведущий

научный сотрудник, *Е.В. Копылова, научный сотрудник

кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина *Центр коллективного пользования, МИТХТ им. М.В.Ломоносова **Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН e-mail: vicyul@rambler.ru

сследованы композиции на основе ПЭ и 1,2-полибутадиена. Показано влияние способа получения динамических термоэластопластов на кинетику формирования структуры, реологические и механические характеристики получаемых образцов.

Blends based on polyethelene and 1,2-polybutadiene were studied. The influence of methods for obtaining dynamically vulcanized thermoelastoplastic composites on the kinetics of DTPV structure formation, rheological and mechanical characteristics of samples was investigated.

Ключевые слова: термоэластопласт, 1,2 – полибутадиен, реологические, механические и динамические механические характеристики.

Key words: thermoplastic elastomers, 1,2-polybutadiene, rheological, mechanical and dynamic mechanical properties.

Динамические термоэластопласты (ДТЭП) получают путем смешения каучука с термопластичным полимером при одновременной вулканизации эластомера в процессе смешения (метод динамической вулканизации) [1-3]. Получаемый материал имеет гетерогенную структуру, которая состоит из дисперсной фазы (частицы сшитого каучука) и непрерывной фазы матричного термопластичного полимера. Поскольку сшивание каучука происходит при непрерывном перемешивании с термопластом, то структура (степень сшивания частиц, их размер, равномерность распределения в матрице) и свойства получаемого материала должны зависеть от условий смешения и вулканизации его каучуковой составляющей и, в частности, от последовательности введения компонентов в реакционную зону смесителя.

Цель работы – исследование влияния условий получения динамических вулканизатов на основе ПЭ и 1,2-полибутадиена на их структуру и свойства. При проведении динамической вулканизации использовали два способа введения реагентов в камеру смесителя:

 трехстадийный (традиционный способ [1– 3]) – последовательное введение ПЭ, каучука, вулканизующей системы, далее ДТЭП-1;

- двухстадийный – последовательное введение ПЭ и предварительно полученной смеси каучук – вулканизующая система, далее ДТЭП-2.

Экспериментальная часть

В работе использовали 1,2-полибутадиен (ПБ) марки СКД-СР, в котором содержание 1,2-звеньев составляло 68 %, 1,4-цис-звеньев –

6.6 %. В качестве матричного полимера использовался ПЭ высокой плотности марки 276-73. Реакционное смешение полимеров проводили с использованием серосодержащей вулканизующей системы (ВС), в состав которой входили следующие ингредиенты (в мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): сера – 2; оксид цинка – 0.75; стеариновая кислота – 2; альтакс – 0.5; тиурам Д – 1.4. Смешение ПЭ с предварительно пластицированным каучуком и с ВС или ПЭ с предварительно подготовленной смесью каучука с ВС проводили в микросмесителе «Брабендер» при 170°С и скорости вращения роторов 90 об/мин. Смесь 1,2 ПБ с ВС получали на вальцах при комнатной температуре. В обоих вариантах ДТЭП концентрация смешения каучука составляла 40 мас.%. Полученные смеси перерабатывали методом горячего прессования при температуре 170°С в течение 10 мин, толщина пластин 1 мм.

Показатель текучести расплава (ПТР, г/10 мин) определяли на установке ИИРТ-5М с использованием капилляра диаметром 2 мм и длиной 10 мм. Испытания проводили при температуре 190°С при нагрузках 10.0 или 12.5 кг.

характерис-Деформационно-прочностные определяли тики материалов в режиме растяжения на универсальной одноосного испытательной машине AUTOGRAPH AGS-H фирмы «Shimadzu» при комнатной температуре. Скорость растяжения 50 мм/мин. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с размером рабочей части 35х5 мм. Динамический механический анализ образцов выполняли на установке DMA 242 С фирмы NETZSCH при частоте 10 Гц.

Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе DTAS-1300 в температурном интервале от 30 до 170°С. Скорость нагрева составляла 8 град/мин.

Результаты и их обсуждение

При первом варианте получения материала вводимая в смесь ПЭ-каучук вулкнизующая система может оказать влияние на свойства матричного полимера. Для проверки этого предположения были исследованы образцы ПЭ с серосодержащей вулканизующей системой. Ее концентрация совпадала с концентрацией, которую использовали при реакционном смешении ПЭ и каучука. В присутствии ВС эффективная вязкость ПЭ повышается. Так, показатель текучести расплава исходного ПЭ равен 4.6, а модифицированного ВС – 2.5 (г/10 мин). Полученный результат свидетельствует о том, что при динамической вулканизации при первом способе получения материала возможны не только такие химические процессы как сшивание каучука и матричного полимера, но и прививка ПЭ к поверхности частиц каучука из-за активности ВС к обоим компонентам композиции. Этот фактор также

способен оказать влияние на свойства материала и при втором способе его получения из-за диффузии вулканизующей системы из каучука в матричный полимер. Однако его вклад будет явно меньше, чем в первом случае.

На рис. 1 приведены кинетические зависимости крутящего момента М_{кр} композиций при двух способах получения ДТЭП. Приведенные кривые похожи. Так, в обоих случаях при введении ПЭ в камеру смесителя наблюдается резкое увеличение крутящего момента. В ходе плавления ПЭ крутящий момент снижается до постоянных значений. Введение в расплав каучука в случае ДТЭП-1 или смеси каучук – ВС в случае ДТЭП-2 также вызывает резкий рост М_{кр}. При переходе каучука в вязко-текучее состояние и уменьшения вязкости системы крутящий момент снижается до постоянных значений, оставаясь выше крутящего момента расплава ПЭ. Начало вулканизации каучука сопровождается повышением величины Мкр, а затем, вследствие протекания механохимических процессов дисперчастиц, гирования каучуковых крутящий момент композиций уменьшается [2, 4]. Для обоих вариантов значения Мкр на конечной стадии реакционного смешения близки.



Рис. 1. Реокинетические кривые смешения ДТЭП-1 (1) и ДТЭП-2 (2) с указанием последовательности введения компонентов.

Наряду с общностью анализируемых реограмм между ними есть и различия. В случае композиции, получаемой традиционным способом, на кривой не наблюдается индукционного периода вулканизации, т.к. крутящий момент возрастает практически сразу после введения вулканизующей системы. При втором варианте смешения рост М_{кр} смеси из-за сшивания каучука наблюдается после перехода 1,2 -ПБ в вязко-текучее состояние. Сшивание каучука в этом случае происходит с высокой скоростью и формируется более плотная сетка поперечных связей, на что указывает резкое возрастание крутящего момента. Высоты пиков, соответст-

вующих сшиванию каучука, и скорость снижения М_{кр} для двух способов смешения различны. Так, при получении ДТЭП-1 высота пика относительно плато ПЭ, составляет 15.6 Нм, а для ДТЭП-2 – 30.4 Нм. Резкое снижение М_{кр} во втором случае указывает на то, что механохимические процессы диспергирования каучука во втором случае выражены в большей мере, чем в первом [4]. Кроме того, при втором способе смешения немонотонность изменения крутящего момента как при вулканизации каучуковых частиц (рост М_{кр}), так и при их диспергировании (уменьшение М_{кр}) может указывать на неравномерность образования поперечных связей в каучуковых частицах.

Динамически вулканизованные системы сохраняют способность к вязкому течению, что свидетельствует о сохранении непрерывности фазы термопластичного полимера (таблица).

Значения ПТР ДТЭП-1 и ДТЭП-2 мало различаются. Следовательно, влияние сшивания матричного полимера под действием серной вулканизующей системы и повышение его вязкости не оказывают значительного влияния на реологические свойства композиций. калориметрических исследований композиций на его основе ПЭ и 1,2-ПБ. Температура плавления и степень кристалличности исходного ПЭ составляют 132°С и 78 ± 1%, соответственно. Реакционное смешение ПЭ и каучука оказывает незначительное влияние на кристаллическую структуру матричного полимера. Его степень кристалличности и температура плавления в исследуемых системах близки.

Динамические вулканизаты деформируются однородно вне зависимости от способа получения. Композиция, полученная при последовательном введении компонентов, характеризуется большей прочностью и деформацией при разрыве, чем материал, изготовленный вторым способом (таблица). Вероятно, одной из причин этого эффекта является более высокий уровень адгезионного взаимодействия между матрицей и каучуком вследствие возможной его прививки к ПЭ. Так, повышение адгезии между фазами системы термопласт-каучук приводит к росту её механических свойств [1-3]. Как указывалось выше, вероятность прохождения химического взаимодействия между каучуковыми частицами и матричным полимером выше при первом способе смешения.

ПТР (г/10 мин) при Прочность Относительное Степень Компри растя-T_c, ^oC нагрузках удлинение Τ_{пл}, кристал-°C позиция жении, (ДMA) при разрыве, 10 кг 12.5 кг личности, % МΠа % ДТЭП-1 0.40 ± 0.02 0.65±0.06 19.7±0.4 340±15 -19.1 132±1 74±1 ДТЭП-2 0.42 ± 0.02 0.76 ± 0.06 16.5 ± 0.5 260±15 -20.5 131±1 76 ± 2

Таблица. Свойства динамического термоэластопласта на основе ПЭ и 1,2-ПБ.

В таблице также приведены результаты способе с

На рис. 2 приведены температурные зависимости динамического модуля Е и тангенса угла механических потерь tgδ композиций. Во всем исследованном температурном интервале ДТЭП-2 характеризуется меньшим динамическим модулем, по сравнению с материалом, изготовленным первым способом. При температуре выше -40°С величина динамического модуля резко уменьшается, что связано с αпереходом, осуществляемым в каучуковой фазе материалов. Значения температур стеклования каучука Т_с в ДТЭП-1 и в ДТЭП-2, соответствующие экстремумам температурных зависимостей tgδ в области низких температур, приведены в таблице. Т_с каучуковой фазы композиций близки и практически не зависят от условий смешения и вулканизации этих систем.

Следует отметить различия в формах пиков на зависимостях tg δ от температуры, соответствующие α переходу в каучуковой фазе ДТЭП-1 и ДТЭП-2. Так, для первой композиции ширина пика составляет ΔT =62°С. Во втором случае он становится уже (ΔT =46°С), но возрастает его интенсивность. Полученный результат косвенно свидетельствует о том, что размер частиц в ДТЭП-1 отличен от ДТЭП-2. Так, в работе [5] на примере динамических вулканизатов на основе ПП и нитрильного каучука было показано, что при увеличении размера каучуковых частиц возрастает интенсивность максимума на температурной зависимости tgб, соответствуюшего α- переходу в каучуковой фазе материала, при этом уменьшается значение динамического модуля системы. Возможно, при смешении композиции на основе ПЭ и 1,2-ПБ путем последовательного введения ингредиентов в камеру смесителя получаемый материал характеризуется меньшим размером частиц дисперсной фазы, по сравнению с композицией, изготовленной при смешении термопласта с предварительно подготовленной смесью каучук - ВС. Уширение пика tgб от температуры при первом способе смешения можно объяснить уменьшением размера частиц дисперсной фазы и формированием связей на границе раздела фаз композиции [5].

Размер частиц каучука, диспергированного в термопласте, оказывает влияние на деформа-



Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля (а) и тангенса угла механических потерь (б) для ДТЭП-1 (1) и ДТЭП-2 (2).

ционно-прочностные свойства динамических термоэластопластов [1]. С увеличением их диаметра механические характеристики материала ухудшаются. Следовательно, меньшие прочность и относительное удлинение при разрыве ДТЭП-2, по сравнению ДТЭП-1 можно связать с разным размером частиц каучука в этих композициях. В ДТЭП-2 они больше, чем в ДТЭП-1 (таблица). Следует заметить, что уменьшение размера частиц каучука в смеси с термопластом также приводит к повышению адгезии между фазами композиции [6] и, как следствие, к повышению механических свойств материала

Таким образом, условия получения динамически вулканизованных композиций на основе ПЭ и 1,2-ПБ предопределяют структуру и, как следствие, свойства материалов. Реакционное смешение, проводимое при последовательном введении компонентов системы, обусловливает получение материала с более высокими механическими свойствами, чем в случае использования при смешении каучука с уже введенной в него вулканизующей системой. Вероятно, при первом варианте смешения полученная композиция характеризуется меньшим размером частиц каучука и более высоким уровнем адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем, чем во втором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0143 от 15 июня 2009 года

ЛИТЕРАТУРА:

1. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере – реакторе // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С.72–87.

2. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты. - М.: Наука, 2004. 173 с.

3. Coran A.Y. Dynamic vulcanization: a new rout to thermoplastic elastomers // Polym. Process. Eng. 1987-1988. V. 5. № 3-4. P. 317–326.

4. Gupta N.K., Jain A.K., Singhal R., Nagpal A.K. Effect of Dynamic Crosslinking on Tensile Yield Behavior of Polypropylene/Ethylene-Propylene--Diene Rubber Blends // J. Appl. Polymer Sci. 2000. V. 78. P. 2104–2121.

5. George S., Neelakantan N.R., Varughese K.T., Thomas S. Dynamic mechanical properties of isotactic Polypropylene/nitrile rubber Blends: effect of Blend ratio, reactive compatibilization and Dynamic vulcanization // J. Polymer Sci. Part B. Polymer Phys. 1997. V. 35. P. 2309–2327.

6. Wu S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 335–343.
УЛК 665.939.57

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ОСОБЕННОСТИ КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Л.Р. Люсова, заведующий кафедрой, Т.Н. Дорохова, аспирант

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева МИТХТ им. М.В.Ломоносова

e-mail: dorohova86@rambler.ru

Учены адгезионные и прочностные свойства винилароматических термоэластопластов, представленных на российском рынке. Показаны существенные отличия между материалами. Это обусловлено различиями химической природы и структурных параметров блоксополимеров.

Research of adhesive and strength properties of vinylaromatic thermoplastic elastomers presented at the russian market show significant differences between them. That due not only different chemical nature of block copolymers, but also differences in their structural parameters.

Ключевые слова: термоэластопласты, клеи, адгезионная прочность.

Key words: thermoplastic elastomers, adhesives, adhesive properties.

Стирольные термоэластопласты (ТЭП), благодаря своим оптимальным физико-механическим и технологическим свойствам, а также экономическим характеристикам по праву занимают весомое место на рынке адгезивов. Они успешно применяются в клеях-расплавах, монтажных клеях, битумных герметиках, мастиках, покрытиях, конфекционных и контактных клеях и многих других композициях [1].

Российский рынок стирольных ТЭП представлен единственными отечественными марками ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01 (ОАО «Воронежсинтезкаучук») и более многочисленными импортными марками зарубежных производителей, таких как Kraton polymers, Dynasol, LG Chemicals, LCY Chemical Industry Corporation и других. Сегодня остается актуальной задача изыскания внутренних резервов и расширения областей применения отечественных стирольных ТЭП, увеличения их марочного ассортимента, что, в конечном счете, должно стимулировать развитие отечественного производства. Для достижения этого необходимы разносторонние знания о свойствах, структуре используемых ТЭП, необходимо выработать научный и системный подход при выборе той или иной марки ТЭП в клеевых композициях.

В работе были определены и проанализированы физико-механические и адгезионные свойства ряда широко представленных на российском рынке стирольных блок-сополимеров. Пленки для физико-механических испытаний были приготовлены из 15% раствора соответствующего полимера в толуоле. Клеевой раствор использовался с аналогичной концентрацией полимера. В качестве субстрата применялась резина на основе бутадиен-стирольного каучука. Склеивание проводили с термоактивацией клеевой пленки при 120°С в течение 5 минут.

Как видно из рис. 1 и 2, тип стирольного ТЭП, а именно строение блок-сополимера имеет существенное влияние на комплекс адгезионных и прочностных свойств, баланс которых особенно важен в клеях.



Рис. 1. Влияние типа стирольного блок-сополимера на условную прочность.

Высокие прочностные и адгезионные свойства показывает линейный бутадиен-стирольный термоэластопласт Kraton D1102, что связано с особенностью микроструктуры полимера, а именно высоким содержанием цис-звеньев полибутадиена [2]. Отечественные бутадиен-стирольные ТЭП имеют более низкие показатели.

Изопрен-стирольные ТЭП демонстрируют

хорошие адгезионные свойства, но имеют невысокую условную прочность при растяжении, что вполне согласуется с литературными данными. Между тем, обращает на себя внимание тот факт, что Kraton D1161 уступает отечественному аналогу ИСТ-15 по условной прочности почти в 3 раза и по прочности связи резинарезина на 45%. На сегодняшний день отечественные изопрен-стирольные термоэластопласты – это опытно-промышленные несерийные продукты. Конкурентное преимущество отечественных ИСТ должно положительно сказаться на их развитии. Стоит также отметить хорошие прочностные показатели двублочного бутадиен-стирольного сополимера Kraton D1118, которые находятся на уровне отечественного трехблочного сополимера ДСТ-30-01. У гидрированного бутадиен-стирольного ТЭП марки Calprene H6170P наблюдается, с одной стороны, очень высокая прочность пленки, а с другой – крайне низкая прочность связи, что, скорее всего, обусловлено высокими молекулярной массой полимера и вязкостью раствора. Полученные результаты несколько расходятся с данными литературных источников [3].



Рис.2. Влияние типа стирольного блок-сополимера на прочность связи.

При разработке клеев из ТЭП необходимо придавать важное значение также молекулярномассовым характеристикам, разветвленности цепи, микроструктуре стирольного термоэластопласта. В ранее проведенных работах [4, 5] была показана возможность улучшения адгезионных и прочностных показателей клеевой системы за счет совмещения в растворе в определенной пропорции разветвленного бутадиен-стирольного ТЭП с большей молекулярной массой с линейным аналогом меньшей молекулярной массы.

За основу дальнейшего исследования была взята смесь ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01. Было изучено влияние различных модифицирующих добавок на эксплуатационные и технологические свойства клеев и клеевых соединений.

Были использованы достаточно известные на рынке смолы: глицериновый эфир сосновой канифоли, эфир канифоли марки Sylvatac RE 95, канифольно-малеиновая смола РЦ-12, политерпеновая смола марки Sylvares TR 1115T и смолы нефтяного происхождения: стирольно-инденовая смола, нефтеполимерная смола марки Пиропласт-2K, термополимерная смола Политер.

Приведенные в табл.1 результаты достаточно полно иллюстрируют особенности совмещения добавки с той или иной фазой ТЭП, объяснимые двухфазной структурой полимера. Так можно видеть, что использование в клеях на основе смеси ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01 смол нефтеполимерной природы, таких как Пиропласт-2, Политер и стирольно-инденовая смола, способствует существенному повышению адгезионных свойств. Применение политерпеновых смол и эфиров канифоли улучшает конфекционные свойства, что также приводит к повышению адгезионной прочности.

Исходя из известного подхода совмещения смол, улучшающих конфекционные и адгезионные свойства, и использования пластификатора методом планирования эксперимента был оптимизирован состав клеевой композиции. Как отмечено в крайнем правом столбце табл. 1, клеевая композиция на основе смолы Политер, глицеринового эфира канифоли и диоктилфталата, обладает наибольшим значением прочности связи резина-резина. Клейкость по Тель-Так клеевой пленки такого состава более, чем в 2.5 раза превышает показатель пленки немодифицированного клея, а вязкость, определенная на приборе TMA 943 Du Pont, более чем в 5 раз ниже. Следует отметить, что и по себестоимости сырья такая композиция имеет преимушество.

Для повышения адгезионных показателей и теплостойкости клеевого соединения, а также увеличения прочностных свойств клеевой пленки в клеевую композицию на основе смеси смол был введен хиноловый эфир ЭХ-1, который, как известно, обладает активным структурирующим и промотирующим действием.

		Композиция, модифицированная смолами							И	основе Аол
№ п/п	Показатели	Немодифицирова	Sylvatac RE 95	Sylvares TR 1115T	ЛЭК	KMC	Стирольно- инденовая	Пиропласт-2К	Политер	Разработанная на с комбинации см
1	Условная вязкость, сек	40	72	77	81	110	132	83	83	81
2	Клейкость по Тель-Так, кПа	30	150	185	156	97	45	50	51	80
3	Условная прочность, МПа	23.5	13.9	13.7	14.0	17.3	17.0	19.7	20.1	14.9
4	Относительное удлинение при разрыве, %	770	840	880	850	700	600	650	650	580
5	Прочность связи резина- резина при расслаивании, кН/м	1.65	1.81	2.01	2.32	2.8	3.46	3.65	3.9	4.6
6	Прочность связи металл- металл при сдвиге, МПа	0.05	0.12	0.15	0.11	0.47	0.24	1.89	1.95	1.82
7	Сырьевая стоимость клеевой композиции руб./кг	49.9	60.3	77.5	54.9	58.1	47.7	48.4	47.0	48.2

Таблица 1. Свойства клеевых композиций на основе смеси ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01.

Из табл. 2 видно, что в случае адгезионного соединения на основе клея со смесью ДСТ (без применения смол) с 4 масс. ч. ЭХ-1 прочность связи резина-резина при 70°С повышается в 3.5 раза, по сравнению с показателем немодифицированого клея. Однако в тех же условиях прочность клеевого соединения, полученного из клея с Kraton D1102 повышается только в 3.1 раза. Это может быть связано с меньшим содержанием 1,2-структур в бутадиеновых звеньях [2], и по этой же причине, по-видимому, модифицированные ЭХ-1 клеи на основе Kraton D1102 уступают по температуростойкости почти на 20% клеям на основе смеси ДСТ.

Теплостойкость клеевых соединений							
	Monuchuranon	Прочность связи резина-резина					
полимерная основа клея	модификатор	при 20°C	при 70°С	при 100°С			
CMACL IICT	без ЭХ-1	1.7	0.9	0.7			
Смесь дет	с ЭХ-1	5.0	3.2	2.5			
Kratan D1102	без ЭХ-1	1.8	1.0	0.8			
Klatoli D1102	с ЭХ-1	4.5	3.1	2.2			
Изменение прочности связи после теплового старения (72 часа при 120 °C).							
	Monuchuranon	Прочность связи резина-резина					
полимерная основа клея	модификатор	до старения	после старения				
Correct IICT	без ЭХ-1	1.7	1.5				
Смесь ДС І	с ЭХ-1	5.0	4.9				
K D1102	без ЭХ-1	1.8	1.3				
Kraton D1102	с ЭХ-1	4.5	4.2				

Таблица 2. Влияние типа стирольного ТЭП на температурные показатели клеевых соединений.

Таким образом, существенное влияние на комплекс адгезионных и эксплуатационных свойств, а также на уровень взаимодействия между полимером и различными добавками (смолами, структурирующими агентами) оказывает строение и структура используемого в качестве полимерной основы термоэластопласта. Первоочередной задачей разработки конечной клеевой композиции должен быть выбор термоэластопласта не только с заданными свойствами, но и с заранее определенной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы», ГК П701.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Jiri George Drobny. Handbook of Thermoplastic Elastomer. - Norwich: pdl, 2007. 404 p.

2. Евтушенко В.А., Люсова Л.Р., Дорохова Т.Н., Карпова С.Г., Шибряева Л.С. Бутадиенстирольные термоэластопласты как полимерная основа адгезионных композиций // XXI симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов». – М., 2010. Том 1. С. 35–41.

3. Юрцева А.Н., Канаузова А.А., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В. Термопластичные эластомеры на основе СЭБС для экструзии // тез. докл. II Всерос. научно-техн. конф. «Каучук и резина -2010». – М., 2010. С. 235–236.

4. Мамонова Т.Н., Евтушенко В.А., Глаголев В.А., Люсова Л.Р. Свойства клеевых композиций на основе винилароматических термоэластопластов // тез. докл. XIX симп. «Проблемы шин и резинокордных композитов». – М., 2008. – Том 2. С. 218–219.

5. Люсова Л.Р. Технологические основы создания эластомерных клеевых композиций // Проблемы шин и резинокордных композитов. – М.: «ООО НТЦ «НИИШП», 2005. Т. 2. С. 39–44.

6. Евтушенко В.А., Дорохова Т.Н., Люсова Л.Р., Небратенко Д.Ю., Карпова С.Г. Свойства клеевых композиций на основе термоэластопластов ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01 // Каучук и резина. 2010. № 4. С. 29–31.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.4

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ Na⁺ МОНТМОРИЛЛОНИТА ТАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ Б.В. Покидько, доцент, М.Ю. Плетнев, заведующий кафедрой,

М.М. Мельникова, аспирант

кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого МИТХТ им. М.В.Ломоносова e-mail: pokidko2000@mail.ru

статье рассмотрены результаты реологических исследований разбавленных водных дисперсий Na⁺-монтмориллонита перехода. вблизи Методами динамического точки золь-гель светорассеяния, ротационной вискозиметрии, адсорбционного анализа обнаружено наличие критической концентрации структурообразования. на которую сильное влияние оказывает содержание электролита в системе. Бентонитовые дисперсии по разному ведут себя по отношению к электролиту вблизи критической концентрации до и после нее. При меньшем содержании частиц зависимость прочностных свойств и вязкости дисперсий от содержания электролита носит экстремальный характер, в то время как при больших содержаниях частиц зависимость монотонная вплоть до достижения максимального значения предела текучести геля. При этом значение критической концентрации, полученное по данным вискозиметрии, близко к теоретическому значению, полученному по простейшей модели в приближении твердых сфер.

The article considers results of rheological studies of dilute aqueous dispersions of montmorillonite near the sol-gel transition. Results of dynamic light scattering, rotational viscometry, and adsorption data reveal the presence of a critical concentration of the structure formation, which is strongly influenced by the electrolyte (NaCl) concentration in the dispersion. Bentonite dispersion behaves differently with respect to the NaCl content near the critical concentration just before and after it. When we have a smaller particle concentration in the dispersion, extreme dependence of the strength and viscosity characteristics on the NaCl concentration is evident, while monotonic dependence exists at high particle concentration up to attaining the maximal value of the gel tensile strength. The critical concentration obtained from viscometry data is close to the theoretical value obtained for the simplified model in the approximation of hard spheres.

Ключевые слова: Na⁺-монтмориллонит, структурообразование, реология бентонитовых дисперсий.

Key words: aqueous montmorillonite dispersion, bentonite clay, dispersion rheology, structure formation.

Введение

Бентонитовые глины с высоким содержанием монтмориллонита широко применяются для создания буровых растворов для бурения скважин при нефте- и газодобыче, а также в строительном бурении [1,2]. Основные показатели бурового раствора, такие как выход раствора, предел текучести, пластическая и эффективная вязкость напрямую определяются структурой основного породообразующего глинисминерала бентонитовых того глин монтмориллонита [3]. При этом реологические свойства бентонитсодержащих водных дисперсий определяются не только их электроповерхностными свойствами, такими как катионная обменная емкость (КОЕ), электрокинетический потенциал (ζ-потенциал) и пр., но также могут существенно зависеть от формы и размеров первичных частиц.

Несмотря на то, что в литературе имеются многочисленные данные об исследовании реологических свойств глинистых и полимерглинистых суспензий, они носят эмпирический характер и зачастую достаточно противоречивы. Работы, посвященные установлению взаимосвязи реологических свойств с особенностями кристаллического строения и морфологии глинистых частиц и их агрегатов, весьма немногочисленны [4–6]. Между тем установление подобных закономерностей имеет большое практической значение, поскольку позволяет существенно повысить эффективность использования бентонитовго сырья [2].

В рамках настоящей работы проведены исследования структуры и свойств водных дисперсий бентонита Таганского месторождения (Казахстан) в зависимости от концентрации частиц и содержания электролита – хлорида натрия 1:1. Предпринята попытка связать экспериментально найденные значения пределов текучести водных дисперсий с теоретическими значениями, рассчитанными исходя из морфологии и кристаллического строения глинистых частиц.

Экспериментальная часть

Бентониты Таганского месторождения характеризуются высоким содержанием монтмориллонита, при этом в состав обменных катионов монтмориллонита этого месторождения входят как катионы натрия, так и катионы щелочноземельных металлов, что весьма типично для бентонитовых и суббентонитовых глин основных российских месторождений. Как известно, максимальную способность к структурообразованию проявляют глинистые частицы, находящиеся в натриевой форме, для получения которой в промышленности используется процедура натриевой активации [1]. Кроме того, присутствие в бентонитовых глинах грубодисперсных примесей, главным образом аморфных и кристаллических кремнеземов, часто приводит к снижению качества этих продуктов. По этой причине, а также для появления возможности получения воспроизводимых результатов, природный Таганский бентонит подвергали процедуре натриевой активации с одновременной очисткой по специально разработанной лабосогласно раторной технологии, которой бентонит измельчали и комовый дважды обрабатывали 1М раствором хлорида натрия при массовом соотношении фаз бентонит раствор 1:25. [7], после чего осадок активированного бентонита подвергали двух- трехлибо четырехкратной промывке дистиллированной водой путем диспергирования с последующим центрифугированием (15000 об/мин, 15-30 мин) до полного удаления обменных двухвалентных катионов при частичной либо полной отмывке от избытка хлорида натрия. При этом собственно натриевый монтмориллонит или тонкодисперсную фракцию бентонитовой глины отделяли от плотного осадка. содержащего грубодисперсные примеси на стадии второй (либо третьей) промывки водой и повторного осаждения суспензии при помощи 15 минутного центрифугирования на скорости 5000 об/мин. После промывок водой и осаждения частицы монтмориллонита сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса, измельчали в форфоровой ступке.

Водные дисперсии Na+-монтмориллонита готовились путем диспергирования различных навесок порошка (с учетом его влажности) на магнитной мешалке в течение 24 часов с последующей выдержкой в течение месяца (при периодическом перемешивании) до равновесного состояния, при котором достигались постоянные показания вязкости суспензий при различных скоростях сдвига. Электропроводность дисперсий оценивали при помощи кондуктометра Эксперт-002 после отделения воды от глинистой фазы путем центрифугирования, электропроводность пересчитывали на молярную концентрацию хлорида натрия, учитывая что в водных дисперсиях активированного бентонита полностью отсутствуют другие катионы (данные комплексонометрии). Содержание электролита регулировали путем добавления 1М раствора хлорида натрия. В ряде экспериментов разбавленные дисперсии готовились путем разбавления более концентрированных с последующим длительным перемешиванием и выдержкой до равновесного состояния.

Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 6

Исследование фазового состава и структуры бентонита и монтмориллонита проводили методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра D/MAX-2200, («Rigaku») с монохроматическим Cu K_{α}излучением и рабочим режимом: напряжение -40 кВ, ток - 30 мА. Размер областей когерентной дифракции (толщину кристаллических пластинок) определяли по методу Шеррера.

Размеры частиц и агрегатов в водных дисперсиях монтмориллонита с различной концентрацией и содержанием электролита определяли методом динамического светорассеяния (прибор Delsa^{тм} Nano (Beckman Coulter, Inc.). На этом же приборе определялся ζ-потенциал частиц. Все водные дисперсии для определения размеров частиц готовились с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-1 (15000 кГц, 5 мин). Кроме того, распределение частиц Таганского бентонита по размерам оценивали седиментационного методом анализа [8]. Анализ формы частиц проводился визуально при помощи электронных микрофотографий полученных на просвечивающем электронном микроскопе марки JEOL-JEM-200СХ. Для получения электронных изображений образцы готовили путем окунания медной сетки в порошкообразный дезориентированный монтмориллонит. Снимок делался при помощи цифровой камеры GATAN, качество 96 dpi, при увеличении до 300000.

Измерения вязкости проводились на 12 скоростном ротационном вискозиметре Полимер РПЭ-1М в диапазоне значений скоростей сдвига 0.6 – 720 с⁻¹, значения предела текучести и пластической вязкости определяли при помощи уравнения Бингама, с использованием метода наименьших квадратов, используя для расчета область высоких скоростей сдвига [3].

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгено-фазового и химического анализа, Таганский бентонит представляет собой смешанный кальциево-натриевый бентонит с межплоскостным расстоянием 1,4 нм и с высоким содержанием монтмориллонитовой фракции (более 90%). Содержание обменных двухвалентных катионов высоко и составляет величину порядка 60 мг-экв/100 г. Величина алсорбции КОЕ по метолу катионного красителя метиленового голубого [9] составляет величину 67.8 мг-экв/ 100 г. После перевода в натриевую форму значение КОЕ растет до 80.8 мг-экв/ 100 г, в результате очистки КОЕ увеличивается до 89.4 мг-экв/ 100 г.

На рис. 1 представлена рентгенограммы тонкодисперсной фракции очищенного натриевого бентонита. Как видно из представленных данных, в результате активации уменьшается величина межплоскостного

расстояния в результате замены двухвалентных катионов на одновалентные катионы натрия. Кроме того, как видно из графика, тонкодисперсная фракция является практически полностью мономинеральной и содержит преимущественно монтмориллонит с весьма незначительным содержанием каолинита и кварца, поэтому в дальнейшем в настоящей работе обозначается нами как Na+монтморилонит или, для упрощения – MMT



Рис. 1. Рентгенограмма тонкодисперсной фракции Na⁺-бентонита Таганского месторождения. Значение межплоскостного расстояния d₀₀₁ составляет 1.25 нм. Пик при 0.725 нм относится к примеси каолинита, при 0.334 нм – к примеси кварца.

На основании рентгеновских данных по методу Шеррера были определены размеры областей когерентного рассеяния вдоль оси С, которые в общем случае можно соотнести с толщиной частиц. При этом толщина частиц ММТ (H_{сp}) составила 4.4 нм, что соответствует числу слоев в первичной частице (N_{cp}), равному 3.

Типичные дифференциальные кривые численного и объемного распределения частиц по размерам приведены на рис. 2 для разбавленной 0.08% масс. дисперсии ММТ при содержании электролита около 10⁻³ М.

Как видно из рисунков, даже при низкой концентрации частиц в суспензии и низкой ионной силе раствора, в системе присутствует некоторое количество агрегатов, при этом общее их содержание невелико. При переходе к более концентрированным дисперсиям строение частиц в водных дисперсиях существенно меняется. В табл. 1 представлены значения электрокинетического потенциала и средние эквивалентные диаметры образцов, полученные методом динамического светорассеяния при различном содержании твердой фазы и электролита водных дисперсиях. В



Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц 0.08% дисперсии монтмориллонита по размерам: а) численное распределение б) объемное распределение (содержании электролита 10⁻³ моль/л).

%	C _{NaCl}	ζ.	Среднечисл.	Среднеобъемные диаметры образца и фракций, нм					
вес.	ммоль/л	мВ	диаметр <i>D питb</i> , нм	\overline{D}_{Vol}	Тонкая структура	Первичные частицы	Агрегаты	Агломераты	
0.08	1.0	-60.1	111	305	-	127	755	-	
0.75	5.0	-33.2	270	305	-	298	2418	9177	
0.75	10.0	-38.9	219	13131	-	235	934	13305	
0.75	15.0	-29.3	290	11646	-	327	896	11755	
2.25	15.0	-40.1	10.8	290	11	78	295	1466	

Таблица 1. Электрокинетический потенциал и средние эквивалентные диаметры частиц в дисперсиях ММТ, при различной концентрации твердой фазы и содержании электролита.

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает, что повышение количества монтмориллонита в водной дисперсии даже при низком содержании электролита приводит к появлению достаточно крупных фрагментов структуры вследствие агрегации частиц при образовании непрерывной гелевой сетки, Интересно отметить. что при снижении концентрации частиц эти фрагменты укрупняются до определенного уровня по мере увеличения содержания электролита, хотя и остаются подвижны и участвуют в броуновском движении. При увеличении концентрации основной кинетической единицей становятся по всей видимости первичные частицы, инкорпорированные в более прочную гелевую сетку.

Полученные результаты позволяют говорить о наличии двух критических концентраций в системе монтмориллонит – вода – электролит в области низких содержаний монтмориллонита - определенной критической концентрации – ϕ_0 , при которой структура начинает обнаруживать бингамовскую прочность, и определенной критической концентрации образования перколяционной структуры – ϕ_C .

О наличии определенных структурных изменений в водных дисперсиях ММТ говорят полученные данные по концентрационной зависимости КОЕ, представленные на рис. 3.

Как видно из представленных данных, значения КОЕ заранее приготовленных водных дисперсий оказываются ниже, чем величина 89.4 мг-экв/100 г, полученная при исследовании порошкообразного образца (по ГОСТовской методике) при одинаковом содержании монтмориллонита в образцах. Это означает, что при диспергировании порошкообразной глины требуется определенное время для образования типов структур, различных И такое структурообразование приводит, в зависимости от плотности возникающей структуры, к изоляции определенного числа заряженных активных центров. В случае водных дисперсий было обнаружено, что КОЕ заметно снижается до определенной концентрации частиц (порядка 2% масс.), после чего сохраняется практически неизменным.



Рис. 3. Зависимость КОЕ Таганского Na⁺монтмориллонита от концентрации частиц в водной дисперсии.

Зависимость предела текучести от концентрации суспензий, полученных путем разбавления исходной 6% дисперсии, с концентрацией хлорида натрия – 40 ммоль/л, таким образом, что содержание электролита снижалось пропорционально разбавлению (при неизменном соотношении C_{NaCl} :m_{глины}) представлена на рис. 4.

Как видно из графика, бингамовский предел текучести появляется при концентрации монтмориллонита порядка 0.75% масс (при этом содержание хлорида натрия составляет 5.3 ммоль/л).



Рис. 4. Зависимость бингамовского напряжения сдвига водных дисперсий MMT от содержания монтмориллонита.

1 - зависимость при высоком содержании электролита, 2 - зависимость при низком содержании электролита.

Экстраполяция начального участка этой зависимости к оси концентраций позволяет найти значение критической концентрации, при которой формально происходит переход псевдопластической системы из жидкообразного в твердообразное состояние (C_0). Кроме того, как следует из рисунка, при определенной критической концентрации твердой фазы (C_K), угол наклона концентрационной зависимости бингамовского напряжения резко меняется, что также является характерным для дисперсных систем [10].

Изучение реологических свойств водных дисперсий ММТ в области низких концентраций глины при низком содержании электролита, полученных путем разбавления 2.25% дисперсии с содержанием хлорида натрия 11 ммоль/л, показало, что характер зависимости предела текучести от концентрации монтмориллонита не изменяется, однако снижается критическая концентрация, соответствующая началу гелеобразования (C_0).

Поскольку электролит оказывает определяющее влияние на структуру водных бентонитовых дисперсий, особенно в области низких концентраций частиц, было исследовано реологическое поведение дисперсий вблизи критических концентраций в зависимости от содержания хлорида натрия в системе.

На рис. 5. представлены кривые течения 2.25% дисперсий ММТ с различным содержанием электролита (начиная с минимальной концентрации хлорида натрия, равной 4 ммоль/л). Из рисунка хорошо видно, что до определенного момента добавление электролита ведет к увеличению предела текучести, что, повидимому, связано с ростом числа коагуля-



Рис. 5. Кривые течения 2,25% суспензий монтмориллонита при различном содержании электролита (ммоль/л): 1 – 4; 2 – 11; 3- 17; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 29; 7 – 34; 8 – 51.

ционных контактов, однако при дальнейшем росте концентрации хлорида натрия значение бингамовского предела текучести практически достигает максима при содержании хлорида натрия свыше 0.03 моль/л. При этом, как показали эксперименты, значение КОЕ для всех 2.25% дисперсий не зависит от содержания электролита в системе и остается постоянным. Полученные данные расходятся с данными [11], согласно которым в данной области концентраций хлорида натрия происходит снижение прочности структуры в случае 2% дисперсии Вайомингского натриевого монтмориллонита.

В области низких концентраций монтмориллонита (вблизи порога появления бингамовского предела текучести), влияние электролита на реологию дисперсий носит более сложный характер (рис. 6).



Рис. 6. Кривые течения 0,76% суспензий ММТ при различном содержании электролита (ммоль/л): **1** – 1.7; **2** – *3*.1; **3**- *6*.0; **4** – *10*.2; **5** – *11*.4; **6** – *12*.9; **7** – 14.3.

В области низких концентраций хлорида натрия (до порога коагуляции) прочность структуры снижается по причине т.н. электрореологического эффекта, возникающего при сжатии двойного электрического слоя [11, 12]. Вслед за этим наблюдается упрочнение структуры, вызванное образованием коагуляционных контактов между частицами, однако дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к образованию крупных оседающих агрегатов, в результате чего прочность дисперсий снижается.

Экспериментально определенное значение порога перколяции достаточно мало отличается от теоретического значения, рассчитанного в т.н. приближении жестких сфер. Если условно рассматривать частицы монтмориллонита как пластинки с характерными размерами a, b, c, значение с можно принять равным толщине т.н. области когерентного рассеяния, которая по данным рентгено-структурного анализа составляет 4.4 нм, а значения длины и ширины можно получить из анализа электронных микрофотографий монтмориллонита (рис. 7).



Рис. 7. Электронная микрофотография (ПЭМ) порошкообразного монтмориллонита.

Если очень приблизительно принять, что величина а составляет 400 нм и b - 200 нм, можно рассчитать сферу которую занимает одна такая частица, если найти наиболее длинную ее диагональ и принять ее за диаметр такой жесткой сферы. В этом случае объем сферы будет равен 8.9·10⁻²⁰ м³, в то время как собственный объем одной частицы составляет величину 3.5·10⁻²² м³. Отношение этих объемов дает критическую концентрацию 0.39% об (или 1.06% масс.), которая по величине занимает промежуточное положение между двумя критическими концентрациями, обнаруженными по данным реологии. Следует отметить, что определение точного значения критической концентрации требует учета энергии взаимодействия частиц, зависящей от присутствия электролита в системе.

Выводы

Таким образом, было показано, что реологическое поведение водных бентонитовых дисперсий в области малых концентраций весьма сильно зависит от концентрации глинистых частиц и содержания электролита в системе. При этом ряд физико-химических параметров водных дисперсий Na+-монтмориллонита обнаруживает скачкообразное изменение, причем можно говорить, по крайней мере, о двух критических концентрациях – концентрации, при которой в водной дисперсии появляется предел текучести и концентрации, при которой происходит образование прочного перколяционного кластера.

Нижняя критическая концентрация существенно зависит от содержания электролита в системе и определяется толщиной ДЭС вокруг частиц в разбавленных устойчивых золях. В этой области концентраций образуется малопрочный гель, в котором частицы структурируются в результате взаимного отталкивания

(repulsive gel). Верхняя критическая концентрация определяется, в первую очередь, концентрацией самих частиц монтмориллонита. При содержании частиц ниже этой концентрации система, по всей видимости, является не устойчивой по отношению к электролиту, который, при его содержании выше порога коагуляции, вызывает появление осадка. При содержании частиц, превышающем порог перколяции. структура геля оказывается устойчивой по отношению к электролиту, и его добавление вызывает упрочнение структуры геля.

Упрощенный теоретический расчет критической концентрации структурообразования с использованием модели твердых сфер дает значение критической концентрации достаточно близкое к значениям, определяемым из результатов реологических измерений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мерабишвили. М.С. Исследование и технологическая оценка бентонитов // В кн. Бентониты. – М.: Наука, 1989. С. 155–161.

2. Литяева З.А., Рябченко В.И. Глинопорошки для буровых растворов. – М. «Недра», 1992. 192 с..

3. Van Olphen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. - NY: Interscience, 1977. 318 p.

4. Van Olphen H. Forces between suspended bentonite particles. Publication № 62. Shell Development Company, Exploration and prediction research division. Huston: Texas. 2008. P. 204–224.

5. Rend B., Pekenc E., Goodwin J.W., Smith R.W. Investigation into the existent of edge-face coagulated structures in Na-rich montmorillonite suspensions // J. of Chemical Society Faraday Transaction. 1980. V. 1. № 76. P. 225–235.

6. Chen J.S., Cushman J.H., Low P.F. Rheological behavior of Na-montmorillonite suspesions at low electrolyte concentrations // Clays and Clay minerals. 1990. V. 38. P. 57–62.

7. Покидько Б.В, Туторский И.А., Битт В.В. Адсорбция хлоридов алкилдиметилбензиламмония слоистыми силикатами различных месторождений и некоторые свойства органобентонитов // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 6. С. 792–797.

8. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. – М.: Химия, 1974. 224 с.

9. ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена.

10. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. 2004. Т. 73 № 1. С. 39–62.

11. Permien T., Lagaly G. The Rheological and Colloidal Properties of Bentonite Dispersions in the Presence of Organic Compounds V. Bentonite and Sodium Montmorillonite and Surfactants // Clays and Clay Minerals. 1995. V. 43. № 2. P. 229–236.

12. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. – М.: Химия, 1992. 252 с.

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 677.494:677.46.021.5

УЛЬТРАТОНКИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА (ПГБ), МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

О.В. Староверова, аспирант, А.А. Ольхов, старший научный сотрудник, С.В. Власов, профессор, «Г.М. Кузьмичева, профессор,

С.Б. Бласов, профессор, "1 .м. Кузьмичева, профессор,

*Е.Н. Доморощина, научный сотрудник, **Ю.Н. Филатов, профессор

кафедра Химии и технологии переработки полимеров и композиционных материалов, *кафедра Физики и химии твердого тела,

**кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева,

МИТХТ им. М.В.Ломоносова e-mail: thalipha@mail.ru, galkuz@mitht.ru

птимизированы технологические характеристики формовочных полимерных растворов (вязкость, электропроводность) и параметры ЭФВ (электроформование волокнистых материалов) – процесса на основе поли-3-гидроксибутирата, модифицированных наноразмерным диоксидом титана. Композитные материалы изучены методами рентгенографии, дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и физико-механического анализа (испытания на разрыв-удлинение). Установлено существенное улучшение их физико-механических характеристик (разрывная длина, относительное удлинение) и стойкости к старению.

The technological characteristics of spinning polymer solutions (viscosity, conductivity) and the parameters of the EPI – a process based on poly-3-hydroxybutyrate modified with nanoscale titanium dioxide were optimized. The composite materials were studied by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and physico-mechanical analysis (tensile test, elongation). A significant improvement in their physical and mechanical properties (breaking length, elongation) and resistance to the maturing were found.

Ключевые слова: полимерные композиционные микроволокнистые материалы, наноразмерный диоксид титана, полигидроксибутират, электроформование.

Key words: polymer composites, nanoscale titanium dioxide, polyhydroxybutyrate, electrospinning.

Сейчас особый интерес представляют композиты из полимеров и наноразмерных объектов, которые демонстрируют уникальный набор характеристик, наиболее перспективно R качестве нанообъектов применение образцов с наноразмерным диоксидом титана, что обусловлено образованием поверхностных гидроксильных групп с высокой реакционной способностью, самогенерирующихся при контакте с электролитами при уменьшении размеров кристаллитов до 100Å и ниже и высокой эффективностью окисления практически любых органических соединений или многих биологических объектов. Многие применения TiO₂ основаны на использовании модификации со структурой анатаза (одна из трёх природных полиморфных модификаций двуокиси титана), которая обладает минимальной поверхностной энергией и большой концентрацией на поверхности групп ОН. Наноразмерная п-модификация TiO₂, согласно [1, 2], по вышеописанным свойствам значительно превосходит анатаз. Управляющими характеристиками при использовании модификаций диоксида титана являются вид модификации TiO₂, размер наночастиц и кристаллитов (областей когерентного рассеяния), удельная поверхность, размер и объем пор. Данные объекты могут использоваться в качестве наполнителей полимеров, в частности, полигидроксибутирата (ПГБ), для изменения их свойств.

ПГБ является наиболее распространенным представителем нового класса биоразрушаемых термопластов - полиоксиалканоатов: он демонстрирует высокую прочность и способность к биоразложению в естественных климатических условиях, обладает высокой температурой плавления и кристаллизации, а также умеренную гидрофильность и нетоксичность (при биодеструкции разлагается на СО₂ и воду) [3]. Гомогенный ПГБ по механическим свойствам сходен с полипропиленом, но обладает лучшими газобарьерными свойствами, большей устойчивостью к УФ-облучению, хорошей водостойкостью и теплоустойчивостью, низкой проницаемостью для водяного пара [4, 5]. Благодаря этим свойствам, в особенности, биосовместимости и биоразлагаемости. ПГБ имеет тенденцию к замещению полиолефинов в биомедицинских целях, а также для упаковки. Но ряд его свойств (термическая стабильность, газопроницаемость, пониженная растворимость и стойкость к горению) недостаточны для широкомасштабного применения.

Электроформование (ЭФВ) является сухим бесфильерным методом, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий транспорт отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется исключительно электрическими силами и в едином рабочем пространстве. Материалы ФП (фильтры Петрянова), полученные этим методом, с успехом применяются в различных областях, в основном в промышленности для очистки воздуха и газов от аэрозолей. Или же в медицине и биохимии для стерилизации воздуха, очистки от бактерий и вирусов [6]. ПГБ, благодаря своим биоразлагаемости и биосовместимости, способен расширить применение этих материалов в медицине. Полученный в ходе данного исследования материал обладает потенциалом многофункционального использования в качестве основы для выращивания клеток, заплаток на внутренние органы, доставки лекарственных средств и их пролонгированного действия в результате постепенного высвобождения лекарства из волокнистого слоя. Модифицированный бактерицидным TiO₂, нетканый волокнистый материал на основе ПГБ может применяться как раневое покрытие или повязка, а также как самостерилизующаяся упаковка для медицинских инструментов.

При электроформовании формовочных растворов используются различные добавки, которые по своему назначению можно разделить на технологические и эксплуатационные. Первые используются для регулирования вязкости и электропроводности формовочных растворов и скорости волокнообразования, а вторые предназначены для придания желаемых свойств волокнистой продукции. В данном исследовании в качестве технологической добавки использовалась соль тетрабутиламмоний йодид – ТБАИ (1%), а в качестве эксплуатационной – наноразмерные модификации диоксида титана со структурами анатаза и η-модификация TiO₂ (~0.01 %).

Цель работы – получение полимерных композиционных микроволоконистых материалов на основе полигидроксибутирата и диоксида титана двух наноразмерных модификаций и установление роли наполнителя в проявлении эксплуатационных свойств полученных композитов.

Методика эксперимента

Образцы диоксида титана с наноразмерными модификациями анатаза (рис. 1а) и η -TiO₂ (рис. 1б) (VII и VI) синтезированы сульфатным способом из двух исходных реагентов (TiO)SO₄ xH₂SO₄ yH₂O (I) и (TiO)SO₄ 2H₂O (II) [7].



Рис. 1. Дифрактограммы образцов, содержащих анатаз (a) и η-TiO₂ (б).

Образцы диоксида титана и полученных композиций с полимерами изучены рентгенографическим методом: дифрактометры HZG-4 (Ni-фильтр) и ДРОН-3М (графитовый плоский монохроматор) на Cu K_{α} излучении (съемка на отражение; интервал углов 20 2–80°, вращение образца, пошаговый режим: время набора импульсов 10 с, величина шага 0.02°). Обра-

ботка массива экспериментальных данных осуществлена по программе PROFILE FITTING V 4.0. Качественный фазовый анализ образцов проведен с использованием базы данных JCPDS PDF-2, структурного банка данных ICSD и оригинальных работ. В образце VII, содержащем анатаз, присутствует в качестве примеси очень малое количество β -TiO₂ (JCPDS 46-1238) (рис. 1а).

Размеры частиц (область когерентного рассеяния) для образцов с TiO₂ рассчитаны по формуле Селякова-Шеррера $L = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$, где

 $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ — физическая ширина пика для изучаемой фазы (дифракционные отражения аппроксимированы функцией Гаусса), *В* интегральная ширина пика, *b* — инструментальная поправка (в качестве эталона использовался α -Al₂O₃: *b* ~ 0.14°), *k* ~ 0.9 — эмпирический коэффициент, λ — длина волны. Для расчета использовалось отражение при 20 ~ 25°. Стандартное отклонение ±5%. Анализ полученных значений размеров областей когерентного рассеяния (величина *L*) образцов с η-TiO₂ и анатаза, показал, что величина *L* соответственно *L* = 50(2)Å и *L* =100(5)Å, т.е. размер кристаллитов для образцов с η-TiO₂ значительно меньше.

Исходный полигидроксибутират (порошок ПГБ) с молекулярной массой 460 кДа получен компанией BIOMER (Германия) методом микробиологического синтеза. В качестве растворителя для приготовления формовочного раствора использовался хлороформ (ХФМ), а для регулирования вязкости и электропроводности и скорости волокнообразования – муравьиная кислота (МК, НСООН) и тетра-бутиламмоний йодид (ТБАИ, {[CH₃(CH₂)₃]₄N}) (рис. 2а).

Электроформование нанокомпозиционных волокон на основе ПГБ с диоксидом титана осу-

ществлено на опытной лабораторной установке. Динамическая вязкость растворов полимеров исследована на вискозиметрах Гепплера и Брукфильда в зависимости от концентрации ПГБ в ХФМ/МК. Электропроводность полимерных растворов измерена на приборе E7-15.

Элетроформование осуществлялось при динамической вязкости раствора 2-9 Пз, удельной объёмной электропроводности ~ 10^{-3} (Ом·м)⁻¹, объемном расходе формовочного раствора 10- $12 \cdot 10^{-5}$ г/с, напряжении электрического поля 15 кВ, расстоянии между электродами 18 см. Элетроформование осуществлялось при динамической вязкости раствора 2-9 Пз, удельной объёмной электропроводности ~ 10^{-3} (Ом·м)⁻¹, объемном расходе формовочного раствора 10- $12 \cdot 10^{-5}$ г/с, напряжении электрического поля 15 кВ, расстоянии между 3.10° (Ом·м)⁻¹, объемном расходе формовочного раствора 10- $12 \cdot 10^{-5}$ г/с, напряжении электрического поля 15 кВ, расстоянии между электродами 18 см.

Распределение волокон из раствора ПГБ в ХФМ/МК (0.9:0.1) с ТБАИ по лиаметрам исследовано методом микроскопии (оптический микроскоп МБИ-6; сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-1000). Ориентация волокон изучена методами двулучепреломления и поляризационной ИК-спектроскопии (ИКспектрометр SPECORD М 80). Теплофизические характеристики порошка (рис. 2б, в), плёнок ПГБ (рис. 2г) и волокон на основе ПГБ (рис. 2 д, е) (температура плавления и кристаллизации, степень кристалличности, температуры начала термо- и термоокислительной деструкции) получены с помощью дифференциально сканирующеих калориметров ДСМ-2 и Perkin Elmer Pyris 6 DSC. Прочность волокнистых материалов из ПГБ изучена на разрывной машине РМ-3-1 по методике измерения механических свойств МИ-ЛА-4-07 [8], а кинетика УФ старения - с использованием камеры искусственной погоды Feutron 1001 (Германия). Облучение осуществляли ртутной лампой высокого давления (мощность 375 Вт, расстояние до образцов – 30 см).



Рис. 2. Дифрактограммы образцов (табл. 1): ТБАИ (*a*), порошок ПГБ – I (*б*) и измененный по свойствам порошок ПГБ (*в*), из которого получение волокон невозможно, пленка ПГБ (7% ПГБ в ХФМ) – II (*г*), волокна ПГБ (7% ПГБ в ХФМ) – III (*д*), волокна ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ) – IV (*e*)





Продолжение рисунка 2.

Результаты и их обсуждение

В результате исследования электропроводности полимерных растворов и выбора смеси растворителей использовали концентрацию ТБАИ в растворе 1 г/л. А за счет введения МК, запускающей процесс деструкции макромолекул ПГБ, удалось поднять концентрацию ПГБ до 7 масс. %. для увеличения производительности процесса. На рис. 3 представлены зависимости изменения динамической вязкости растворов ПГБ в смеси растворителей ХФМ/МК (0.9:0.1) в зависимости от времени (величина т, час), из чего следует, что с добавлением муравьиной кислоты (МК) с течением времени наблюдается уменьшение вязкости раствора.

Через ~ 120 часов вязкость понижается так, что ЭФВ-процесс не идёт.



0 100 200 300 400 500 600 Рис. 3. Зависимость динамической вязкости раствора с разной концентрацией ПГБ в ХФМ/МК и с постоянным содержанием ТБАИ (1 г/л) от времени: 1, 2, 5 – образцы ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК) приготовлены в разное время,
3 – образцы ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК + η-ТіО₂),
4 – образцы ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК + анатаз).

Из 7%-ного раствора ПГБ в ХФМ/МК были получены волокна с 850-1250 нм (рис. 4, 5), причём с увеличением расхода формовочного раствора (величина G) ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ диаметр волокон практически не меняется (рис. 6).



Рис. 4. Микрофотография волокнистого материала, полученного из формовочного раствора 7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ.



Рис. 5. Распределения по диаметрам волокон, полученных из формовочного раствора 7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ.



Изучение ориентации макромолекул полимера в волокнах методом двулучепреломления показало, что макромолекулы в отдельных волокнах четкую выраженную ориентацию вдоль направления волокна. Однако, вследствие того, что волокна в нетканом материале уложены хаотически, степень ориентации макромолекул в волокне определить количественно не представляется возможным. С другой стороны, исследование волокнистых материалов методом дифференциальной сканирующей калориметрии также не исключает ориентирование макромолекул в волокне: при малых скоростях сканирования появляется небольшой эндотермический пик при 190÷200°С, который указывает на присутствие предельно выпрямленных цепей полимера, причем при повторном плавлении полимера пик исчезает.

Таблица 1. Состав и обозначение рецептур.

Рецептура	Состав
Ι	Порошок ПГБ
II	Пленка ПГБ: 7% ПГБ в ХФМ
III	Волокна ПГБ: 7% ПГБ в ХФМ
IV	Волокна ПГБ: 7% ПГБ + 1г/л ТБАИ в ХФМ/МК
V	Волокна ПГБ: 7% ПГБ + 1г/л ТБАИ в ХФМ/МК (сформованные спустя сутки
	после приготовления раствора)
VI	Волокна ПГБ: 7% ПГБ + $1 \Gamma / \pi$ ТБАИ + η -ТіО ₂ в ХФМ/МК
VII	Волокна ПГБ: 7% ПГБ + 1г/л ТБАИ + ТіО ₂ (анатаз) в ХФМ/МК

Анализ результатов ИК-спектроскопии при сопоставлении волокон ПГБ и рецептуры волокна ПГБ с η -TiO₂ (табл. 1) позволяет также качественно оценить наличие ориентации: R=D_{отн(||)}/D_(\perp), где D_{отн(||)} и D_(\perp) отнесённая интенсивность структурных полос 1196-1175см⁻¹ проходных цепей в ИК-спектрах ПГБ соответственно при нормальном и перпендикулярном расположении образца. (рис. 7).



Рис 7. Зависимость ИК-дихроизма от рецептуры волокна.

Физико-механические испытания материалов (табл. 2, 3) показывают, что введение в рецептуру формовочного раствора наноразмерного диоксида титана значительно меняет свойства конечного волокнистого материала, причем наблюдается явная связь с видом модификации: разрывная длина больше, а относительное удлинение меньше у волокон $\Pi\Gamma F + \eta$ -TiO₂ (рецептура VI) по сравнению с волокнами $\Pi\Gamma F$ +TiO₂ (анатаз) (рецептура VII).

Расчет размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) свидетельствует о том, что введение наноразмерных диоксида титана приводит к увеличению размера кристаллитов волокна (расчет проведен по отражению $2\theta \sim 13^{\circ}$), причем в большей степени для рецептуры с анатазом: L=420Å, L=450Å, L=470Å соответственно для рецептуры IV, VI и VII. Степень кристалличности волокна с добавлением диоксида титана, согласно рентенографическому анализу, уменьшается, причем самая малая степень кристалличности наблюдается у волокон ПГБ + η -TiO₂ (рецептура VI) (рис. 9).

С введением TiO₂ эластичность волокон увеличивается за счёт снижения степени кристалличности (рис. 10), которая рассчитана по формуле: $\alpha_{\kappa p} = \frac{H_{nn}}{146}$, где H_{nn} – теплота

плавления в Дж/г, определенная из площади пика плавления (табл. 3), 146, Дж/г – теплота плавления полностью закристаллизованного ПГБ по данным [9], причем для образца с рецептурой VI больше по сравнению с рецептурой VII.

Та	блица 2. Влияние реце	птуры на физи	ко-механические с	свойства волокнистого материала.			
Рецеп (табл	Рецептура Раз (табл. 1)		Относит воле	ительное удлинение при разрыве локнистых материалов, ε, %			
IV VI VI	7 []	0.7 1.4 1.2	20 50 60				
	Tać	блица 3. Темпе	ратура плавления	образцов рецептур на основе ПГБ.			
	Рецептура (табл. 1)	№ нагрева	Т _{пл} . ^о С	Площадь пика плавления, мДж			
порошок	Ι	1	175	809			
		2	174	744			
пленка	II	1	176**-163*	817*			
		2	170	870			
волокна		1	177	850			
	IV	2	169**-160*	944*			
		1	177	731			
	V	2	172**-163*	723*			
		1	177	844			
	VI	2	170	828*			
		1	177	799			
	VII	2	172**-163*	837*			



Рис. 8. Дифрактограммы образцов (табл. 1): волокна ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ + TiO_2 -анатаз) –VII (*a*), волокна ПГБ (7% ПГБ в ХФМ/МК с ТБАИ + η - TiO_2) –VI (*б*).



Рис. 9. Зависимость степени кристалличности от рецептуры при различных скоростях (метод ДСК) при 20°С/мин и 8 °С/мин.



Рис. 10. Зависимость периода индукции от рецептуры.

Исследование УФ – старения показало (рис. 10), что волокна, модифицированные диоксидом титана, проявляют большую стойкость к УФстарению по сравнению с рецептурами без диоксида титана, хотя индукционный период для волокон VII меньше, чем для образцов остальных рецептур (в частности, VI), но скорость УФ-деструкции для этих двух волокон сравнимы (рис. 11).



Рис. 11. Зависимость потери массы навески от времени выдержки в УФ.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований была разработана методика получения композитных материалов на основе биополимера полигидроксибутирата и установлена связь рецептуры формовочного раствора со свойствами нетканых материалов на его основе. Введение наноразмерных модификаций диоксида титана в ПГБ приводит к улучшению физико-механических свойств, а также действует как УФ-стабилизатор.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Dadachov M. «Novel titanium dioxide, process of making and method of using same» United States Patent Application Publication (August 3, 2006), US 2006/0171877.

2. Dadachov M. «Novel adsorbents and process of making and using same» United States Patent Application Publication (July 6, 2006), US 2006/0144793.

3. Фомин В. А., Гузеев В. В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42–46.

4. Pralay Maiti, Carl A. Batt, and Emmanuel P. Giannelis. New Biodegradable Poly hydroxybutyrate/ Layered Silicate Nanocomposites // Biomacromolecules. 2007. V. 8. P. 3393–3400.

5. Ольхов А.А. Экологические безопасные саморазрушающиеся композиционные пленки на основе полиэтилена и полигидроксибутирата: дисс. ... кан. техн. наук. – М., 2001. 129 с.

6. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Химия, 2001. 231 с.

7. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Белогорохова Л.И., Маврин Б.Н., Чернобровкин М.Г., Белогорохов А.И. Получение, характеризация и свойства наноразмерных модификаций диоксидла титана со структурами анатаза и ηTiO₂ // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 5. С. 913–918

8. Будыка А.К., Филатов Ю.Н., Грачев А.А., Филатов И.Ю. Волокнистые фильтрующие и сорбционно- фильтрующие материалы ФП. Методика измерения механических свойств МИ-ЛА-4-07. – М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, 2007.

9. Barham P.J., Keller A., Otun E.L., Holmes P.A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate // J. Master. Sci. 1984. V. 19. P. 2781–2794.

О ТЕХ, КТО НАЧИНАЛ НАШУ ИСТОРИЮ. А.Н. РЕФОРМАТСКИЙ И С.Г. КРАПИВИН. (из серии статей, посвященных истории МВЖК – 2-го МГУ – МИТХТ)

Л.Г. Васичева, заместитель директора

Музей истории МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: muzey@mitht.ru

В фондах Российского Государственного Исторического Архива есть два очень интересных документа. Они относятся к началу научной и педагогической деятельности двух преподавателей, стоявших у истоков МВЖК – Сергея Гавриловича Крапивина и Александра Николаевича Реформатского. Это – автобиографии ученых, по удивительному совпадению написанные ими в 29 лет. В этом возрасте каждый из них уже добился определенных успехов в любимой ими химии.

Сергей Крапивин проявил интерес к химии, уже учась в Одесском реальном училище. Получив аттестат зрелости весной 1885 г., он уже осенью этого же года поступил на отделение естественных наук физико-математического факультета Императорского Новороссийского Университета (г. Одесса). Практические работы по органической химии проходили в лаборатории под руководством профессора Н.Д. Зелинского.

С января по март 1890 г. С.Г. Крапивин подвергался испытаниям в Государственной физикоматематической комиссии, после которых был удостоен Диплома 1-ой степени.

В октябре 1890 г. Сергей Крапивин был избран сверхштатным лаборантом. Ему доверяли ассистировать на лекциях и руководить практическими занятиями по определению физических постоянных.

В октябре 1891 г. С.Г. Крапивин поступил в Лейпцигский Университет, в котором в течение полутора лет слушал лекции и работал по химии у профессора Оствальда. По возвращении из-за границы преподавал в частной гимназии естественные науки и читал лекции по химии в Одесской зубоврачебной школе.

В течение 1896 г. Сергей Крапивин проходил испытания на степень магистра химии на физикоматематическом факультете Императорского Московского Университета.

ogreen support 20 4/1 Tomes Факсимиле автобиографии С.Г. Крапивина (фрагмент).

Весной 1897 г. С.Г. Крапивин получает от факультета командировку за границу за свои средства. В ней он использует возможность ознакомиться с различными методами исследований, которые

практиковались в лабораториях профессора Нерста в Геттингеме. По возвращении в Россию Сергей Крапивин вернулся к профессору Зелинскому и ассистировал ему на лекциях, а также руководил практическими занятиями по органической химии. В конце своей автобиографии Сергей Гаврилович Крапивин приводит список опубликованных научных статей, написанных совместно с Зелинским. Опубликованы они были в Журналах Русского Физико-Химического Общества в 1889, 1890 и 1892 гг.[1].

Иного опубликована совенно us corre antiner. mapa rezorgianypos processio 200 mpe ĦC P. Ó hice cerus R.O. _______ und 2 09 ori Radohn inter) nehr U. unekamo 100 daun

Факсимиле автобиографии С.Г. Крапивина (фрагмент).

Известный русский химик Александр Николаевич Реформатский родился в семье священника в 1864 г. Поэтому первоначальное образование получил в Духовном Училище г. Кинешмы и продолжил его в Духовной Семинарии г. Костромы. Но интерес к естественным наукам побудил 18-летнего Александра Реформатского поступить вольным слушателем на естественное отделение физико-математического факультета Казанского Университета. И уже через год, получив аттестат зрелости, он был зачислен туда полноправным студентом. Через 4 года Александр Реформатский блестяще окончил университетский курс с одновременным присвоением степени кандидата наук. За кандидатскую работу «Исследование льняной кислоты» ему была вручена золотая медаль.

Молодого талантливого химика было решено оставить на кафедре химии для приготовления к профессорскому званию. Но в том же 1889 г. А.Н. Реформатский получил предложение перейти на службу в Московский Университет, где состоял, как и Крапивин, сверхштатным лаборантом при лаборатории органической и аналитической химии.

В возрасте 25 лет А.Н. Реформатский успешно выдержал экзамен, проходивший в Казанском Университете, на степень магистра химии. Через 3 года 28-летнему Александру Реформатскому доверили читать лекции в Московском Университете. Активную преподавательскую деятельность он успешно совмещал с бурной научной работой. С 25 лет он являлся членом Санкт-Петербургского Физико-Химического Общества, состоял в Московском Обществе Любителей Естествознания, Антропологии и Этнографии; с 27 лет А.Н. Реформатский состоял членом аналитической комиссии при Химическом Отделении Общества Любителей Естествознания и в Обществе Охранения Народного Здравия. Его научные статьи, так же как и Крапивина, были опубликованы в авторитетном научном Журнале Русского Физико-Химического Общества [2].

Эти ученые посвятили значительную часть своей жизни становлению и процветанию МВЖК, куда они были приглашены для преподавания в 1900 г., а впоследствии и 2-го МГУ. Александр Николаевич Реформатский в 1930 г. при реорганизации 2-го МГУ перешел на работу в Московский Пединститут, а Сергей Гаврилович Крапивин в 1923 г. был удален руководством 2-го МГУ с физико-математического отделения за отстаивание своей позиции.

Судьбы этих двух выдающихся химиков, такие разные с первого взгляда, являются примером беззаветного служения науке и преподавательской деятельности. Именно такие личности определили высочайший уровень преподавания в МВЖК, а затем и во 2-ом МГУ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. РГИА. Ф. 733, оп. 150, д. 1476. 2. РГИА. Ф. 733, оп. 150, д. 926.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Тематика и виды публикаций

Научно-технический журнал «Вестник МИТХТ» публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Все поступающие в редакцию материалы проходят рецензирование.

Журнал «Вестник МИТХТ» входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным направлениям:

05 – Технические науки (05.13.01; 05.17.02; 05.17.04; 05.17.06; 05.17.08; 05.27.06);

02 – Химические науки (02.00.01; 02.00.02; 02.00.03; 02.00.04; 02.00.06; 02.00.08; 02.00.10, 02.00.11; 02.00.13; 02.00.21);

03 - Биологические науки (03.00.23);

08 – Экономические науки (08.00.05).

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 следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Химия и технология редких и рассеянных элементов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий
- Проблемы высшей школы

Электронная версия журнала находится по адресу: <u>http://www.mitht.ru/vestnik</u>.

Оформление рукописей

В редакцию необходимо представить:

- о рукопись статьи, напечатанную на бумажном носителе, в 2-х экземплярах, один из которых должен быть подписан всеми авторами статьи;
- электронную версию (на компакт-диске или флеш-носителе); файл именуется по фамилии первого автора латиницей; точное соответствие текста в напечатанном и электронном варианте строго обязательно;
- о экспертное заключение;
- о сопроводительное письмо от организации, в которой выполнена работа (за исключением статей, подготовленных авторами из МИТХТ);
- о заполненный договор о передаче авторского права (два оригинальных экземпляра). Бланк договора и доверенности (на право заключения договора при наличии нескольких авторов) размещен на сайте.

Рукописи могут быть предоставлены в редакцию журнала следующими способами:

• по электронной почте: vestnik@mitht.ru; в теме письма указать «Vestnik_Author», где Author – фамилия первого автора статьи, написанная латиницей;

непосредственно в редакцию по адресу: 119571 Москва, пр. Вернадского, д. 86, ком. Л-119.

Документ должен быть подготовлен в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате doc. Рукопись должна быть напечатана через полтора интервала, поля по 2 см со всех сторон. Нумерация страниц и приложений текста должна быть сквозной. Рекомендуемый объем – 8–10 страниц формата A4.

Рукопись должна содержать:

УДК;

название статьи (шрифт 14, Arial, полужирный, прописными буквами, по центру);

инициалы, фамилии авторов (шрифт 14, Times New Roman, полужирный); с указанием ученой степени, ученого звания и должности каждого автора (шрифт 12, Times New Roman, полужирный);

полное наименование кафедры (для МИТХТ) или учреждения, где работают авторы (шрифт 11, Times New Roman, курсив); авторов из различных организаций следует обозначить звездочками;

e-mail автора для переписки (шрифт 10, Times New Roman, курсив);

аннотацию (не более 250 символов), которая должна адекватно представлять содержание и результаты статьи, на русском языке и ее перевод на английский язык (шрифт 9, Arial, курсив);

ключевые слова (от 5 до 8 слов или сочетаний), которые характеризуют содержание статьи, на русском и английском языках; ключевые слова приводятся в именительном падеже и печатаются строчными буквами, через запятые (шрифт 9, Arial, курсив);

текст статьи (шрифт 12, Times New Roman), который рекомендуется разбить на разделы: Введение (и постановка задачи)

для статей физико-химической тематики:

Экспериментальная часть

Результаты и их обсуждение

для статей, посвященных синтезу:

Результаты и их обсуждение

Экспериментальная часть

Заключение и/или выводы

Указание источников финансирования данной работы (если таковые имеются), благодарности от авторов

список использованной литературы (шрифт 12, Times New Roman, с новой страницы), оформленный в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. Цитируемая литература нумеруется в порядке упоминания в тексте, порядковый номер ссылки заключается в квадратные скобки. Список литературы должен быть сформирован вручную, не используя функцию «СПИСОК».

Обязательно указание количества страниц для книг или интервалов страниц для статей.

Для источников информации из Интернета следует указывать полный веб-адрес ссылки.

Образец оформления списка литературы

Статьи из журналов:

1. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // Успехи химии. Т. 61. № 2. С. 320–331.

2. Евстигнеева Е.М., Флид В.Р. Нетрадиционное аллилирование производных нонборнена и нонборнадиена: стехиометрия и катализ // Известия АН. Сер. хим. 2008. № 4. С. 823–830.

3. Corradini R., Silvestro G.D., Sforza S., Palla G., Dossena A., Nielsen P.E., Marchelli R. Direct enantiomeric separation of N-aminoethylamino acids: determination of enantiomeric excess of chiral peptide nucleic acids (PNAs) by GC // Tetrahedron: Asymmetry. 1999. V. 10. P. 2063–2066.

Книги:

4. Варгафтик Н.Б. Справочник по термодинамическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. 720 с.

5. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации: учеб. пособие для вузов. В 2 т. / Под ред. Л.А. Серафимова. – М.: Химия, 2004. Т. 2. 416 с.

6. Вернадский В.И. Избранные сочинения: в 5 т. Т. 5. Биосфера: статьи по биогеохимии, почвам, газам, метеоритам и космической пыли. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 420 с.

7. Taylor M.D. Enzyme cascades: Coagulation, fibrinolysis and hemostasis // In: Comprehensive medicinal chemistry / Ed. P.G. Sammes, J.B. Taylor. – London: Pergamon Press, 1990. V. 2. P. 481–500.

Авторефераты и диссертации:

8. Колючкина Г.Я. Исследование в области разделения гетероазеотропных смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1972. 25 с.

9. Брук Л.Г. Методы выдвижения и дискриминации гипотетических механизмов каталитических реакций как основа разработки карбонилирования алкинов: дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1996. 317 с.

Патенты:

10. Евстигнеева Р.П., Желтухина Г.А., Зарубина Т.В., Небольсин В.Е., Носик Д.Н., Носик Н.Н. Производные гемина и их фармацевтически приемлемые соли, способ получения, применение и фармацевтическая композиция: пат. 2238950 Рос. Федерация. № 2002111028/04; заявл. 25.04.2002; опубл. 27.10.2004, Бюл. № 35. 23 с.

В конце статьи, после основного текста и списка литературы, необходимо поместить на английском языке:

название статьи (шрифт 14, Arial, полужирный, прописными буквами);

инициалы, фамилии авторов – шрифт 14, Arial, полужирный;

Также необходимо указать фамилию, имя, отчество, контактный телефон и e-mail автора, с которым следует вести переговоры по вопросу публикации.

Допускается архивировать текстовые документы и рисунки (rar, zip).

При оформлении рукописи просим соблюдать следующие требования:

автоматической расстановкой переносов не пользоваться;

в качестве кавычек использовать следующие «...»;

в десятичных дробях по тексту, в рисунках использовать точку для отделения целой части от дробной;

при выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться Международной системы единиц СИ;

используемые в статье сокращения следует расшифровывать при первом упоминании в тексте (за исключением общепринятых сокращений)

Формулы набираются в стандартном редакторе для Word, в редакторе формул Microsoft Equation 3.0. Использование других программ должно быть предварительно согласовано с редакцией. Размеры в математическом редакторе: обычный символ 10 пт, крупный индекс 8 пт, мелкий индекс 6 пт, крупный символ 12 пт, мелкий 8 пт. Если в тексте используется несколько формул, то они должны быть последовательно пронумерованы.

Иллюстрации (рисунки, графики) должны быть расположены в тексте статьи и выполнены в одном из растровых графических редакторов (формат tiff (наиболее предпочтительный), gif, jpg), в черно-белом режиме, с разрешением не менее 300 dpi. При необходимости использования векторных рисунков, они должны предоставляться в формате программы, в которой сделаны: CorelDraw, Adobe Illustrator или в формате EPS. Допускается также создание и представление графиков при помощи табличных процессоров «Excel». Настоятельно не рекомендуется пользоваться программами Microsoft Graph, Microsoft Draw (поставляется с Microsoft Word), PaintBrush из Windows или Paint из Windows 95.

Рисунки и фотографии должны иметь контрастное изображение. Размер рисунка по ширине должен быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); он должен быть представлен в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Рисунки могут включать краткие цифровые или буквенные обозначения (нумеруются слева направо или по часовой стрелке), набранные соответствующим остальному тексту шрифтом (размер не менее 9 и не более 11). При необходимости расшифровки деталей на самом рисунке дается их нумерация, все пояснения, относящиеся к деталям, помещаются под рисунком, в подрисуночной подписи.

Рисунки и фотографии следует также сохранять в отдельных файлах, имя файла должно содержать фамилию первого автора латиницей и номер рисунка, который должен совпадать с номером рисунка по тексту (например, Author Ris 2.tif). Каждый файл должен содержать один рисунок.

Структурные химические формулы и схемы реакций должны быть расположены в тексте статьи и выполнены в одной из специализированных программ: ChemWindow, ChemDraw, ChemSketch, ISIS-Draw. Рекомендуется соблюдать следующие параметры: длина связи 14.4 пт (0.508 см), толщина линий 0.6 пт (0.021 см), в формулах использовать шрифт Arial или Helvetica, 9 пт. Химические соединения в схемах нумеруются полужирными арабскими цифрами без скобок (Arial Bold 9 пт); в тексте при полном названии соединения его номер дается в скобках, в остальных случаях – без них, но с обязательным сопровождением поясняющим словом (например, «выделяли кислоту 5в»). Размеры схемы или формулы по ширине должны быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); формулы и схемы реакций должны быть представлены в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Номер схемы и, если требуется, поясняющую надпись следует располагать под схемой (не на поле схемы!) по центру и отделять от последующего текста одной пустой строкой.

Таблицы должны иметь заголовки и порядковые номера, на которые даются ссылки в тексте. В таблицы включаются только необходимые цифровые данные. Ширина таблицы должна быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 160 мм (при размещении по ширине страницы). Необходимо строго следить за выравниванием горизонтальных строк и вертикальных столбцов в таблице.

Дублирование данных в тексте, таблицах, рисунках, а также использование в таблицах не обсуждаемых в тексте литературных данных не допускаются.

Все статьи, поступающие в редакцию, проходят рецензирование (фамилии рецензентов авторам не сообщаются). Статьи, принятые к публикации, тщательно редактируются. Небольшие исправления стилистического, номенклатурного или формального характера вносятся в статью без согласования с авторами. Если в результате рецензирования или редактирования необходимы более серьезные исправления, статья отсылается авторам на доработку. Авторам следует внести в текст все необходимые с их точки зрения исправления, а также прокомментировать все замечания в ответном письме в редакцию. Доработанная рукопись должна быть возвращена в редакцию в максимально короткий срок вместе с предыдущим вариантом статьи и электронной версией окончательного варианта.

Представление статьи для публикации подразумевает согласие авторов с настоящими правилами.

Адрес редакции: 119571 Москва, пр. Вернадского, д. 86, ком. Л-119. Тел.: (495)936-82-88. E-mail: <u>vestnik@mitht.ru</u>. <u>http://www.mitht.ru/vestnik</u>.