

Федеральное  
агентство по  
образованию

Вестник  
МИТХТ

5/2007  
октябрь

Научно-технический  
журнал

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

Учредитель:  
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

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

Редакционная коллегия:  
Р.Р. Биглов  
Д.В. Дробот  
В.Ф. Корнюшко  
Н.Т. Кузнецов  
А.И. Мирошников  
Ю.П. Мирошников  
А.Н. Озерин  
Л.А. Серафимов  
С.М. Сухорукова  
В.А. Тверской  
А.Ю. Цивадзе  
В.И. Швеиц  
В.Д. Юловская

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

## СОДЕРЖАНИЕ

### **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

- В.М. Казакова, Н.Е. Минина. Анион-радикалы замещенных нитро- и динитробензолов..... 3
- Я.Я. Отман, П.В. Мельников, Е.А. Поленов, В.Р. Флид. Парамагнитные комплексы никеля (I), стабилизированные норборнадиеном..... 17
- Д.М. Смекалкин, Б.К. Новосадов, Е.А. Поленов. Ферми-контактные взаимодействия во фторалкилзамещенных  $\pi$ -радикалах. Релейный зарядовый эффект граничных МО и его квантовохимическое моделирование методом INDO..... 21

### **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

- А.В. Баранов, Н.С. Цвид, В.И. Лукьянченко, Д.И. Прохоров, Ю. Г. Кириллова, В.И. Швеиц. Исследование путей синтеза цитозинового мономера отрицательно заряженных пептидно-нуклеиновых кислот..... 28
- Н.П. Боярская, Ю.Г. Кириллова, Д.С. Усипов, В.И. Швеиц. Твердофазный синтез декамера отрицательно заряженных ПНК с псевдопептидной связью *Gly $\psi$ L-Glu*..... 33

### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

- А.В. Макашова, Л.В. Иванова, А.В. Тимошенко. Энергосберегающие схемы экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол – этилбензол – *n*-пропилбензол с анилином качестве разделяющего агента. II. Комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками..... 37
- С.Л. Назанский, А.В. Солохин, В.С. Тимофеев. Разделение смеси этанол – вода с использованием комплекса ректификационных колонн, работающих под разными давлениями..... 47

### **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

- В.В. Арбенина, Т.В. Данилова, А.С. Кашуба, Е.В. Пермикина. Исследование процесса нанесения пассивирующих покрытий CdTe на эпитаксиальные слои Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te для создания фотоприемников ИК-диапазона..... 51
- А.Н. Кочетов, Л.Ю. Аликберова, Е.В. Савинкина. Использование комплексных соединений Cu(II) для очистки промышленно значимых 2-(ацил)индандионов-1,3..... 57
- Ю.О. Лагунова, А.Ф. Селиверстов, Е.Е. Якимова. Фотохимическая и фотоокислительная деструкция ЭДТА в сточных водах радиохимических производств, содержащих <sup>60</sup>Co..... 60
- А.М. Хорт, Е.А. Шелонин, Д.С. Никулин, А. Г. Яковенко. Исследование образования фотолюминесцирующего пористого кремния с характеристикой его пористостью..... 63

### **ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРИКЛАДНАЯ МАТЕМАТИКА**

- А.А. Быков, Е.А. Паутова, Э.М. Карташов. Уравнения совместности Бельтрами – Митчелла в динамической термоупругости..... 68
- В.И. Божко. Автоматическая система нечеткого регулирования толщины полотна при каландровании..... 74
- Э.М. Карташов, В.А. Ломовской, В.В. Зар, В.П. Волошин, А.Е. Чалых. Термомеханическая реакция системы сустав – синовиальная жидкость на периодические воздействия в рамках реологической модели Максвелла..... 79
- Abstract..... 84

# Review MITHT

5/2007

**Редакция:**

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

**Адрес редакции:**

119571, г. Москва,  
пр. Вернадского, 86,  
к. Л-119  
телефон: (495) 936-82-88

Подписано в печать  
20.10.2007г. Формат 60х90/8.  
Бумага офсетная.  
Гарнитура Times.  
Печать офсетная.  
Уч. изд. листов 4,4.  
Заказ № 308.  
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета  
в «ГЕЛИОПРИНТ»  
119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

## CONTENTS

### **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCE**

- V.M. Kazakova, N.E. Minina. Radical anions of substituted nitro- and dinitrobenzenes..... 3  
Y.Y. Othman, P.V. Melnikov, E.A. Polenov, V.R. Flid. Nickel (I) paramagnetic complexes stabilized by norbornadiene..... 17  
D.M. Smekalkin, B.K. Novosadov, E.A. Polenov. Fermi contact couplings in fluoroalkyl-substituted  $\pi$ -radicals. Relay charge effect of lumo and homo and its quantum chemical modeling by means of INDO calculations..... 21

### **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

- A.V. Baranov, N.S. Tsvid, V.I. Lukyanchenko, D.I. Prokhorov, Yu.G. Kirillova, V.I. Shvets. Investigation of synthesis of cytosine-containing monomer for negatively charged peptide nucleic acids..... 28  
N.P. Boyarskaya, Yu.G. Kirillova, D.S. Esipov, V.I. Shvets. Solid-phase synthesis of negatively charged PNA decamer with *Glycyl-L-Glu* pseudopeptide bond..... 33

### **TEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

- A.V. Makashova, L.V. Ivanova, A.V. Timoshenko. The energy saving extractive distillation flow sheets of cyclohexane – benzene – ethylbenzene – *n* - propylbenzene mixture with aniline as separating agent. II. Complexes with partially thermally coupled columns..... 37  
S.L. Nazansky, A.V. Solokhin, V.S. Timofeev. Separation of ethanol – water mixture by flowsheet with distillation columns at different pressures..... 47

### **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**

- V.V. Arbenina, T.V. Danilova, A.S. Kashuba, E.V. Permikina. The research of process of cdte passivation coverings formation on epitaxial layers  $Cd_xHg_{1-x}Te$  for creation of IR-photodetectors..... 51  
A.N. Kochetov, L.U. Alikberova, E.V. Savinkina. Cu(II)-complexes for the purification of industrial 2-(acyl)-indandiones-1,3..... 57  
Ju.O. Lagunova, A.F. Seliverstov, E.E. Yakimova. Photochemical and photo-oxidative destruction of EDTA in aqueous solutions of radiochemical factories, containing  $^{60}Co$ ..... 60  
A.M. Hort, E.A. Shelonin, D.S. Nikulin, A.G. Yakovenko. Research of formation of photoluminescing porous silicon with characterization its porosity..... 63

### **INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS**

- A. A. Bykov, E.A. Pautova, E.M. Kartashov. Beltrami-Mitchell's compatibility equations in the problem of dinamic thermoelasticity... 68  
V.I. Bozhko. The automated fuzzy control system of film thickness on calendaring..... 74  
E.M. Kartashov, V.A. Lomovskoy, V.V. Sar, V.P. Voloshin, A.E. Chalyh. The thermo-mechanical reaction of the joint-sinomial liquid system on the recurrent influence in the limits of the Maxwell reologic model..... 79  
Abstract..... 84

## АНИОН-РАДИКАЛЫ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРО- И ДИНИТРОБЕНЗОЛОВ

*В.М. Казакова, Н.Е. Минина*

**В** настоящей статье представлены результаты, полученные авторами при исследовании полярографического поведения и спектров ЭПР серии замещенных нитро- и мета-динитробензолов в апротонных растворителях. Обсуждены теоретические данные, полученные с использованием квантово-химических расчетов методами MOX с поправкой Мак Лачлана и INDO.

### 1. Введение

Успехи современной физической органической химии в большой степени обязаны радиоспектроскопии, широко применяемой в последние десятилетия. Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) стали незаменимыми инструментами для химиков при изучении строения, свойств и реакционной способности различных соединений.

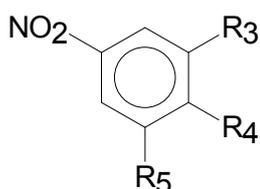
Метод ЭПР занимает особое положение среди других резонансных методов в силу того, что с его помощью можно избирательно детектировать и изучать в образце парамагнитные частицы в очень малых концентрациях. Именно на основании результатов, полученных с помощью ЭПР-спектроскопии, в органической и биоорганической химии было показано, что многие реакции протекают через стадию одно-электронного переноса с образованием ион-радикальных промежуточных продуктов.

Применение методики электрохимического восстановления в ячейке, расположенной непосредственно в резонаторе радиоспектрометра, позволило получить и изучить свойства, строение и реакционную способность анион-радикалов большого числа органических соединений. Среди них особое внимание исследователей было обращено на ароматические нитросоединения, которые обладают большим сродством к электрону

и имеют довольно низкие потенциалы восстановления. Эти исследования позволили выяснить механизм восстановления ряда нитроароматических соединений, установить зависимость между параметрами спектров ЭПР, потенциалами полуволн восстановления и  $\sigma$ -константами Гаммета, характеризующими полярное влияние заместителей.

В настоящем обзоре представлены и обсуждены результаты исследований, которые проводятся на кафедре физической химии МИТХТ им. М. В. Ломоносова с середины 70-х годов прошлого столетия, связанные с изучением окислительно-восстановительных свойств, электронного строения и реакционной способности ряда нитро-ароматических соединений, в том числе и замещенных *мета*-динитробензолов (*м*-ДНБ). Эти соединения представляют существенный интерес в связи с тем, что обладают рядом аномальных свойств при сравнении с другими изомерами динитробензола и с точки зрения строения, и с точки зрения химического поведения, а некоторые являются биологически активными и даже лекарственными препаратами, используемыми в ветеринарии (кокцидин и некоторые его производные).

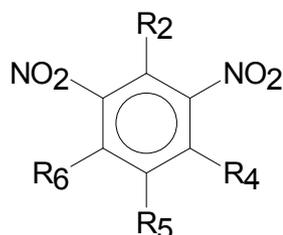
Авторами настоящего обзора было исследовано полярографическое поведение и спектры ЭПР анион-радикалов (АР) нескольких десятков нитро- и динитрозамещенных соединений:



R<sub>3</sub> = H, CN, Cl, Br, I, CONH<sub>2</sub>

R<sub>4</sub> = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>

R<sub>5</sub> = H, CN, CONH<sub>2</sub>



R<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, CONH<sub>2</sub>, COOCH<sub>3</sub>

R<sub>4</sub> = H, CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>,

R<sub>5</sub> = H, CONH<sub>2</sub>, CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, CONHCH<sub>3</sub>, CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

CON(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O), CN, COOCH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

R<sub>6</sub> = H, CN, CONH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, COOCH<sub>3</sub>, CONH<sub>2</sub>

## 2. Анион-радикалы замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов

### 2.1. Полярографическое восстановление нитробензола и его замещенных

К середине 70-х годов полярографическое поведение нитробензола и некоторых его замещенных было уже исследовано.

Результаты показали, что в апротонных растворителях восстановление нитробензола проходит по одноэлектронному механизму. Это дало основание считать, что на первой стадии восстановления нитробензола образуются анион-радикалы:

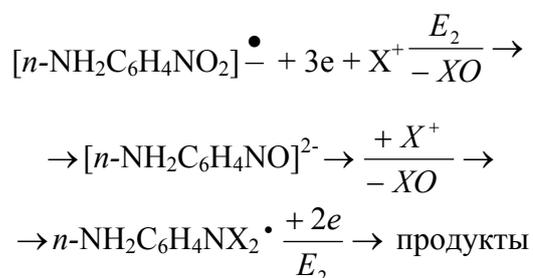


Вторая стадия восстановления отвечает 3-х-электронной волне и приводит к образованию дианиона нитрозобензола.

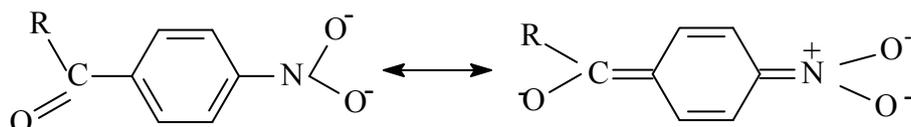
Введение заместителей в ароматическое кольцо нитробензола в основном не влияет на природу первой стадии восстановления, но сказывается, согласно правилу Шиката–Тачи, на значении потенциала 1-й полуволны восстановления и, в конечном итоге, может привести к изменению механизма дальнейшего восстановления анион-радикала.

В работе [1] показано, что природа первой стадии восстановления нитро-

бензола сохраняется и для его производных, но высота второй волны изменяется в зависимости от характера заместителя и его положения в бензольном кольце. Для таких групп, как *n*-OCH<sub>3</sub>, *n*-OPh, *n*-CH<sub>3</sub>, *n*-Cl, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, т.е. для тех заместителей, которые являются «средними» по электронному влиянию, вторая волна близка к 3-х-электронному уровню и отвечает образованию дианиона производного нитрозобензола. При введении в *пара*-положение к NO<sub>2</sub>-группе сильных донорных заместителей, типа NR<sub>2</sub>, высота второй волны восстановления достигает примерно 5-ти-электронного уровня, и процесс завершается образованием соединения, в котором нитрогруппа восстановлена до амина:



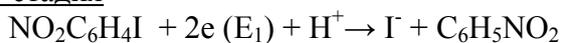
Сильные *пара*-π-акцепторы (типа C(O)R) могут стабилизировать продукт двухэлектронного восстановления за счет образования устойчивой хиноидной структуры:



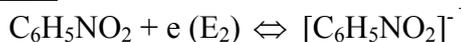
В этом случае вторая волна восстановления является обратимой и одноэлектронной.

Электрохимическому восстановлению галогеннитробензолов посвящено достаточное количество работ. Адамс с сотр. [2], используя метод вольт-амперометрии, показали, что хлор- и бромнитробензолы в ДМФА имеют две волны восстановления, а иоднитробензолы дают три волны. При исследовании продуктов электролиза галогеннитробензолов методом ЭПР было установлено, что первая волна восстановления иоднитробензола соответствует отщеплению атома иода, а на второй стадии образуются анион-радикалы нитробензола:

1 стадия

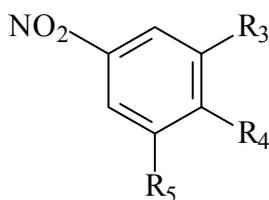


2 стадия



Третья стадия не исследовалась.

Результаты полярографического исследования большого ряда замещенных *para*- и *meta*-нитробензолов приведены в табл. 1.



$R_3 = \text{H, CN, Br, Cl, I, CH}_3, \text{CONH}_2, \text{NHCOCH}_3, \text{COOCH}_3$

$R_4 = \text{H, Cl, CH}_3, \text{OC}_3\text{H}_7, \text{NH}_2$

$R_5 = \text{H, CN, CONH}_2, \text{COOH}$

Комплексом электрохимических методов было установлено, что первая стадия восстановления соответствует обратимому переносу одного электрона на молекулу деполаризатора с образованием стабильных анион-радикалов. Влияние заместителей на первой стадии восстановления сказывается лишь на

Таблица 1. Полярографические данные для *para*- и *meta*-замещенных нитробензолов (ацетонитрил (АН),  $t=25^0\text{C}$ ) [19].

<i>n</i> -R	$-E_{1/2}^1, \text{В}$	<i>n</i> -R	$-E_{1/2}^1, \text{В}$
CH <sub>3</sub>	1.209	COOCH <sub>3</sub>	0.947
H	1.147	COCH <sub>3</sub>	0.925
F	1.128	CN	0.875
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.103	CHO	0.863
Cl	1.063	SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0.847
Br	1.050	NO <sub>2</sub>	0.690
<i>m</i> -R	$-E_{1/2}^1, \text{В}$	<i>m</i> -R	$-E_{1/2}^1, \text{В}$
NH <sub>2</sub>	1.208	COOCH <sub>3</sub>	1.044
CH <sub>3</sub>	1.108	CHO	1.016
OCH <sub>3</sub>	1.147	NO <sub>2</sub>	0.898

Накопленный к этому времени опыт позволил авторам настоящего обзора приступить к исследованию электрохимического восстановления ряда сложных замещенных нитробензолов, имеющих по два и даже три заместителя в бензольном кольце.

В работах [3–7] нами изучено аддитивное влияние различных по электронным свойствам заместителей на потенциалы первых волн восстановления замещенных нитробензолов:

изменении  $E_{1/2}^1$ , не затрагивая механизма восстановления.

Сравнение значений  $E_{1/2}^1$  для цианнитробензолов с их карбамоильными аналогами позволило сделать заключение о том, что CN-группа является более сильным акцептором, чем CONH<sub>2</sub>-группа. Также было установлено, что чем сильнее

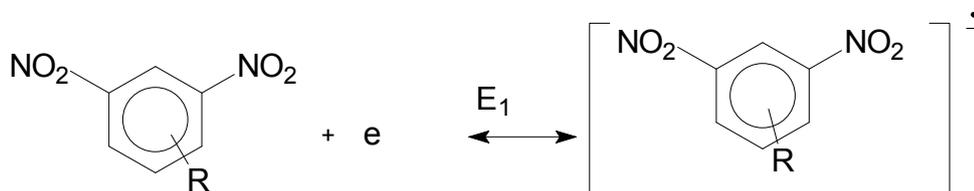
электроакцепторный эффект заместителя, тем более положителен потенциал первой волны восстановления [5, 7].

Результаты полярографического исследования большого ряда *para*- и *meta*-нитробензолов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Полярографические данные для 3,4,5-замещенных нитробензолов (ДМФА,  $t=25^{\circ}\text{C}$ , отн. Ag/AgClO<sub>4</sub>).

R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	-E <sup>1</sup> <sub>1/2</sub> , В
CN	H	CN	1.19
Br	H	CN	1.22
Cl	H	CN	1.25
I	H	CN	1.28
CN	Cl	H	1.29
CN	H	H	1.38
H	CH <sub>3</sub>	CN	1.43
H	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CN	1.51
CN	H	CONH <sub>2</sub>	1.30
Br	H	CONH <sub>2</sub>	1.34
Cl	H	CONH <sub>2</sub>	1.35
I	H	CONH <sub>2</sub>	1.40
CONH <sub>2</sub>	H	H	1.48
H	CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	1.58
H	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CONH <sub>2</sub>	1.62
H	H	H	1.60

Для этих замещенных, как и для самого нитробензола, характерен одноэлектронный обратимый процесс, за которым следует необратимое восстановление при более отрицательных потенциалах. Значения потенциалов первых полувольт восстановления, как следует из табл. 2, изменяются в зависимости от электронных свойств заместителей.



Сравнение значений потенциалов первой волны восстановления E<sup>1</sup><sub>1/2</sub> соединения с CONH<sub>2</sub>-заместителем с *meta*-динитробензолом дало возможность подтвердить довольно слабые акцепторные свойства CONH<sub>2</sub>-группы. Также было показано, что изменение природы заместителя при аминном атоме

С точки зрения индуктивного эффекта такая зависимость понятна – электроакцепторные группы, оттягивая на себя неспаренный электрон, облегчают восстановление, а электронодонорные, наоборот, затрудняют.

## 2.2. Полярографический анализ замещенных *meta*-динитробензолов

Полярографический анализ исследованных нами замещенных *meta*-динитробензолов показал, что первая стадия восстановления является одноэлектронной и обратимой и приводит к образованию устойчивых анион-радикалов, вторая стадия соответствует образованию дианионов исходных соединений (табл. 3).

Таблица 3. Полярографические данные для замещенных *m*-ДНБ (ДМФА,  $t=25^{\circ}\text{C}$ , отн. Ag/AgClO<sub>4</sub>).

R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	-E <sup>1</sup> <sub>1/2</sub> , В
H	H	H	1.32
H	H	CONH <sub>2</sub>	1.25
H	CH <sub>3</sub>	H	1.40
H	CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	1.32
H	NMe <sub>2</sub>	CONH <sub>2</sub>	1.36
H	OCH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	1.37
H	NH <sub>2</sub>	CONH <sub>2</sub>	1.29
NH <sub>2</sub>	H	CONH <sub>2</sub>	1.21

Взаимное влияние заместителей сказывается лишь, как и в случае замещенных нитробензолов, на изменении потенциала первой полувольты восстановления, не затрагивая первой стадии восстановления:

азота в карбамоильной группе практически не сказывается на величине E<sup>1</sup><sub>1/2</sub>. В работах [5-7] было отмечено, что наличие таких электронодонорных заместителей в положении «4» бензольного кольца, как CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> и NH<sub>2</sub>, приводит к сдвигу потенциала в катодную область. Эти данные вполне укладываются

в рамки представлений о влиянии заместителей на величину энергии нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и на значения  $E^1_{1/2}$  в зависимости от их донорных свойств.

Исследование полярографического поведения 5-замещенных *мета*-динитробензолов показало, что значения  $E^1_{1/2}$  для этих соединений существенно зависят от электронных свойств заместителей в положении «5», находящегося в узловой плоскости бензольного кольца (табл. 4). То же самое было отмечено и для 2-замещенных *мета*-динитробензолов [6].

Таблица 4. Полярографические данные для 5-замещенных *м*-ДНБ (ДМФА,  $t=25^{\circ}\text{C}$ , отн. Ag/AgClO<sub>4</sub>).

R <sub>5</sub>	-E <sup>1</sup> <sub>1/2</sub> , В
H	1.32
CONH <sub>2</sub>	1.25
CN	1.08
COOCH <sub>3</sub>	1.23
SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1.11
CONEt <sub>2</sub>	1.23

Анодный сдвиг  $E^1_{1/2}$  для соединений, содержащих нитрильный заместитель в положении «4» или «5» бензольного кольца, хорошо согласуется с достаточно сильными электроноакцепторными свойствами CN-группы [6]. При исследовании полярографического поведения симметрично 4,6-замещенных *м*-ДНБ было установлено, что значения потенциалов первых полувольт восстановления закономерно изменяются по сравнению с  $E^1_{1/2}$  *м*-ДНБ в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей в достаточно широких пределах, а именно, от  $E^1_{1/2} = -0.66$  В для 1,3-динитро-4,6-дицианбензола до  $E^1_{1/2} = -1.45$  В для 1,3-динитро-4,6-диметилбензола [3–7].

Таким образом, изучение полярографического восстановления большого ряда замещенных *мета*-динитробензолов позволило выявить внутримолекулярные электронные эффекты заместителей и оценить взаимное влияние их электронных свойств на значения потенциалов первых полувольт

восстановления.

### 2.3. Взаимосвязь первых полувольт восстановления с константами Гаммета

Для количественной оценки влияния заместителей на реакционную способность органических соединений в определенных, достаточно узких реакционных сериях, используется принцип линейности свободной энергии (ЛСЭ) [8–12]. Конкретным выражением принципа ЛСЭ является уравнение Гаммета [9, 10]. Как известно, это уравнение заключается в том, что разности потенциалов первых полувольт восстановления в определенных родственных реакционных сериях, измеренных как в протонных, так и в апротонных средах, могут быть представлены в виде произведения двух величин –  $\rho$  и  $\sigma$ -констант:

$$\Delta E_{1/2} = E^R_{1/2} - E^H_{1/2} = \rho_{\pi} \sigma_R \quad (1)$$

Это соотношение справедливо как для обратимых, так и для необратимых процессов. В первом случае оно характеризует возмущение, вносимое электронным эффектом заместителя R в изменение свободной энергии при переходе от окисленной к восстановленной форме молекулы, а во втором – возмущение, вносимое заместителем в изменение свободной энергии активации при переходе от окисленной формы к переходному комплексу. Уравнение Гаммета оказалось пригодным и достаточно универсальным для самых разных классов соединений в самых разнообразных средах, как для гомогенных, так и для гетерогенных процессов [10].

Уравнение Гаммета для соединений ароматического ряда также может быть записано в виде уравнения (1). В этом уравнении  $E^R_{1/2}$  – потенциал полувольты замещенного производного бензола;  $\sigma$  – константа заместителя по шкале Гаммета;  $\rho_{\pi}$  – константа, отражающая полярный эффект заместителя и зависящая от характера реакции (природы реакционного центра, температуры, растворителя).

Исследования проблемы влияния строения молекул на реакционную

способность представлены в работах [11, 12], в которых изучен процесс одноэлектронного восстановления большого числа *пара*-, *мета*- и *орто*-замещенных нитробензолов в ДМФА. На основании установленной линейной корреляции были рассчитаны суммарные константы *орто*-заместителей (табл. 5).

Таблица 5. Рассчитанные  $\sigma$ -*орто*-константы замещенных нитробензолов.

<i>орто</i> -заместитель	$\sigma$ - <i>орто</i> -константы
OCH <sub>3</sub>	-0.40
OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-0.35
NH <sub>2</sub>	-0.36
CH <sub>3</sub>	-0.26
SCH <sub>3</sub>	-0.06
SCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-0.01
SeCH <sub>3</sub>	+0.09
Cl	+0.10
SeCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	+0.16

Анализ полученных  $\sigma$ -констант *орто*-замещенных нитробензолов показал, что реакционная способность этих соединений обусловлена и электронными, и стерическими эффектами *орто*-заместителей, и определяется поворотом нитрогруппы вокруг связи с бензольным кольцом, что приводит к нарушению копланарности системы. Угол поворота нитрогруппы, изменяющий её вклад в энергию НВМО, зависит от размера заместителя, степени его сольватации и от характера диполь-дипольного взаимодействия нитрогруппы [11].

Авторами настоящего обзора проведены обширные исследования влияния строения молекул на реакционную способность [3–7, 13], они изучили реакцию одноэлектронного восстановления более пятидесяти замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов. Было обнаружено, что влияние заместителей на электрохимическую активность исследованных соединений характеризуется линейной зависимостью потенциалов  $E_{1/2}^1$  от суммы гамметовских  $\sigma$ -констант. Линейное регрессионное уравнение для замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов имеет вид:

$$E_{1/2} = 0.40 \Sigma \sigma - 1.60 \quad (r = 0.7960;$$

$$\rho_\pi = 0.40 \text{ В/ед. } \Sigma \sigma; S = \pm 0.04).$$

Применение корреляционного анализа с использованием экспериментально полученных значений потенциалов первых полуволн восстановления для серии замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов позволило рассчитать ряд отсутствующих в литературе  $\sigma$ -констант заместителей, значения которых приведены в табл. 6.

Таблица 6. Константы заместителей, рассчитанные для реакционной серии замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов.

R	Вид $\sigma$ -константы	$\sigma_R$ $\pm 0.04$
OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>пара</i>	-0.24
CON(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<i>мета</i>	+0.24
CONC <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	<i>мета</i>	+0.22
CONC <sub>4</sub> (O)H <sub>4</sub>	<i>мета</i>	+0.22
CONCH <sub>3</sub>	<i>мета</i>	+0.20
CONH <sub>2</sub>	<i>орто</i>	-0.10
CNHCH <sub>3</sub> NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	<i>пара</i>	+0.375
COOH	<i>мета</i>	-0.20
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (O)CN	<i>мета</i>	+0.475
NHCOCH <sub>3</sub>	<i>мета</i>	+0.90

В работах [6, 13] было отмечено, что с помощью корреляционного анализа появляется возможность оценки наиболее вероятного реакционного центра, ответственного за первичную стадию одноэлектронного переноса. На примере 4-метилзамещенного 1,3-динитробензола было показано, что в качестве реакционного центра процесса одноэлектронного переноса выступает стерически менее затрудненный 1-нитробензольный фрагмент. А стерические затруднения между заместителями 3-NO<sub>2</sub> и 4-CH<sub>3</sub>, приводящие к некоторому повороту нитрогруппы относительно плоскости бензольного кольца, не сказываются на величине индуктивного эффекта ( $\sigma_m$ ) нитрогруппы, передаваемого по  $\sigma$ -связям.

Таким образом, вышеперечисленные работы по исследованию реакционной способности большой серии замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов наглядно продемонстрировали большие возможности корреляционного анализа и его широкое применение в современных

электрохимических исследованиях органических соединений.

### 3. Спектры ЭПР анион-радикалов нитроароматических соединений

#### 3.1. Спектры ЭПР анион-радикалов замещенных нитробензолов

Анион-радикалы (АР) нитробензола и его замещенных исследовались достаточно широко. Обычно АР получали с помощью щелочных металлов в диметоксиэтаноле (ДМЭ) и тетрагидрофуране (ТГФ), или методом электрохимической генерации (ЭХГ) на ртутной капле в апротонных растворителях: в диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО) или ацетонитриле (АН) и др.

В работах [14, 15] было показано, что

при получении АР с помощью щелочных металлов происходит образование ионной пары «анион–катион» и спектр ЭПР осложняется СТС от ядра щелочного металла. Поэтому анион-радикалы получали при электрохимической генерации (ЭХГ) в апротонном растворителе ДМФА, используя методику электрохимического восстановления [3, 7, 13, 25]. Нами были изучены спектры ЭПР АР замещенных нитробензолов с различными по электронным свойствам заместителями в разных положениях бензольного кольца, полученных при ЭХГ в ДМФА [3–7, 13, 25, 27]. Такие исследования позволили проследить взаимное влияние заместителей на параметры спектров ЭПР (табл. 7) АР ди- и тризамещенных нитробензолов и получить сведения о распределении плотности неспаренного электрона.

Таблица 7. Константы СТС АР замещенных нитробензолов.

NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> HR <sub>3</sub> R <sub>4</sub> R <sub>5</sub>			Константы СТС, Э					
R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	a <sub>1</sub> <sup>N</sup>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub> <sup>N</sup>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>
CN	H	CN	6.7	3.4	-	5.7	-	3.4
Br	H	CN	6.9	3.1	-	4.7	-	-
Cl	H	CN	7.5	3.0	-	5.2	-	-
I	H	CN	7.3	3.0	-	4.7	-	-
CN	Cl	H	12.2	1.9	-	-	0.9	-
CN	H	HC	7.9	3.1	-	4.4	1.0	-
H	CH <sub>3</sub>	CN	8.6	4.0	1.1	5.1	-	-
H	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CN	9.8	3.3	1.1	-	-	-
CN	H	CONH <sub>2</sub>	7.5	3.5	-	4.5	-	-
Br	H	CONH <sub>2</sub>	8.0	3.0	-	4.5	-	-
Cl	H	CONH <sub>2</sub>	8.0	3.0	-	4.5	-	-
I	H	CONH <sub>2</sub>	8.2	3.1	-1.0	4.6	-	-
			9.5	3.6		4.6		
H	H	CONH <sub>2</sub>	9.6	3.5	1.0	4.6	-	-
H	CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	10.0	3.5	1.3	4.3	-	-
H	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CONH <sub>2</sub>	10.0	3.2	1.0	-	-	-
H	CNHCH <sub>3</sub> - (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	H	9.0	3.6	1.4	-	-	-
NHCOOCH <sub>3</sub>	H	COOH	11.0	3.6	-	3.6	-	-
I	H	COOH	10.0	3.5	1.2	4.1	-	-
CN	H	H	7.8	2.95	-	3.6	0.9	-
H	NH <sub>2</sub>	CONH <sub>2</sub>	11.9	3.2	1.2	1.2	1.2	-
COOCH <sub>3</sub>	H	CONH <sub>2</sub>	8.6	3.4	-	4.6	-	-

Характерной особенностью спектров ЭПР ди- и тризамещенных нитробензолов, также как и для монозамещенных,

является наличие основного триплетного расщепления от ядра <sup>14</sup>N нитрогруппы. Причем величина a<sub>N</sub> изменяется в

довольно широком интервале (от 6.7 до 12.2 Э) в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей и их положения в бензольном кольце. Влияние заместителей на протонные константы СТС не столь значительно, что хорошо согласуется с предыдущими данными [16-18].

Анализ азотных констант СТС и характера расщепления АР нитроароматических соединений дал возможность сравнить влияние разных по силе и одноименных по электронным свойствам заместителей, проследить их взаимное влияние на  $a_N$ , а также провести корреляционный анализ зависимости между  $a_N$  и  $\Sigma\sigma$  и между  $a_N$  и  $E^{1/2}$ . Было показано, что чем более положителен  $E^{1/2}$ , тем меньше значения  $a_N$ . Эта зависимость показала, что введение в молекулу электроноакцепторного заместителя приводит к понижению энергии НВМО и, вместе с тем, этот заместитель конкурирует за плотность неспаренного электрона с нитрогруппой. Кроме того, подобная зависимость, как было показано [6], является качественным критерием первичности исследованных АР.

### 3.2. Спектры ЭПР анион-радикалов замещенных *мета*-динитробензолов

Впервые анион-радикалы *м*-ДНБ были получены и исследованы методом ЭПР Уордом [18]. Генерация проводилась с помощью металлического калия в ДМЭ. В спектре ЭПР было обнаружено основное триплетное расщепление, обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с ядром  $^{14}\text{N}$  и константой  $a_N = 9.0$  Э, и протонные расщепления, определенные изотопным замещением бензольного кольца,  $a_2 = a_4 = a_6 = 2.4$  Э, и  $a_5 = 1.2$  Э. Аналогичная картина наблюдалась и при восстановлении *м*-ДНБ другими щелочными металлами (Li, Na, Rb и Cs).

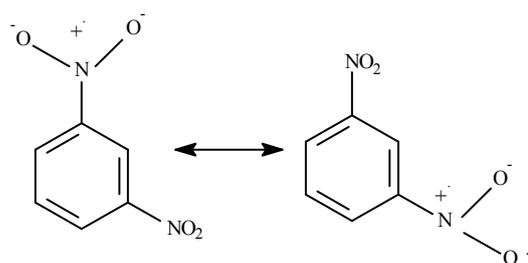
Маки и Геске [19] применили методику ЭХГ для получения анион-радикалов изомеров (*орто*-, *мета*- и *пара*-) динитробензола в АН. Для всех изомеров

были записаны спектры ЭПР, в которых наблюдалось основное квинтетное расщепление от двух эквивалентных ядер  $^{14}\text{N}$  с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1 и последующие расщепления от всех протонов бензольного кольца. Параметры спектров ЭПР изомеров динитробензола приведены в табл. 8.

Таблица 8. Константы СТС (в Э) изомеров динитробензола в АН.

АР	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
<i>о</i> -ДНБ	3.22	3.22	0.42	1.63	1.63	0.42
<i>м</i> -ДНБ	4.68	3.11	4.68	4.19	1.00	4.19
<i>п</i> -ДНБ	1.74	1.12	1.74	1.72	1.12	1.12

В результатах Уорда [18] и Маки и Геске [19] наблюдалось явное противоречие. Для выяснения этого противоречия Уорд исследовал спектры ЭПР АР изомеров динитробензола и некоторых их замещенных, получая АР с помощью щелочных металлов К и Na в ДМЭ. Наличие в спектрах ЭПР только одного триплетного расщепления в АР *мета*- и *пара*-динитробензолов Уорд объяснил взаимодействием иона  $\text{K}^+(\text{Na}^+)$ , которое и определяет распределение спиновой плотности в анион-радикале. При ЭХГ АР *мета*-динитробензола, как предполагал Уорд, существуют две структуры:



которые быстро переходят друг в друга, что и определяет в спектрах ЭПР наличие квинтетного расщепления от двух эквивалентных нитрогрупп.

Изменения значения  $a_N$  при стерическом экранировании нитрогрупп алкильными заместителями (табл. 9) и влияние растворителей для АР самого *м*-ДНБ и его симметрично замещенных соединений имеют такой же характер, как и для АР нитробензола.

Таблица 9. Константы СТС (в Э) алкилзамещенных АР динитробензолов в АН [17].

Анион-радикалы	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>
<i>m</i> -ДНБ	4.68	3.11	4.68	4.19	1.00	4.19
2,4,6-триметил-1,3-динитробензол	8.19	-	8.19	-	-	-
<i>o</i> -ДНБ	3.22	3.22	0.42	1.63	1.63	0.42
тетраметил-1,2-динитробензол	5.8	5.8	0.56	1.12	1.12	0.56
<i>n</i> -ДНБ	1.74	1.12	1.12	1.74	1.12	1.12
тетраметил-1,4-динитробензол	8.7	-	-	8.7	-	-
2,6-диметил-1,4-динитробензол	0.14	0.17	2.49	5.66	2.49	0.17
2,6-ди-третбутил-1,4-динитробензол	0.72	-	3.14	8.77	3.14	-
2,3-диметил-1,4-динитробензол	2.14	1.18	1.18	2.14	0.91	0.91

В наших работах [6, 7, 13] при исследовании АР 4-метилзамещенных *m*-ДНБ также было обнаружено

стерическое влияние метильной группы, которое приводило, как правило, к неравноценности нитрогрупп (табл. 10).

Таблица 10. Константы СТС АР 4,5-замещенных *m*-ДНБ в ДМФА.

Заместители	Константы СТС, Э	a <sub>1</sub> <sup>N</sup>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub> <sup>N</sup>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>
R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>						
H	H	4.0	2.8	4.0	4.5	1.1	4.5
H	CONH <sub>2</sub>	3.7	2.8	3.7	4.5	-	4.5
CH <sub>3</sub>	H	5.2	2.8	3.6	4.2	1.5	5.2
CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	5.2	2.9	4.0	4.7	-	5.2
CH <sub>3</sub>	CONMe <sub>2</sub>	5.5	2.7	4.0	4.7	-	5.5
CH <sub>3</sub>	CONHMe	5.5	2.5	4.0	4.7	-	5.5
CH <sub>3</sub>	CON(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	5.2	2.6	4.0	4.8	-	5.2
CH <sub>3</sub>	CON(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	5.2	2.6	4.0	4.8	-	5.2
CH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	6.0	2.8	4.2	5.1	-	6.0
CH <sub>3</sub>	CN	4.0	1.1	2.6	5.3	-	4.0
OCH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	5.2	3.2	2.0	-	-	3.8

Как уже отмечалось, CH<sub>3</sub>-группа вследствие своих донорных свойств и некоторого стерического экранирования нитрогруппы в положении «3» в значительной степени нарушает равноценность NO<sub>2</sub>-групп. При этом большая азотная константа СТС была отнесена к ядру <sup>14</sup>N нитрогруппы в положении «1». При отнесении a<sub>N1</sub> учитывалось, что индуктивный эффект метильной группы должен привести к увеличению константы расщепления для нитрогруппы в *para*-положении к этому заместителю, т.е. в положении «1». Это также согласуется с выводами о том, что стерически менее затрудненный 1-нитробензольный фрагмент выступает в качестве реакционного центра одно-электронного переноса [13], и именно на нем сосредоточена наибольшая величина

плотности неспаренного электрона. Для соединений, представленных в табл. 10, наблюдается гораздо большее увеличение (на 0.44–0.5 Э) a<sub>N</sub> в положении «1», чем для АР *para*-нитротолуола. Авторы [8] объясняют это тем, что влияние метильного заместителя не только снимает равноценность нитрогрупп, но и из-за стерического экранирования соседней нитрогруппы нарушается копланарность молекулы. Вследствие этого нитрогруппа несколько «выворачивается» из плоскости бензольного кольца, и условия сопряжения для нее становятся менее благоприятными. Экспериментальные данные были нами подтверждены теоретическими расчетами методом MOX с учетом π-π-поляризации по Мак Лачлану.

Интересной особенностью АР *m*-ДНБ и некоторых его производных, а также *p*-нитробензола является эффект альтернирования ширины линий в спектрах ЭПР. Это явление впервые было обнаружено Айскауфом и Сарджентом [20] для некоторых замещенных нитробензолов и Фридом и Френкелем [21] для АР 1,4-динитротетраметилбензола и нитродурола. В спектрах ЭПР АР 1,4-динитротетраметилбензола наблюдалось квинтетное расщепление от двух ядер  $^{14}\text{N}$ , но соотношение интенсивностей отличалось от 1:2:3:2:1. Линии с  $M_N = 0; \pm 1$  были гораздо шире и менее интенсивные, чем с  $M_N = \pm 2$ , где  $M_N$  – Z-компонента ядерного спинового углового момента ядра азота.

2- и 5-замещенные *meta*-динитробензолы привлекли внимание авторов тем, что в этих положениях, в которых волновая функция имеет узловые точки, теоретически рассчитанные константы СТС отличались от экспериментально полученных [3]. Интересно было выяснить, оказывают ли влияние заместители в этих положениях на распределение спиновой плотности в АР 2,5-замещенных *m*-ДНБ.

Анализ спектров ЭПР АР 5-замещенных *m*-динитробензолов (табл. 11) показал, что природа заместителей в положении «5» оказывает существенное влияние на азотные константы СТС. Причем  $a_N$  изменяются в такой же последовательности, как и  $\sigma_m$ -константы, т.е. уменьшаются с увеличением электроноакцепторных свойств замести-

телей в положении «5» для всех групп, кроме  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ -заместителя.

Установлено, что  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ -группа, являясь, в общем,  $\sigma$ -акцепторным заместителем, проявляет себя и как слабый  $\pi$ -донор, что, естественно, сказывается и на перераспределении плотности неспаренного электрона и на значениях азотной константы СТС в анион-радикалах этого соединения. Для этого ряда соединений была также установлена корреляционная зависимость между  $a_N$  и  $\Sigma\sigma$ , а также между  $a_N$  и  $E^{1/2}$ . Причем последняя зависимость указывает на первичность исследованных анион-радикалов.

Таблица 11. Константы СТС (в Э) для АР 5-замещенных *m*-ДНБ.

$R_5$	$a_1^N$	$a_2$	$a_3^N$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
H	0.77	4.0	2.8	4.0	1.1	4.5
$\text{CONH}_2$	0.99	3.7	2.8	3.7	-	4.5
CN	1.27	3.0	2.0	3.0	-	5.0
$\text{COOCH}_3$	1.03	3.2	3.2	3.2	-	4.5
$\text{SO}_2\text{NH}_2$	1.26	4.2	2.9	4.2	-	4.2
$\text{CONMe}_2$	0.95	3.8	3.7	3.8	-	4.6
COOH	0.51	4.1	3.1	4.1	-	5.4

При исследовании 2,5-замещенных *m*-ДНБ (табл. 12) в спектрах АР этих соединений имеется основное квинтетное расщепление, соответствующее взаимодействию неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами  $^{14}\text{N}$  нитрогрупп. Т.е. стерический эффект метильной группы в положении «2» практически одинаков для обеих нитрогрупп.

Таблица 12. Константы СТС анион-радикалов 2,5-замещенных *meta*-динитробензолов.

$R_2$	$R_5$	Константы СТС, Э					
		$a_1^N$	$a_2$	$a_3^N$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
$\text{CH}_3$	$\text{CONHMe}_2$	4.1	3.1	4.1	4.1	-	4.1
$\text{CH}_3$	$\text{CONH}_2$	3.8	2.8	3.8	3.8	-	3.8
$\text{CH}_3$	CN	3.1	3.1	3.1	4.8	-	4.8
$\text{NH}_2$	$\text{CONH}_2$	3.5	0.4	3.5	7.0	-	7.0

Аминный заместитель в положении «2» также не нарушает симметрии, и нитрогруппы в этом случае остаются равноценными. Влияние заместителей в положении «5», как и следовало ожидать,

сказывается на значениях  $a_N$  в зависимости от их электронных свойств.

Исследование симметрично 4,6-замещенных *m*-ДНБ [5-7] позволило нам проследить влияние одноименных, а

также разных по строению и свойствам заместителей на распределение плотности неспаренного электрона в их анион-радикалах (табл. 13).

Анализ спектров ЭПР АР 4,6-дициан-1,3-динитробензола показал, что на первой стадии восстановления образуются неустойчивые АР, зафиксировать которые не удалось даже при  $t = -50^{\circ}\text{C}$ . При более высоких катодных потенциалах ( $E = -2\text{ В}$ ) происходит отщепление одной из нитрогрупп и записывается спектр АР 4,6-дицианнитробензола, отнесение констант которого сделано в соответствии с данными [22]. Неэквивалентность нитрогрупп в АР 4,6-дикарбамоилбензола связана, по-видимому, с неодинаковой ориентацией каждой из карбамоильных групп относительно близлежащей нитрогруппы. Это, как следствие, вызывает неодинаковое сопряжение  $\text{NO}_2$ -групп из-за их неравноценного отклонения от плоскости бензольного кольца.

Наличие одинаковых метильных групп в 4,6-диметил-1,3-динитробензоле не нарушает исходную симметрию молекулы. Но из-за стерических препятствий, создаваемых  $\text{CH}_3$ -заместителями, происхо-

дит выталкивание нитрогруппы из плоскости бензольного кольца, что, в свою очередь, уменьшает степень сопряжения нитрогрупп с  $\pi$ -системой бензольного кольца и приводит к большей локализации неспаренного электрона на  $\text{NO}_2$ -группах. Таким образом, увеличение азотных констант СТС связано со стерическими эффектами метильных заместителей.

Наличие различных по электронным свойствам заместителей в положениях «4» и «6» *m*-ДНБ настолько изменяет исходную симметрию молекул, что, как показывает спектр ЭПР анион-радикалов этих соединений, их можно рассматривать как замещенные нитробензола с постоянным  $\text{NO}_2$ -заместителем в положении «3». В пользу такого предположения свидетельствуют и азотные константы СТС и характер расщепления в спектрах ЭПР (табл. 13). Причем в анион-радикалах 4-амино-замещенного *m*-ДНБ существенный вклад имеет хиноидная структура. Поэтому нитрогруппа в положении «3» сопряжена с кольцом гораздо хуже, что и приводит к такой существенной разнице (в 5 раз) в величинах азотных констант СТС.

Таблица 13. Константы СТС анион-радикалов 4,6-замещенных *мета*-динитробензолов.

$R_4$	$R_6$	Константы СТС, Э					
		$a_1^{\text{N}}$	$a_2$	$a_3^{\text{N}}$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
CN	CN	8.2	4.7	0.4	0.4	0.4	0.4
$\text{CONH}_2$	$\text{CONH}_2$	5.8	0.7	1.8	-	0.3	-
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	6.6	5.9	6.6	0.8	-	0.8
$\text{CH}_3$	$\text{COOCH}_3$	7.5	7.5	3.9	1.8	0.8	-
$\text{CH}_3$	$\text{CONH}_2$	10.0	3.4	4.3	1.0	3.4	-
$\text{NH}_2$	$\text{CONH}_2$	9.0	6.0	1.6	0.8	3.0	-

#### 4. Расчеты спиновых плотностей в анион-радикалах замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов

Уже на первых этапах исследований спектров ЭПР анион-радикалов Мак Коннелом было предложено уравнение, связывающее экспериментальные константы расщепления со спиновой плотностью на атомах углерода ароматических систем, связанных с атомами Н, а также на гетероатомах  $^{14}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ :

$$a^x = Q^x \cdot \rho_\pi, \quad (2)$$

где  $Q^x$  – константа, характерная для атома Х,  $a^x$  – экспериментальная константа СТС,  $\rho_\pi$  – спиновая плотность, полученная из экспериментальных констант СТР.

И если для протонных расщеплений имели место хорошие результаты с  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = 22\text{--}28\text{ Э}$ , то для  $Q_{\text{N}}$  были рекомендованы значения от 16 до 40 Э. Риджер и Френкель [23] предложили для связи констант расщеплений  $a^x$  со спиновыми плотностями на гетероатомах  $^{14}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{17}\text{O}$  формулу, которая учитывает спиновые плотности на соседних атомах.

Итальянские исследователи [24] дали свой вариант зависимости  $a_{NO_2}^N$  от спиновой плотности:

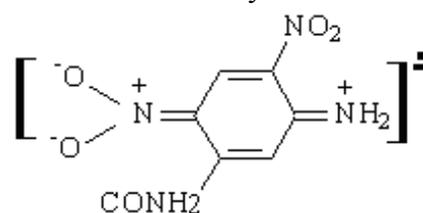
$$a_{NO_2}^N = Q_{NO_2}^N (2\rho_N^\pi - \rho_O^\pi), \quad (3)$$

где  $Q = 32.95$  Э.

Обладая большим объемом экспериментальных данных по исследованию спектров ЭПР АР замещенных нитро- и динитробензолов [3–7, 13, 25–28], мы рассчитали спиновые плотности в АР большого ряда соединений методом МОХ с поправками Мак Лачлана [26] и получили хорошие корреляции между  $a^N$  и  $\rho_N^\pi$ , а также между  $a^N$  экспериментальными и  $a^N$ , вычисленными по формуле Риджера и Френкеля. При этом с хорошей достоверностью аппроксимации получили масштабный множитель для формулы Мак Коннела:  $Q_{NO_2}^N = 40-41$  Э и  $Q_{NO_2}^N = 34.95$  Э для формулы  $a_{NO_2}^N = Q_{NO_2}^N (2\rho_N^\pi - \rho_O^\pi)$ . Анализ показал, что почти для всех АР соотношение между  $\rho_O^\pi / \rho_N^\pi = 0.81-0.84$ , и, если учесть среднюю из этих величин, то формула (3) переходит в формулу Мак Коннела (2) с  $Q_{NO_2}^N = 41$  Э.

Опираясь на полученные результаты, мы смогли оценить углы поворота для  $NO_2$ -группы в положении «3» для 4- и 4,5-

замещенных 1,3-динитробензолов. Эти углы были выбраны для ситуаций, когда соотношение спиновых плотностей на атомах азота  $NO_2$ -групп в положениях «1» и «3»  $\rho_N^{\pi(1)} / \rho_N^{\pi(3)}$  было близко к отношению экспериментальных констант расщепления  $a_1^N / a_3^N$ . Наибольший угол отклонения от плоскости ароматического фрагмента ( $\theta = 50^\circ$ ) имел место для АР 4-амино-1,3-динитробензола, в котором, как уже было замечено, из-за существенного вклада хиноидной структуры  $NO_2$ -группа в положении «3» практически не участвует в сопряжении с остальной частью молекулы:



Для остальных 4-замещенных (табл. 14) угол составлял от  $20$  до  $30^\circ$ .

В литературе существуют многочисленные попытки применения для расчета спиновых плотностей полуэмпирических методов (INDO, MINDO/3, MNDO и др.).

Таблица 14. Расчеты по методу МОХ с поправкой Мак Лачлана на  $\pi$ - $\pi$ -поляризацию для анион-радикалов 2,4,5-замещенных *мета*-динитробензолов.

$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$\rho_N^\pi$	$\rho_O^\pi$	$a_{NO_2}^N(*)$	$a_{NO_2}^N$
H	$NO_2$	H	H	0.10423	0.08685	4.10	4.00
H	$NO_2$	H	CN	0.10415	0.08668	4.10	3.0
H	$NO_2$	H	$CONH_2$	0.10418	0.08674	4.10	3.7
H	$NO_2$	H	$COOCH_3$	0.10418	0.08674	4.10	3.2
OH	$NO_2$	H	H	0.1089	0.0912	4.25	3.64
$NH_2$	$NO_2$	H	H	0.1051	0.0879	4.11	3.72
H	$NO_2$	Cl	H	0.15429	0.12795	6.11	6.8
$\theta=29^\circ$				0.06660	0.05159	2.90	2.98
H	$NO_2$	$NH_2$	H	0.23375	0.18861	9.64	10.2
$\theta=50^\circ$				0.00881	0.00332	0.63	0.4
H	$NO_2$	$CH_3$	H	0.12368	0.10364	4.82	5.2
$\theta=20^\circ$				0.08565	0.06981	3.48	3.6
H	$NO_2$	$NH_2$	$CONH_2$	0.23052	0.18602	9.50	9.3
$\theta=47^\circ$				0.00964	0.00356	0.70	0.4
H	$NO_2$	$CH_3$	$CONH_2$	0.11830	0.09895	4.63	5.2
$\theta=17^\circ$				0.08959	0.07338	3.62	4.0
H	$NO_2$	$CH_3$	CN	0.126156	0.10591	4.91	4.0
$\theta=19^\circ$				0.08197	0.06640	3.36	2.6

\* Константы СТС, рассчитанные по формуле  $a^N = 99.0 \rho_N^\pi - 71.6 \rho_O^\pi$

Однако сравнение расчетных данных с экспериментом для AP различных классов соединений, полученных в разных условиях, не дает возможности твердо предпочесть тот или иной метод. До сих пор считалось, что наиболее удачным для органических ион-радикалов является метод INDO, предложенный Поплом, Бевериджем и Добошем [29].

Константы СТВ от атома X могут быть вычислены из рассчитанных S-орбитальных спиновых плотностей по формуле Попла:

$$a^X = K_X \cdot \rho_{SXSX}, \quad (4)$$

где  $K_N = 379.34$  и  $K_H = 53.86$ .

Мы рассчитали методом INDO спиновые плотности для AP 20-ти различных замещенных нитро- и 1,3-динитробензолов [28]. Расчеты показали, что для AP нитробензола и его замещенных имеет место хорошее согласие между экспериментальными и расчетными спиновыми плотностями не только на протонах, но и на ядрах  $^{14}\text{N}$ . При этом зависимость между экспериментальными константами расщепления и расчетными спиновыми плотностями на  $^{14}\text{N}$  описывается уравнением  $a^N = K_N \cdot \rho_{SNSN}$ , где  $K_N = 429.7$  с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0.9616$ . Полученный масштаб-

ный множитель  $K_N$  значительно лучше подходит для расчета констант СТВ в AP данного ряда, чем предложенный Поплом (4)  $K_N = 379.34$ .

Особый интерес представляли AP замещенных 1,3-динитробензолов, поскольку для AP *m*-динитробензола ранее было показано, что имеет место неудовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими спиновыми плотностями не только на ядрах  $^{14}\text{N}$ , но и на протонах. К сожалению, рассчитанные константы  $a_N$  для  $\text{NO}_2$ -групп AP *m*-динитробензола и его замещенных плохо согласуются с экспериментальными. При этом для 4-замещенных *m*-динитробензолов в расчетах варьировался угол поворота  $\text{NO}_2$ -группы в положении «3» относительно плоскости бензольного кольца с интервалом в  $5^\circ$  в диапазоне  $-40^\circ \leq \varphi \leq 40^\circ$  с фиксированными значениями остальных геометрических параметров. Но и расчеты при условии отклонений  $\text{NO}_2$ -группы на углы, при которых методом MOX с поправками Мак Лачлана было получено удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными константами для  $\text{NO}_2$ -групп, не привели к желаемому результату.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Каргин, Ю. М. Электрохимическое восстановление нитробензола и некоторых его замещенных в диметилформаиде / Ю. М. Каргин, Н. Л. Семахина, Б. В. Мельников // Журн. общ. химии. – 1975. – Т. 45, № 2. – С. 401–407.
2. Chambers, J. Nitro-group elimination in the reduction of dinitrobenzenes in dimethylformamide / J. Chambers, R. N. Adams // J. Electrochem. Soc. – 1965. – Vol. 9, № 4. – P. 400–407.
3. Казакова, В. М. Анион-радикалы различных производных *мета*-динитробензола / В. М. Казакова, В. Б. Писков // Журн. структ. химии. – 1973. – Т. 14, № 4. – С. 734–737.
4. Казакова, В. М. Спектры ЭПР анион-радикалов некоторых производных *мета*-динитробензола / В. М. Казакова, В. И. Ковнер, И. Г. Макаров // Журн. структ. химии. – 1974. – Т. 15, № 6. – С. 1071–1075.
5. Минина, Н. Е. Анион-радикалы нитробензонитрилов и *мета*-динитробензонитрилов / Н. Е. Минина, В. М. Казакова, В. Б. Писков // Журн. общ. химии. – 1982. – Т. 52, № 5. – С. 961–967.
6. Казакова, В. М. Химическая связь и строение молекул / В. М. Казакова, Н. Е. Минина. – М.: Наука, 1984. – 152 с.
7. Минина, Н. Е. Полярографическое поведение ряда замещенных нитро- и *m*-динитробензолов и спектры ЭПР их анион-радикалов / Н. Е. Минина, В. М. Казакова, В. Б. Писков // Журн. общ. химии. – 1989. – Т. 58, № 5. – С. 1178–1183.
8. Жданов, Ю. А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. – Рост. на Дону: Изд. Рост. на Дону Ун-та, 1962. – 470 с.
9. Гаммет, Л. Основы физической органической химии. / Л. Гаммет. – М.: Мир, 1972. – 534 с.

10. Джонсон, К. Уравнение Гаммета / К. Джонсон. – М. : Мир, 1977. – 240 с.
11. Тафт, Р. В. Пространственные эффекты в органической химии / Р. В. Тафт. – М.: Изд. Иностран. лит., 1960. – 562 с.
12. Шортер, Дж. Разделение полярного, стерического и резонансного эффектов в органических реакциях и использованием правила линейной зависимости между изменениями свободных энергий / Дж. Шортер // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 11. – С. 2081–2101.
13. Электрохимическая реакционная способность некоторых замещенных *мета*-динитробензолов / Н. Е. Минина [и др.] // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55, № 5. – С. 1132–1136.
14. Ward, R. L. Electron spin resonance of the potassium salt of *m*-dinitrobenzene negative ions / R. L. Ward // J. Chem. Phys. – 1960. – Vol. 32, № 2. – P. 410–416.
15. Ward, R. L. Electron spin resonance study of nitro group-alkali metal interectoin in aromathic hydrocarbons / R. L. Ward // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – Vol. 36, № 5. – P. 1405–1406.
16. Geske, D. H. Steric effects of nitrogen hyperfine coupling in methyl substituted mono- and dinitrobenzene anion-radical / D. H. Geske, J. L. Ragle // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, № 20. – P. 3532–3533.
17. Bernal, I. Electron spin resonance studies of aromatic polynitrocompounds / I. Bernal, G. K. Fraenkel // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86, № 18. – P. 1671–1675.
18. Ward, R. L. Spin distribution in sodium-*meta*-dinitrobenzene / R. L. Ward // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, № 5. – P. 1286–1300.
19. Maki, A. H. Electron spin resonance and polarographic investigation of substituted nitrobenzene negative ioness / A. H. Maki, D. H. Geske // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, № 14. – P. 1852–1860.
20. Auscough, P. B. Electron spin resonance studies of radical anions. Part II. Aromatic nitro-compounds / P. B. Auscough, F. B. Sargent, R. Wilson // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 39, № 11. – P. 5418–5425.
21. Freed, J. H. Linewidth in electron spin resonance spectra: the para and ortho dinitrobenzene anions / J. H. Freed, G. K. Fraenkel // J. Chem. Phys. – 1964. – Vol. 40, № 7. – P. 1815–1829.
22. Electron spin resonance of electrolytically generated nitril radicals / P. H. Rieger [et al] // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85, № 8. – P. 683–693.
23. Rieger, P. H. Analysis of the electron spin resonance spectra of aromatic nitrosubstituted anion radicals / P. H. Rieger, G. K. Fraenkel // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 39, № 3. – P. 609–629.
24. Electron spin resonance study of hindered internal rotation in the 3,5-dinitrobenzamide radical anion and related compounds / M. Barzaghi [et al] // J. Am. chem. soc. – 1978. – Vol. 100, № 100 – P. 251–259.
25. Минина, Н. Е. Спектры ЭПР анион-радикалов некоторых замещенных нитробензолов / Н. Е. Минина, В. М. Казакова, Юн Сер Ин // Журн. общ. химии. – 1991. – Т. 61, № 6. – С. 1439–1442.
26. Казакова, В. М. Расчет спиновых плотностей в анион-радикалах ряда замещенных нитро- и 1,3-динитробензолов / В. М. Казакова, П. А. Пестерев, Н. Е. Минина // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 2. – С. 308–312.
27. Казакова, В. М. Анион-радикалы некоторых замещенных 2,4-динитробензолов / В. М. Казакова, Н. Е. Минина, И. Ю. Кокорева // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 1565–1568.
28. Казакова, В. М. Расчет спиновых плотностей в анион-радикалах ряда замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов методом INDO / В. М. Казакова, П. А. Пестерев, Н. Е. Минина // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 7. – С. 1180–1185.
29. Popl, J. A. Approximate self-consistent molecular-orbital theory / J. A. Popl, B. L. Beveridge, P. A. Dobosh // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol. 51, № 2. – P. 2036–2134.

## ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ (I), СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НОРБОРНАДИЕНОМ

Я.Я. Отман, П.В. Мельников, Е.А. Поленов, В.Р. Флид

**П**ри взаимодействии норборнадиена с гомолигандными аллильными комплексами никеля  $Ni(allyl)_2$  ( $allyl - C_3H_5, 1-CH_3C_3H_4, 2-CH_3C_3H_4$ ) методом ЭПР впервые зафиксированы соединения никеля (I), доля которых составляет  $10^{-4} - 10^{-6}$  от общей концентрации введенного в систему никеля. Исследована зависимость концентрации парамагнитных частиц от температуры. Обсуждаются строение парамагнитных комплексов никеля (I) и возможные пути их формирования.

Интерес к соединениям одновалентного никеля связан с их возможным образованием в ряде каталитических и экстракционных процессов, сопровождающихся превращением никель (0)  $\rightarrow$   $\rightarrow$  никель (II) [1, 2]. Комплексы никеля (I) малоустойчивы. Как правило, они образуются в бескислородных условиях при пониженной температуре и использовании стабилизирующих фосфорорганических лигандов [3, 4].

При взаимодействии гомолигандных  $\eta^3$ -аллильных комплексов никеля  $Ni(\eta^3-allyl)_2$  ( $allyl - C_3H_5, 1-CH_3C_3H_4, 2-CH_3C_3H_4$ ) с норборнадиеном (НБД) нами зафиксировано образование парамагнитного комплекса никеля (I). На рис. 1 представлен спектр ЭПР этого комплекса. Его параметры и сравнительные данные по спектрам ЭПР известных комплексов одновалентного никеля [3, 4] приведены в табл. 1.

Спектр ЭПР комплекса в стекле при 77 К (рис. 1б) характеризуется трехосной анизотропией g-фактора. В растворе м-ксилола при 298 К спектр представляет собой симметричные линии с полушириной  $\delta H = (2.6 \pm 0.1)$  мТл (рис. 1а).

Значительное сужение линий при понижении температуры не помогло разрешить сверхтонкую структуру (СТС) от ядер  $Ni^{61}$  с естественным содержанием изотопа (1.19%). Наблюдаемые значения магнитных параметров свидетельствуют, что изотропные и анизотропные спектры присущи никелю (I),  $3d^9, s = 1/2$ . Неспаренный электрон локализован на МО  $d_{x^2-y^2}$ .

Образование парамагнитного комплекса никеля (I) впервые наблюдается в системе, не содержащей традиционные стабилизирующих лигандов. Напротив, присутствие таких соединений (фосфины, фосфиты, амины различного строения) приводит к исчезновению парамагнитных частиц.

Систематическое исследование комплексов никеля (I) затруднено вследствие их незначительного содержания в реакционном растворе ( $10^{-4} - 10^{-6}$  от общего количества никеля). Это обстоятельство исключает возможность выделения таких комплексов в чистом виде, а также использование для их изучения других физико-химических методов.

Образование парамагнитного комплекса никеля (I) происходит при проведении процесса в массе НБД или в среде неполярных или малополярных растворителей (алифатические и ароматические углеводороды, диэтиловый эфир, ТГФ и др.). Попытки использовать более полярные растворители с целью получения сверхтонкой структуры (СТС) от лигандов в ЭПР-спектре комплекса не привели к положительным результатам.

Для изучения влияния строения аллильного фрагмента на закономерности образования комплексов  $Ni(I)$  использованы три гомолигандных  $\eta^3$ -аллильных комплекса никеля: бис( $\eta^3$ -аллил)никель, бис(2-метил- $\eta^3$ -аллил)никель и бис( $\eta^3$ -кротил)никель. Анализ спектров ЭПР показал, что они совершенно идентичны для трех комплексов никеля.

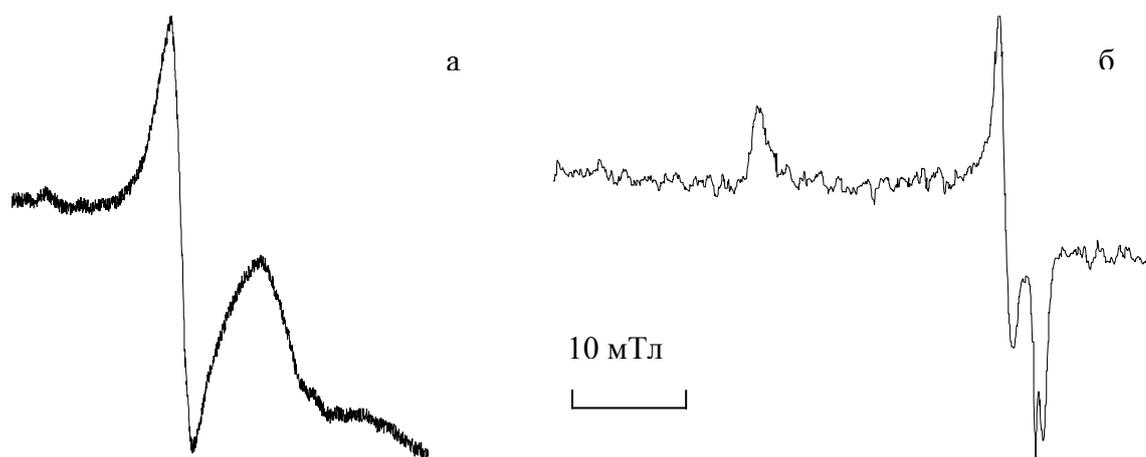


Рис. 1. Спектры ЭПР комплекса Ni(I), полученного при взаимодействии Ni(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и НБД: а – 298 К, б – 77 К. Растворитель – *m*-ксилол.

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР комплексов одновалентного никеля.

Комплекс никеля (I)	Т, К	Растворитель	g-фактор
Ni(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> + НБД	298	<i>m</i> -ксилол	$g = 2.066 \pm 0.03$
	77		$g_1 = 2.002; g_2 = 2.021; g_3 = 2.166$
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Ni(bipy) [3]	298	тетрагидрофуран (ТГФ)	$g = 2.068$
	77		$g_1 = 2.033; g_2 = 2.080; g_3 = 2.184$
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Ni[P( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [4]	298	ТГФ	$g = 2.075$
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Ni[P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [4]	298	ТГФ	$g = 2.051$
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Ni[PhP( <i>n</i> -Bu) <sub>2</sub> ](CO) [4]	298	ТГФ	$g = 2.036$

Однако относительное содержание никеля (I) существенно отличается для различных комплексов. В случае бис(η<sup>3</sup>-кротил)никеля стационарная концентрация парамагнитного комплекса при 298К составляет 3·10<sup>-4</sup> от введенного в систему никеля, для бис(η<sup>3</sup>-аллил)никеля она понижается до 9·10<sup>-5</sup>, а в случае бис(2-метил-η<sup>3</sup>-аллил)никеля ее значение падает до 1·10<sup>-6</sup>. Идентичность спектров ЭПР для различных комплексов никеля свидетельствует о локализации неспаренного электрона на атоме металла.

По-видимому, парамагнитные частицы находятся в равновесии с диамагнитными формами. Это следует из анализа зависимости по влиянию температуры на стационарную концентрацию комплексов никеля (I) (рис. 2). Кривая изменения концентрации Ni(I) имеет *s*-образный характер и выходит на стационарный уровень. В дальнейшем при постоянной температуре и значительном избытке НБД

(в 10 и более раз) концентрация комплекса Ni(I) практически не изменяется в течение длительного отрезка времени. При увеличении температуры равновесная концентрация парамагнитных частиц уменьшается, однако повторное понижение температуры приводит к возрастанию концентрации Ni(I) до прежнего уровня. Оценочное значение энергии перехода от парамагнитной формы к диамагнитной составляет 8±3 кДж/моль.

Очевидно, в состав комплекса никеля (I) входит молекула НБД в качестве стабилизирующего лиганда. Зависимость концентрации парамагнитных частиц от строения исходного комплекса свидетельствует, что он также может содержать аллильный лиганд, являющийся источником неспаренного электрона. Легкость образования такого комплекса возрастает с уменьшением устойчивости исходного соединения никеля.

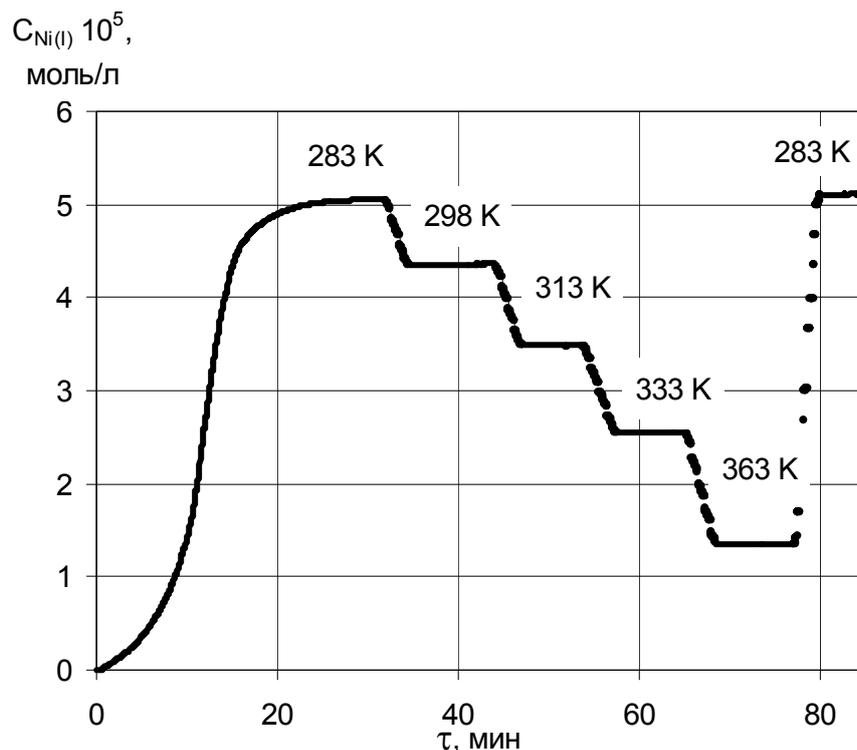
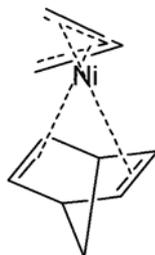
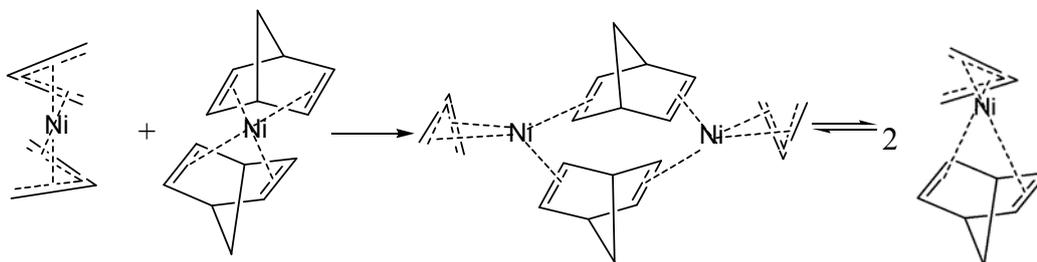


Рис. 2. Зависимость изменения равновесной концентрации парамагнитного комплекса никеля от температуры (концентрация  $Ni(C_3H_5)_2$  0.50 моль/л, растворитель *m*-ксилол).

Для комплекса никеля (I) можно предложить следующую структуру:



Одним из возможных путей его образования является реакция:



Такое взаимодействие может приводить к образованию димерной диамагнитной формы, находящейся в равновесии с парамагнитным комплексом никеля. Предложенная гипотеза нуждается в дополнительной проверке, однако не

вызывает сомнения, что образование комплексов Ni(I) обусловлено уникальной способностью НБД стабилизировать малоустойчивые соединения в нехарактерных для них валентных состояниях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис- $\eta^3$ -аллильные комплексы никеля получали двухстадийным синтезом через соответствующие аллилмагнигалоениды [5]. Операции, связанные с очисткой, исследованием спектральных характеристик и реакционной способности этих комплексов, проводили в вакууме (0.1 Па) или в атмосфере тщательно очищенного аргона. НБД перед опытом кипятили над Na и перегоняли.

ЭПР-исследования реакционных растворов проводили в стандартных кварцевых ампулах фирмы «Bruker», снабженных вакуумным краном. В ампулу помещали 0.005÷0.30 мл НБД и

растворитель (общий объем 0.30 мл) и методом вакуумной переконденсации переносили навеску 0.005÷0.1 г ( $3 \cdot 10^{-2} \div 6 \cdot 10^{-1}$  ммоль) бис- $\eta^3$ -аллильного комплекса никеля. Температуру реакции регулировали с помощью термоприставки. Спектры ЭПР регистрировали в диапазоне 9.7 ГГц на спектрометре ER-200 «Bruker». В резонаторе спектрометра постоянно находился капилляр с кристаллическим эталоном (2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ)), сигнал которого служил в качестве репера шкалы g-фактора, а также для измерения относительной концентрации парамагнитных центров в образцах.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Исследование роли фосфиновых комплексов никеля различных степеней окисления в каталитической димеризации олефинов / Ф. К. Шмидт, Л. В. Миронова, В. В. Сараев [и др.] // *React. Kinet. and Catal. Lett.* – 1976. – Vol. 4, № 1. – P. 73–76.
2. Евстигнеева, Е. М. Ключевые интермедиаты каталитических реакций с участием норборнадиена / Е. М. Евстигнеева, Р. С. Шамсиев, В. Р. Флид // *Вестник МИТХТ.* – 2006. – Т. 1, № 3. – С. 3–19.
3. Dicyclohexylphosphido complexes of nickel(I) / C. F. Nobile, G. Vasapollo, P. Giannoccaro, A. Sacco // *Inorg. Chim. Acta.* – 1981. – Vol. 48, № 2. – P. 261.
4. Cyclopentadienylbis(ligand)nickel (I): synthesis and characterization, including the X-ray structure of  $\eta^5$ -cyclopentadienyl-1,1'-bipyridylnickel (I). Observations on the mechanism of substitution of nickelocene / O. K. Barefield, D. A. Krost, D. S. Edwards [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103, № 20. – P. 6219–6222.
5. Несмеянов, А. Н. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы / Под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова. – М.: Наука, 1978. – 783 с.

УДК 541.515; 539.2; 539.192; 547.413

## ФЕРМИ-КОНТАКТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВО ФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЁННЫХ $\pi$ -РАДИКАЛАХ. РЕЛЕЙНЫЙ ЗАРЯДОВЫЙ ЭФФЕКТ ГРАНИЧНЫХ МО И ЕГО КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ INDO

Д.М. Смекалкин, \*Б.К. Новосадов, Е.А. Поленов,

\*МГУ им. М.В. Ломоносова

**В**первые описано и теоретически проанализировано наблюдаемое в спектрах ЭПР фторалкилированных  $\pi$ -радикалов физическое явление. Оно названо релейным зарядовым эффектом фторного сверхтонкого взаимодействия (РЗЭ-Ф). Это ярко выраженная зависимость Ферми-контактной спиновой плотности на ядре  $^{19}\text{F}$  от заряда радикала. Показана орбитальная природа эффекта.

При структурном сходстве с углеводородами электронные свойства фторорганических соединений часто необычны. Интерпретация валентных свойств атома фтора на основе аналогии с атомом водорода чаще всего неэффективна, и успешна на основе теории МО ЛКАО. Отличия отчётливо выражены у свободных радикалов.

Приведём три ярких примера:

– анион-радикал (АР) бензола  $\text{C}_6\text{H}_6\bullet$  (А) является классическим плоским углеводородным  $\pi$ -радикалом, но его фторированный аналог  $\text{C}_6\text{F}_6\bullet$  (В) неплоский, его структура нежесткая, из-за эффекта Яна-Теллера плоское кольцо динамически искажается, возмущённые граничная  $\pi$ -ОЗМО и близлежащая  $\sigma$ -МО смешиваются, возмущение мигрирует в цикле, и в результате константа фторного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на полтора порядка выше, чем следует из формальной аналогии А и В. Этот механизм был детально исследован в работах [1, 2];

– существует первичный АР перфторциклобутана  $\text{C}_4\text{F}_8\bullet$  (Н) [3], но углеводородный аналог – АР циклобутана  $\text{C}_4\text{H}_8\bullet$  (I) неизвестен, это частица экзотичная и нереальная;

– структурно подобные АР  $\text{CH}_3\text{NO}_2\bullet$  (С) и  $\text{CF}_3\text{NO}_2\bullet$  (D) в соответствующих условиях устойчивы, но восстановление динитрометана  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$  (E) завершается образованием дианион-радикала

$\text{HC}(\text{NO}_2)_2\bullet$  (F), и напротив, АР дифтординитрометана  $\text{F}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\bullet$  (G) устойчив и без нарушения структуры [4].

Из-за структурных аналогий пространственно зависимые электронно-ядерные взаимодействия на связях СН и СF передаются функциями с подобными характеристиками. Различны лишь их параметры.

В спектрах ЭПР алкил- и фторалкилзамещённых  $\pi$ -радикалов константы Ферми-контактных сверхтонких взаимодействий (СТВ) с ядрами  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  в  $\beta$ -положениях стереоспецифичны. Квантовомеханическое обоснование их конформационных зависимостей стало одной из методологически важных задач теории строения свободных радикалов, но простой вывод системы угловых функций (УФ) констант СТВ для различного числа ядер химически эквивалентных одновалентных атомов в структурных фрагментах  $\bullet\text{C}-\text{C}_n\text{V}_{3-n}$  ( $0 \leq n \leq 3$ ) был осуществлён лишь в работах [5, 6]. Сопутствующее условие – сохранение локальной симметрии заместителя и радикального центра.

Строгость этого вывода ограничена лишь логической общностью теории МО ЛКАО, но из анализа многоцентрового уравнения Шрёдингера с одноэлектронным гамильтонианом в импульсном представлении следует, что его общие решения суть линейные комбинации собственных функций

одноцентровых слагаемых, и переход к спиновому описанию в рамках многоцентрового релятивистского уравнения Дирака принципиально ситуацию не меняет [7]. В настоящее время эти результаты и дают наиболее строгое обоснование одноэлектронной схемы метода МО ЛКАО, положения которой уже последовательно сводятся к аксиомам квантовой механики, превращая его из эвристической концепции в основу общей теории электронных оболочек молекулярных систем. Это качество распространяется на формы аналитического описания электронных свойств, получаемые из теории МО. В их число входят и угловые функции констант  $\beta$ -ядерного СТВ (1) во фрагментах:  $\bullet\rangle\text{C}-\text{CR}$ ,  $\bullet\rangle\text{C}-\text{R}$ ,  $+\bullet\rangle\text{C}-\text{R}$ , где  $\text{R} = \text{CA}_n\text{B}_{3-n}$  ( $0 \leq n \leq 3$  и  $\text{A}, \text{B} = {}^1\text{H}, {}^{19}\text{F}$ ), входящих в структуры соответственно АР, нейтральных радикалов (НР) и катион-радикалов (КР).

Константы СТВ  $a$  с ядрами  $\text{A}, \text{B}$  передаются формулой (1) и считаются линейными откликами  $\pi$ -спиновой заселённости  $\rho^\pi 2p(\text{C})$ -АО тригонального атома  $\bullet\rangle\text{C}-$ , рассматриваемой в роли сигнального стартового фактора. Ориентация связи  $\text{C}-\text{X}$  определена двугранным углом  $\vartheta$  между плоскостью  $\text{X}-\text{C}-\text{C}$  и осью  $2p(\text{C})$ -АО ( $\vartheta = \pi/2 - \angle\text{XCCC}$ ) и учитывается угловым множителем – функцией  $R(\vartheta)$ :

$$a = R(\vartheta) \rho^\pi, \quad (1)$$

и она для двух эквивалентных атомов  $\text{CA}_2\text{B}$ -группы принимает общий вид

$$R(\vartheta) = B_0 + B_2 \cos^2 \vartheta + Q \sin 2\vartheta, \quad (2)$$

но  $Q = 0$  в случае трёх эквивалентных атомов  $\text{A}$  в  $\text{CA}_3$ -группе (I) и одиночного атома  $\text{A}$  в  $\text{CAB}_2$ -группе (II), и получается частный случай – функция Хеллера–Мак Коннелла [8] (3):

$$R(\vartheta) = B_0 + B_2 \cos^2 \vartheta, \quad (3)$$

и параметры  $(B_0; B_2)$  в этих двух случаях различны.

При быстром вращении  $\text{CA}_3$ -группы ( $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ) все три ядра динамически эквивалентны, а угловой множитель  $R(\vartheta)$  усреднён по всем поворотным

ориентациям заместителя до постоянного значения, равного:

$$\langle R(\vartheta) \rangle = [R(\vartheta) + R(\vartheta + 2\pi/3) + R(\vartheta + 4\pi/3)]/3 = B_0 + B_2/2 = R(\pi/4) \quad (4)$$

Формула (4) удобна для определения средних значений  $\langle R(\vartheta) \rangle$ , получаемых из расчётов МО ЛКАО для серии  $\pi$ -радикальных  $\text{CF}_3$ -замещённых гомологов и их изомеров.

Введём обозначение  $\langle R^{\text{F}}(\vartheta) \rangle \equiv \langle R \rangle$  (для ядер  ${}^{19}\text{F}$  во вращающейся  $\text{CF}_3$ -группе).

Известно, что константы  $\alpha$ -протонного СТВ в ион-радикальных парах альтернантных углеводородов в одних и тех же положениях во фрагменте  $+\bullet\rangle\text{C}-\text{CH}$  больше, чем во фрагменте  $\underline{\bullet}\rangle\text{C}-\text{CH}$ , но в любом случае отличие от фрагмента  $\bullet\rangle\text{C}-\text{CH}$  в НР не более 15%.

Иная картина следует из экспериментальных данных для фторного СТВ в радикалах, содержащих  $\text{CF}_3$ -группы. У АР гексакис(трифторметил)бензола  $\text{C}_6(\text{CF}_3)_6 \bullet$  (J), тетракис(трифторметил)этена  $\text{C}_2(\text{CF}_3)_2 \bullet$  (K) [9] и трифторэтильного НР  $\bullet\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_3$  (L) [10] динамически усреднённые константы фторного СТВ равны  $[a^{\text{F}}(\text{A}), a^{\text{F}}(\text{B}), a^{\text{F}}(\text{B})] = [7.6, 22.4, 28.8]$  Э. Спиновые заселённости  $\rho^\pi$  определены лишь топологией структур (J, K, L) и симметрией нормированных  $\pi$ -ОЗМО:  $[\rho^\pi(\text{A}), \rho^\pi(\text{B}), \rho^\pi(\text{B})] = [1/6; 1/2; 1]$ , и их соотношение не зависит от расчётного приближения теории МО ЛКАО. В результате формула (1) приводит к значениям  $[\langle R \rangle_{\text{A}}, \langle R \rangle_{\text{B}}, \langle R \rangle_{\text{B}}] \cong [46; 44; 29]$  G, и  $\langle R \rangle_{\text{AP}} \approx 1.5 \langle R \rangle_{\text{НР}}$ . Замена фрагмента  $\bullet\rangle\text{C}-\text{CF}_3$  в НР фрагментом  $\underline{\bullet}\rangle\text{C}-\text{CF}_3$  в АР вызывает резкое возрастание множителя  $\langle R \rangle$ .

Этот скачок назовём «релейным зарядовым эффектом»  $\beta$ -фторного СТВ (РЗЭ-Ф).

Вероятно, ещё в работах [11, 12] РЗЭ-Ф наблюдался в изоэлектронных НР  $\bullet\text{ON}(\text{CF}_3)_2$  (M) и АР  $\underline{\bullet}\text{OC}(\text{CF}_3)_2$  (N) в виде яркого, но эпизодического явления, проявившись в отличии и измеренных констант фторного СТВ, и вычисленных спиновых заселённостей  $2s(\text{F})$ -АО (INDO).

Тем не менее, вывод об его общности тогда не последовал.

Для его моделирования следует расширить круг исследуемых объектов, организовав подходящую последовательность гомологов, в которой можно представить радикалы в различных зарядовых формах, и этой задаче посвящено настоящее исследование, где впервые проводится квантовохимическое исследование РЗЭ-Ф.

Для фторалкилированных КР экспериментальные данные отсутствуют, но РЗЭ-Ф был выявлен в ряду  $CF_3$ -содержащих полиенов в триаде АР–НР–КР с помощью расчётов МО ЛКАО НХФ ССП по методу Рутаана и расчётов UB3LYP (6-31G) [13].

В настоящей работе методом INDO для установления РЗЭ-Ф были выполнены модельные квантовохимические расчёты плоских линейных ненасыщенных гомологов  $C_n(CF_3)_mH_{n+2-m}$  ( $n=1-8$ ,  $1 \leq m \leq 6$ ) в нейтральных радикалах (НР) и АР. Гомологи с чётными цепями [ $n=2k$ ,  $k \in Z_0\{0,1,2,3,\dots\}$ ] были изучены в виде АР  $C_{2k}H_{2k+2-m}(CF_3)_m$ , а с нечётными цепями  $C_{2k+1}H_{2k+3-m}(CF_3)_m$  ( $n=2k+1$ ,  $k \in Z_0\{0,1,2,3,\dots\}$ ) уже в основной конфигурации являются НР. Были изучены лишь изомеры без стерических напряжений в *транс*-конфигурациях плоских ненасыщенных углеродных цепей. Из них образована единая гомологическая серия с общей формулой  $C_n(CF_3)_mH_{n+2-m}$  ( $1 \leq n \leq 8$ ) в состояниях с открытыми оболочками, как то:  $CF_3$ -замещённых метильных радикалов (I), этенов (II), аллилов (III), бутadiens (IV), пентадиенилов (V), гексатриенов (VI), гептатриенилов (VII), октатетраенов (VIII).

После формулы каждого исходного углеводородного НР или АР с цепью  $C_n$  в скобках перечислены изученные трифторметилированные гомологи и их изомеры. Простой символ молекулы введён в виде группы цифр, отделённых запятыми. Каждая цифра означает номер атома С, с которым в цепи  $C_n$  связана  $CF_3$ -группа, и число цифр в выделенной запятыми группе (в изученном ряду не более пяти) равно числу  $CF_3$ -групп в

изученном радикале, как то:  $CH_3\bullet$  (1, 11, 111) (I);  $C_2H_4\bullet$  (1, 11, 12) (II);  $C_3H_5\bullet$  (1, 2, 12, 13) (III);  $C_4H_6\bullet$  (1, 2, 12, 13, 14, 23, 134) (IV);  $C_5H_7\bullet$  (1, 2, 3, 11, 12, 13, 14, 15, 23, 114, 115, 125, 135, 1145, 1155, 1245) (V);  $C_6H_8\bullet$  (1, 2, 3, 12, 13, 14, 15, 16, 25, 34, 125, 134, 136, 145) (VI);  $C_7H_9\bullet$  (1, 2, 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 17) (VII);  $C_8H_{10}\bullet$  (1, 2, 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 36, 45, 134, 136, 137, 237, 267, 278, 367, 1278, 1347, 1458, 12568) (VIII).

Всего изучено 107 модельных структур НР и АР с плоскими  $\pi$ -системами при полной оптимизации геометрии. Среди них системы с цепями  $C_n$  ( $1 \leq n \leq 8$ ) без стерических напряжений, с симметрией не ниже точечной группы  $C_s$ , иногда  $C_{2h}$ , а также две ароматические серии паразамещённых НР феноксилов 4-Х- $C_6H_4-O\bullet$  (IX) и АР цианбензолов 4-Х- $C_6H_4-CN\bullet$  (X), где  $X = CF_nH_{3-n}$  и их «изоэлектронные» аналоги  $X = CYF_{n-1}H_{3-n}$ , где  $Y = F, OH, OCH_3, OCF_3$  [1]. Ориентация  $CF_3$ -групп всюду общая: из трёх атомов F один лежит в узловой плоскости  $\pi$ -системы, и относительно неё симметрично расположены два других.

В НР (IX) и АР (X) РЗЭ-Ф был изучен вместе с эффектом изоэлектронной инвариантности угловых функций фторного СТВ, который был описан нами в работе [6].

Топологическое распределение парциальных заселённости  $\pi$ -ОЗМО вдоль цепи нечётного полиена  $\bullet C_nH_{n+2}$  ( $n=3, 5, 7, \dots$ ) равномерно альтернировано, его вид  $(k, 0, k, 0, \dots, k)$ , где  $k = 2/(n+1)$ , поскольку через один атом С чередуются узлы граничной ОЗМО.

Во избежание физически не обоснованных и не контролируемых вычислительных погрешностей, усредняемых по изомерам искомым величин  $\langle R \rangle$ , в том числе и вследствие приближения НХФ, в анализ искомого РЗЭ-Ф не включались узловые положения ОЗМО, а также те положения у АР, где малы предписанные топологией одноэлектронные парциальные заселённости чисто делокализационной природы. Усреднённые угловые факторы были

найлены как безразмерные отношения  $\langle R \rangle = 1/3[\Sigma\rho(2sF)]/\rho(2pC)$ , где  $\rho(2pC)$  – суммарная спиновая заселённость  $2p$ -АО на радикальном центре  $\bullet C-$  или  $\ominus C-$ . Она лишь незначительно отличается от  $\rho^\pi$  в уравнении (1), не меняет сути дела, но удобнее для вычислений.

Усреднённые по изомерам значения  $\langle R \rangle$  экспоненциально зависят от числа  $CF_3$ -групп в НР и АР гомологов с линейной структурой. Они представлены графически на рис. 1. В ряду АР этена  $\bullet C_2H_4$  (II) у АР его производных  $\bullet C_2(CF_3)_nH_{4-n}$  среди всех изученных радикалов значения  $\langle R \rangle$  наивысшие. Они лежат выше области графика, на котором верхняя кривая принадлежит ряду  $C_4$ . Среди НР наибольшие  $\langle R \rangle$  в ряду НР  $\bullet C(CF_3)_nH_{3-n}$  у производных метильного радикала  $\bullet CH_3$  (I), но они ниже, чем в ряду АР (II). В рядах I и II  $\pi$ -системы малы, и возмущения наиболее резкие. Соответствующие значения  $\langle R \rangle$  были исключены из статистических оценок вместе с данными для ряда  $C_7$  из-за того, что в нём не представлено достаточное число структур. Все эти коррекции касаются лишь статистических аппроксимаций, не затрагивая физической сущности РЗЭ-Ф.

Факторы  $\langle R \rangle$  у АР всюду выше, чем у НР. Они разделены «зоной», сужающейся с увеличением числа  $CF_3$ -групп в радикале. Сопоставляя данные эксперимента и расчётов INDO, можно оценить её ширину примерно в  $\sim 0.0015 \pm 0.0005$  а.е. по шкале INDO, и в единицах энергии в  $\sim 5.5 \times 10^{-3}$  Дж/моль, а максимальное отличие  $\langle R \rangle$  определяется непосредственно разностью экспериментальных значений во фрагментах  $\ominus C-CF_3$  (у J, K) и  $\bullet C-CF_3$  (у L) и составляет около  $1.6 \times 10^{-2}$  Дж/моль. Возможны и более точные оценки, но это не является целью работы. Верхняя граница этой зоны «запрещённых в INDO» значений почти плавно сочетает кривые АР с цепями  $C_8-C_6-C_4$ , а её нижняя граница совпадает с кривой НР с цепью  $C_5$ .

Отметим, что в пределах изученной

серии радикалов области АР и НР линейных  $CF_3$ -замещённых  $\pi$ -систем разделены на рис.1 также горизонтальной границей, и по данным расчётов INDO UHF в этой графической форме наглядно проявляется РЗЭ-Ф.

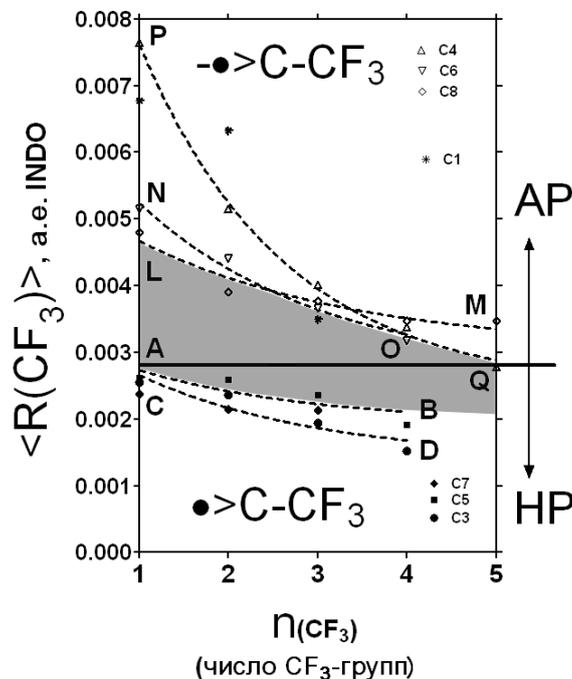


Рис. 1. Множители  $\langle R(CF_3) \rangle$  в изомерах  $CF_3$ -замещённых гомологов в линейных НР и АР  $C_8 \geq C_n \geq C_3$ . Релейный зарядовый эффект СТВ с ядрами  $^{19}F$  по данным расчётов МО ЛКАО НХФ по методу INDO.

Вместе с рядами I–VIII были изучены *para*-замещённые феноксильные НР и АР цианбензолов, параметры функции Хеллера–Мак Коннелла для  $CF_3$ -групп равны:  $(B_0 \times 10^3; B_2 \times 10^3) = (0.00; 3.815)$  у  $4-CF_3-C_6H_4-O\bullet$  и  $(B_0 \times 10^3; B_2 \times 10^3) = (-0.28; 11.76)$  у  $4-CF_3-C_6H_4-CN\bullet$ . Параметры  $B_0$  пренебрежимо малы по сравнению с  $B_2$ . В этой паре ароматических радикалов трехкратно увеличивается параметр  $B_2$  при переходе от НР к АР, и подтверждается общая природа РЗЭ-Ф – он проявляется у систем с разной топологией

Введём модель, позволяющую объяснить механизм РЗЭ-Ф в триаде АР-НР-КР.

При обратимом превращении в ион-радикал нейтральная молекула (НМ) получает неспаренный электрон, и он

почти целиком локализован в  $\pi$ -системе. В граничную ОЗМО изоструктурных АР и КР превращаются разные МО исходной НМ: у АР это разрыхляющая НСМО с одноэлектронным избытком, а у КР это связывающая ВЗМО с одноэлектронным дефицитом. Учтём отличие в механизме электронного смещения между системой сопряжения и заместителем.

Невозмущённая  $\pi$ -ОЗМО с её разрыхляющим происхождением может быть в АР лишь электронным донором на заместитель, но атом F – лишь вынужденным акцептором, невзирая на его почти предельную электронную насыщенность в валентном состоянии при отсутствии вакантных АО в пределах базиса.

Напротив, в КР атом F является донором вследствие его электронной насыщенности и из-за суммарного электронного дефицита в  $\pi$ -фрагменте на связывающей ОЗМО.

Независимо от величины эффекта, от направления и степени смещения электронной плотности между  $\pi$ -системой и заместителем, его результатом может быть лишь понижение энергии системы. Обозначим заряд ион-радикала и свяжем его с электронным избытком или дефицитом в оболочке радикала  $Q_{\pm} = -\Delta N = \pm 1$  и учтём последствия зарядовых перераспределений при формировании граничной МО.

Представим РЗЭ фторного СТВ в изоструктурной паре АР–КР как следствие изменения эффективных зарядов экранированных ядер в радиальных частях базисных АО. Для описания Ферми-контактного СТВ были бы пригодны  $ns$ -АО, полученные по методу Хартри–Фока, но у них есть лишь численное представление, и как базис они неудобны.

Приемлемы также и слэтеровские двухэкспонентные  $ns$ -АО в виде «дубль-дзета»-базиса, но теоретически наилучший базис из водородоподобных АО (ВАО) с варьируемыми параметрами

$$\Delta\zeta = \frac{\partial\zeta}{\partial\varepsilon_n} \cdot \frac{\partial\varepsilon_n}{\partial E(1,2,3,\dots,K)} \cdot \frac{\partial E(1,2,3,\dots,K)}{\partial\delta_F(1,2,3,\dots,K)} \cdot \frac{\partial\delta_F(1,2,3,\dots,K)}{\partial N_{\pi}} \cdot \Delta N_{\pi} \quad (6)$$

Слэтера и эффективными зарядами ядер с его естественным достоинством – полнотой, исключающей излишние дополнения в обобщённых Фурье-разложениях.

Признаки одноэлектронных состояний наиболее близки к ВАО вблизи ядра, где и возникает Ферми-контактное СТВ. Отклонения от ВАО значительны при удалении от ядра – на периферии, где формируются валентные взаимодействия с соседними атомами.

Для явной имитации окооядерных эффектов за счёт валентной  $2s(F)$ -АО в качестве базиса используем орбитальные уровни ВАО, задаваемые модифицированной формулой Бора (5), в которой с помощью эффективного заряда учитывается экранирование в непосредственной близости от ядра:

$$\varepsilon_n = -\frac{\zeta^2}{2n^2}; \quad (5)$$

О правомочности такого подхода говорит существование ридберговских уровней, которые удовлетворительно описываются методом квантового дефекта в твёрдом теле и в молекуле. И орбитальные уровни таких ВАО, и эффективный заряд следует считать функциями энергии оболочки:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n &= f[\zeta, E(1,2,3,\dots,K)]; \\ \zeta &= F[\varepsilon_n, E(1,2,3,\dots,K)]; \end{aligned}$$

где  $K$  – число электронов в оболочке,  $E$  – энергия оболочки.

Отметим, что уровень  $\varepsilon_n$  должен быть предельным решением «обратной» задачи – поиска оптимального спектра базисных ВАО из «реального» спектра многоэлектронных уровней молекулы, и в этом смысле его приходится считать величиной виртуальной.

Свяжем приращение эффективного заряда ядра  $^{19}\text{F}$  с зарядом радикала через адиабатические изменения характеристик электронной оболочки. Возникает цепь производных:

Чем выше энергия МО, тем более диффузна МО. Связывая параметр Слэтера с энергией граничной ОЗМО, находим производную  $\zeta'$ . Её знак отрицательный:  $\text{sign}(\zeta') = -1$ :

$$\zeta' = \frac{\partial \zeta}{\partial \varepsilon_n} = \frac{\partial \sqrt{-2n^2 \varepsilon_n}}{\partial \varepsilon_n} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{(-2n^2)}{\sqrt{-2n^2 \varepsilon_n}} = -\frac{n^2}{\zeta} < 0 \quad (7)$$

Производная (2)  $\varepsilon_n' = \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial E(1,2,3,\dots,K)} > 0$

отражает изменение орбитального уровня базисной АО при сдвиге всей электронной энергии радикала. Числитель и знаменатель изменяются, вероятно, симбатно, и производная  $\varepsilon_n'$  положительна:  $\text{sign}(\varepsilon_n') = +1$ .

Перемножая знаки всех производных, получаем искомый знак приращения эффективного заряда на ядре  $^{19}\text{F}$  для трёх исследуемых зарядовых форм радикала:

$$\{\text{sign}[\Delta\zeta(^{19}\text{F})]\}_{\text{AP,HP,KP}} = [\text{sign}(\zeta') \cdot \text{sign}(\varepsilon_n') \cdot \text{sign}(E') \cdot \text{sign}(\delta_F')] \cdot \Delta N^\pi_{\text{AP,HP,KP}} = (-1) \cdot (+1) \cdot (-1) \cdot (+1) \cdot \Delta N^\pi_{\text{AP,HP,KP}} = +1; 0; -1. \quad (8)$$

Радиальная компонента нормированной 2s-ВАО создаёт контактную спиновую плотность на ядре, равную

$$|\Psi_{2s}(0)|^2 = |R_{2s}(r=0)|^2 = (Z/a_0)^3/2 \rightarrow (\zeta/a_0)^3/2, \quad (9)$$

где  $a_0$  – борковский радиус.

Вводя эффективный заряд ядра, получаем сдвиги контактной плотности между формами AP–HP–KP в виде:

$$\Delta|\Psi_{2s}(0)|^2 = (3/2a_0^3)\zeta^2\Delta\zeta. \quad (10)$$

Согласно этой модели, константа СТВ с ядром  $^{19}\text{F}$  по сравнению с HP увеличена в AP и уменьшена в KP, что и составляет суть РЗЭ-Ф. И его знак, и его величина отличают его от зарядовой зависимости СТВ с протонами в плоских ароматических AP и KP.

Эта теоретическая схема предназначена для явного учёта локальных эффектов химической структуры и реализует многоступенчатую модель

Производная (3)  $E' = \frac{\partial E(1,2,3,\dots,K)}{\partial \delta_F(1,2,3,\dots,K)}$

связана с изменением орбитальной энергии электрона при сдвиге энергии коллектива вследствие смещения заряда внутри структуры радикала. Величина  $E'$  может быть лишь отрицательной:  $\text{sign}(E') = -1$ .

Производная (4)  $\delta_F' = \frac{\partial \delta_F(1,2,3,\dots,K)}{\partial N^\pi}$

отражает сдвиг парциальной электронной плотности на атоме F при изменении заряда радикала и может быть только положительной:  $\text{sign}(\delta_F') = +1$ .

Наконец, последняя величина  $\Delta N^\pi$  представляет собою главную причину всех изменений – электронный избыток либо дефицит в радикале, т.е.  $\Delta N^\pi = +1; 0; -1$  соответственно у AP, HP, KP.

«сигнал–отклик». Она может быть адаптирована для описания и структуры, и проблем элементарного превращения в кинетике, в том числе для учёта межмолекулярных взаимодействий, включая эффекты сольватации.

Отметим, что эффект зависимости фторного Ферми-контактного взаимодействия от зарядовой формы радикала уверенно воспроизводится на основе одноэлектронной теоретической схемы МО ЛКАО независимо от уровня расчётной схемы в методах как неэмпирических, так и полуэмпирических – на уровне INDO.

Это явное свидетельство физической природы впервые описанного эффекта, связывающего свойства граничного электронного слоя в открытой оболочке радикала с доступными для измерений контактными спиновыми плотностями непосредственно на ядрах.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Shchegoleva, L. N. Potential energy surface of  $C_6F_6^-$  radical-anion / L. N. Shchegoleva, I. V. Beregovaya, P. V. Schastnev // Chem. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 312, № 2-4. – P. 325–332.
2. Beregovaya, I. V. Potential energy surface of fluorobenzene radical-anions / I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva // Int. J. Quant. Chem. – 2002. – Vol. 88. – P. 481–488.
3. Shiotani, M. Electron Spin Resonance Spectrum of the Perfluorocyclobutane Radical Anion / M. Shiotani, F. Williams // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98, № 13. – P. 4006–4007.
4. Сыркин, Я. К. К вопросу о строении анион-радикала дифтординитрометана / Я. К. Сыркин [и др.] // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 181, № 3. – С. 621–623.
5. Обоснование угловой зависимости констант изотропного сверхтонкого взаимодействия с ядрами атомов в  $\beta$ -положении  $\pi$ -радикалов / Е. А. Поленов [и др.] // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60, № 8. – С. 1909–1913.
6. Орбитальная модель сверхсопряжения, элементарная теория угловых функций стереоспецифических констант СТВ и их изоэлектронная инвариантность в галогеналкилзамещённых  $\pi$ -радикалах / Е. А. Поленов [и др.] // Изв. РАН, сер. физ. – 2004. – Т. 68, № 7 – С. 1066–1069.
7. Новосадов, Б. К. Методы решения уравнений квантовой химии: Основы теории молекулярных орбиталей / Б.К. Новосадов. – М.: Химия, 1988. – 184 с.
8. Heller, C. Radiation damage in organic crystals. II. Electron spin resonance of  $(CO_2H)CH_2CH(CO_2H)$  in succinic acid / C. Heller, H. M. Mc Connell // J. Chem. Phys. – 1960. – Vol. 32, № 5 – P. 1535–1539.
9. Поленов, Е. А. Спектры ЭПР анион-радикалов ряда этилена, содержащих группы CN и  $CF_3$  / Е. А. Поленов, С. Р. Стерлин // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1978. – № 3. – С. 704–707.
10. Jinguji, M. Anisotropic fluorine and proton hyperfine interaction and motional effects in the electron spin resonance spectrum of the  $\beta,\beta,\beta$ -trifluoroethyl radical ( $CF_3CH_2\cdot$ ) in an argon matrix at 4.2 K / M. Jinguji, K. C. Lin, C. A. McDowell, P. Raghunathan // J. Chem. Phys. – 1976. – Vol. 65, № 10. – P. 3910–3914.
11. Knolle, W. The Structure of ketyl radicals. Carbon-13 splitting in electron spin resonance spectrum of hexafluoroacetone ketyl / W. Knolle, J. Bolton // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91, № 19. – P. 5411–5412.
12. Morokuma, K. Molecular orbital interpretation on fluorine hyperfine splitting in the trifluoromethyl group / K. Morokuma // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – Vol. 91, № 19. – P. 5412–5413.
13. Новосадов, Б. К. К вопросу о зарядовой зависимости констант СТВ в спектрах ЭПР органических  $\pi$ -радикалов / Б. К. Новосадов, Е. А. Поленов, Д. М. Смекалкин // Молекулярное моделирование : докл. 5 Всерос. конф. РАН. ГЕОХИ. МГУ, 18-20 апр. 2004. – М., 2004. – С. 79.

УДК 577.113.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ СИНТЕЗА ЦИТОЗИНОВОГО МОНОМЕРА ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПЕПТИДНО-НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

А.В. Баранов, Н.С. Цвид, В.И. Лукьянченко, Д.И. Прохоров,  
Ю.Г. Кириллова, В.И. Швец

**В**первые получен и охарактеризован цитозинсодержащий мономер отрицательно заряженных ПНК и проведена оптимизация путей его синтеза.

### ВВЕДЕНИЕ

Полиамидные ДНК-миметики (пептидно-нуклеиновые кислоты, или ПНК) [1] находят в настоящее время широкое применение в качестве молекулярного инструмента для исследования функциональной роли нуклеиновых кислот благодаря высокой химической и биологической устойчивости и уникальным гибридационным свойствам. Тем не менее, до сих пор остается актуальным поиск новых миметиков ДНК, обладающих другими свойствами и способных к созданию упорядоченных комплексов с природными НК. Наши усилия в этой области направлены на создание отрицательно заряженных ПНК (ОЗ ПНК). В нашей лаборатории в препаративных количествах были наработаны тиминсодержащие мономеры ОЗ ПНК [2-4], из которых на твердой фазе были получены гомотиминовые декамеры ОЗ ПНК. Данные предварительных экспериментов по гибридизации показали высокое сродство полученных нами тиминсодержащих декамеров по отношению к гомоадениновым декамерам ДНК, причем степень связывания зависела от ионной силы раствора. Целью настоящего исследования явился синтез цитозинового мономера, включение которого в олигомеры ОЗ ПНК позволит в дальнейшем, с одной стороны, повысить температуру плавления дуплекса (пара G-C связана тремя водородными связями, тогда как пара A-T – двумя), а с другой стороны – оценить специфичность гибридизации ОЗ ПНК как с нуклеиновыми кислотами, так и с «классическими» ПНК.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначально синтез целевого мономера (1) (схема 1) проводили по схеме, включающей конденсацию псевдопептида (3) [4] с Cbz-защищенным карбоксиметилированным производным цитозина (2), полученным из цитозина по известному методу [5]. Однако выход конденсации менее 10% оказался неприемлемым для дальнейшего препаративного получения мономера.

Другая стратегия синтеза мономера предполагала *N*-алкилирование <sup>Cbz</sup>Cyt (4) бромацильным производным псевдопептида (5) [6]. Последний получали, действуя на псевдопептидный остов (3) бромацетилбромидом в хлористом метиле в присутствии ТЕА в качестве третичного основания, либо бромуксусной кислотой по методу смешанных ангидридов с ИВСФ. Первый способ оказался предпочтительнее вследствие простоты проведения реакции и большего выхода (86%) целевого продукта (5).

Структуру соединения (5) подтверждали данными <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии. Было проведено моделирование химических сдвигов для двух альтернативных продуктов указанной реакции замещения в программе GAMESS (US) [7]. Геометрия ключевых фрагментов молекулы была оптимизирована с использованием гибридного *ab initio* DFT-метода B3LYP с базисом 3-21G, химические сдвиги были получены GIAO-модулем этой же программы [8] с использованием комбинации метода и базиса RHF/3-21G. По результатам расчета сигналы протонов метиленовой группы остатка уксусной кислоты мало отличаются в случае двух возможных путей замещения, однако сигналы

химических сдвигов для рассматриваемых атомов углерода отличаются значительно (рис. 1), что указывает на необходимость тщательного анализа именно  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектра. Сравнив экспериментально полученные сдвиги с рассчитанными

данными, мы пришли к выводу, что в ходе реакции осуществляется именно ацилирование, а не алкилирование псевдопептида (3) производным бромуксусной кислоты, с образованием целевого продукта (5).

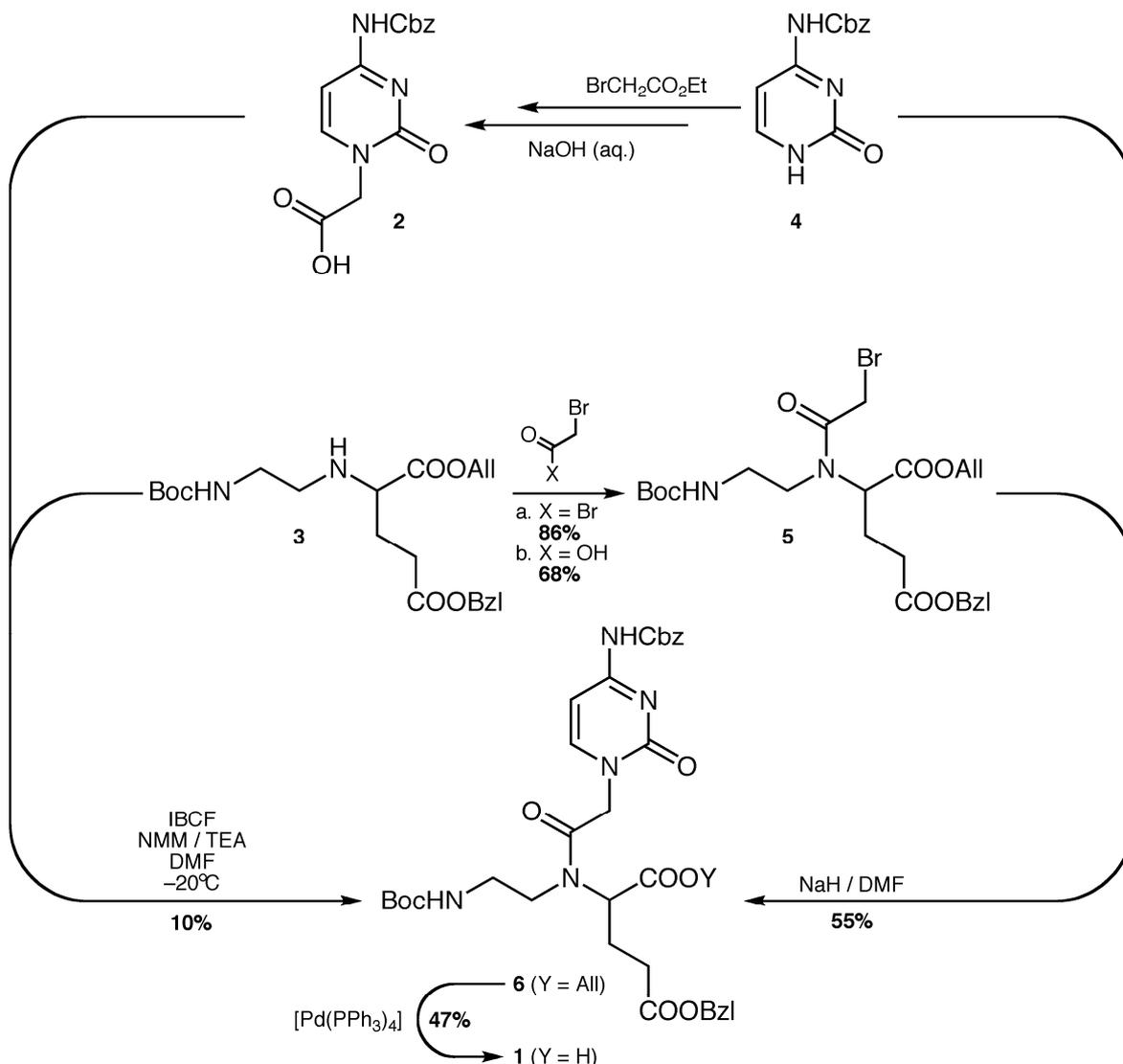


Схема 1. Пути синтеза цитозинсодержащего мономера ОЗ ПНК.

Алкилирование  $\text{C}^{\text{Cbz}}\text{Cyt}$  (4) бром-ацильным псевдопептидным производным (5) является региоселективным, поэтому среди продуктов реакции наблюдался исключительно продукт замещения по  $N^1$  положению пиримидинового кольца (6). Цитозинсодержащий полностью защищенный мономер ОЗ ПНК выделяли с помощью колоночной хроматографии. Выход составил 55%.  $\alpha$ -Аллиловый,  $\gamma$ -бензиловый диэфир  $N$ -[2-(*tert*-бутилоксикарбонил)аминоэтил]- $N'$ -[ $N^4$ -

(бензилоксикарбонил)-цитозин-1-илацетат]- $L$ -глутаминовой кислоты (1) был получен удалением  $\alpha$ -аллильной защиты с помощью палладиевого катализатора – тетраakis(трифенилфосфин)палладия (0)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ . Выход в реакции составил 47%.

Таким образом, была подобрана и отработана оптимальная схема синтеза цитозинсодержащего мономера ОЗ ПНК, пригодная также, на наш взгляд, для получения и других мономеров заряженных ПНК.

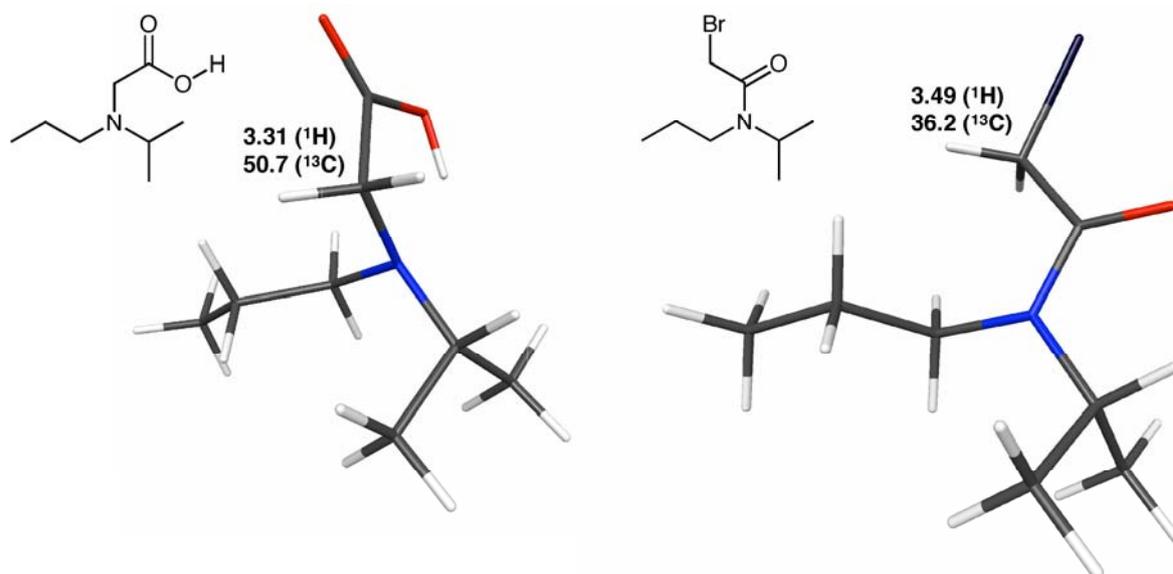


Рис. 1. Модельные структуры ключевых фрагментов двух возможных продуктов, образующихся либо за счет алкилирования (слева), либо за счет ацилирования (справа) псевдопептида (3) бромацетилбромидом. Для случая алкилирования предполагается, что в ходе обработки реакционной массы бромгидридная группа гидролизуеться до карбоксильной. Указаны вычисленные значения химических сдвигов ( $\delta$ , м. д.).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы и растворители категории ч.д.а.: хлористый метилен, триэтиламин, гексан, этилацетат, гексан, диметилформамид, тетрагидрофуран (Реахим, Россия), бромацетилбромид, гидрид натрия,  $[Pd(PPh_3)_4]$ , морфолин (Aldrich, США). Следующие растворители и реактивы были очищены перед использованием: хлористый метилен (перегоняли над  $P_2O_5$ ), триэтиламин (перегоняли над KOH), диметилформамид (перегоняли над фталевым ангидридом в вакууме), тетрагидрофуран (дважды перегоняли над KOH, непосредственно перед реакцией – один раз над  $LiAlH_4$ ). Спектры ЯМР полученных соединений регистрировали при 25°C на импульсном Фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц для  $^1H$ - и 75 МГц для  $^{13}C$ -ЯМР-спектров в  $CDCl_3$ . Химические сдвиги протонов приведены в миллионных долях относительно внутреннего стандарта тетраметилсилана ( $\delta$  0.000 м. д.). При описании  $^1H$ -ЯМР-спектров приняты следующие сокращения: s – синглет, d – дублет, t – триплет, q – квартет, m – мультиплет.

Протекание реакций контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck, Германия). Колоночную хроматографию при атмосферном давлении проводили на сорбенте Silica gel 60 (0.040–0.063) (Merck, Германия). Растворители удаляли на ротационном вакуумном испарителе (20 мм рт. ст.). Вещества высушивали в высоком вакууме масляного насоса (0.5 мм рт. ст.).

#### $\alpha$ -Аллиловый, $\gamma$ -бензиловый диэфир *N*-[2-(*трет*-бутилоксикарбонил)аминоэтил]-*N'*-бромацетил-*L*-глутаминовой кислоты (5)

К раствору  $\alpha$ -аллилового,  $\gamma$ -бензилового диэфира *N*-[2-(*трет*-бутилоксикарбонил)аминоэтил]-*L*-глутаминовой кислоты (3) (900 мг, 2.14 ммоль) в 50 мл хлористого метилена добавляли ТЕА (0.33 мл, 240 мг, 2.35 ммоль) и бромацетилбромид (0.20 мл, 470 мг, 2.35 ммоль). Через 3 ч растворитель удаляли, остаток растворяли в 40 мл этилацетата и полученный раствор последовательно промывали водой (2  $\times$  20 мл), 20%-ным раствором лимонной кислоты (2  $\times$  10 мл), концентрированным раствором гидрокарбоната калия (2  $\times$  10 мл), насыщенным раствором хлорида натрия (2  $\times$  10 мл).

Органическую фазу сушили ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), растворитель удаляли. Продукт (**5**) хроматографировали на силикагеле (элюент: гексан – этилацетат, 2 : 3), вещество сушили в вакууме (0.5 мм рт. ст.). Выход: 1.00 г (86%).  $R_f$  0.6 (гексан – этилацетат, 1 : 1).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м. д.): 7.35 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5.91 (1H, m,  $\alpha\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.36 (2H, m,  $\alpha\text{-OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ); 5.12 (2H, q,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 4.15 (2H, m,  $\alpha\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 3.91 (1H, m,  $\alpha\text{-CH}(\text{Glu})$ ); 3.75 (1H, m,  $\text{WocHNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.62 (1H, m,  $\text{WocHNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.25 (2H, m,  $\text{WocHNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.07 (2H, m,  $\text{Br-CH}_2$ ); 2.65–2.25 (4H, m,  $\gamma\text{-CH}_2(\text{Glu})$ ,  $\beta\text{-CH}_2(\text{Glu})$ ); 1.39 (9H, s,  $\text{tBu}$ ).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 23.2, 25.6, 27.9, 29.6, 38.2, 49.5, 59.0, 66.2, 66.3, 65.8, 79.3, 118.8, 127.9, 128.0, 128.1, 131.0, 135.3, 155.5, 167.3, 169.8, 172.5.

**$\alpha$ -Аллиловый,  $\gamma$ -бензиловый диэфир  $N$ -[2-(*трет*-бутилоксикарбонил)аминоэтил]- $N'$ -[ $N^4$ -(бензилоксикарбонил)-цитозин-1-илацетат]- $L$ -глутаминовой кислоты (**6**)**

Дисперсию  $\text{NaN}$  (53 мг, 1.22 ммоль) в минеральном масле промывали гексаном, после чего добавляли раствор  $N^4$ -(бензилоксикарбонил)цитозина (**4**) (300 мг, 1.22 ммоль) в 3 мл безводного DMF. Через 5 мин к смеси прибавляли раствор соединения (**5**) (330 мг, 0.61 ммоль) в 2 мл безводного DMF. Через 24 ч растворитель удаляли, полученное масло растворяли в 15 мл этилацетата и промывали водой (2  $\times$  10 мл) и насыщенным раствором хлорида натрия (2  $\times$  10 мл). Органическую фазу сушили ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), растворитель удаляли. Продукт (**6**) выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: этилацетат), вещество сушили в вакууме (0.5 мм рт. ст.). Выход: 215 мг (55%).  $R_f$  0.7 (этилацетат).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м. д.): 8.05 (1H, d, 6-НСyt); 7.05 (1H, d, 5-НСyt); 7.44–7.29 (10H, m, 2  $\times$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5.89 (1H, m,  $\alpha\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.52 (1H, m,  $\text{NH-Woc}$ ); 5.41–4.94 (10H, m,  $\alpha\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 2  $\times$   $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Cyt-CH}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\alpha\text{-OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ); 3.99 (1H, m,  $\alpha\text{-CH}(\text{Glu})$ ); 3.75 (1H, m,

$\text{WocHNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.47 (1H, m,  $\text{WocHNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.25 (2H, m,  $\text{WocHN-CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.45 (3H, m,  $\gamma\text{-CH}_2(\text{Glu})$ ,  $\beta\text{-CH}_2(\text{Glu})$ ); 2.23 (1H, m,  $\beta\text{-CH}_2(\text{Glu})$ ); 1.39 (9H, s,  $\text{tBu}$ ).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м. д.): 24.4, 28.4, 30.8, 38.4, 45.0, 51.4, 60.3, 65.9, 66.4, 66.5, 79.5, 95.7, 118.2, 127.1, 127.6, 128.9, 132.1, 136.1, 141.2, 153.7, 155.9, 159.0, 162.9, 164.2, 171.5, 173.1.

**$\gamma$ -Бензиловый эфир  $N$ -[2-(*трет*-бутилоксикарбонил)аминоэтил]- $N'$ -[ $N^4$ -(бензилоксикарбонил)-цитозин-1-илацетат]- $L$ -глутаминовой кислоты (**1**)**

К раствору 206 мг (0.29 ммоль) соединения (**6**) в 2.4 мл тетрагидрофурана в атмосфере  $\text{Ar}$  добавляли 254 мг (0.25 мл, 2.92 ммоль) морфолина и 32.8 мг (0.029 ммоль)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ . Через 12 ч растворитель удаляли, остаток растворяли в этилацетате (10 мл) и промывали последовательно насыщенным раствором хлорида натрия, доведенным до pH 3.0 с помощью 0.1 М раствора гидросульфата калия, (3  $\times$  7 мл) и насыщенным раствором хлорида натрия (3  $\times$  7 мл). Органический слой сушили ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), растворитель удаляли. Полученное желтое масло растворяли в 5 мл этилацетата и добавляли гексан до завершения процесса кристаллизации. Выпавшее кристаллическое вещество (**1**) отфильтровывали и сушили в вакууме (0.5 мм. рт. ст.). Выход: 90 мг (47%).  $R_f$  0.43 (хлористый метилен – метанол – уксусная кислота, 9 : 1 : 0.1).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м. д.): 8.05 (1H, d, 6-НСyt); 7.05 (1H, d, 5-НСyt); 7.44–7.29 (10H, m, 2  $\times$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5.52 (1H, m,  $\text{NH-Woc}$ ); 5.41–4.94 (6H, m, 2  $\times$   $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Cyt-CH}_2\text{C}=\text{O}$ ); 3.99 (1H, m,  $\alpha\text{-CH}(\text{Glu})$ ); 3.75 (1H, m,  $\text{WocHNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.47 (1H, m,  $\text{WocHN-CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.25 (2H, m,  $\text{WocHNCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.45 (3H, m,  $\gamma\text{-CH}_2(\text{Glu})$ ,  $\beta\text{-CH}_2(\text{Glu})$ ); 2.23 (1H, m,  $\beta\text{-CH}_2(\text{Glu})$ ); 1.39 (9H, s,  $\text{tBu}$ ).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м. д.): 24.8, 31.2, 39.2, 45.7, 51.7, 62.0, 67.9, 79.0, 95.8, 128.2, 128.4, 128.4, 132.1, 135.5, 149.7, 153.1, 156.1, 156.4, 163.6, 163.7, 168.4, 173.4.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide / P. E. Nielsen, M. Egholm, R. H. Berg, O. Buchard // *Science*. – 1991. – № 254. – P. 1497 – 1500.
2. Синтез тиминсодержащего мономера отрицательно заряженных ПНК / Д. И. Прохоров, Н. П. Боярская, Ю. Г. Кириллова, А. Н. Тевяшова, О. В. Есипова, Е. Н. Звонкова, В. И. Швец // *Хим.-фарм. журнал*. – 2005. – Т. 39, № 6. – С. 3 – 43.
3. Synthesis of protected pseudopeptides from dicarboxylic amino acids by Mitsunobu condensation / N. P. Boyarskaya, D. I. Prokhorov, Yu. G. Kirillova, E. N. Zvonkova, V. I. Shvets // *Tetrahedron Lett*. – 2005. – Vol. 46, № 43. – P. 7359 – 7362.
4. Синтез двух новых тиминсодержащих мономеров отрицательно заряженных ПНК / Н. П. Боярская, Ю. Г. Кириллова, Д. И. Прохоров, Е. А. Стотланд, Е. Н. Звонкова, В. И. Швец // *Доклады Академии наук*. – 2006. – Т. 408, № 1. – С. 55 – 58.
5. Synthesis of peptide nucleic acid monomers containing the four natural nucleobases: thymine, cytosine, adenine, and guanine and their oligomerization / K. Dueholm [et al] // *J. Org. Chem*. – 1994. – Vol. 59, № 19. – P. 5767–5773.
6. Meltzer, P.C. Peptide nucleic acids: synthesis of thymine, adenine, guanine, and cytosine nucleobases / P.C. Meltzer, A.Y. Liang, P. Matsudaira // *J. Org. Chem*. – 1995. – Vol. 60, № 13. – P. 4305 – 4308.
7. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt [et al] // *J. Comput. Chem*. – 1993. – Vol. 14, № 11. – P. 1347 – 1363.
8. Freitag, M.A. Predicting shielding constants in solution using gauge invariant atomic orbital theory and the effective fragment potential method / M.A. Freitag [et al] // *J. Chem. Phys*. – 2004. – Vol. 120, № 3. – P. 1197 – 1202.

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ДЕКАМЕРА ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПНК С ПСЕВДОПЕПТИДНОЙ СВЯЗЬЮ *GlyψL-Glu*

Н.П. Боярская, Ю.Г. Кириллова, \*Д.С. Есинов, В.И. Швеи

\* МГУ им. М.В. Ломоносова

**П**редставлен Вос-протокол и стратегия твердофазного синтеза отрицательно заряженных ПНК. Синтезирован новый тиминсодержащий декамер отрицательно заряженных ПНК на основе *L*-глутаминовой кислоты и глицина.

Синтетические молекулы, которые способны специфично связываться с выбранной мишенью в исследуемой последовательности гена, представляют большой интерес в медицине и биотехнологии. Модификации нуклеиновых кислот направлены на увеличение специфичности связывания с ДНК или РНК, а, следовательно, на создание более быстрых и надежных методов молекулярной биологии, диагностики, лечения генетических заболеваний. Значительную роль в этой области играют «классические» пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК) (рис. 1 Б) [1].

Нами предложена новая структура полиамидных ДНК-миметиков – отрицательно заряженные пептидно-

нуклеиновые кислоты (рис. 1 В). Введение отрицательного заряда в каждое мономерное звено псевдопептидного остова «классических» ПНК не только решит вопросы, связанные с растворимостью и самоагрегацией, но также позволит управлять процессом гибридизации, изменяя ионную силу раствора, и увеличит специфичность их связывания с сайтами-мишенями на длинных анализируемых последовательностях.

Синтез тиминсодержащего декамера отрицательно заряженных ПНК на основе *L*-глутаминовой кислоты с псевдопептидной связью *GlyψL-Glu* проводили по модифицированному Вос-протоколу синтеза «классических» ПНК [2, 3] на МВНА-смоле (схема 1).

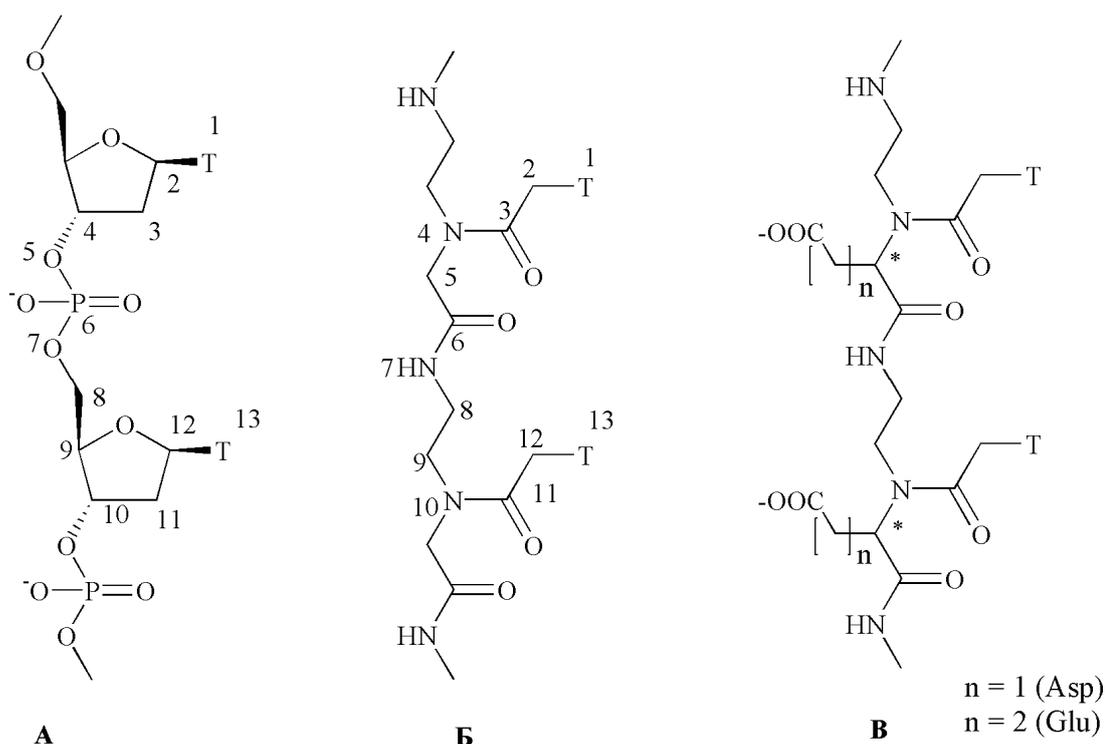


Рис. 1. Структура ДНК (А), «классических» (Б) и отрицательно заряженных ПНК (В).

Мономер (1) был наработан в препаративных количествах по ранее описанному методу [4, 5]. Загрузку полимерного носителя осуществляли в интервале 0.1–0.2 ммоль/г конденсацией соответствующего мономера с аминогруппами полимерного носителя и

последующим кэпированием непрореагировавших аминогрупп системой уксусный ангидрид/DMF/DIEA. Отсутствие линкера между смолой и первым мономером обусловлено регулярной, упорядоченной структурой отрицательно заряженных ПНК.

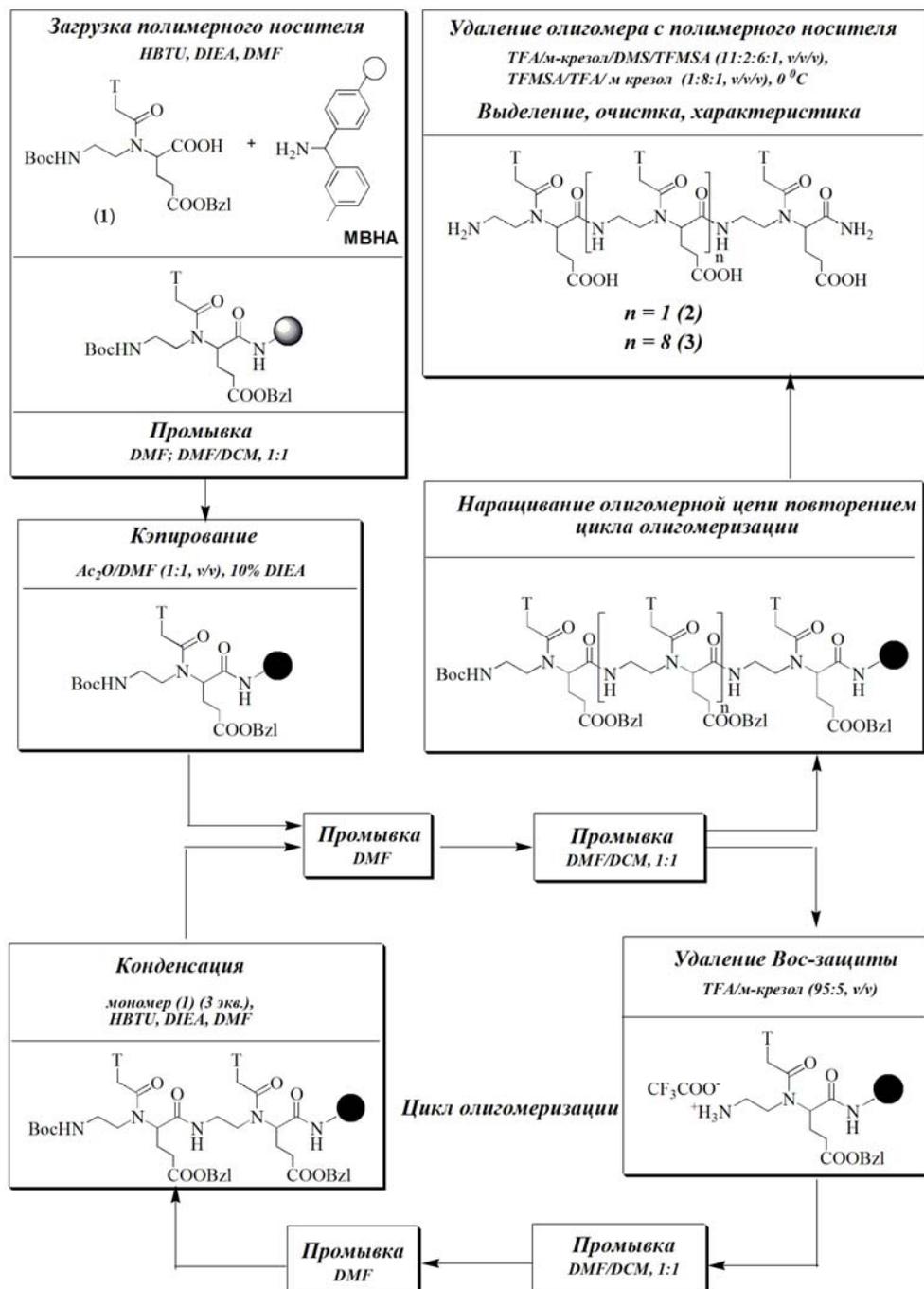


Схема 1.

Вос-защитную группу удаляли TFA с добавлением 5% м-крезола для предотвращения трифторацетилирования как растущего олигомера, так и полимерного носителя, что может привести к терминации цепи.

Конденсацию мономера с растущей олигомерной цепью, как и в случае загрузки полимерного носителя, проводили по методу активации *in situ* [2], что позволяет избежать реакции N-ацильного переноса гетероциклического

основания на концевую аминогруппу, которая представляет основную проблему твердофазного синтеза ПНК. Полноту протекания реакции контролировали по качественному тесту Кайзера [6]. Использование трехкратных избытков мономеров по отношению к реакционноспособным аминогруппам, увеличение времени конденсации с 10–15 мин [2, 3] до 2 ч, позволило отказаться от дополнительных этапов эквипирования после каждой стадии конденсации и упростить протокол синтеза. Олигомер ПНК необходимой длины деблокировали и удаляли с полимерного носителя стандартным методом «*low-high*» TFMSA (1 ч, 0<sup>0</sup>C) [7]. Контроль протекания твердофазного синтеза осуществляли после третьего шага синтеза.

По данным ВЭЖХ-анализа

реакционной массы тримерной последовательности (2) и MALDI-масс-спектра выделенного соединения (рис. 2 А), высокое процентное содержание основного вещества доказывало эффективность разработанного протокола и стратегии твердофазного синтеза. MALDI-масс-спектр основного вещества, выделенного с помощью аналитической ВЭЖХ из реакционной массы синтеза декамера Н-[Thy-(GlyψL-Glu)]<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> (3), показал помимо пика с *m/z*, равным 3400, соответствующего целевому соединению, наличие укороченных последовательностей, отличающихся по массе на одно мономерное звено, а также олигомеров различной длины без остатка тимина и карбоксиметильного линкера, которые не разделяются хроматографически.

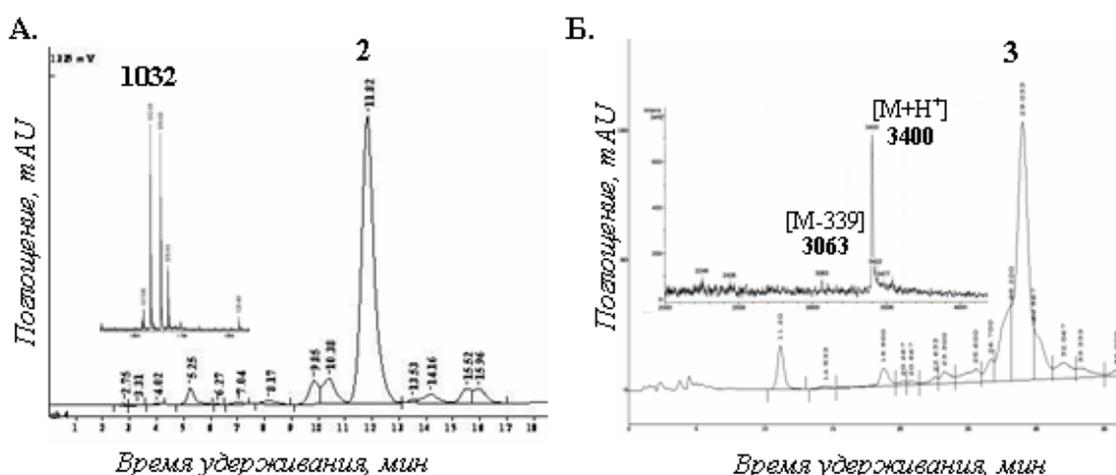


Рис. 2. Хроматограммы аналитической ВЭЖХ реакционных масс последовательностей Н-[Thy-(GlyψL-Glu)]<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> (2) (А) и Н-[Thy-(GlyψL-Glu)]<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> (3) (Б) на обращенной фазе С18 в системе 0.1 М ацетат аммония с градиентом метанола от 3 до 38% за 30 мин. и их MALDI-TOF-масс-спектры.

Ввиду того, что близкое расположение карбоксильной группы остатка глутаминовой кислоты к амидной связи может способствовать деградации цепи, было принято решение сократить время деблокирования и удаления декамера (3) с полимерного носителя с 1 ч до 15 и 20 мин каждой стадии, что позволило получить целевой декамер с чистотой 98% (рис. 2 Б) и выходом в среднем 60% на каждую стадию конденсации.

Таким образом, разработан протокол твердофазного синтеза отрицательно заряженных ПНК, подобраны условия каждой стадии цикла олигомеризации,

удаления олигомера со смолы и выделения с учетом особенностей данного класса соединений. Предложенный протокол может быть использован для синтеза отрицательно заряженных ПНК различного строения на основе соответствующих аминокислот и глицина, связанных псевдопептидной связью.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез осуществляли на МВНА-смоле (150 мг) (0.6 ммоль/г) (Acros, Бельгия) с загрузкой полимерного носителя 0.14 ммоль/г. Все стадии синтеза проводили в псевдооживленном слое, перемешивая током инертного газа. Аналитическую

ВЭЖХ проводили на обращенной фазе в системах: (А) колонка Ultrasphere ODS C18 (4.6×250 мм; 5 мкм); 0.1 М ацетат аммония с градиентом метанола от 2.5 до 27.5% за 25 мин; скорость потока 1 мл/мин; (Б) колонка Sераgon C18 (3.3×150 мм; 5 мкм); 0.1 М ацетат аммония с градиентом метанола от 3.0 до 28.0% за 30 мин; скорость потока 0.5 мл/мин. MALDI-TOF-масс-спектры полученных олигомеров ПНК регистрировали на приборах Bruker UltraFlex и Bruker MicroFlex (Германия). В качестве матрицы использовали: раствор 2,5-дигидроксibenзойной кислоты (А) или 3-гидроксипиколиновой кислоты (Б) в системе вода – ацетонитрил, 1 : 1.

#### **Общий протокол твердофазного синтеза**

Протокол синтеза: (1) Удаление Восзащиты: TFA–*m*-крезол (95:5, v/v), 2 мл, 1×10 мин и 1×20 мин; (2) Промывка DMF/DCM (1:1, v/v), 4 мл, 2×2 мин; промывка DMF, 4 мл, 2×2 мин; (3) Конденсация: 0.085 М раствор HBTU (1 экв./1 экв. мономера) в DMF добавляли к раствору мономера (3 экв./1 экв. свободных NH<sub>2</sub>-групп) и DIEA (2 экв./1 экв. мономера) в DMF до конечной концентрации мономера 0.05 М. Выдерживали 5 мин при комнатной температуре. Время конденсации 2 ч; (4) Промывка DMF, 4 мл, 2×2 мин; промывка

DMF/DCM (1:1, v/v), 4 мл, 2×2 мин; (5) Несколько частиц смолы были высушены в вакууме масляного насоса для проведения качественного теста Кайзера [6]: если тест был положительным – проводили повторную конденсацию; если тест был отрицательным – переходили к следующей стадии. Этапы (1)–(5) повторяли до получения олигомера необходимой длины.

**H-[Thy-(GlyψL-Glu)]<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> (2)**  
получали деблокированием и удалением с 54.4 мг полимерного носителя по методу «*low-high*» TFMSA [6]. Продукт выделяли с помощью аналитической ВЭЖХ в системе А. Масс-спектр (MALDI-TOF): найдено для C<sub>42</sub>H<sub>57</sub>N<sub>13</sub>O<sub>18</sub> 1032.4; вычислено: 1032.0.

**H-[Thy-(GlyψL-Glu)]<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> (3)**  
получали удалением с 9.0 мг смолы по стандартному методу «*low-high*» TFMSA с использованием более мягких условий: смолу обрабатывали раствором «*low*» TFMSA (TFA–*m*-крезол–DMS–TFMSA, 11:6:2:1) в течение 15 мин при 0°C и раствором «*high*» TFMSA (TFMSA–TFA–*m*-крезол, 1:8:1) в течение 20 мин при 0°C. Продукт выделяли с помощью аналитической ВЭЖХ в системе Б. Выход 7.8 мкг (60% на каждую стадию конденсации). Масс-спектр (MALDI-TOF): найдено для C<sub>140</sub>H<sub>183</sub>N<sub>41</sub>O<sub>60</sub> 3400.0; вычислено: 3400.3.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide / P. E. Nielsen, M. Egholm, R. H. Berg, O. Buchardt // Science. – 1991. – Vol. 254. – P. 1497–1500.
2. Solid-phase synthesis of peptide-nucleic acids / L. Christensen, R. Fitzpatrick, B. Gildea, K. H. Petersen, H. F. Hansen, M. Egholm, O. Buchardt, P. E. Nielsen, J. Coull, R. H. Berg // J. Peptide Science. – 1995. – Vol. 3. – P. 175–183.
3. Синтез тиминсодержащего мономера отрицательно заряженных ПНК / Д. И. Прохоров, Ю. Г. Кириллова, Н. П. Боярская, А. Н. Тевяшова, О. В. Есипова, Е. Н. Звонкова, В. И. Швеиц // Хим.-фарм. журнал. – 2005. – Т. 39, №. 6. – С. 39–43.
4. Synthesis of protected pseudopeptides from dicarboxylic amino acids by Mitsunobu condensation / N. P. Boyarskaya, D. I. Prokhorov, Yu. G. Kirillova, E. N. Zvonkova, V. I. Shvets // Tetrahedron Lett. – 2005. – Vol. 46, № 43. – P. 7359–7362.
5. Tam, J. P. Mechanism for the removal of benzyl protecting groups in synthetic peptides by trifluoromethansulfonic acid – trifluoroacetic acid – dimethyl sulfide / J. P. Tam, W. F. Heath, R. B. Merrifield // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 108. – P. 5242–5251.
6. Гершкович, А. А. Химический синтез пептидов / А. А. Гершкович, В. К. Кибирев – Киев: Наукова думка, 1992. – 360 с.

## ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ СХЕМЫ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАН – БЕНЗОЛ – ЭТИЛБЕНЗОЛ – *n*-ПРОПИЛБЕНЗОЛ С АНИЛИНОМ В КАЧЕСТВЕ РАЗДЕЛЯЮЩЕГО АГЕНТА.

### II. КОМПЛЕКСЫ С ЧАСТИЧНО СВЯЗАННЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И МАТЕРИАЛЬНЫМИ ПОТОКАМИ

*А.В. Макашова, Л.В. Иванова, А.В. Тимошенко*

**Р**ассмотрен процесс экстрактивной ректификации смеси циклогексан-бензол-этилбензол-*n*-пропилбензол в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Синтезированы возможные работоспособные варианты организации процесса. Каждое из полученных решений подвергнуто параметрической оптимизации по критерию минимальных суммарных затрат энергии в кубах колонн. Получено оптимальное технологическое решение, обеспечивающее снижение энергозатрат на разделение по сравнению с лучшей схемой из двухотборных колонн на 17%.

На предыдущем этапе исследования нами была выявлена технологическая схема ректификации из двухотборных колонн, обладающая минимальным энергопотреблением [1]. В качестве критерия оптимизации использовали минимум суммы затрат тепла в кубах колонн.

Целью данной работы является определение эффективности применения комплексов колонн с частично связанными тепловыми и материальными потоками для экстрактивной ректификации. Известно, что такие решения приводят к значительному снижению энергопотребления при ректификации зетропных [2–8] и азеотропных [9–13] смесей. Для синтеза технологических схем с частично связанными тепловыми и материальными потоками мы использовали алгоритм, основанный на графовых преобразованиях технологических схем ректификации предложенный авторами [14, 15]. Применение данного алгоритма к синтезу схем экстрактивной ректификации, содержащих сложные колонны, подробно описано в работах [16, 17].

Его суть заключается в использовании в качестве прообразов графов схем ректификации из двухотборных колонн, операции над которыми приводят к

графам схем-образов, содержащих сложные колонны с боковыми секциями или боковыми отборами. В данной работе в качестве начальных приближений мы использовали работоспособные технологические схемы, состоящие из простых двухотборных колонн, синтезированные на предыдущем этапе [1]. Напомним, что для системы циклогексан – бензол – этилбензол – *n*-пропилбензол – анилин их 6 (рис. 1). Эти схемы и являются схемами-прообразами, используя которые можно получить новые технологические решения – схемы-образы. По классификации [14, 15] первые относятся к классу схем **II**, вторые обозначим как класс схем **Ψ**. Проведенные ранее исследования показали [18], что применение схем со связанными потоками позволяет снизить энергозатраты на разделение. При этом наблюдается преемственность в величине энергозатрат на разделение при переходе от схем-прообразов к схемам-образам. В проведенном нами ранее исследовании было выявлено, что минимальным энергопотреблением обладает схема 5, следующей по уровню энергопотребления является схема 2 [1]. Поэтому рассмотрим трансформации только схем 2 и 5 (рис. 1), чтобы снизить размерность задачи выбора оптимального варианта разделения.

Представим схемы-прообразы в виде

графов (рис. 2, 4), вершины которых соответствуют сечениям, разделяющим секции, а ребра – потокам пара и жидкости внутри колонны и потоковым связям между колоннами. Проведем преобразования этих графов, используя алгоритм [16, 17] с соблюдением ограничений на операции, определенных в

этих работах:

1. Сохранение в неизменном виде экстрактивной части колонны схемы-прообраза (эта часть на рис. 2, 4 выделена пунктирной линией).

2. Запрет на стягивание по ориентированному ребру, эксплицирующему рецикл экстрактивного агента.

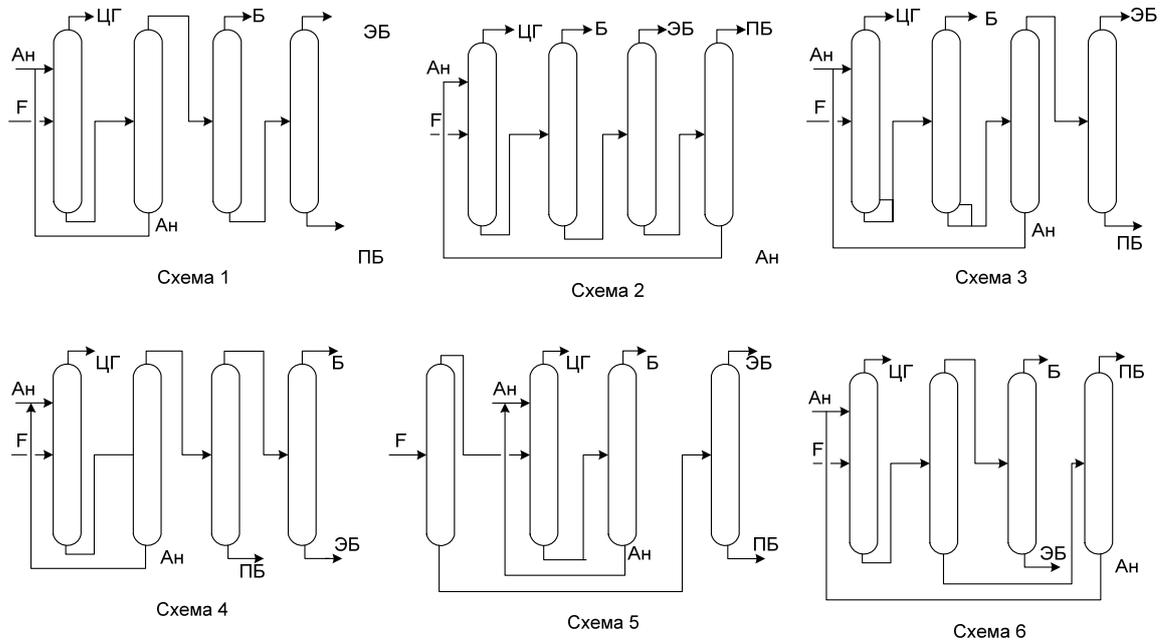


Рис. 1. Работоспособные технологические схемы экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол – этилбензол – *n*-пропилбензол – анилин [1].

На рис. 2 приведены графы схемы-прообраза 2 и соответствующие схемы-образы 2.1–2.6. Полученные графы имеют двужначные обозначения, первый индекс соответствует схеме-прообразу, из которого они получены, второй – порядковому номеру схемы-образа. Отметим, что для ряда графов-прообразов можно провести трансформацию одновременно по двум ориентированным ребрам и также получить работоспособные схемы. Так, например, были получены схемы с двумя сложными колоннами (схема 2.4) и с одной сложной колонной с двумя (схема 2.5) и тремя (схема 2.6) боковыми секциями (рис. 2). Технологические схемы экстрактивной ректификации, соответствующие графам рис.2, приведены на рис. 3.

На рис. 4 представлены преобразования графа схемы 5. Соответствующие им технологические схемы, содержащие сложные колонны с боковыми секциями,

представлены на рис. 5.

С целью выявления технологической схемы, имеющей минимальные суммарные затраты тепла в кубах колонн, нами была проведена параметрическая оптимизация полученных вариантов разделения. В результате при фиксированных температуре, давлении, составе исходной смеси и качестве продуктовых потоков была определена совокупность параметров (температура, расход и уровень ввода экстрактивного агента, количество и уровень бокового отбора, положение тарелок питания колонн технологической схемы), которые обеспечивают минимальные энергозатраты. Для всех технологических схем, включающих сложные колонны с боковыми секциями, этапы оптимизации идентичны. Поэтому представим полную процедуру нахождения оптимальных параметров только для одной схемы 5.1 (рис. 5).

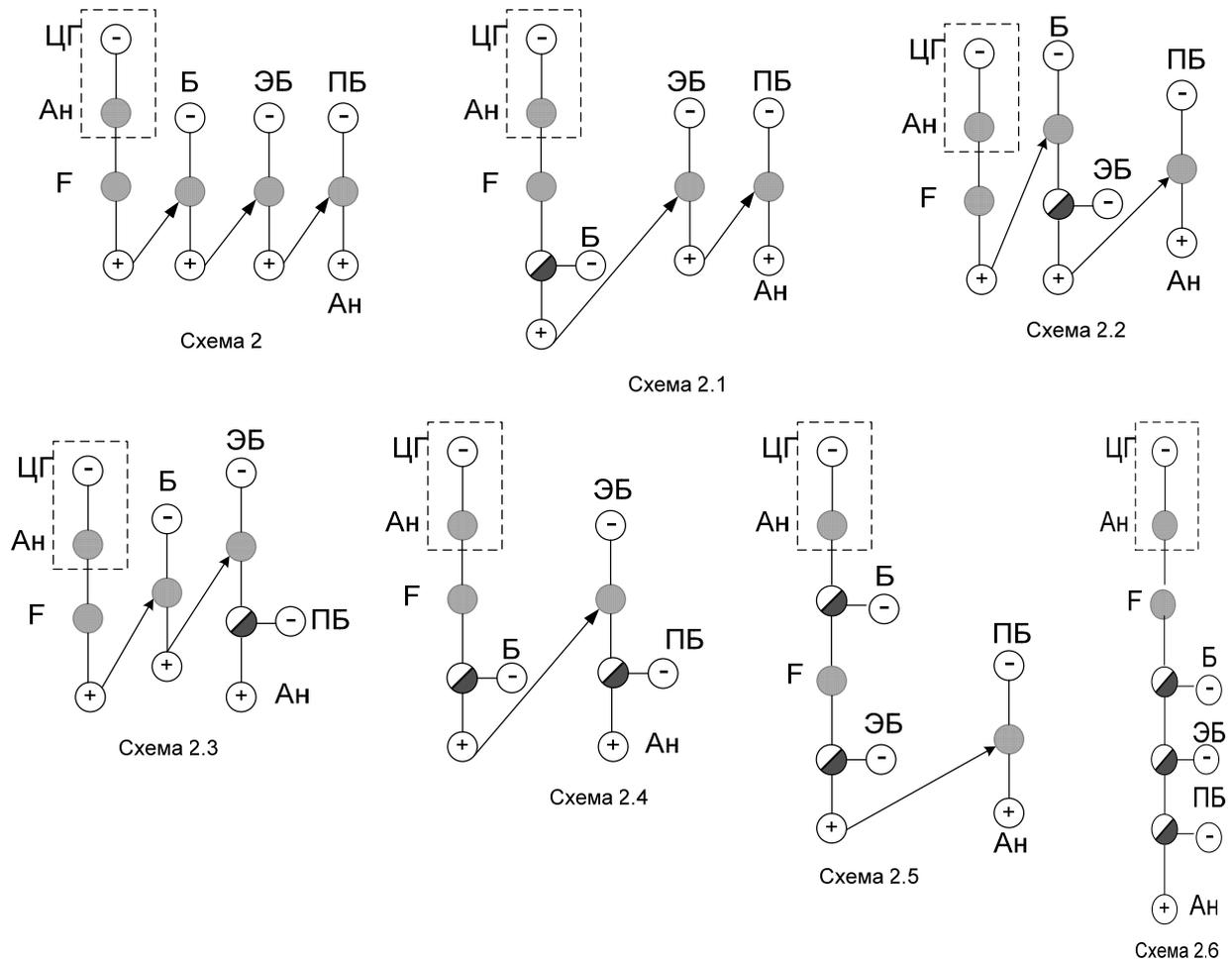


Рис. 2. Трансформации графа схемы 2: +, - – подвод и отвод тепла,  $\ominus$  – вершина, не обладающая свойством входа или выхода,  $\bullet$  – питание.

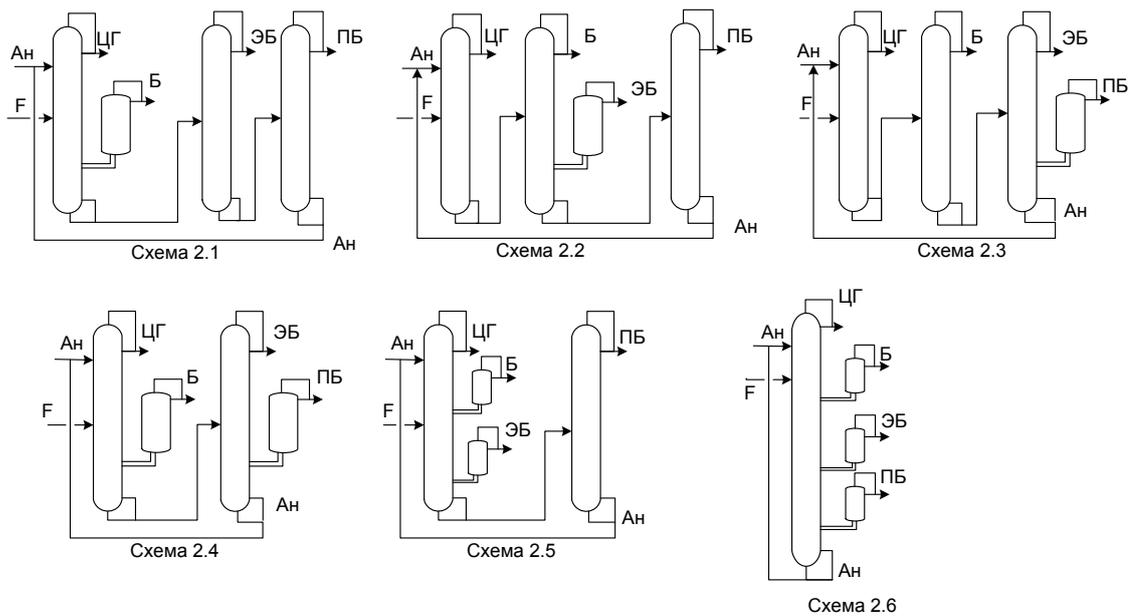


Рис. 3. Технологические схемы класса  $\Psi$  разделения смеси циклогексан – бензол – этилбензол – *n*-пропилбензол – анилин, соответствующие графам на рис. 2.

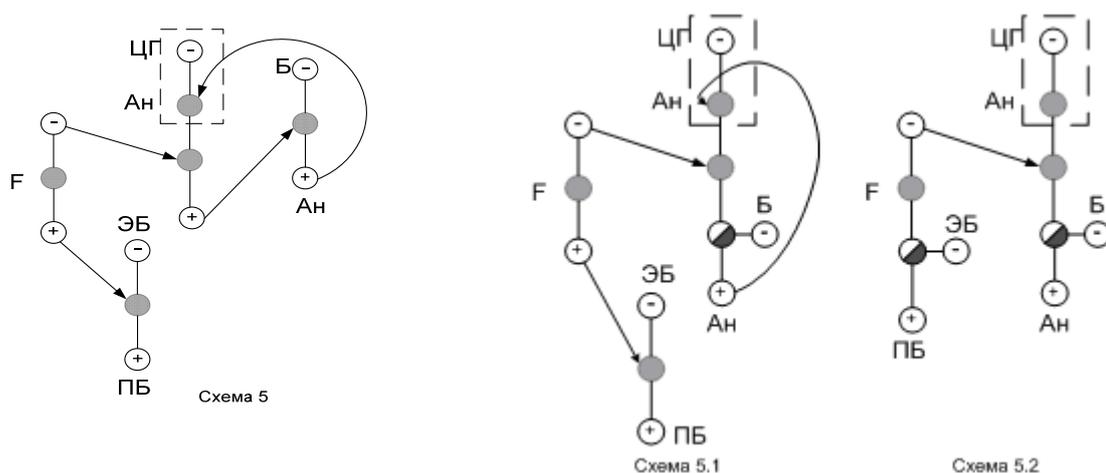


Рис. 4. Преобразования графа технологической схемы 5 (обозначения те же, что на рис. 2).

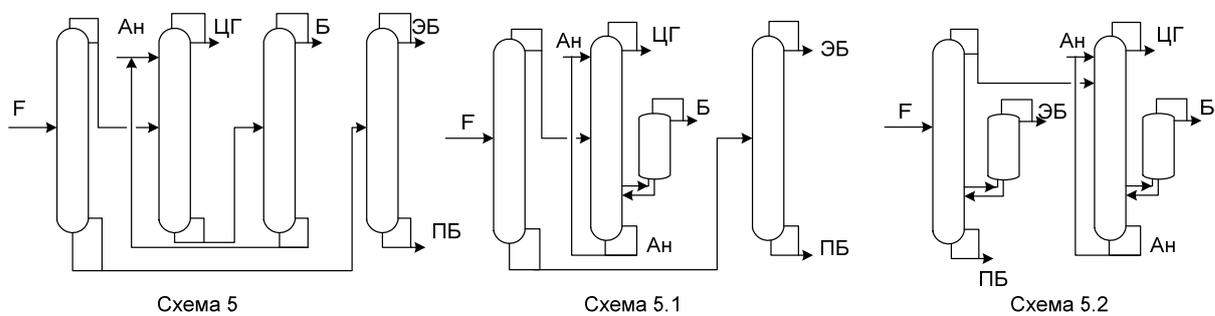


Рис. 5. Технологические схемы класса  $\Psi$  разделения смеси циклогексан – бензол – этилбензол – *n*-пропилбензол – анилин для схемы 5 класса  $\Pi$ .

В первой колонне схемы 5.1 происходит предварительное фракционирование исходной смеси на зеотропную и азеотропную составляющие. Исходная смесь подается в среднюю часть колонны. Кубовый продукт колонны фракционирования – зеотропная составляющая смеси – этилбензол – *n*-пропилбензол далее идет на разделение в простую двухсекционную колонну (этилбензол отбирается в дистилляте, а *n*-пропилбензол – в кубе колонны), а дистиллят колонны фракционирования – азеотропная составляющая – отправляется на разделение в сложную многоотборную колонну.

Азеотропная составляющая подается в среднюю часть, а экстрактивный агент (анилин) – в верхнее сечение сложной колонны. Дистиллятом является практически чистый циклогексан. Ниже точки питания в паровой фазе отбирается поток, который направляют в боковую

укрепляющую секцию, продуктом которой является бензол. Кубовый продукт сложной колонны представляет собой анилин. Практически чистый анилин смешивают с небольшим количеством свежего экстрактивного агента и направляют в сложную колонну.

Все расчеты проводили на 100 кмоль/ч исходной смеси эквимольного состава. Качество продуктовых фракций задавали равным 99% мол., регенерированного анилина – 99.9% мол. Все аппараты технологической схемы работают при давлении 0.03 МПа. Эффективность сложной колонны составляет 32 т.т., боковой секции – 8 т.т., колонны предварительного фракционирования – 20 т.т., простой двухсекционной колонны разделения этилбензола и *n*-пропил-бензола – 20 т.т.

Первоначально было исследовано влияние на энергозатраты температуры подачи экстрактивного агента (ЭА) при

соотношении исходная смесь  $F : \text{ЭА} = 1 : 2$  и количестве отбора в боковую секцию 27 кмоль/ч. При этом для каждого значения температуры разделяющего агента

определили оптимальное положение тарелок подачи в колонну исходной смеси и ЭА и тарелки отбора в боковую секцию. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость энергозатрат от температуры подачи в колонну ЭА. Соотношение  $F : \text{ЭА} = 1 : 2$ ; количество отбора в боковую секцию – 27 кмоль/ч.

$T_{\text{ЭА}}, ^\circ\text{C}$	$N_{\text{ЭА}}/N_{\text{F}}/N_{\text{БО}}$	$R_2$	$R_3$	Тепловые нагрузки, ГДж/ч		
				$Q^2_{\text{конд}}$	$Q^3_{\text{конд}}$	$Q^{\Sigma}_{\text{кип}}$
60	5/11/19	0.350	0.168	-1.078	-0.991	12.736
70	5/12/19	0.683	0.170	-1.343	-0.991	12.703
80	5/12/19	1.070	0.171	-1.651	-0.992	12.686
90	5/11/19	1.497	0.172	-1.991	-0.992	12.677
100	5/12/19	1.958	0.172	-2.359	-0.992	12.671

Видно, что с изменением температуры подачи экстрактивного агента положение оптимальных тарелок питания сложной колонны практически не меняется. Минимум значения критерия оптимизации достигается при  $100^\circ\text{C}$  (рис. 6). Флегмовое число с увеличением  $T_{\text{ЭА}}$  растет. Это связано с тем, что при более высокой температуре возрастает концентрация ЭА в укрепляющей секции колонны, и для получения циклогексана заданного качества требуется возвращать в колонну

большой поток флегмы. В данном случае суммарные энергозатраты растут с уменьшением температуры.

Также мы исследовали влияние на энергозатраты количества отбираемого в боковую секцию потока (БО) при фиксированном соотношении  $F : \text{ЭА} = 1 : 2$  и температуре, тарелках питания и бокового отбора, обеспечивающих минимальные энергозатраты:  $T_{\text{ЭА}} = 100^\circ\text{C}$  и  $N_{\text{ЭА}}/N_{\text{F}}/N_{\text{БО}} = 5/12/19$ . Результаты расчетов приведены в табл. 2.

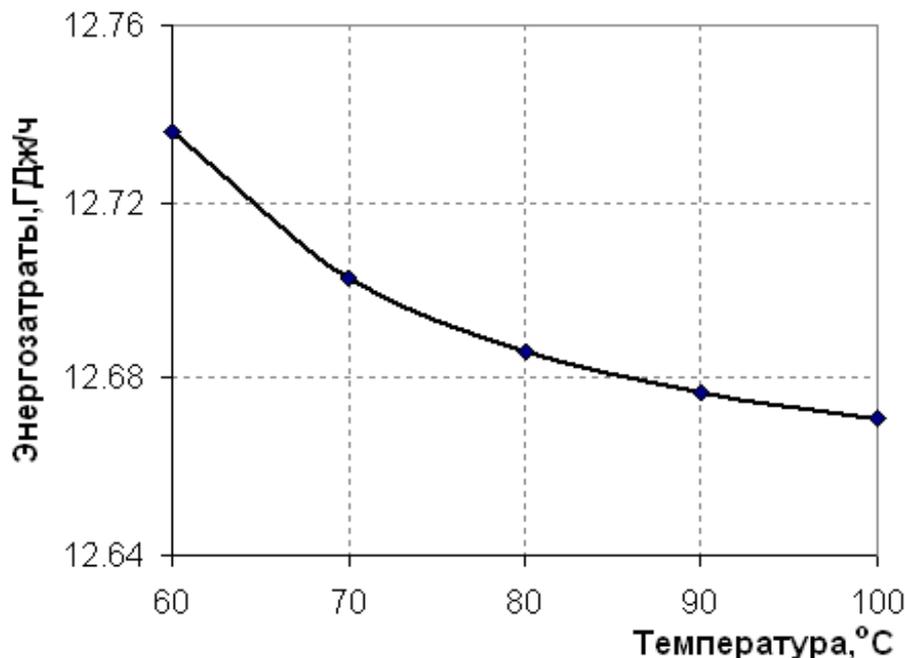


Рис. 6. Изменение энергозатрат в зависимости от температуры подачи ЭА.

Таблица 2. Влияние количества бокового отбора на энергозатраты.  
 $T_{ЭА} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $N_{ЭА}/N_F/N_{БО} = 5/12/19$ .

Количество БО, кмоль/ч	$R_2$	$R_3$	Тепловые нагрузки, ГДж/ч		
			$Q^2_{\text{конд}}$	$Q^3_{\text{конд}}$	$Q^{\Sigma}_{\text{кип}}$
26	3.975	0.097	-3.965	-0.929	14.215
27	1.958	0.173	-2.359	-0.992	12.672
28	1.105	0.261	-1.669	-1.045	12.036

Видно, что с увеличением количества потока, отбираемого в боковую секцию, энергозатраты в кубе падают и достигают минимального значения при БО = 28 кмоль/ч. С увеличением бокового отбора флегмовое число боковой секции растет, а сложной

колонны – падает. Мы проделали эту процедуру при различных температурах подачи ЭА. При этом для каждой температуры рассматривали несколько наборов  $N_{ЭА}/N_F/N_{БО}$ . Совокупность оптимальных результатов приведена в табл. 3.

Таблица 3. Оптимальное сочетание количества отбираемого в боковую секцию потока и  $N_{ЭА}/N_F/N_{БО}$  для различных температур подачи в колонну ЭА.

$T_{ЭА},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$N_{ЭА}/N_F/N_{БО}$	Оптимальное количество БО, кмоль/ч	$R_2$	$R_3$	$Q^{\Sigma}_{\text{кип}},\text{ ГДж/ч}$
70	5/13/20	27	0.684	0.170	12.704
80	5/13/19	28	0.329	0.247	12.145
90	5/13/19	28	0.603	0.255	12.014
100	5/13/19	28	1.065	0.259	12.007

Таблица 4. Зависимость оптимального расхода ЭА от количества потока, отбираемого в боковую секцию.  $T_{ЭА} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $N_{ЭА}/N_F/N_{БО} = 5/13/19$ .

Количество БО, кмоль/ч	Расход ЭА, кмоль/ч	$R_2$	$R_3$	Тепловые нагрузки, ГДж/ч		
				$Q^2_{\text{конд}}$	$Q^3_{\text{конд}}$	$Q^{\Sigma}_{\text{кип}}$
28	50	1.187	0.169	-1.727	-0.957	10.735
	60	1.106	0.180	-1.663	-0.966	10.765
	70	1.079	0.190	-1.642	-0.974	10.836
	80	1.072	0.200	-1.637	-0.982	10.924
	90	1.073	0.209	-1.638	-0.989	11.017
	100	1.078	0.218	-1.642	-0.996	11.113
	120	1.088	0.234	-1.650	-1.009	11.303
	140	1.091	0.249	-1.653	-1.020	11.487
	160	1.088	0.263	-1.650	-1.031	11.664
	190	1.067	0.279	-1.634	-1.043	11.915
29	50	1.186	0.211	-1.726	-0.991	10.768
	60	1.106	0.222	-1.663	-1.000	10.798
	70	1.079	0.232	-1.642	-1.008	10.870
	80	1.070	0.242	-1.635	-1.016	10.957
	90	1.074	0.251	-1.639	-1.024	11.052
	100	1.077	0.260	-1.641	-1.031	11.147
	120	1.087	0.277	-1.649	-1.044	11.337
	140	1.090	0.294	-1.652	-1.057	11.523
	160	1.087	0.309	-1.649	-1.068	11.701
	190	1.066	0.329	-1.633	-1.083	11.954

Видно, что оптимальным является значение бокового отбора 28 кмоль/ч при температуре подачи экстрактивного агента 100°C и уровнях входящих потоков и бокового отбора 5, 13 и 19 тарелок, соответственно.

На следующем этапе мы исследовали влияние количества БО на величину минимального рабочего расхода ЭА при  $T_{ЭА} = 100^\circ\text{C}$  и  $N_{ЭА}/N_F/N_{БО} = 5/13/19$ . Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Для всех исследованных наборов температур и уровней ввода/вывода сложной колонны оптимальным является расход экстрактивного агента 50 кмоль/ч. На следующем этапе мы проделали подобную процедуру для нескольких наборов  $N_{ЭА}/N_F/N_{БО}$  при оптимальном значении бокового отбора, найденном на предыдущем этапе. Оптимальные значения параметров представлены в табл. 5. Видно, что имеется некоторая совокупность условий проведения процесса, которые обеспечивают практически постоянное значение критерия оптимизации при различных сочетаниях температуры экстрактивного агента и флегмовых чисел в колоннах комплекса.

Таким образом, мы провели процедуру оптимизации, в результате которой выявили набор параметров работы сложной колонны, обеспечивающих минимум значения критерия оптимизации. При закрепленных параметрах работы сложной колонны была определена оптимальная тарелка питания в колонне 4 – разделения этилбензола и *n*-пропилбензола. Результаты приведены в табл. 6.

Минимальные энергозатраты технологической схемы достигаются при следующих значения рабочих параметров:

- $T_{ЭА} = 90^\circ\text{C}$
- соотношение  $F : ЭА = 1 : 2$
- $N_{ЭА}/N_F/N_{БО} = 4/13/20$
- количество потока, отбираемого в боковую секцию – 28 кмоль/ч
- флегмовое число в основной колонне – 0.928
- флегмовое число в боковой секции – 0.169

При этом энергозатраты на разделение 100 кмоль/ч исходной смеси составляют 10.666 ГДж/ч, потери экстрактивного агента – 0.143 кмоль/ч на 100 кмоль/ч смеси.

Аналогичная процедура оптимизации была проведена для всех остальных схем-образов 2.1–2.6, 5.2.

Таблица 5. Совокупности оптимальных рабочих параметров сложной колонны с боковой секцией. Количество БО = 28 кмоль/ч.

$N_{ЭА}/N_F/N_{БО}$	$T_{ЭА}, ^\circ\text{C}$	Опт. расход ЭА, кмоль/ч	$R_2$	$R_3$	Тепловые нагрузки, ГДж/ч		
					$Q^1_{\text{конд}}$	$Q^2_{\text{конд}}$	$Q^{\Sigma}_{\text{кип}}$
4/13/20	60	50	0.674	0.169	-1.323	-0.958	10.668
4/13/20	70	50	0.768	0.169	-1.398	-0.958	10.668
4/13/19	80	50	0.944	0.168	-1.536	-0.957	10.724
4/13/20	90	50	0.982	0.169	-1.566	-0.958	10.668
4/13/20	100	50	1.099	0.169	-1.659	-0.958	10.668

Таблица 6. Определение оптимальных тарелок питания колонны 4.  $N_{ЭА}/N_F/N_{БО} = 4/13/20$ ,  $T_{ЭА} = 90^\circ\text{C}$ , БО = 28 кмоль/ч.

$N_F^4$	$R_4$	Тепловые нагрузки, ГДж/ч	
		$Q^4_{\text{конд}}$	$Q^{\Sigma}_{\text{кип}}$
6	0.910	-9.733	15.320
7	0.645	-7.173	12.763
8	0.517	-5.938	11.527
9	0.454	-5.334	10.924
10	0.428	-5.088	10.670
11	0.428	-5.080	10.666
12	0.451	-5.032	10.890

**Выводы**

Нами рассмотрено разделение четырехкомпонентной азеотропной смеси бензол – циклогексан – этилбензол – *n*-пропилбензол. Используя алгоритмы синтеза комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками, нами были предложены схемы экстрактивной ректификации, относящиеся к разным классам: схемы из двухотборных колонн и схемы, содержащие сложные колонны с боковыми секциями. Далее для каждой из синтезированных схем разделения по критерию минимальных энергозатрат

была проведена параметрическая оптимизация.

В результате для всех вариантов разделения был выявлен набор рабочих параметров (температура, расход и уровень ввода экстрактивного агента, положение тарелок питания всех колонн, количество и уровень бокового отбора), при которых энергопотребление каждой схемы минимально. Это, в свою очередь, дало возможность корректно сравнивать энергозатраты схем разделения с целью выявления наименее энергоемкой. В табл. 7 представлены результаты параметрической оптимизации.

Таблица 7. Результаты параметрической оптимизации схем экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол – этилбензол – *n*-пропилбензол с ЭА анилином.

№ схемы	Q, ГДж/ч	Расход ЭА, кмоль/ч	T <sub>ЭА</sub> , °С	БО, кмоль/ч N <sub>БО</sub> *	Номера оптимальных тарелок
					питания колонн N <sub>ЭА</sub> / N <sub>F</sub> <sup>i</sup> **
1	29.30	70	100	-	N <sub>1</sub> = 4/11; N <sub>2</sub> = 11; N <sub>3</sub> = 7; N <sub>4</sub> = 6
2	18.60	55	80	-	N <sub>1</sub> = 3/11; N <sub>2</sub> = 11; N <sub>3</sub> = 10; N <sub>4</sub> = 9
2.1	18.09	55	80	32/21	N <sub>1</sub> = 3/11; N <sub>2</sub> = 11; N <sub>3</sub> = 10; N <sub>4</sub> = 9
2.2	16.68	55	80	93/15	N <sub>1</sub> = 3/11; N <sub>2</sub> = 7; N <sub>3</sub> = 11; N <sub>4</sub> = 9
2.3	16.44	55	80	102/20	N <sub>1</sub> = 3/11; N <sub>2</sub> = 11; N <sub>3</sub> = 9; N <sub>4</sub> = 7
2.4	14.21	55	80	32/22 100/20	N <sub>1</sub> = 3/11; N <sub>2</sub> = 11; N <sub>3</sub> = 10; N <sub>4</sub> = 9
2.6	12.49	55	90	20;28;39	N <sub>1</sub> = 3/11; N <sub>2</sub> = 11; N <sub>3</sub> = 10; N <sub>4</sub> = 9
3	26.46	70	100	-	N <sub>1</sub> = 3/11; N <sub>2</sub> = 9; N <sub>3</sub> = 11; N <sub>4</sub> = 9
4	28.37	65	90	-	N <sub>1</sub> = 3/11; N <sub>2</sub> = 12; N <sub>3</sub> = 12; N <sub>4</sub> = 12
5	10.66	45	100	-	N <sub>1</sub> = 13; N <sub>2</sub> = 4/13; N <sub>3</sub> = 8; N <sub>4</sub> = 11
5.1	10.66	50	90	28/20	N <sub>1</sub> = 13; N <sub>2</sub> = 4/13; N <sub>3</sub> = 8; N <sub>4</sub> = 11
5.2	8.82	45	100	69/15 28/20	N <sub>1</sub> = 8; N <sub>2</sub> = 11; N <sub>3</sub> = 4/13; N <sub>4</sub> = 8
6	20.06	55	90	-	N <sub>1</sub> = 3/11; N <sub>2</sub> = 11; N <sub>3</sub> = 12; N <sub>4</sub> = 9

\* через дробь указано количество и уровень бокового отбора.

\*\* через дробь указаны уровни ввода экстрактивного агента и питания, для боковых секций указано общее число теоретических тарелок.

Видно, что именно образ схемы 5.2 обладает минимальным значением критерия оптимизации. Это достаточно хорошо согласуется с общими подходами к синтезу схем с высокой термодинамической эффективностью [2, 6, 7, 11]. В частности, схема 5.2 характеризуется минимальным по

сравнению с остальными вариантами суммарным числом кипятильников и дефлегматоров, что позволяет избежать ряда необратимых процессов смешения и повысить термодинамическую эффективность процесса.

Таким образом, максимальное возможное объединение секций исходного

ректификационного комплекса в один сложный аппарат позволяет значительно снизить затраты тепла на разделение (более 17%). Такая же ситуация наблюдается и в том случае, если мы подвергаем трансформации другую схему-образ, например, № 2. При этом максимальное снижение энергозатрат также достигается при максимально возможной трансформации (схема 2.6). Экономия энергоресурсов достигает 32.8%.

В целом, можно сделать вывод, что

- применение сложных колонн с боковыми секциями при экстрактивной ректификации позволяет значительно снизить энергозатраты на разделение многокомпонентной азеотропной смеси;
- наблюдается преемственность в уровне энергозатрат между исходными схемами и их образами;
- энергозатраты на разделение снижаются тем больше, чем выше степень трансформации исходной схемы (большее число секций исходной схемы объединено в одну сложную колонну).

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Макашова, А. В. Энергосберегающие схемы экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол – этилбензол - *n*-пропилбензол с анилином качестве разделяющего агента. I - комплексы из двухотборных колонн / А. В. Макашова, Л. В. Иванова, А. В. Тимошенко // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 3. – С. 30–37.
2. Тимошенко, А. В. Энергосберегающая ректификация многокомпонентных смесей в сложных колоннах с боковыми отборами / А. В. Тимошенко, Е. А. Анохина // Хим. промышленность. – 2002. – № 5. – С. 1–4.
3. Платонов, В. М. Разделение многокомпонентных смесей / В. М. Платонов, Б. Г. Берго. – М. : Химия, 1965. – 368 с.
4. Платонов, В. М. О термодинамической эффективности ректификационных установок со стриппинг-секциями / В. М. Платонов, Ф. Б. Петлюк, И. Б. Жванецкий // Химия и технология топлив и масел. – 1971. – № 3. – С. 32–39.
5. Деменков, В. Н. Схемы фракционирования смесей в сложных колоннах / В. Н. Деменков // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 2. – С. 6–8.
6. Тимошенко, А. В. Синтез оптимальных схем ректификации, состоящих из колонн с различным числом секций / А. В. Тимошенко, О. Д. Паткина, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технол. – 2001. – Т. 35, № 5. – С. 485–491.
7. Тимошенко, А. В. Оптимальные по энергозатратам схемы ректификации смесей бензола и алкилбензолов / А. В. Тимошенко, В. С. Тимофеев, О. Д. Паткина // Хим. промышленность. – 1998. – № 4. – С. 41–44.
8. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация, теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов – М. : Химия, 1983. – 304 с.
9. Анохина, Е. А. Разделение бинарных азеотропных смесей методом экстрактивной ректификации в сложной колонне с боковой секцией / Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Научные химические технологии-2002: – докл. VIII Междунар. научно-технич. конф., Уфа, 2002. – Уфа, 2002. – С. 28–30.
10. Анохина, Е. А. Разработка схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей, включающих сложные колонны с боковой секцией / Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Участие молодых ученых, инженеров и педагогов в разработке и реализации инновационных технологий: Научные доклады. – М., 2003. – С. 91–93.
11. Иванова, Л. В. Комплексы экстрактивной ректификации, включающие сложные колонны с частично связанными потоками / Л. В. Иванова, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Научные химические технологии: докл. X Междунар. научной конф., Волгоград, 2004. – Волгоград, 2004. – С. 102–105.

12. Анохина, Е. А. Разработка энергосберегающих схем экстрактивной ректификации трехкомпонентных азеотропных смесей, включающих сложные колонны с боковыми секциями / Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Научно-технические химические технологии : докл. X Междунар. научной конф., Волгоград, 2004. – Волгоград, 2004. – С. 106–108.

13. Пат. 2207896 РФ, МКИ Способ разделения смеси ацетон-хлороформ азеотропного состава экстрактивной ректификацией / А. В. Тимошенко, Е. А. Анохина, В. С. Тимофеев. – заявлено 21.03.2002; опубл. 10.07.2003, Бюл. № 19.

14. Тимошенко, А. В. Синтез оптимальных схем ректификации, состоящих из колонн с различным числом секций / А. В. Тимошенко, О. Д. Паткина, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 2001. – Т. 35, № 5. – С. 485–491.

15. Тимошенко, А. В. Стратегия синтеза множества схем необратимой ректификации азеотропных смесей / А. В. Тимошенко, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технол. – 2001. – Т. 35, № 5. – С. 603–609.

16. Анохина, Е. А. Разработка энергосберегающих технологий экстрактивной ректификации, включающих сложные колонны с боковой секцией: дис... канд. техн. наук : 05.17.04 / Анохина Елена Анатольевна. – М., 2004. – 317 с.

17. Тимошенко, А. В. Комплексы экстрактивной ректификации, включающие сложные колонны с частично связанными тепловыми и материальными потоками / А. В. Тимошенко, Е. А. Анохина, Л. В. Иванова // Теор. основы хим. технол. – 2005. – Т. 39, № 5. – С. 491–498.

18. Иванова, Л. В. Разработка термодинамически эффективных схем ректификации многокомпонентных промышленных смесей : дис... канд. техн. наук : 05.17.04 / Иванова Людмила Викторовна. – М., 2005. – 166 с.

## РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ЭТАНОЛ-ВОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН, РАБОТАЮЩИХ ПОД РАЗНЫМИ ДАВЛЕНИЯМИ

С.Л. Назанский, А.В. Солохин, В.С. Тимофеев

**М**етодами численного моделирования исследована возможность разделения азеотропной смеси этанол–вода с использованием комплекса колонн, работающих под разными давлениями.

Известно, что при разделении неидеальных жидких смесей с использованием процесса ректификации существуют термодинамические ограничения на возможность выделения компонентов в чистом виде даже при бесконечной эффективности ректификационных колонн по разделению [1]. В этом случае концентрационное пространство разделяемой смеси распадается на замкнутые ячейки (области) развития процесса ректификации, и возможные составы продуктовых потоков определяются тем, в какой области разделения расположена точка состава питания колонны.

Преодоление указанных ограничений возможно при использовании принципа перераспределения полей концентраций (ПППК) между областями разделения [2]. Сущность принципа заключается в том, что в зависимости от различных факторов точка состава питания ректификационной колонны может располагаться в разных областях разделения. Одним из способов реализации ПППК является использование изменения давления для перевода точки состава питания из одной области разделения в другую. В данном случае при изменении давления происходит изменение температур кипения и составов азеотропов, что приводит к изменению взаимного расположения областей разделения. Преимущество данного способа заключается в отсутствии необходимости введения дополнительных веществ, используемых для разделения.

Абсолютирование этанола в промышленности проводится методом гетероазеотропной ректификации с

использованием бензола в качестве азеотропообразующего агента [3]. В данном методе спирт может получаться с незначительной примесью бензола, что ограничивает его дальнейшее применение.

В связи с этим в данной работе была предпринята попытка оценить возможность разделения бинарной азеотропной смеси этанол–вода при варьировании давления. Известно, что использование ПППК за счет изменения давления является эффективным только при значительном изменении состава азеотропа в зависимости от давления. Скорость и направление изменения состава бинарного азеотропа регламентируются вторым законом Вревского и зависят от разницы теплот испарения компонентов [4]. Поэтому для оценки принципиальной возможности разделения за счет изменения давления были оценены значения энтальпий испарения этанола и воды при температурах кипения, которые составили  $3.874 \cdot 10^7$  и  $4.066 \cdot 10^7$  Дж/кмоль соответственно. Из представленных данных видно, что энтальпии испарения отличаются, следовательно, существует возможность разделения азеотропной смеси предлагаемым способом.

С помощью программного комплекса CHEMCAD было проведено численное моделирование равновесия жидкость–пар смеси этанол–вода при различных давлениях. Моделирование проводилось с использованием уравнения NRTL и поправки Пойнтинга [5] для случая давления выше 0.3 МПа. В результате расчетов была получена зависимость температуры кипения и состава азеотропа от давления, представленная в табл. 1.

Таблица 1. Влияние давления на характеристики азеотропа этанол–вода.

$P$ , МПа	$t$ , °С	$x_1$ , мол. д.
0.0066	22.00	0.935
0.0132	34.25	0.927
0.0264	47.76	0.919
0.0789	72.29	0.903
0.100	78.17	0.898
0.1316	85.29	0.896
0.2632	104.89	0.885
0.3947	117.58	0.879
0.5263	127.22	0.873
0.6579	135.08	0.867
0.8000	142.27	0.862

Из табл. 1 видно, что при увеличении значения давления азеотроп обогащается водой.

На основании полученных данных для разделения смеси, содержащей 0.4 мол. д.

этанол, при допущении о бесконечной эффективности колонн по разделению, можно предложить принципиальную схему разделения, представленную на рис. 1.

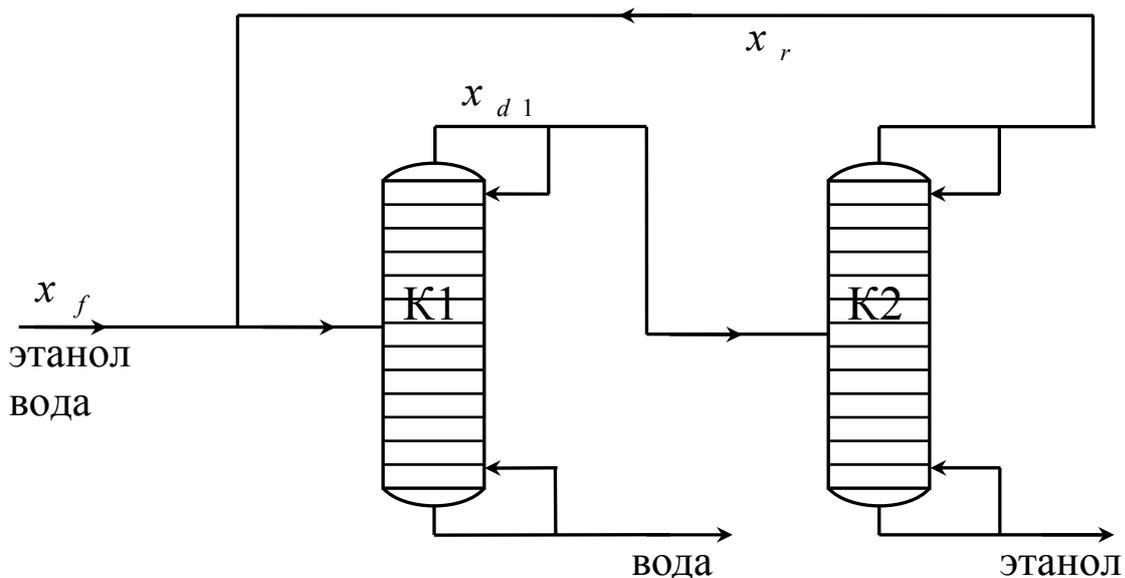


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема разделения смеси этанол–вода.

В соответствии с данной схемой поток питания состава  $x_f$  смешивается с потоком рецикла (дистиллатом второй колонны) состава  $x_r$ , равного составу азеотропа при давлении  $P_2$ , и направляется на разделение в первую ректификационную колонну, работающую при давлении  $P_1$ . Кубовым продуктом первой колонны отбирается вода, а дистиллат колонны K1 азеотропного состава  $x_{d1}$  при давлении  $P_1$  подается во

вторую ректификационную колонну K2. Кубовым продуктом второй колонны выводится этанол, а дистиллат возвращается в первую колонну. Из данных табл. 1 видно, что рассматриваемая схема будет работоспособна при  $P_1 < P_2$ .

Далее с помощью программного пакета CHEMCAD было проведено численное моделирование предложенной принципиальной технологической схемы

разделения. Расчеты проводились для случая 100 кмоль/ч питания с мольной долей этанола, равной 0.4. Первая серия расчетов проводилась при давлении в первой колонне, равном 0.1 МПа, и давлении во второй колонне 0.8 МПа.

Из данных табл. 1 видно, что в этом случае азеотропная точка изменяет свой

состав на 0.036 мол. д. Результаты расчета показали, что величина рецикла должна быть не меньше 113.3 кмоль/ч, а значения основных конструктивных и режимных параметров, обеспечивающих максимальную чистоту этанола, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Основные конструктивные и режимные параметры схемы разделения смеси этанол–вода при давлении в колонне К1, равном 1 атм.

Параметр	Колонна К1	Колонна К2
Высота, теор. тар.	35	35
Тарелка питания (сверху)	25	25
Дистиллат, кмоль/ч	170	130
Кубовый прод., кмоль/ч	60	40
Флегмовое число К1	15	-
Паровое число К2	-	20
Вода в кубе, мол. д.	0.958	0.064
Этанол в кубе, мол. д.	0.042	0.936
Давление, МПа	0.1	0.8

Из представленных в табл. 2 данных видно, что при найденных параметрах качество этанола и воды недостаточно высокое. В связи с этим были предприняты моделирование схемы при минимальном давлении в первой колонне 6.6 кПа. В соответствии с данными табл. 1, в этом

случае изменение состава азеотропа составляет 0.073 мол. д. и величина рецикла должна быть не менее 36.0 кмоль/ч. В рассматриваемых условиях были получены основные конструктивные и режимные параметры процесса, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Основные конструктивные и режимные параметры схемы разделения смеси этанол–вода при давлении в колонне К1, равном 6.6 кПа..

Параметр	Колонна К1	Колонна К2
Высота, теор. тар.	35	35
Тарелка питания (сверху)	25	25
Дистиллат, кмоль/ч	100	60
Кубовый прод., кмоль/ч	60	40
Флегмовое число К1	15	-
Паровое число К2	-	20
Вода в кубе, мол. д.	0.978	0.033
Этанол в кубе, мол. д.	0.022	0.967
Давление, кПа	6.6	800

Из данных табл. 3 видно, что снижение величины давления в первой колонне привело к уменьшению потока рецикла (дистиллата колонны К2) и к повышению качества выделяемых продуктов. Также из данных табл. 3 следует, что качество потоков этанола и воды, выходящих из схемы, по-прежнему недостаточно

высокое. В связи с этим далее было проведено численное моделирование схемы разделения при более высоких значениях высот колонн – 55 теоретических тарелок. При этом давление в первой колонне составляло 6.6 кПа. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Таблица 4. Основные параметры и показатели схемы разделения смеси этанол–вода при высоте ректификационных колонн 55 теоретических тарелок и давлении в колонне К1, равном 6.6 кПа.

Параметр	Колонна К1	Колонна К2
Высота, теор. тар.	55	55
Тарелка питания (сверху)	29	25
Дистиллат, кмоль/ч	130	90
Кубовый прод., кмоль/ч	60	40
Флегмовое число К1	15	-
Паровое число К2	-	20
Вода в кубе, мол. д.	0.996	0.005
Этанол в кубе, мол. д.	0.004	0.995
Давление, кПа	6.6	800

Из табл. 4 видно, что при увеличении эффективности ректификационных колонн по разделению удается достичь высокой чистоты продуктов. Кроме того, величины параметров орошения (флегмового и парового чисел) также достаточно высокие. Из этого следует, что разделение азеотропной смеси этанол–вода на практически чистые компоненты с использованием комплекса

колонн, работающих под разными давлениями, связано с высокими капитальными и энергетическими затратами. Следует отметить, что для выбора конкретного варианта получения абсолютного этанола (гетероазеотропная ректификация или комплекс) необходимо провести сравнение различных вариантов схем по критерию приведенных затрат.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л. : Химия, 1975. – 238 с.
2. Серафимов, Л. А. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций как основа создания разделительных комплексов / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова // Теор. основы хим. технол. – 1997. – Т. 31, № 2. – С. 184.
3. Климовский, Д. Н. Технология спиртового производства / Д. Н. Климовский, В. Н. Стабников. – М. : Пищепромиздат, 1950. – 385 с.
4. Коган, В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В. Б. Коган. – Л. : Химия, 1971. – 432 с.
5. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Шервуд, Т. Прауэриц. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.

УДК 546.86.681:538.973

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ПАССИВИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ CdTe НА ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФОТОПРИЕМНИКОВ ИК-ДИАПАЗОНА

В.В. Арбенина, Т.В. Данилова, А.С. Кашуба\*, Е.В. Пермикина\*

\*ФГУП «НПО «Орион»

**И**сследованы особенности формирования пассивирующих покрытий теллурида кадмия на эпитаксиальных слоях Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, применяемых для изготовления матричных фотоприемников ИК-диапазона. Установлены закономерности процесса нанесения пассивирующих покрытий методом «горячей стенки» при однократном и многократном использовании источника CdTe.

Базовым материалом для разработки и производства инфракрасных фотоприемников является твердый раствор Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te (КРТ). ИК-фотоприемники на основе КРТ различного состава обеспечивают регистрацию инфракрасного излучения в широком диапазоне длин волн (1 – 20 мкм), а использование различных физических процессов дает возможность конструировать разнообразные типы устройств, работающих в широком интервале температур (77 – 300 К).

Успешное применение структур на основе КРТ для создания ИК-фотоприемников напрямую зависит от качества не только исходных полупроводниковых слоев Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, но и диэлектрических покрытий для защиты и пассивации поверхности КРТ. Создание пассивирующих покрытий (ПП) необходимо для предохранения поверхности КРТ от химических и термических воздействий, которым он подвергается при эксплуатации прибора, для уменьшения концентрации поверхностных состояний и минимизации темпа поверхностной рекомбинации носителей заряда, токов утечки и связанных с ними шумов.

К пассивирующему покрытию для гетероструктур на основе узкозонного Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te, предназначенных для изготовления фотоприемников дальнего ИК-диапазона, предъявляются высокие требования [1]. Помимо удовлетворения таким условиям, как стабильность границ раздела, хорошая адгезия и высокая

диэлектрическая прочность, необходимо также, чтобы покрытие выдерживало термоциклы от 78 до 300 К без изменения диэлектрических свойств. Основное технологическое требование – чтобы температура нанесения ПП не превышала 420 К из-за термической нестабильности твердых растворов Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te.

Анализ литературных данных показывает, что пассивирующее покрытие CdTe является наиболее приемлемым для структур Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te, на основе которых производятся матричные ИК-фотоприемники. Его преимуществом перед другими материалами является химическое сродство с Cd<sub>0,2</sub>Hg<sub>0,8</sub>Te, близость значений периодов кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения. Однако эффективность использования теллурида кадмия ограничивается трудностью выращивания однофазных, совершенных по структуре, вертикально гладких монокристаллических слоев с управляемыми электрофизическими свойствами.

### Методика эксперимента

Защитное пассивирующее покрытие на поверхности эпитаксиальных слоев Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te (x = 0.2) получено методом «горячей стенки», который является вариантом метода термического вакуумного испарения. Отличительная черта метода – наличие канала с нагреваемыми стенками, расположенного между испаряющимся источником и

эпитаксиальной структурой (подложкой), на которую происходит напыление. Это позволяет повысить однородность напыляемых слоев и степень их монокристалличности.

Установка представляет собой реакторный модуль, помещенный в пятизонную печь, в реактор вставляется стакан с источником, на выходе размещается подложкодержатель, на который крепится эпитаксиальная структура рабочей поверхностью вниз (рис. 1). Температура в зоне источника может варьироваться в интервале 650 – 950 К, в зоне подложки – поддерживается ~ 390 К. Превышение последней вызывает испарение ртути из твердого раствора  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , и, как следствие, изменение состава эпитаксиальных слоев КРТ. Расстояние между источником и подложкой составляет 60 см, давление в реакторе –  $2 \cdot 10^{-5}$  Па. После подготовки установки к процессу напыления включается компьютерная программа вывода температуры на заданное значение, контролирующая изменение температуры во всех зонах печи. После завершения процесса зоны печи, ответственные за нагревание, отключаются и дальнейшее охлаждение реактора осуществляется в режиме «выключенной печи».

Методика подготовки источника CdTe к процессу, которая не менялась в течение всего эксперимента, заключается в следующих операциях:

- очищающее травление в смеси кислот  $HCl + HNO_3$  для удаления осевших примесей и оксидов (3 сек);
- полирующее травление в смеси кислот  $HCl + HBr$  для снятия нарушенных нестехиометрических слоев на поверхности (30 сек);
- промывание в деионизованной воде (5 мин);
- кипячение в ацетоне (5 мин) для удаления остатков влаги.

Протравленный источник, чтобы не допустить его загрязнения, сразу же загружается в реактор и вместе с реактором поступает на вакуумную сушку, проводящуюся непосредственно в

установке для нанесения пассивирующего покрытия.

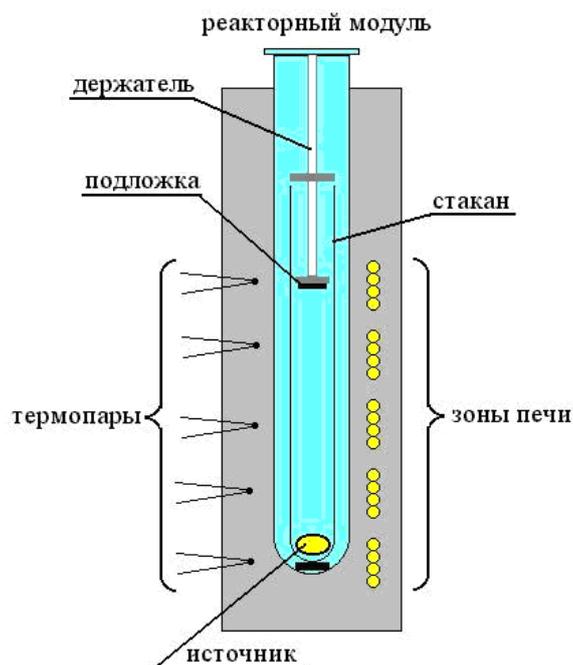


Рис.1. Установка для напыления пассивирующего покрытия CdTe методом «горячей стенки».

Осаждение ПП проводили на эпитаксиальных слоях  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x=0.2$ ) с толщиной 15 – 20 мкм, выращенных на подложках  $Cd_yZn_{1-y}Te$  ( $y=0.06$ ), ориентированных в направлении [111] (угол разориентации не более 30°).

Подготовка структур  $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_yZn_{1-y}Te$  к нанесению CdTe заключалась в проведении освежающего травления в смеси кислот  $HCl + HNO_3$  (3 сек), промывке в деионизованной воде и сушке. Чтобы установить, с какой кристаллографической плоскостью, (111)А или (111)В, совпадает поверхность эпитаксиальной структуры, перед ее финишной обработкой проводили селективное травление обратной стороны структуры и делали соответствующее заключение по форме ямок травления.

Толщину полученных слоев CdTe измеряли с помощью ИК-спектрофотометра фирмы «Shimadzu». После измерения спектральных характеристик оптического отражения проводилась их обработка и расчет оптической толщины ПП, регистрируемой по минимумам

отражения, по формуле:

$$nd = \lambda k / (4n) \quad (1)$$

где  $k=1, 3, 5, \dots$ ,  $nd$  – оптическая толщина,  $d$  – геометрическая толщина,  $n$  – коэффициент преломления ( $n = 2.67$  и  $3.0$  для  $CdTe$  и  $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ , соответственно). Минимальная регистрируемая толщина слоя ПП  $\sim 0.12$  мкм. Для слоев нанометрового диапазона измерение толщины напыленного диэлектрика проводилось на эллипсометре марки ЛЭФ-81 «Микроскан» с высокостабильным He-Ne ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) лазером и Si-фотоприемником (предел обнаружения  $\sim 10 \text{ \AA}$ ). Морфологию поверхности контролировали на микроскопе Микро-200 (фирма «Planar»). Плоскостность, неоднородность толщины слоя и характер микрорельефа поверхности оценивали на конфокальном оптическом профилометре, используя представление поверхности на профилограммах как в двухмерной, так и в трехмерной проекциях.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Предварительные опыты по нанесению ПП показали большой разброс характеристик  $CdTe$ , что определяется качеством структур  $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_yZn_{1-y}Te$ , характером подготовки поверхности эпитаксиального слоя  $Cd_xHg_{1-x}Te$  перед процессом и технологическими режимами нанесения ПП методом «горячей стенки» (давление в реакторе, температура в зоне испарения и осаждения, масса источника, время).

На первом этапе при зафиксированных параметрах эпитаксиальных структур и методики их подготовки исследовалось влияние температурного режима в зоне источника на характеристики пассивирующего покрытия после однократного цикла осаждения. Температура в зоне источника ( $T_{ист}$ ) варьировалась в интервале  $673 - 873 \text{ K}$ , температура в зоне осаждения поддерживалась на уровне  $\sim 393 \text{ K}$ , время процесса составляло 15 мин, ориентация поверхности, на которую проводилось напыление, (111)В.

Очевидно, что при одном и том же температурном режиме толщина слоя ПП будет зависеть от массы и размеров источника. Эксперимент, проведенный методом полирующего травления, показал, что при массе источника  $m=0.55 \pm 0.05 \text{ г}$  колебания потери массы при травлении не превышают 1.5%. Поскольку основной причиной колебаний величины  $\Delta m$  при травлении является изменение площади поверхности при изменении массы источника, можно предположить, что колебания потери массы  $\Delta m$  при испарении тоже будут ограничены величиной 1.5%. Поэтому для проведения опытов выбирались источники  $CdTe$  с массой в интервале  $0.5-0.6 \text{ г}$ , которые максимально соответствовали друг другу по линейным размерам.

Как показал эксперимент, характер зависимости  $d = f(T_{ист})$  хорошо согласуется с температурной зависимостью давления пара теллурида кадмия (Р) в температурном диапазоне  $523 - 1197 \text{ K}$ , рассчитанной по уравнению  $\lg(P) = -10030/T + 11.86$  [2]. Корреляция между температурными зависимостями  $d$  и  $P$  указывает на то, что основным фактором, определяющим толщину напыленного слоя при однократном испарении, является давление  $CdTe$  в реакторе. Это позволило провести расчет массы испарившегося вещества по формуле Лэнгмюра:

$$P = m / S \tau \alpha \sqrt{2\pi RT} / M = 2285.14 (m / S \tau \alpha \sqrt{T / M}) (\text{Па}) \quad (2)$$

где  $m$  – масса испарившегося вещества (г),  $S$  – площадь испарения ( $\text{см}^2$ ),  $\tau$  – время испарения (с),  $\alpha$  – коэффициент аккомодации,  $R$ ,  $T$ ,  $M$  – газовая постоянная, температура испарения (К) и молекулярная масса вещества (г), соответственно.

Поскольку площадь свободной поверхности источника экспериментально установить сложно, массу испарившегося вещества рассчитывали, используя для оценки величины произведения ( $S \cdot \tau$ ) экспериментальные данные, полученные при конкретных условиях проведения процесса. Коэффициент аккомодации

принимали равным 1. Толщину слоя ПП определяли из условия, что площадь структуры диаметром 30 мм постоянна и составляет  $7.06 \text{ см}^2$ .

Экспериментальная и расчетная зависимости показали хорошую сходимость (рис. 2).

Полученная зависимость позволяет определять толщину ПП CdTe при

однократном процессе напыления в зависимости от температуры, установленной в зоне источника.

Слои с хорошей морфологией и однородным по толщине слоем  $d = 0.85 - 1.0 \text{ мкм}$ , оптимальным для создания фотоприемников, были получены на поверхности  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (111)В в интервале  $T_{\text{ист}} = 780 - 790 \text{ К}$ .

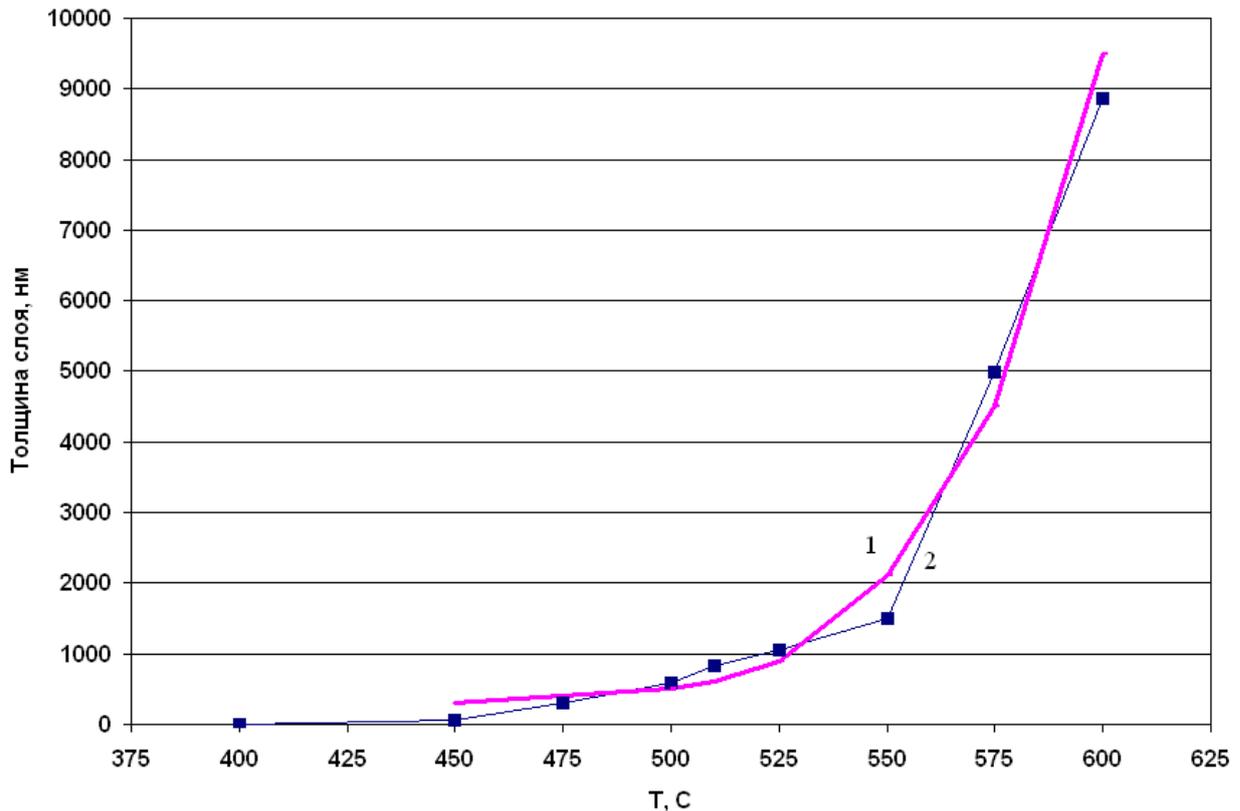


Рис. 2. Зависимость толщины слоя CdTe от температуры в зоне источника: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.

Поскольку 20% структур, предназначенных для производства фотоприемников, имеют ориентацию поверхности (111)А, исследовалась температурная зависимость скорости осаждения пассивирующего покрытия на поверхности структур с различной ориентацией. Скорость осаждения ПП на стороне (111)В ~ в 4 раза выше, чем на стороне (111)А, что определяется особенностями кристаллической структуры соединений  $A^2B^6$  и зависимостью их свойств от кристаллографического направления. Можно считать, что коэффициент прилипания на плоскости (111)В, укомплектованной атомами Те, при одинаковых температурных условиях

выше, чем на плоскости (111)А, где на поверхность выходят атомы второй группы (кадмий и ртуть).

При  $T_{\text{ист}} = 780 \text{ К}$ , оптимальной с точки зрения качества пассивирующего покрытия, скорости осаждения CdTe составляют: на поверхности  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (111)В –  $0.1 \pm 0.001 \text{ мкм/мин}$ , поверхности  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (111)А –  $0.025 \pm 0.005 \text{ мкм/мин}$ .

После проведения процесса стенки реактора загрязняются осевшим на них CdTe, а источник, как правило, испаряется не полностью. Однако травление реактора после каждого напыления занимает много времени и существенно замедляет производство фотодиодных структур. Рационально обработку реактора осуществлять

только тогда, когда на стенках реактора осядет достаточно большое количество теллурида кадмия и он начнет «осыпаться».

Таким образом, возникает необходимость в проведении серии операций при использовании одного источника большой мощности ( $m \sim 0.8$  г).

Очевидно, что на толщину слоя напыляемого диэлектрика при многократном проведении напыления «в режиме одного источника» при  $T_{ист} = const$  будет влиять очередность процесса напыления. В этом случае при первом напылении потоки испаряющегося вещества попадают на подложку непосредственно из источника, а другие варианты процесса «испарение –

осаждение» (источник-стенка реактора, стенка-структура и т.д.) вносят минимальный вклад в кинетику осаждения. При повторных процессах слой CdTe на стенках реактора увеличивается, и при нагревании стенок интенсивность потока «стенка-структура» возрастает, следовательно, увеличивается влияние на кинетику процесса осаждения побочных неконтролируемых потоков вещества.

На рис. 3 представлены зависимости скорости осаждения слоев CdTe на  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x=0.2$ ) с ориентацией поверхности (111)А и (111)В в зависимости от числа процессов, проводимых «в режиме одного источника» при следующих условиях:  $T_{ист} = 773$  К, время напыления – 15 мин.

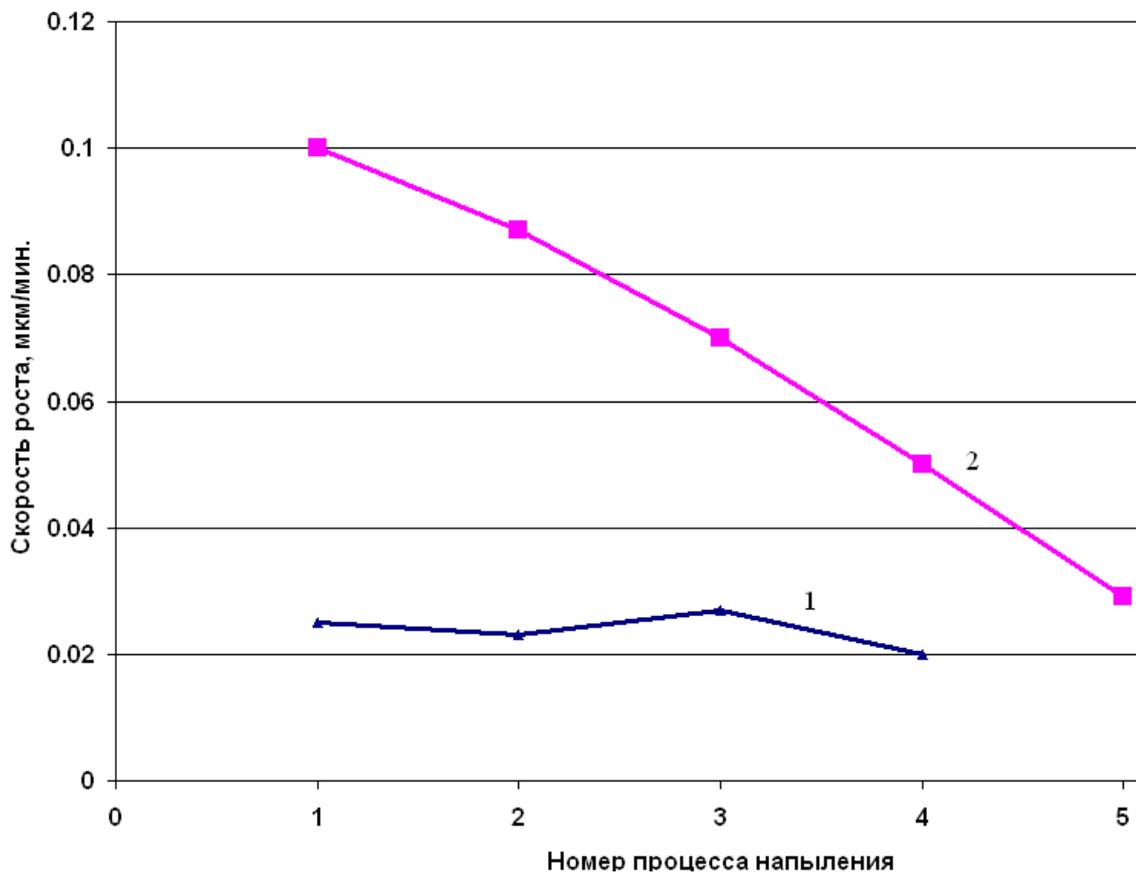


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения CdTe от количества процессов напыления, проведенных без смены источника, и ориентации поверхности слоя КРТ: 1 – (111)А, 2 – (111)В.

Из рис. 3 очевидно, что на поверхности  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (111)В толщина слоя ПП постепенно уменьшается. Такой характер зависимости скорости осаждения от очередности процесса, проводимого без смены источника, является закономерным.

На уменьшение толщины слоев CdTe влияют два фактора: наличие конкурирующего процесса и уменьшение поверхности источника при испарении вещества.

На поверхности  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (111)А толщина образующегося слоя менее

воспроизводима, чем на поверхности (111)В. Поэтому можно считать, что в течение первых трех процессов скорость роста на поверхности (111)А практически не меняется, а затем начинает уменьшаться. В первых процессах, в виду малой скорости роста на поверхности (111)А, отток вещества, происходящий за счет осаждения на стенках реактора, практически не влияет на толщину слоя. Это позволяет сделать вывод, что лимитирующим при образовании слоя CdTe на поверхности КРТ (111)А является процесс встраивания атомов в кристаллическую решетку, а не доставка их к поверхности роста, т.е. процесс формирования ПП на поверхности (111)А протекает под кинетическим контролем.

Установлено, что на плоскости (111)В скорость роста максимальна в первом процессе и уменьшается ~ в 3 раза (от 0.1 мкм/мин до 0.03 мкм/мин) к пятому

процессу, проводимому без замены источника. Скорость роста CdTe на поверхности (111)А эпитаксиального слоя КРТ в течение 3-4 процессов, проводимых без замены источника, практически не меняется и составляет 0.025 мкм/мин.

На рис. 4 представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) фотодиода размерами 30x30 мкм, изготовленного на структуре  $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_yZn_{1-y}Te$  с  $x = 0.2$  с пассивирующим покрытием CdTe толщиной 0.9 мкм, сформированном методом «горячей стенки» при оптимальных условиях, демонстрирующая высокие параметры полученного фотоприемника.

Таким образом, используя установленные закономерности, можно оптимизировать технологические режимы нанесения пассивирующего покрытия CdTe с заданной толщиной в режимах однократного и многократного применения источника.

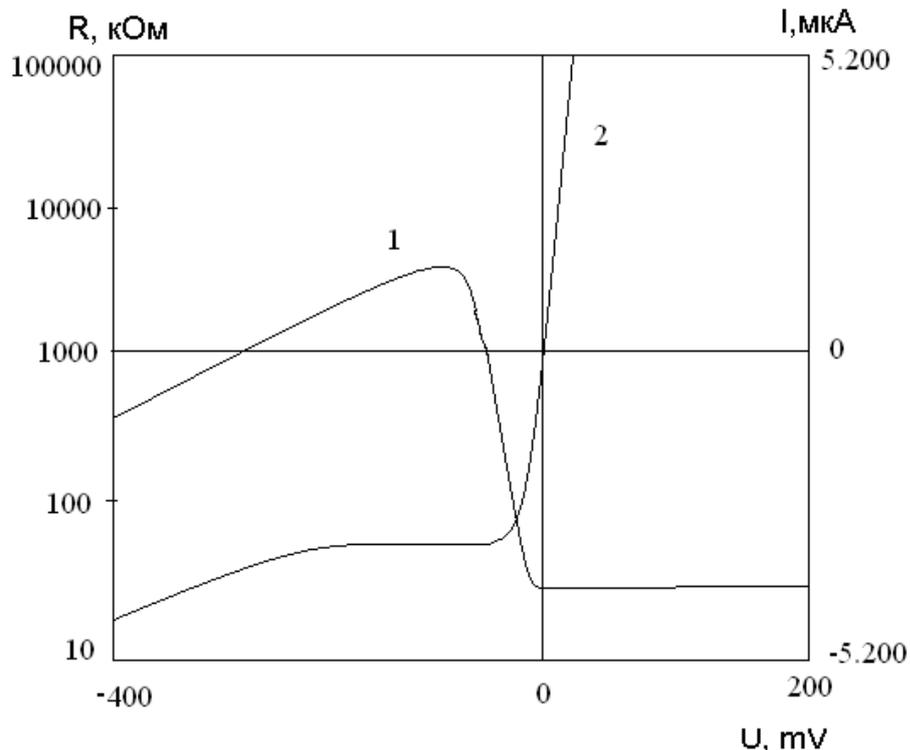


Рис. 4. ВАХ фотодиода на основе структуры  $CdTe/Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/Cd_{0.06}Zn_{0.94}Te$  с пассивирующим покрытием CdTe толщиной 0.9 мкм.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Jong, Hwa Choi. Optical infrared detectors / Hwa Choi Jong, Chul Lee Hee // Semiconductor Science and Technology. – 2002. – Vol. 17. – P. 1456–1561.
2. Таиров, Ю. М.. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков. – М. : Высшая школа, 1983. – 271 с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu(II) ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННО ЗНАЧИМЫХ 2-(АЦИЛ)ИНДАНДИОНОВ-1,3

А.Н. Кочетов, Л.Ю. Аликберова, Е.В. Савинкина

Синтезированы и исследованы методами ИК спектроскопии и элементного анализа комплексные соединения Cu(II) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственными соединениями 2-(фенил-этилфенил)индандионом-1,3, представляющим собой смесь изомеров. Комплексные соединения меди(II) могут быть использованы для очистки технических препаратов.

Производные 2-(ацил)индандиона-1,3 используются более пятидесяти лет в практике медицинской дезинфекции [1]. Препараты, содержащие в качестве действующего вещества производные индандиона-1,3, обладают антикоагулян-

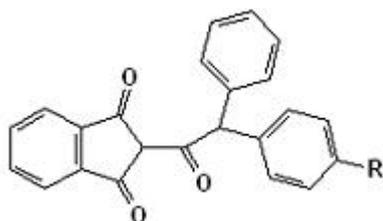


Рис. 1. Препаративные формы 2-ацилпроизводных индандиона-1,3 и их торговые названия.

В настоящее время на территории России производятся три препаративные формы: «Дифенацин» (ОАО «Витамин+»), «Этилфенацин» и «Изопропилфенацин» (ЗАО «Щелково Агрохим»). Однако индивидуальным соединением является только «Дифенацин», тогда как последние два препарата представляют собой сложные технические смеси.

В случае «Дифенацина» синтез осуществляется кляйзеновской конденсацией диметилфталата с дифенилметилкетонем, при этом последующая очистка кристаллизацией приводит к конечному кристаллическому продукту с приемлемым выходом [1, 4]. Получение родственных соединений «Дифенацина» с заместителем в *para*-положении к одной из фенильных групп ацильного заместителя весьма затруднительно, поскольку предшествующее конденсации получение кетонов, замещенных в *para*-положении, представляет серьезную проблему. Применяемый в промышленности процесс алкилирования

тным действием и потому прочно занимают одну из господствующих позиций среди дератизационных средств [2]. 2-(Дифенилацетил)индандион-1,3 стал родоначальником целого семейства родентицидных средств [3] (рис. 1).

«Дифенацин»	R = H
«Метилфенацин»	R = CH <sub>3</sub>
«Этилфенацин»	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
«Изопропилфенацин»	R = изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
«Хлорфацинон»	R = Cl
«Фторфенацин»	R = F

галогенбензолов или алкилбензолов 1-хлор-1-фенилацетоном в присутствии хлорида алюминия по реакции Фриделя-Крафтса обладает невысокой селективностью. Поэтому проводят конденсацию с диметилфталатом фактически смеси, получая на выходе также смесь *n*-(26 – 71 %), *o*-(8 – 24 %), и *m*-(3 – 22 %) изомеров, состав которых изменяется в зависимости от характера заместителя [3, 5]. Тем не менее производство даже технических продуктов с более низкими выходами по сравнению с родоначальником семейства «Дифенацином» экономически себя оправдывает ввиду более высоких токсикологических характеристик производных [3, 6-8]. Более того, получены некоторые неожиданные результаты: на основании токсикологических исследований установлено, что токсичность очищенного и технического продукта «Этилфенацин» одинаковы, а поедаемость приманок, приготовленных на техническом препарате, значительно выше, чем

на очищенном [5]. Однако первое утверждение вызывает недоумение, поскольку для производных индандиона-1,3 было показано [9 – 12], что введение заместителей в определенное положение может привести, вообще, к отсутствию антикоагулянтных свойств.

Ранее в многочисленных исследованиях отмечалось [13 – 17], что свойства комплексных соединений 2-ацилпроизводных индандиона-1,3 с различными металлами близки между собой. Это позволило создать унифицированную методику спектрофотометрического определения содержания и индивидуальных соединений, и смеси изомеров 2-ацилпроизводных индандиона-1,3 в родентицидных приманках, применяемых в практике медицинской дезинфекции [18].

Нами установлено, что добавление избытка спиртового раствора хлорида меди(II) к спиртовому раствору 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 («Дифенацин») полностью осаждает последний из раствора в виде нерастворимого

комплексного соединения. Выделенный таким образом продукт зеленого цвета предположительного состава  $Cu : L = 1 : 2$  (где  $L =$  «Дифенацин») исследовали методами ИК спектроскопии и элементного анализа. Аналогичным образом получали соединение  $Cu(II)$  с «Этилфенацином», который содержит 65 % суммы изомеров 2-ацилпроизводных индандиона-1,3.

ИК спектры синтезированных комплексных соединений  $Cu(II)$  в диапазоне частот от 4000 до  $400\text{ см}^{-1}$  регистрировали при комнатной температуре на ИК-Фурье спектрометре Bruker EQUINOX 55, образцы для съемки готовили в виде таблеток в КВг. Анализ на С и Н проводили без предварительной пробоподготовки на CHNS-анализаторе Carlo Erba EA 1108; определение металла – на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage («Thermo Jarrell Ash», США) после растворения навески вещества в хлорной кислоте.

Для соединения с «Дифенацином»

найдено, %:  $Cu - 8.70; C - 70.1; H - 3.70$

Вычислено на  $CuC_{46}H_{30}O_6$ , %:  $Cu - 8.60; C - 74.4; H - 4.10$ .

ИК ( $\text{см}^{-1}$ ): 1698.2; 1614.1; 1574.1; 1489.7; 1467.6; 1447.2; 1362.1; 1344.5.

Для соединения с «Этилфенацином»

найдено, %:  $Cu - 8.90; C - 74.5; H - 4.40$

Вычислено на  $CuC_{50}H_{38}O_6$ , %:  $Cu - 8.00; C - 75.2; H - 4.80$ .

ИК ( $\text{см}^{-1}$ ): 1697.7; 1613.9; 1574.1; 1488.1; 1467.0; 1458.6; 1448.1; 1361.1; 1343.5.

Из представленных данных очевидно, что в области  $1700 - 1340\text{ см}^{-1}$ , наиболее характеристичной для валентных  $\nu(C-O)$  колебаний карбонильных групп органических лигандов, различия в ИК спектрах соединений  $Cu(II)$  незначительны.

Результаты исследования были использованы нами для разработки способа очистки технического препарата «Этилфенацин».

*Описание метода очистки*<sup>1</sup>. Навеску технического препарата (10 г), представляющего собой вязкую пасту с резким неприятным запахом, растворяют при нагревании в 10 мл этилового спирта в течение 15 мин; далее раствор

декантируют от нерастворившейся смолообразной фракции, переносят в узкий высокий стакан и нагревают. К полученному прозрачному вязкому раствору «Дифенацина» добавляют раствор, приготовленный из 4 г  $CuCl_2 \cdot 4H_2O$  в 20 мл этилового спирта. Реакционную смесь нагревают 5 мин, после чего нагревание прекращают. По мере ее охлаждения на стенках образуется кристаллический продукт черно-зеленого цвета. Маточный раствор сливают, а кристаллы несколько раз промывают порциями (по 20 мл) горячего спирта и затем удаляют со стенок стакана минимальным количеством хлороформа.

<sup>1</sup> Поскольку антикоагулянты крови семейства индандионов-1,3 являются веществами первого класса опасности [6, 7], все манипуляции проводятся с соблюдением необходимых норм работы с особо опасными веществами.

Кристаллический продукт, полученный после испарения хлороформа, перекристаллизуют из ацетонитрила. Выход составляет 1,2 г (около 30% от теоретического).

Таким образом, синтезированные комплексные соединения меди незначительно отличаются по своим характеристикам от соединений, выделенных из аналитического стандарта с содержанием основного компонента 98,2% («Дифенацин») и технического препарата с суммарным содержанием 2-ацилпроизводных индандиона-1,3 65%

(«Этилфенацин»). Комплекс состава  $CuC_{50}H_{38}O_6$  может служить прекурсором для получения аналитических стандартов «Этилфенацина», исходя из технического препарата, для чего достаточно провести его разложение 1 М раствором NaOH, а затем подкислить полученный раствор 20%-ной серной кислотой и провести экстракцию продукта хлороформом. После упаривания полученного таким образом экстракта остается желтое кристаллическое вещество – смесь изомеров «Этилфенацина».

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Витол, В. Н. Синтез 2-дифенилацетил-1,3-индандиона. / В. Н. Витол, Г. Я. Ванга // Изв. АН Латв. ССР. – 1955. – № 9. – С. 111–113.
2. Румянцева, Л. Н. Рынок родентицидов в России: сб. информационных, нормативных и методических материалов / Л. Н. Румянцева, В. Ф. Колков. – М. : Проект, 2003. – 328 с.
3. Каракотов, С. Д. Вопросы формирования ассортимента родентицидов индан-1,3-дионного ряда / С. Д. Каракотов, А. И. Дроздов, В. П. Чернышев // РЭТ-Инфо. – 2005. – № 2(54). – С. 34–36.
4. Мельников, Н. Н. Пестициды и регуляторы роста растений / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, С. Р. Белан – М. : Химия, 1995. – 576 с.
5. Лобанова, В. Ю. Технический этилфенацин не существует? / В. Ю. Лобанова, С. В. Панкратов // Дезинфекционное дело. – 2000. – № 4. – С. 58.
6. Оценка токсичности и гигиеническая регламентация родентицидов антикоагулянтного механизма действия / О. И. Березовский [и др.] // Дезинфекционное дело. – 1994. – № 4. – С. 50–53.
7. Риск вторичных отравлений нецелевых видов при использовании дератизационных средств / Г. Н. Заева [и др.] // Дезинфекционное дело. – 2004. – № 3. – С. 58–64.
8. Высокоэффективный тип родентицидов. Получение и исследование физико-химических свойств / Т. И. Тихвинская [и др.] // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1976. – № 2. – С. 227–231.
9. Barnes, J. C. 2-(p-Chlorophenyl)-4-phenylindane-1,3-dione / J. C. Barnes, N. Golnazarians // Acta Cryst. – 1987. – Vol. 43C. – P. 1601–1603.
10. Shapiro, S. I. Indandione anticoagulants / S. I. Shapiro, K. Geiger, L. Freedman // J. Org. Chem. – 1960. – Vol. 25. – № 11. – P. 1860–1865.
11. Зависимость между строением и антикоагулянтным действием в ряду производных индандиона 1,3 / М. Н. Коптелова [и др.] // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1965. – № 3. – С. 345–347.
12. De Winter, M. L. Pharmacochimistry of 2-diarylmethyl-1,3-indandione / M. L. De Winter, W. T. Nauta // Eur. J. Med. Chem. – Chim. Ther. – 1977. – Vol. 12. – № 2. – P. 141–145.
13. Апсит, А. А. Физико-химическое исследование 2-ацилиндандионов-1,3 / А. А. Апсит, Г. И. Жданова, В. П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1972. – № 5. – С. 529–533.
14. Апситис, А. А. Влияние нитрогруппы на физико-химические свойства 2-бензоил-1,3-индандиона / А. А. Апситис, Ю. Т. Ротберг // Ж. общ. химии. – 1981. – Т. 51. – Вып. 11. – С. 2577–2579.
15. Апсит, А. А. Комплексообразование железа(III) с галогензамещенными производными 2-ацетилиндандиона-1,3 / А. А. Апсит, Н. Н. Бычкова, В. П. Ошкая // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1974. – № 5. – С. 626–627.
16. Озолин, Н. Я. Колориметрический метод определения 2-диарилацетилиндандионов-1,3 / Н. Я. Озолин, В. Э. Эгерт, А. Я. Крауя // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1963. – № 6. – С. 675–681.
17. Спектрофотометрическое исследование реакции комплексообразования железа(III) с некоторыми 2-ацилиндандионами-1,3 / Т. И. Тихвинская [и др.] // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1979. – № 2. – С. 220–224.
18. Крейнгольд, С. У. Фотометрический метод определения индан-1,3-дионов в отравленных зерновых приманках / С. У. Крейнгольд, К. А. Шестаков // Дезинфекционное дело. – 2002. – № 2. – С. 64–65.

УДК 541.144.8:677

## ФОТОХИМИЧЕСКАЯ И ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЭДТА В СТОЧНЫХ ВОДАХ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, СОДЕРЖАЩИХ $^{60}\text{Co}$

Ю.О. Лагунова, А.Ф. Селиверстов, Е.Е. Якимова

**И**зучено разложение этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) в щелочных растворах под действием импульсного УФ – излучения сплошного спектра в отсутствие и в присутствии окислителя – пероксида водорода. Установлено, что оптимальным для достижения степени разложения комплексона на уровне 95% является соотношение  $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{ЭДТА}]$ , равное 0.6:1. Найдены условия практически количественного осаждения  $^{60}\text{Co}$  из технологических растворов.

В ходе проведения работ по дезактивации оборудования радиохимических производств и АЭС, а также в спецпрачечных образуются значительные объемы растворов, загрязненных радиоактивными элементами, в частности,  $^{60}\text{Co}$ . Утилизация  $^{60}\text{Co}$  традиционными способами затруднена вследствие присутствия в таких растворах значительных количеств комплексонов и поверхностно-активных веществ. Локализация радиоактивных элементов, их концентрирование и извлечение из растворов значительно упрощается после удаления или разрушения органических соединений. Следует отметить, что в настоящее время все большее развитие приобретают комбинированные методы окислительной очистки воды от органических загрязнений [1], так называемые *Advanced Oxidation Processes (AOP)*, в которых действие окислителя усиливается физическим или химическим способами [2]. Накопленный в разных странах опыт исследований процессов очистки воды от сложных органических загрязнений показывает [2], что наиболее перспективным является метод их окислительной деструкции, базирующийся на применении таких окислителей, как озон и пероксид водорода.

Задачей настоящей работы стало выявление возможности фотохимического и/или фотоокислительного разрушения ЭДТА в растворе для последующего осаждения  $^{60}\text{Co}$ . В качестве окислителя был выбран пероксид водорода. Для

достижения поставленной цели использовали импульсное УФ-излучение сплошного спектра: достаточно упомянуть, что интенсивность этого излучения в десятки тысяч раз превосходит интенсивность самых мощных современных ртутных ламп.

Фотолиз действительно является одним из наиболее эффективных методов воздействия на процесс окисления. Однако молярный коэффициент экстинкции  $\text{H}_2\text{O}_2$  при 254 нм (максимум излучения ртутной лампы) низок и составляет  $18.6 \text{ дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{см})$ , что недостаточно для первичного фотохимического процесса. Чтобы обеспечить необходимый уровень генерирования радикалов  $\text{OH}\cdot$ , необходимо поддерживать относительно высокие концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе [3]. Исследователи [4, 5], например, показали непригодность системы  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$  для процессов водоочистки.

Ксеноновая импульсная лампа сплошного спектра стала основным элементом установки для фотоокисления, использованной нами в данной работе. Излучение ксеноновой лампы в области 210 – 230 нм, где поглощение  $\text{H}_2\text{O}_2$  на несколько порядков выше, чем при 254 нм, позволяет предположить возможность образования гидроксильных радикалов для последующего разрушения комплексона.

Растворы ЭДТА готовили разбавлением стандартного 0.05 М раствора, приготовленного из стандарт-титра, а рН среды, равное 10,

корректировали раствором NaOH. Содержание ЭДТА в растворах определяли методом комплексонометрического титрования с нитратом висмута(III), а пероксида водорода – перманганатометрическим титрованием. Выделение радиоактивного кобальта из раствора, моделирующего по составу сточные воды радиохимических производств, проводили по следующей методике: к раствору, содержащему 670 мг/л ЭДТА, добавляли 25 мл раствора, содержащего  $^{60}\text{Co}$ , с активностью  $10^{-5}$  Ки/л, 0.5 мл раствора  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией кобальта 5 г/л (для уменьшения активности до  $10^{-6}$  Ки/л  $^{60}\text{Co}$ ) и 2 М раствор NaOH – до pH 10. Из

полученной реакционной смеси отбирали пробы для исследования.

Удельную активность (А) растворов измеряли радиометрическим методом на установке «Гамма Плюс».

На рис. 1 представлены результаты фотолитического разложения ЭДТА в водных растворах (pH 10) в интервале его концентраций 1 – 10 г/л. Очевидно, что кривые разложения ЭДТА под воздействием УФ-облучения при различных начальных концентрациях комплекса имеют экспоненциальный характер. Несмотря на высокую интенсивность излучения, абсолютные величины разложения ЭДТА, однако, относительно невелики.

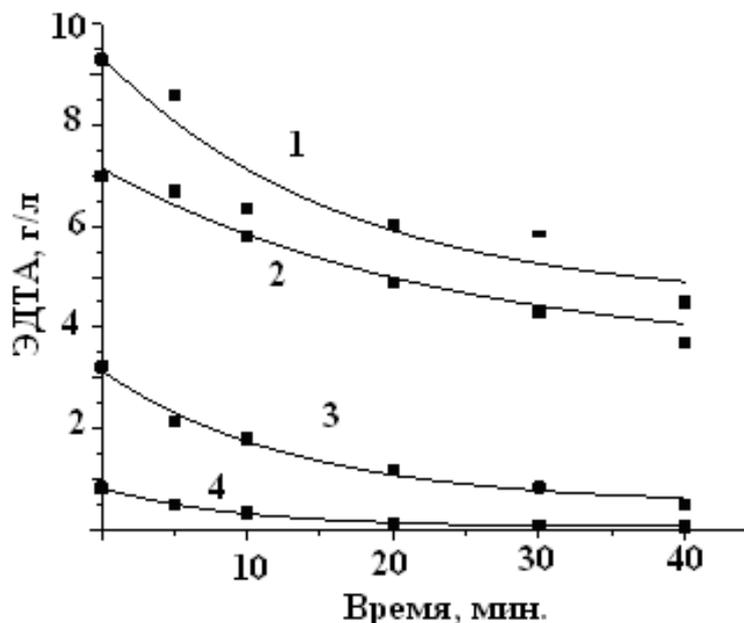


Рис. 1. Фотолитическое разложение ЭДТА в водном растворе (pH 10). 1 – [ЭДТА] = 9.29 г/л, 2 – [ЭДТА] = 7.1 г/л, 3 – [ЭДТА] = 3.22 г/л, 4 – [ЭДТА] = 0.83 г/л.

Исследование деструкции ЭДТА под действием УФ-облучения в присутствии пероксида водорода показало, что процесс разложения ЭДТА при этом значительно ускоряется (рис. 2).

Если в «темновых» условиях (т.е. без УФ-излучения) степень разложения ЭДТА 95% достигается за 70 ч, то под действием излучения при прочих равных условиях – не превышает 20 мин.

Заметим, что по мере понижения концентрации ЭДТА уменьшается

длительность облучения, достаточная для полного его разрушения.

Не исключено, что в условиях недостатка пероксида водорода (рис. 2, кривые 2, 3 и 4) имеет место совмещение двух процессов разрушения ЭДТА. На начальном участке, вероятно, протекает окислительное разрушение ЭДТА за счет гидроксильных радикалов, полученных при разрушении пероксида водорода под действием УФ-излучения, на конечном – идет фотолитическое разрушение ЭДТА.

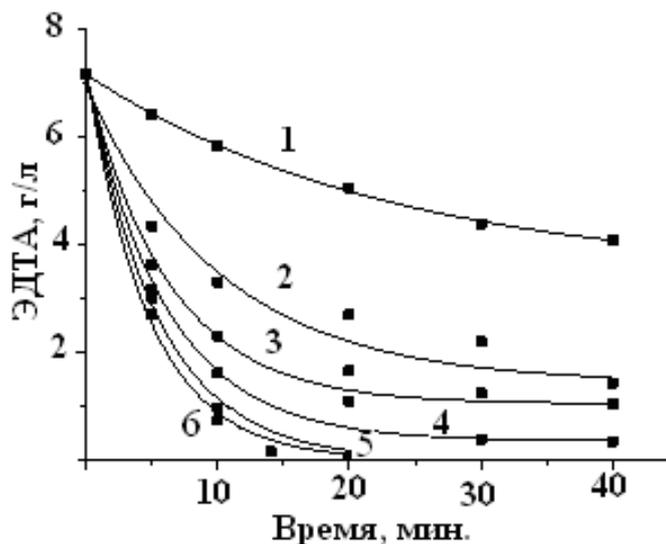


Рис.2. Фотолитическое разложение ЭДТА в водном растворе в щелочной среде в присутствии пероксида водорода. ([ЭДТА] = 7.1 г/л, pH 10.17). 1 – без окислителя, 2 – [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1.0 г/л, 3 – [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2.0 г/л, 4 – [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3.0 г/л, 5 – [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6.0 г/л, 6 – [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 9.0 г/л.

Полученные результаты позволили выявить оптимальное соотношение концентраций [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] : [ЭДТА] = 0.6 : 1, необходимое для проведения полной фотоокислительной деструкции комплекса за время, не превышающее 20 мин.

Исследование фотоокислительного осаждения <sup>60</sup>Со из водных растворов с

удельной активностью в интервале 10<sup>-7</sup> – 10<sup>-5</sup> Ки/л, содержащих 0.67 г/л ЭДТА и от 0 до 45 г/л H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при pH 10, показало, что при 40 – минутном УФ – облучении достаточным для достижения степени разрушения комплекса кобальта 94% является соотношение [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] : [ЭДТА] = 27 : 1.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Фотоокисление пестицидов озоном и пероксидом водорода при подготовке питьевой воды / В. В. Гончарук [и др.] // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 4. – С. 397–409.
2. Muñoz, F. The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (EDTA) in aqueous solution / F. Muñoz, C. von Sonntag // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 2000. – Vol. 2. – P. 2029–2033.
3. Фотоокислительное разрушение Трилона Б в щелочных растворах / А. Ф. Селиверстов [и др.] // Обращение с радиоактивными отходами: докл. 5-й Междунар. научно-технич. конф., ВНИИАЭС, М., 2006. – М., 2006. – С. 1–8.
4. William, H. Glaze The chemistry of water treatment processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and ultraviolet radiation / H. Glaze William, Joon-Wun Kang, H. Chapin Douglas // Ozone Science & Engineering. – 1987. – Vol. 9. – P. 335–352.
5. The combination Ozone/Hydrogen Peroxide and Ozone/UV radiation for reduction of trihalomethane formation potential in surface water / J. L. Wallace [et al] // Ozone Science & Engineering. – 1988. – Vol. 10. – P. 103–112.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ХАРАКТЕРИЗАЦИЕЙ ЕГО ПОРИСТОСТЬЮ

*А.М. Хорт, Е.А. Шелонин, Д.С. Никулин, А.Г. Яковенко*

**В** работе показана необходимость использования уточненного параметра пористости для характеристики фотолюминесценции слоев пористого кремния, имеющих более сложную структуру по сравнению с обычными пористыми средами. Предложенный параметр пористости использован для сопоставления свойств пористого кремния с его характеристиками фотолюминесценции (ФЛ).

Свойства пористого кремния (ПК) существенно зависят от размеров пор и структуры его образцов. Как отмечалось ранее [1], в зависимости от размера нанопор, в частности, от их диаметра, который колеблется от десятых долей нанометра до нескольких десятков нанометров, а также от их длины, которая достигает нескольких сот микрон, строение и свойства слоев ПК могут различаться весьма существенно. От параметров пор ПК зависит и его способность к фотолюминесценции в видимой области спектра. В монокристаллическом кремнии, наряду с нанопорами, возможно существование структур, состоящих из кремниевых столбиков разного диаметра и длины наноразмерной величины, которые разделены расстояниями примерно такого же порядка и соединены одним концом со сплошным основанием из кремния. Могут встречаться также еще более сложные кораллоподобных структуры. Контроль подобных наноразмерных элементов затруднителен, т.к. на их образование оказывают влияние различные внешние факторы. Нельзя исключать и сложности в проведении экспериментов по определению их характеристик. Очевидно, что для характеристики слоев ПК необходимо введение некоторых обобщающих параметров. В качестве одного из таких параметров была выбрана так называемая «пористость» [2]. Фактически данный параметр отражает процентное отношение объема пор (или массы вытравленного кремния) ко всему

объему материала (или массе кремния до травления). Это, разумеется, относится к той части материала (кремния), которая при травлении становится пористой. В предположении, что слои ПК образуются путем травления только дна поры [3], в работе [4] определяли пористость  $P$  следующим образом:

$$P = (p_{Si} - p_{ПК})/p_{Si}, \quad (1)$$

где  $p_{Si}$  и  $p_{ПК}$  – плотности исходного кремния и ПК, соответственно.

Если допустить, что получаемые поры имеют квадратное сечение и расположены регулярно, то пористость может быть определена из следующего выражения:

$$P = (d/(q + d))^2, \quad (2)$$

где  $d$  и  $q$  – размер пор и расстояние между соседними порами.

В случае, если  $q \ll d$ , то имеет место следующее соотношение [5]:

$$q = (d/2) \cdot (1/p_{Si} - 1). \quad (3)$$

Поскольку вышеуказанные зависимости включают в себя такие параметры, как плотность ПК, размеры пор и других наноструктур, образующихся в ходе травления, то для их определения необходимы специальные исследования, например, с применением электронной микроскопии. Поэтому более широкое распространение получило выражение для «пористости», в которой  $P$  представляет собой отношение массы кремния, вытравленного из пор при формировании слоев ПК, к массе исходного кремния, подвергнутого травлению [6, 7]. Поскольку ПК образуется лишь на локальном участке кремниевой пластины, в [6] предложена следующая зависимость

для определения «пористости» получаемых слоев:

$$P=(m_1-m_2)/(m_1-m_3), \quad (4)$$

где  $m_1$  – масса исходной пластины кремния;  $m_2$  – масса пластины после формирования на ней пористого слоя;  $m_3$  – масса пластины кремния после удаления пористого слоя.

Являясь фактически величиной, обратной плотности вещества данного слоя ПК [4], «пористость» может, по мнению авторов [8], достаточно эффективно описывать зависимость различных свойств ПК от условий получения образцов и параметров исходного кремния. Речь идет о таких свойствах, как удельное сопротивление слоев и их способность к различного рода люминесценции. Установлено, например, что образцы ПК с «пористостью» выше 50% обладают люминесценцией в видимой области спектра при 300 К [4].

Однако при всей кажущейся универсальности приведенного выше определения «пористости» в нем имеется некое допущение. В работах [6, 7] предполагали, что электрохимическое травление кремния с образованием наноразмерных пор происходит от поверхности образца в его объеме только на дне самих пор при неизменных условиях травления [8]. При этом ни стенки пор, ни, тем более, поверхностные слои не подвергаются травлению. Высказанное предположение объясняли недостаточной подвижностью носителей заряда в слоях ПК, обеспечивающих процесс электропереноса, недостаточной для того, чтобы дырки достигали внутренней поверхности пористых структур. При этом подразумевалось, что в результате химических и электрохимических реакций образования ПК возникают наноразмерные структуры с очень близкими параметрами. В этом случае макропараметр «пористость» может быть применен к описанию подобных систем.

Нам представляется, что, несмотря на внешнюю универсальность, возможность применения параметра «пористости» ограничена и зависит от целого ряда причин. Некоторые из них, на наш взгляд,

являются основополагающими. Преимущественно это относится к процессу и механизму травления кремния и образования наноструктур. Хотя данной теме посвящено довольно большое число работ [1-5], механизм избирательного травления монокристаллического кремния с целью получения люминесцирующих систем рассмотрен только в самых общих чертах. Следует также отметить, что строение и структура люминесцирующих слоев рассмотрены в указанных работах только на наноразмерном уровне, без учета их взаимодействия с более крупноразмерными структурами. В то же время подчеркивается [5], что сами наноструктуры люминесцирующих слоев могут различаться.

Целью настоящей работы явилось выявление особенностей процесса образования слоев ПК, способных к ФЛ, при электролитическом травлении и уточнение расчета параметра «пористости» (P) получаемых слоев.

В качестве исходного материала брали монокристаллический кремний марки КДБ-10 с ориентацией  $\langle 111 \rangle$ . Травление проводили при постоянном токе, значения которого выбирали в интервале 5-20 мА, и времени травления 5-30 мин. В качестве травителя использовали либо плавиковую кислоту, разбавленную водой в соотношении 3 : 7, либо раствор плавиковой кислоты в этиловом спирте в том же соотношении. Полученные образцы ПК с целью повышения их стабильности окисляли в насыщенном растворе  $KNO_3$  в течение 5 – 30 мин. Травление проводили в фторопластовой ячейке, анодом в которой служила пластина из кремния, катодом – платиновая пластина. Пластины кремния помещали в донной части ячейки с помощью зажимов. Систему герметизировали прокладкой из химически стойкой резины. Для улучшения контакта с внешним токоподводящим электродом на обратную сторону кремниевой пластины предварительно напыляли и вжигали слой алюминия. Конструкция ячейки позволяла осуществлять травление как в темноте, так и на свету. В качестве источника питания применяли источник

постоянного тока Б5-49. Спектры ФЛ получаемых образцов ПК контролировали с помощью спектрометра СДЛ-1, в котором в качестве источника возбуждающего излучения использовался газовый лазер с длиной волны излучения 0.33 мкм и мощностью падающего излучения  $\leq 40$  мВт. Определение массы исходных и получаемых образцов проводили с помощью аналитических весов марки SARTORIUS-WERKE с точностью до  $10^{-6}$  грамма. Глубину травления и толщину получаемых ФЛ

слоев определяли с помощью микроскопов МИМ-7 и ПОЛАМ Р-312 на торцевом сколе получаемых образцов.

В результате травления были получены образцы, практически все обладавшие ФЛ при 300 К, максимум излучения которых соответствовал длине волны  $\sim 600$  нм примерно одинаковой интенсивности. Типичный спектр ФЛ полученных образцов представлен на рис. 1. Образцы сохраняли свою способность к ФЛ в течение нескольких месяцев и даже лет без каких-либо существенных изменений.

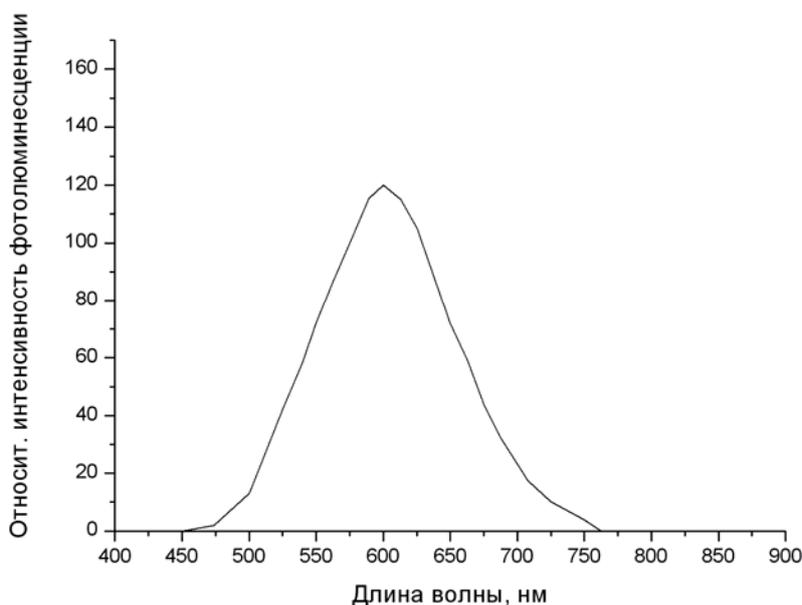


Рис. 1. Типичный спектр ФЛ ПК, полученного травлением исходного монокристаллического кремния.

Микроскопические исследования полученных слоев показали, что их структура представляет собой скопление мелких кристаллов, размер которых изменялся от нескольких десятых микрометра до нескольких микрометров. Будучи удалены с поверхности пластины кремния, кристаллы сохраняли свою способность к ФЛ практически без изменения.

В результате микроскопических исследований на торцевых сколах образцов было обнаружено, что толщина слоя ПК, способного к ФЛ, в ходе травления вначале увеличивается, достигая определенного максимума. Полная глубина травления ( $l$ ),

включающая этот слой, и толщина полученного слоя ( $l_2$ ) почти никогда не совпадали между собой, т.е. над слоем ПК практически сразу же образовывался так называемый «колодец», глубина которого ( $l_1$ ) увеличивалась в процессе травления (рис. 2). Особенно это оказалось характерно для образцов, полученных с использованием больших токов травления (20 мА) и значительных, больше 20 мин., времен травления. Следовательно, полная глубина травления ( $l$ ) представляет собой сумму глубины «колодца» травления ( $l_1$ ) и толщины образованного слоя ПК ( $l_2$ ):

$$l = l_1 + l_2.$$

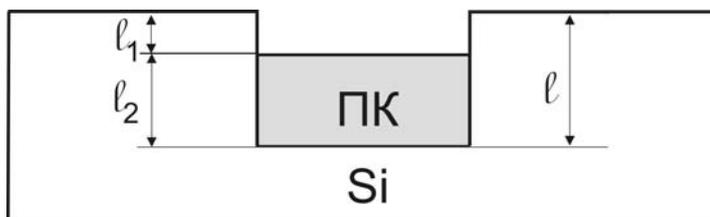


Рис. 2. Схематическое изображение слоя ПК, образованного на подложке из монокристаллического кремния.

Таким образом, очевидно, что предложенная ранее формула (4) для расчета пористости не отражает ее истинного значения, поскольку, во-первых, в расчет не принимается область полностью вытравленного кремния («колодец») и, во-вторых, ФЛ слой включает в себя фактически две структуры, одна из которых состоит из наноразмерных пор и кристаллов, а вторая – из микрокристаллов. Последние, по всей видимости, представляют собой сростки более мелких наноразмерных кристаллов. Это должно приводить к тому, что рассчитанные по формуле (4) величины пористости будут значительно больше истинных значений.

В настоящей работе с целью уточнения значения параметра пористости и

исключения влияния на его величину вытравленного слоя было предложено учитывать в расчетах глубину образуемого «колодца». Если принять, что  $k_1 = l_1/l$  и  $k_2 = l_2/l$ , то значение пористости в этом случае можно выразить как:

$$P = \frac{\{[m_1 - (m_1 - m_3)k_1] - m_2\}}{\{[m_1 - (m_1 - m_3)k_1] - m_3\}} \quad (5)$$

После преобразования выражение примет следующий вид:

$$P = (m_1 k_2 + m_3 k_1 - m_2) / k_2 (m_1 - m_3) \quad (6)$$

Рассчитанные с применением данного выражения значения «пористости» не только меньше значений, полученных с использованием выражения (4) примерно на 10 – 15%, но и сам характер изменения данного параметра от условий приведения травления становится несколько иным (рис. 3).

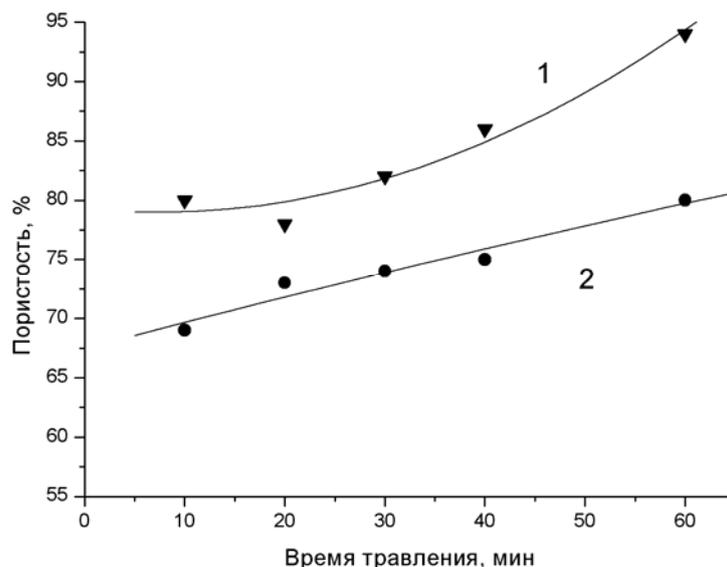


Рис. 3. Изменение значений пористости, рассчитанной по формуле (4) (кривая 1), и пористости, рассчитанной по формуле (6) (кривая 2), от времени травления кремния.

Как видно из рис. 3, он становится более плавным по сравнению с рассчитанным по уравнению (4). С уменьшением силы тока и времени травления величина полностью

вытравленного слоя будет уменьшаться, однако это не ведет к сближению значений «пористости», рассчитанных по формулам (4) и (6), так как происходит

пропорциональное уменьшение и толщины слоя ПК. Из рис. 3 также явствует, что значения «пористости», рассчитанные по формуле (4), гораздо выше чем значения, рассчитанные по уточненной формуле (6), которая учитывает наличие вытравленного «колодца». Значения «пористости», рассчитанные по формуле (4), приближались к 94 %, что вызывает недоумение с точки зрения механической прочности структуры ПК.

«Пористость» используется для характеристики слоев ПК, поскольку с ней связаны многие возможности практического применения. Это, например, способность ПК к ФЛ в видимой области спектра, использование ПК в качестве просветляющего слоя в солнечных элементах и т.п. Из проведенных экспериментов можно сделать вывод, что параметр «пористость» (P), определяемый из гравиметрических измерений, и до сих пор считавшийся в определенном смысле интегральным параметром в описании слоев пористого (фотолюминесцирующего) кремния, таковым не является. Данный вывод основан на том, что получаемый образец ПК содержит не

только слой ПК, но и полностью вытравленную область над ФЛ слоем. Ее влияние, как показано нами, может быть до определенной степени минимизировано и учтено. В этом случае все определяется точностью микроскопических измерений.

Наши исследования показали, что в состав ФЛ слоев входят не только наноразмерные структуры, но и достаточно крупные, до нескольких микрометров, агломераты. Такие слои ПК сохраняют способность к ФЛ при комнатной температуре, поскольку в них сохраняются наноразмерные структурные элементы. Тем не менее, между агломератами наноразмерных образований существуют макропоры размером несколько микрометров. Выражения (5) и (6), помимо учета «колодца» травления, включают в параметр «пористость» поры разного размера.

Проведенные исследования показали, что при использовании параметра «пористости» (P) для характеристики ФЛ слоев ПК следует учитывать сложность структуры данной системы, и уточненная «пористость» может использоваться для сопоставления свойств ПК с его ФЛ характеристиками.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Лабунов, В. А. Пористый кремний в полупроводниковой электронике / В. А. Лабунов, В. П. Бондаренко, В. Е. Борисенко // Зарубежная электронная техника. – 1978. – № 15. – С. 3–46.
2. Френкель, В. Э. Метод обработки результатов экспериментов, проведенных по оптимизированному плану / В. Э. Френкель, К. П. Николаев, Л. Н. Немировский // Электронная техника. Сер. 2 Полупроводниковые приборы. – 1986. – вып. 2(181). – С. 98–100.
3. Unagami, T. Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solution / T. Unagami // J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127, № 2. – P. 476–483.
4. Unagami, T. Structure of porous silicon and heattreatment effect / T. Unagami, M. Seki // J. Electrochem. Soc. – 1978. – Vol. 125, № 8. – P. 1339–1344.
5. Светоизлучающие слои пористого кремния: получение, свойства и применение / С. В. Свечников [и др.] // Электронная техника. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1994. – вып. 27. – С. 3–28.
6. Visible light emission at room temperature from partially oxidized amorphous silicon / M. Stutzmann [et al] // Adv. Sol. State Phys. – 1992. – Vol. 32, № 1. – P. 1–19.
7. Turner, J. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions / J. Turner // J. Electrochem. Soc. – 1958. – Vol. 5, № 7. – P. 402–405.
8. Николаев, К. П. Особенности получения и области применения пористого кремния в электронной технике / К. П. Николаев, Л. Н. Немировский // Обзоры по электронной технике. Серия 2. Полупроводниковые приборы. – 1980. – Вып. 9(1506). – С. 1–59.

## УРАВНЕНИЯ СОВМЕЩНОСТИ БЕЛЬТРАМИ – МИТЧЕЛЛА В ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРМОУПРУГОСТИ

А.А. Быков, Е.А. Паутова, Э.М. Карташов

**С**татья посвящена выводу обобщенного уравнения динамической термоупругости в напряжениях.

Проблема теплового удара – одна из важнейших в термомеханике. Значительные по величине тепловые импульсы, передаваемые образцу при действии резко нестационарного температурного поля, способны вызвать мощную величину напряжений, достаточную для образования трещин в хрупких телах. Динамические эффекты, сопровождающие термоупругие процессы в деформируемых телах, определяются интенсивностью обмена тела с окружающей средой. Вопрос об их оценке актуален для исследования термоупругих процессов, имеющих немаловажное значение в современной технике [1].

Для большинства практических случаев реальные скорости изменения температуры достаточно малы, и применение несвязной динамической теории термоупругости дает удовлетворительные результаты.

Таким образом, в задачах о расчете температурных напряжений, вызываемых неравномерным нагревом, естественно расчленив задачу термоупругости на задачу теплопроводности и задачу определения температурных напряжений по найденному температурному полю.

В случае однородного изотропного тела несвязанная динамическая задача термоупругости описывается в перемещениях уравнениями вида [1]:

$$\mu \Delta \bar{U}(M, t) + (\lambda + \mu) \text{grad} (\text{div} \bar{U}(M, t)) - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T \text{grad} [T(M, t) - T_0] = \rho \ddot{\bar{U}}(M, t), M \in D, t > 0, M = M(x, y, z); \quad (1)$$

$$\frac{\partial T(M, t)}{\partial t} = aT(M, t) + \frac{1}{c\rho} W(M, t), M \in D, t > 0; \quad (2)$$

Рассмотрим постановку несвязанной динамической задачи термоупругости в напряжениях. Будем использовать индексные обозначения для тензора напряжений

$\sigma_{ij}(M, t)$ , тензора деформаций  $\varepsilon_{ij}(M, t)$ , перемещений  $U_i(M, t)$ :

Из физических уравнений:

$$\sigma_{ij}(M, t) = 2G\varepsilon_{ij}(M, t) + \lambda e(M, t)\delta_{ij} - (3\lambda + 2\mu)\alpha_T [T(M, t) - T_0]\delta_{ij}, M \in D, t > 0, \quad (3)$$

$$\text{где } e(M, t) = \frac{(1-2\nu)}{2G(1+\nu)} \sigma(M, t) + 3\alpha_T [T(M, t) - T_0] \quad (4)$$

$\delta_{ij}$  - символ Кронекера;  $G$  - модуль сдвига;  $\lambda, \mu$  - изотермические коэффициенты Ламе;

$\alpha_T$  - коэффициент линейного теплового расширения;  $\nu$  - коэффициент Пуассона;  $E$  - модуль Юнга.

Выразим деформации через перемещения:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} + \alpha_T (T - T_0) \delta_{ij} \quad (5)$$

Продифференцируем обе части геометрических уравнений

$$\varepsilon_{ik}(M, t) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial U_i(M, t)}{\partial k} + \frac{\partial U_k(M, t)}{\partial i} \right] \quad (6)$$

по  $x_n$  и по  $x_m$ , получим:

$$\varepsilon_{ij, mn} = \frac{1}{2} [U_{i, jmn} + U_{j, imn}] \quad (7)$$

Совершая циклическую перестановку индексов и исключая перемещения, получим уравнения совместности в деформациях:

$$\varepsilon_{ij, mn} - \varepsilon_{im, jn} - \varepsilon_{nj, mi} + \varepsilon_{mn, ji} = 0 \quad (8)$$

Подставим (5) в (8) и свернем по двум индексам, полагая  $m = n$ :

$$\begin{aligned} & \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{ij, nn} - \sigma_{in, jn} - \sigma_{nj, ni} + \sigma_{nn, ji}) + \frac{\nu}{E} (-\sigma_{kk, nn} \delta_{ij} + \sigma_{kk, jn} \delta_{in} + \sigma_{kk, ni} \delta_{nj} - \sigma_{kk, ji} \delta_{nn}) \\ & + \alpha_T (T - T_0)_{,nn} \delta_{ij} - \alpha_T (T - T_0)_{,jn} \delta_{in} - \alpha_T (T - T_0)_{,ni} \delta_{nj} + \alpha_T (T - T_0)_{,ij} \delta_{nn} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Далее используя уравнение движения  $\sigma_{ik, k} + F_i = \rho \ddot{U}_i$  и свойства тензоров:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{in, jn} &= -F_{i, j} + \rho \ddot{U}_{i, j}; \\ \sigma_{nj, ni} &= -F_{j, i} + \rho \ddot{U}_{j, i}; \\ \sigma_{kk, jn} \delta_{in} &= \sigma_{kk, ji}; \\ \sigma_{kk, ni} \delta_{nj} &= \sigma_{kk, ji}; \end{aligned} \right\} (10) \quad \left. \begin{aligned} \alpha_T (T - T_0)_{,jn} \delta_{in} &= \alpha_T (T - T_0)_{,ji}; \\ \alpha_T (T - T_0)_{,ni} \delta_{nj} &= \alpha_T (T - T_0)_{,ji}; \\ \alpha_T (T - T_0)_{,ij} \delta_{nn} &= 3\alpha_T (T - T_0)_{,ij}. \end{aligned} \right\} (11)$$

Подставим (10) и (11) в (9):

$$\begin{aligned} & \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij, nn} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk, nn} \delta_{ij} + \frac{1}{E} \sigma_{nn, ji} + \frac{1+\nu}{E} (F_{i, j} + F_{j, i}) + \\ & + \alpha_T [(T - T_0)_{,nn} \delta_{ij} + (T - T_0)_{,ji}] = \frac{1+\nu}{E} \rho [\ddot{U}_{i, j} + \ddot{U}_{j, i}] \end{aligned} \quad (12)$$

Если положить  $i = j$  и выразить  $\sigma_{kk, nn}$ :

$$\sigma_{kk, nn} = -\frac{1+\nu}{1-\nu} F_{i, i} - \frac{2\alpha_T E}{1-\nu} (T - T_0)_{,nn} + \frac{1+\nu}{1-\nu} \rho \ddot{U}_{i, i} \quad (13)$$

Подставим (12) в (13) и преобразуем:

$$\begin{aligned} & (1+\nu) \sigma_{ij, nn} + \sigma_{nn, ji} + \frac{\nu(1+\nu)}{1-\nu} F_{n, n} \delta_{ij} + (1+\nu) (F_{i, j} + F_{j, i}) + \\ & + \alpha_T E \left[ \frac{1+\nu}{1-\nu} (T - T_0)_{,nn} \delta_{ij} + (T - T_0)_{,ji} \right] = (1+\nu) \rho \left[ (\ddot{U}_{i, j} + \ddot{U}_{j, i}) + \frac{\nu}{1+\nu} \ddot{U}_{n, n} \delta_{ij} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

Из геометрических уравнений и (5) получаем:

$$\ddot{U}_{i, j} + \ddot{U}_{j, i} = 2\varepsilon_{ij} \frac{2(1+\nu)}{E} \ddot{\sigma}_{ij} - \frac{2\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} + 2\alpha_T (T - T_0)_{,i}'' \delta_{ij} \quad (15)$$

$$\ddot{U}_{i, i} - \ddot{\varepsilon}_{i, i} = \frac{1-2\nu}{E} \ddot{\sigma}_{kk} + 3\alpha_T (T - T_0)_{,i}'' \quad (16)$$

Подставим (16) в (14) и, преобразовав, получим:

$$(1+\nu)\sigma_{ij,nn} + \sigma_{mn,ij} + \frac{\nu(1+\nu)}{1-\nu} F_{n,n} \delta_{ij} + (1+\nu)(F_{i,j} + F_{j,i}) + \alpha_T E \left[ \frac{1+\nu}{1-\nu} (T-T_0)_{,nn} \delta_{ij} + (T-T_0)_{,ij} \right] =$$

$$= \frac{1+\nu}{2G} \rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ 2\sigma_{ij} - \frac{\nu}{1-\nu^2} \sigma_{mn} \delta_{ij} + \frac{2G(2+\nu)}{1-\nu} \alpha_T (T-T_0) \delta_{ij} \right] \quad (17)$$

Выражение (17) является уравнением совместности в напряжениях для динамических задач термоупругости. Впервые этот вопрос рассмотрел Новацкий В. в [2] и получил уравнение совместности в виде:

$$\Xi_2^2 \sigma_{ij} + \frac{2(\lambda+\mu)}{3\lambda+2\mu} \sigma_{mn,ij} + \left( \frac{1}{c_2^2} - \frac{1}{c_1^2} \right) \frac{\lambda \delta_{ij}}{3\lambda+2\mu} \ddot{\sigma}_{mn} + 2\mu \alpha_T \left( \Theta_{,ij} + \frac{3\lambda+2\mu}{\lambda+2\mu} \Theta_{,nn} \delta_{ij} \right) -$$

$$- \frac{5\lambda+4\mu}{\lambda+2\mu} \alpha_T \rho \delta_{ij} \ddot{\Theta} + \zeta_{ij} = 0 \quad (18)$$

где

$$\Xi_2^2 = \left( \nabla^2 - \frac{1}{c_2^2} \partial_t^2 \right) \text{Оператор Даламбера}; c_1^2 = \frac{\lambda+2\mu}{\rho}; c_2^2 = \frac{\mu}{\rho}; \Theta = T - T_0;$$

$$\zeta_{ij} = X_{i,j} + X_{j,i} + \frac{\lambda \delta_{ij}}{\lambda+2\mu} X_{r,r} \quad (19)$$

Соотношение (18) менее удобно, для практического использования и его можно свести к выражению (17). Для этого перепишем уравнение, используя обозначения [2]:

$$\sigma_{ij,nn} + \frac{2(\lambda+\mu)}{3\lambda+2\mu} \sigma_{mn,ij} + \frac{\lambda}{\lambda+2\mu} F_{n,n} \delta_{ij} + F_{i,j} + F_{j,i} + 2\mu \alpha_T \left[ \frac{3\lambda+2\mu}{\lambda+2\mu} (T-T_0)_{,nn} \delta_{ij} + (T-T_0)_{,ij} \right] =$$

$$= \frac{1}{2c_2^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ 2\sigma_{ij} - 2c_2^2 \left( \frac{1}{c_2^2} - \frac{1}{c_1^2} \right) \frac{\lambda}{3\lambda+2\mu} \sigma_{mn} \delta_{ij} + 2c_2^2 \frac{5\lambda+4\mu}{\lambda+2\mu} \rho \alpha_T (T-T_0) \delta_{ij} \right] \quad (20)$$

$$\zeta_{ij} = X_{i,j} + X_{j,i} + \frac{\lambda}{\lambda+2\mu} X_{r,r} \delta_{ij} = F_{i,j} + F_{j,i} + \frac{\lambda}{\lambda+2\mu} F_{n,n} \delta_{ij} \quad (21)$$

Учтем связь постоянных  $\lambda, \mu$  и скоростей  $c_1, c_2$  с техническими постоянными  $E, G, \nu$ :

$$\frac{2(\lambda+\mu)}{3\lambda+2\mu} = \frac{1}{1+\nu} \quad (22); \quad \frac{\lambda}{\lambda+2\mu} = \frac{\nu}{1-\nu} \quad (23); \quad 2\mu = \frac{E}{1+\nu} \quad (24); \quad \frac{3\lambda+2\mu}{\lambda+2\mu} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \quad (25);$$

$$\frac{1}{c_2^2} = \frac{\rho}{\mu} = \frac{\rho}{G} \quad (26); \quad 2c_2^2 \left( \frac{1}{c_2^2} - \frac{1}{c_1^2} \right) \frac{\lambda}{3\lambda+2\mu} = \frac{\nu}{1-\nu^2} \quad (27); \quad 2c_2^2 \frac{5\lambda+4\mu}{\lambda+2\mu} \rho = 2G \frac{2+\nu}{1-\nu} \quad (28)$$

Используя эти соотношения в (20), приходим к предложенному нами выражению (17):

$$\sigma_{ij,nn} + \frac{1}{1+\nu} \sigma_{mn,ij} + \frac{\nu}{1-\nu} F_{n,n} \delta_{ij} + F_{i,j} + F_{j,i} + \frac{E}{1+\nu} \alpha_T \left[ \frac{1+\nu}{1-\nu} (T-T_0)_{,nn} \delta_{ij} + (T-T_0)_{,ij} \right] =$$

$$= \frac{\rho}{2G} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ 2\sigma_{ij} - \frac{\nu}{1-\nu^2} \sigma_{mn} \delta_{ij} + 2G \frac{2+\nu}{1-\nu} \alpha_T (T-T_0) \delta_{ij} \right] \quad (29)$$

В частном случае упругого полупространства  $z>0$  при  $T = T(z, t)$ ,  $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(z, t)$ ,

$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(z, t)$ ,  $U_i = U_i(z, t)$  уравнение (17) (при  $F_{i,j} = 0$ ) дает известное соотношение для  $\sigma_{zz}(z, t)$ :

$$c_1^2 \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial t^2} = S \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \quad (30)$$

$$S = \frac{(1+\nu)\alpha_T \rho c_1^2}{(1-\nu)} = \alpha_T (3\lambda+2\mu) \quad (31)$$

которое обычно выводится из полных уравнений термомеханики.

Рассмотрим проблему теплового удара для случая (30), к которому необходимо добавить начальные и граничные условия:

$$\sigma_{zz}|_{t=0} = \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial t}|_{t=0} = 0 \quad (32)$$

$$\sigma_{zz}|_{z=0} = \sigma_{zz}|_{z=\infty} = 0 \quad (33)$$

Функция  $T(z, t)$  является решением либо 1-й, либо 2-й, либо 3-й краевой задачи нестационарной теплопроводности для случая упругого полупространства.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, z > 0, t > 0; \quad (34)$$

$$T|_{t=0} = T_0, z \geq 0; \quad (35)$$

1-я краевая задача (температурный нагрев):

$$T(z, t)|_{z=0} = T_c, t > 0 \quad (36)$$

2-я краевая задача (тепловой нагрев):

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z}|_{z=0} = -q, t > 0 \quad (37)$$

3-я краевая задача (нагрев средой):

$$\frac{\partial T}{\partial z}|_{z=0} = h(T|_{z=0} - T_c), t > 0 \quad (38)$$

В безразмерных переменных

$$\xi = \frac{cz}{a} \quad (39), \quad \tau = \frac{c^2 t}{a} \quad (40).$$

изображения по Лапласу безразмерной температуры  $W(\xi, \tau)$  имеет вид:

$$\bar{W}(\xi, p) = \frac{\bar{\varphi}(p)}{p} e^{-\xi \sqrt{p}} \quad (41)$$

где

$$\bar{\varphi}(p) = \begin{cases} 1, & \text{1-я краевая задача (температурный нагрев);} \\ \frac{1}{\sqrt{p}}, & \text{2-я краевая задача (тепловой нагрев);} \\ \frac{Bi^*}{Bi^* + \sqrt{p}}, & \text{3-я краевая задача (нагрев средой).} \end{cases} \quad (42)$$

$$Bi^* = \frac{ha}{c} \quad (42a)$$

Операционные решения задачи (30)-(40) в системе  $(\xi, \tau)$  имеют вид:

$$\bar{\sigma}_{\xi\xi} = \frac{\bar{\varphi}(p)}{p-1} (e^{-\xi p} - e^{-\xi \sqrt{p}}) \quad (43)$$

Оригиналы для напряжений:

- для первой краевой задачи

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) = -\frac{1}{2} \left[ e^{\tau-\xi} \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\tau} \right) + e^{\tau+\xi} \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\tau} \right) \right] + \begin{cases} e^{\tau-\xi}, \tau > \xi \\ 0, \tau \leq \xi \end{cases} \quad (44)$$

- для второй краевой задачи

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) = -\frac{1}{2} \left[ e^{\tau-\xi} \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\tau} \right) - e^{\tau+\xi} \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\tau} \right) \right] + \begin{cases} e^{\tau-\xi} \Phi(\sqrt{\tau-\xi}), \tau > \xi \\ 0, \tau \leq \xi \end{cases} \quad (45)$$

- для третьей краевой задачи

$$\sigma(\xi, \tau)_{\xi\xi} = -Bi^* \left[ \frac{1}{2(Bi^* + 1)} e^{\tau-\xi} \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\tau} \right) + \frac{1}{2(Bi^* - 1)} e^{\tau+\xi} \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\tau} \right) \right] - \frac{Bi^{*2}}{Bi^{*2} - 1} e^{Bi^*(\xi+Bi^*\tau)} \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + Bi^* \sqrt{\tau} \right) + \quad (46)$$

$$+ \begin{cases} \frac{Bi^{*2}}{Bi^{*2} - 1} \left\{ e^{\tau-\xi} \left[ 1 - \frac{1}{Bi^*} \Phi(\sqrt{\tau-\xi}) \right] - e^{Bi^{*2}(\tau-\xi)} \Phi^*(Bi^* \sqrt{\tau-\xi}) \right\}, \tau > \xi \\ 0, \tau \leq \xi \end{cases}$$

$$\text{где } \left. \begin{aligned} \Phi(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \\ \Phi^*(z) &= 1 - \Phi(z) \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Введем так называемые Кг-функции (как функции – термины авторов):

$$Kr_1(\xi, \tau) = \frac{1}{2} e^{\tau-\xi} \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\tau} \right) \quad (48)$$

$$Kr_2(\xi, \tau) = \frac{1}{2} e^{\tau+\xi} \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\tau} \right) \quad (49)$$

$$Kr_3 = e^{\tau-\xi} \Phi^*(\sqrt{\tau-\xi}) \quad (50)$$

Тогда решения можно записать в виде:

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) = F_1(\xi, \tau) + \eta(\tau - \xi) F_2(\xi, \tau) \quad (51), \text{ где } \eta(\tau) - \text{ функция Хевисайда,}$$

- для температурного нагрева (36): 
$$\left. \begin{aligned} F_1(\xi, \tau) &= -[Kr_1(\xi, \tau) + Kr_2(\xi, \tau)] \\ F_2(\xi, \tau) &= e^{\tau-\xi} \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

- для теплового нагрева (37): 
$$\left. \begin{aligned} F_1(\xi, \tau) &= [Kr_1(\xi, \tau) - Kr_2(\xi, \tau)] \\ F_2(\xi, \tau) &= e^{\tau-\xi} - Kr_3(\xi, \tau) \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

- для нагрева средой (38):

$$\left. \begin{aligned} F_1(\xi, \tau) &= - \left[ \frac{Bi^*}{Bi^* + 1} Kr_1(\xi, \tau) + \frac{Bi^*}{Bi^* - 1} Kr_2(\xi, \tau) \right] - \frac{2Bi^{*2}}{Bi^{*2} - 1} Kr_2(Bi^* \xi, Bi^{*2} \tau) \\ F_2(\xi, \tau) &= \frac{Bi^{*2}}{Bi^{*2} - 1} \left[ \frac{Bi^* - 1}{Bi^*} e^{\tau-\xi} - \frac{1}{Bi^*} Kr_3(\xi, \tau) - Kr_3(Bi^{*2} \xi, Bi^{*2} \tau) \right] \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

На рисунке 1 представлены кривые зависимости напряжения от времени в фиксированном сечении  $\xi = 1$ , наглядно показывающие влияние инерционных эффектов в массивных телах, а также выявляющие наиболее опасный режим воздействия в условиях теплового удара.

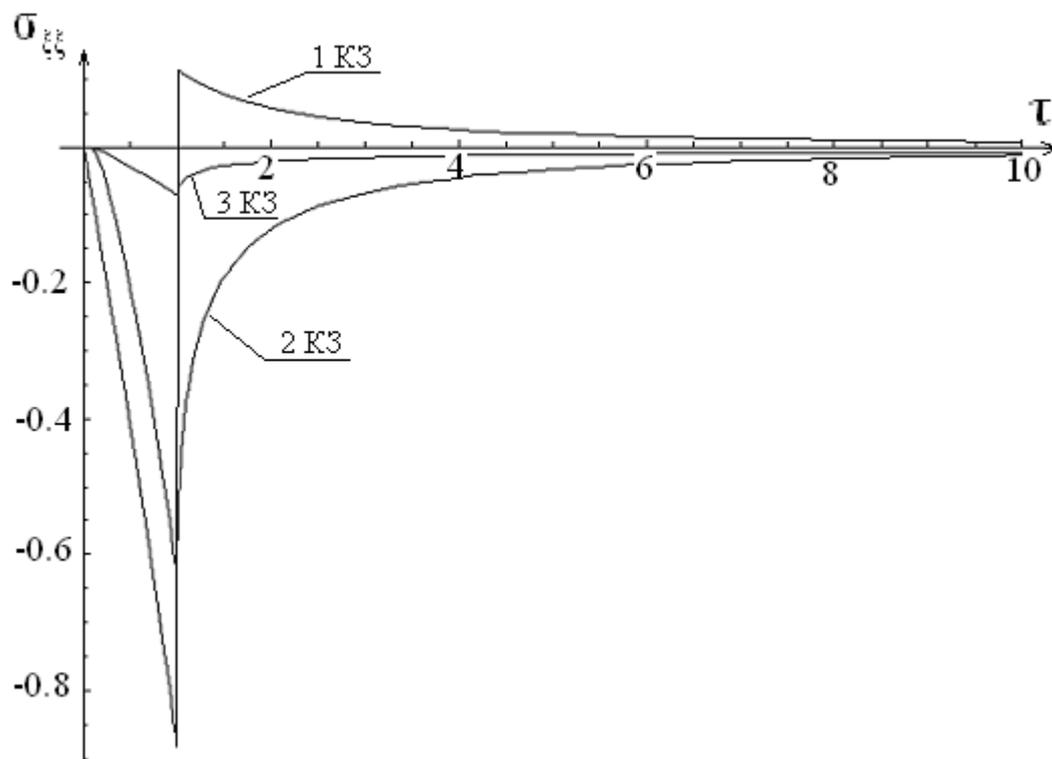


Рис. 1.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Карташов, Э. М. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров / Э.М. Карташов, Б. Цой, В. В. Шевелев. – М. : Химия, 2002. – 736 с.
2. Новацкий, В. Теория упругости / В. Новацкий. – М. : Мир, 1975. – 872 с.

## АВТОМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НЕЧЕТКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОЛОТНА ПРИ КАЛАНДРОВАНИИ

В.И. Божко

**В** статье представлен синтез автоматической системы нечеткого регулирования (АСНР) толщины полотна при каландровании на основе принципа управления по отклонению и алгоритма нечеткого управления. Рассмотрен алгоритм нечеткого вывода и работа АСНР толщины полотна при каландровании.

Проектирование автоматической системы регулирования толщины полотна при каландровании, основанное на аналитической модели процесса, является довольно сложной задачей, так как технологический процесс описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных по пространственным координатам и времени. Для определения соотношений между получаемым профилем полотна и

параметрами процесса каландрования (распределением давления, температуры, плотности, вязкости расплава полимера и т. п. в зазоре между валками) требуется применение трудоемких вычислительных методов [1]. В связи с этим наиболее целесообразным представляется синтез АСНР толщины полотна при каландровании на основе классического принципа управления по отклонению и методов нечеткого управления [2, 3].

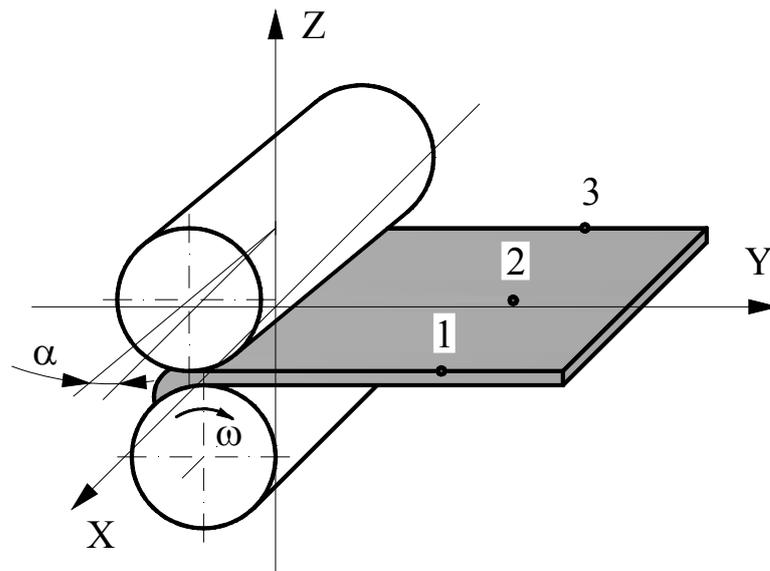


Рис. 1. Схема каландрования.

Для регулирования толщины полотна предлагаемая АСНР использует три точки измерения в направлении, перпендикулярном движению полотна (рис. 1). Измерения в крайних точках 1, 3 предназначены для регулирования толщины полотна на основе принципа управления по отклонению, в средней точке 2 — для регулирования профиля

полотна на основе методов нечеткого управления.

Для управляющих воздействий используются четыре степени свободы валка каландра:  $\omega$  — вращение вокруг собственной оси, находящейся в плоскости XY;  $\gamma$  — поворот вокруг оси Y; L — перемещение вдоль оси Z;  $\alpha$  — поворот вокруг оси Z. Соответственно получаем вектор управляющих

воздействий.

$$\Delta \mathbf{u} = \begin{bmatrix} \Delta u_1 \\ \Delta u_2 \\ \Delta u_3 \\ \Delta u_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta L_1 \\ \Delta \alpha \\ \Delta L_3 \\ \Delta \omega \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f(\varepsilon_1) \\ f_\alpha(\varepsilon_2) \\ -f(\varepsilon_3) \\ f_\omega(\Delta G) \end{bmatrix} \quad (1)$$

где  $\Delta u_{1(3)} = \Delta L_{1(3)}$  – перемещение левого (правого) конца валка, что обуславливает поворот на угол  $\Delta \gamma$  вокруг оси Y;  $\Delta u_2 = \Delta \alpha$  – угол перекрещивания валков относительно друг друга в плоскости XY (изменение осей валков на угол  $\pm \Delta \alpha$  относительно оси Z);  $\Delta u_4 = \Delta \omega$  – изменение угловой скорости вращения валка;  $\varepsilon_i = H_i - H_z$  – рассогласование между текущим  $H_i$  и заданным  $H_z$  значениями толщины полотна ( $i=1, 2, 3$ );  $f(\varepsilon_i)$  – закон управления: пропорциональный (П), пропорционально-интегральный (ПИ) или пропорционально-интегрально-дифференциальный (ПИД) ( $i=1, 3$ ).

Изменение угловой скорости вращения

валка определяется изменением производительности оборудования ( $\Delta G$ ) и в дальнейшем не учитывается.

Рассмотрим составление управляющего нечеткого алгоритма для информационного канала: входная лингвистическая переменная  $\beta_1$  – «профиль полотна» и выходная лингвистическая переменная  $\beta_2$  – «угол перекрещивания валков». Терм-множество входной лингвистической переменной  $\beta_1$  –  $T_1 = \{\text{«сильно вогнутый»}, \text{«умеренно вогнутый»}, \text{«немного вогнутый»}, \text{«прямоугольный»}, \text{«немного выпуклый»}, \text{«умеренно выпуклый»}, \text{«сильно выпуклый»}\}$ . Терм-множество выходной лингвистической переменной  $\beta_2$  –  $T_2 = \{\text{«значительно уменьшить»}, \text{«умеренно уменьшить»}, \text{«немного уменьшить»}, \text{«оставить без изменения»}, \text{«немного увеличить»}, \text{«умеренно увеличить»}, \text{«значительно увеличить»}\}$ . Или в символическом виде –  $T_{1(2)} = \{\text{NB, NM, NS, Z, PS, PM, PB}\}$ .

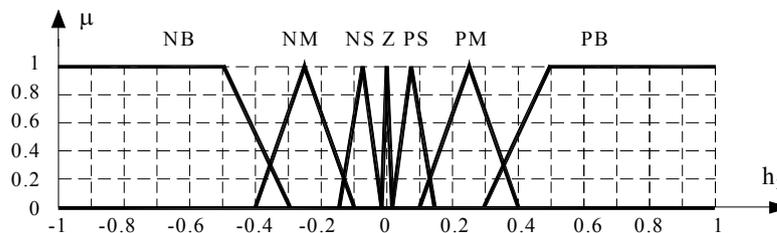


Рис. 2. Графики функций принадлежности для термов входной лингвистической переменной «Профиль полотна».

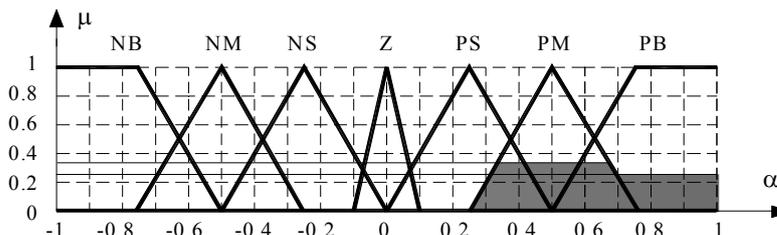


Рис. 3. Графики функций принадлежности для термов выходной лингвистической переменной «Угол перекрещивания валков».

Области определения и функции принадлежности терм-множеств лингвистических переменных  $\beta_1$  и  $\beta_2$  задаются кусочно-линейными функциями (рис. 2, 3) на основе экспертных оценок эксплуатации каландра и в дальнейшем уточняются в процессе работы АСНР. При этом выполнение неравенств

$$|\Delta H_i| = |H_i - H_z| \leq \varepsilon_\delta, \quad (i=1, 2, 3)$$

определяет прямоугольный профиль полотна заданной толщины, где  $\varepsilon_\delta$  – технологический допуск по толщине полотна. При  $H_2 > H_z + \varepsilon_\delta$  профиль полотна выпуклый, а при  $H_2 < H_z - \varepsilon_\delta$  – вогнутый. Выпуклость профиля полотна обусловлена действием распорных усилий между валками, возникающих при течении расплава полимера между ними. На рис. 2, 3 области определения толщины полотна  $h_2$  и угол перекрещивания валков  $\alpha$  заданы в относительных единицах:

$$h_2 = \frac{H_2 - H_z}{H_z} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{\Delta \alpha}{\alpha_{\max}}, \quad \text{где } \alpha_{\max} -$$

максимальный угол перекрещивания валков. Тогда  $\alpha > 0$  – увеличение, а  $\alpha < 0$  – уменьшение угла перекрещивания. При этом предполагается, что АСНР обеспечивает выполнение в точках  $i=1, 3$  заданного условия –  $H_i = H_z$  с помощью П, ПИ или ПИД законов регулирования.

Функции принадлежности  $\mu_\Delta(x_T; a, b, c)$  терм-множеств NM, NS, Z, PS, PM являются «треугольными» и аналитически задаются выражением

$$\mu_\Delta(x_T; a, b, c) = \begin{cases} 0, & x_T \leq a \\ \frac{x_T - a}{b - a}, & a \leq x_T \leq b \\ -\frac{x_T - c}{c - b}, & b \leq x_T \leq c \\ 0, & c \leq x_T \end{cases} \quad (2)$$

функция принадлежности  $\mu_Z(x_T; a, b)$  терма NB – линейной Z-образной функцией

$$\mu_Z(x_T; a, b) = \begin{cases} 1, & x_T \leq a \\ -\frac{x_T - b}{b - a}, & a \leq x_T \leq b \\ 0, & b \leq x_T \end{cases} \quad (3)$$

функция принадлежности  $\mu_S(x_T; a, b)$  терма PB – линейной S-образной функцией

$$\mu_S(x_T; a, b) = \begin{cases} 0, & x_T \leq a \\ \frac{x_T - a}{b - a}, & a \leq x_T \leq b \\ 1, & b \leq x_T \end{cases} \quad (4)$$

где  $x_T$  – элемент области определения нечетких переменных;  $a, b, c$  – некоторые числовые параметры, принимающие определенные действительные значения и упорядоченные отношением:  $a \leq b \leq c$ .

Система нечеткого вывода (СНВ) строится на основе нечеткого лингвистического высказывания первого вида « $\beta_1$  есть  $\tau_T$ » или « $\beta_1$  IS  $\tau_T$ » ( $\tau_T$  – отдельный терм лингвистической переменной  $\beta$ ) [3] и содержит следующие семь правил R (Rule N) нечетких продукций:

R 1: IF «профиль полотна сильно вогнутый» THEN «угол перекрещивания валков значительно уменьшить»;

R 2: IF «профиль полотна умеренно вогнутый» THEN «угол перекрещивания валков умеренно уменьшить»;

R 3: IF «профиль полотна немного вогнутый» THEN «угол перекрещивания валков немного уменьшить»;

R 4: IF «профиль полотна прямоугольный» THEN «угол перекрещивания валков оставить без изменения»;

R 5: IF «профиль полотна немного выпуклый» THEN «угол перекрещивания валков немного увеличить»;

R 6: IF «профиль полотна умеренно выпуклый» THEN «угол перекрещивания валков умеренно увеличить»;

R 7: IF «профиль полотна сильно выпуклый» THEN «угол перекрещивания валков значительно увеличить».

В приведенных правилах нечеткой продукции коэффициенты определенности  $K_{RN}$  по умолчанию принимаются равными 1.

Алгоритм нечеткого вывода, построенный на основе алгоритма Мамдани (Mamdani), формально определяется следующим образом [3].

1. Фаззиви́зация терм-множеств входной лингвистической переменной  $\beta_1$  – «профиль полотна», т. е. установление соответствия между значением входной переменной  $h_2$  СНВ и значением функции принадлежности  $\mu_{\tau} = \mu(h_2)$  соответствующего ей терма лингвистической переменной  $\beta_1$  каждого из условий вида « $\beta_1$  есть  $\tau_{T_i}$ » правил 1 – 7 СНВ. Полученные значения  $\mu_{\tau_j} = \mu(h_2)$  являются результатом фаззификации условия « $\beta_1$  есть  $\tau_{T_i}$ ».

2. Агрегирование – определение степеней истинности по каждому из правил СНВ. Поскольку все условия правил 1 – 7 представляют собой нечеткие высказывания первого вида, то степени их истинности равны значениям  $\mu_{\tau_j} = \mu(h_2)$ .

3. Активизация заключений в нечетких правилах продукций. Рассматривается каждое из заключений правил СНВ. Так как заключение правила представляет собой нечеткое высказывание первого вида, то степень его истинности равна алгебраическому произведению соответствующего значения  $\mu_{\tau_j} = \mu(h_2)$  на весовой коэффициент  $K_{RN} = 1$ , т. е.  $c_{Ni} = K_{RN} \mu_{\tau_j}$ . Для определения функции принадлежности  $\mu'(\alpha)$  выходной лингвистической переменной  $\beta_2$  используется метод

min-активизации  

$$\mu'(\alpha) = \min \{c_j, \mu(\alpha)\} \quad (5)$$

4. Аккумуляция или аккумуля́рование заключений нечетких правил продукций, т.е. процедура нахождения функции принадлежности для выходной лингвистической переменной  $\beta_2$ . Аккумуля́рование заключений нечетких правил продукций с использованием операции max-объединения приводит в результате к нечеткому множеству  $D=A \cup B$ , функция принадлежности которого определяется по формуле

$$\mu_D(\alpha) = \max \{ \mu_A(\alpha), \mu_B(\alpha) \}. \quad (6)$$

5. Дефаззификация выходной лингвистической переменной  $\beta_2$  – «угол перекрещивания валков» осуществляется методом центра тяжести

$$\alpha_D = \frac{\int_{\text{Min}(\alpha)}^{\text{Max}(\alpha)} \alpha \mu_D(\alpha) d\alpha}{\int_{\text{Min}(\alpha)}^{\text{Max}(\alpha)} \mu_D(\alpha) d\alpha} \quad (7)$$

где  $\alpha_D$  – результат дефаззификации;  $\text{Min}(\alpha)$  и  $\text{Max}(\alpha)$  – левая и правая точки интервала носителя нечеткого аккумуля́рованного множества  $D$ .

Рассмотрим работу алгоритма для случая, когда текущее измерение в точке 2 дает результат в относительных единицах  $h_2 = 0.35$ .

Таблица № 1. Термы РМ, РВ и их функции принадлежности для входной лингвистической переменной «Профиль полотна».

№ R	Терм	Символическое обозначение	Функция принадлежности $\mu(h_2)$
6	умеренно выпуклый	РМ	$\mu(h_2) = \begin{cases} 0, & -1 \leq h_2 \leq 0.1 \\ 6.667h_2 - 0.667, & 0.1 \leq h_2 \leq 0.25 \\ -6.667h_2 + 2.667, & 0.25 \leq h_2 \leq 0.4 \\ 0, & 0.4 \leq h_2 \leq 1 \end{cases}$
7	сильно выпуклый	РВ	$\mu(h_2) = \begin{cases} 0, & -1 \leq h_2 \leq 0.3 \\ 5h_2 - 1.5, & 0.3 \leq h_2 \leq 0.5 \\ 1, & 0.5 \leq h_2 \leq 1 \end{cases}$

1. Фаззификация входной лингвистической переменной  $\beta_1$  (рис. 2) в соответствии с (2) и (4) (табл. 1) приводит к значениям степеней истинности:

$\mu_{PM}(0.35) = 0.334$  для терма РМ и  $\mu_{PB}(0.35) = 0.25$  для терма РВ.

Данные условия входят в правила нечетких продукций с номерами 6 и 7. Эти

правила являются активными и используются в текущем процессе нечеткого вывода.

2. Агрегирование условий в нечетких правилах продукций оставляет значения степеней истинности без изменения.

3. Активизация заключений в нечетких правилах продукций 6, 7 приводит к термам РМ и РВ, функции принадлежности которых изображены на рис. 3 и представлены в табл. № 2.

Таблица № 2. Множества и функции принадлежности выходной лингвистической переменной «Угол перекрещивания валков».

№ R	Терм	Множество	Функция принадлежности $\mu(\alpha)$
6	умеренно увеличить (РМ)	A	$\mu_A(\alpha) = \begin{cases} 0, & -1 \leq \alpha \leq 0.25 \\ 4\alpha - 1, & 0.25 \leq \alpha \leq 0.334 \\ 0.334, & 0.334 \leq \alpha \leq 0.667 \\ -4\alpha + 3, & 0.667 \leq \alpha \leq 0.75 \\ 0, & 0.75 \leq \alpha \leq 1 \end{cases}$
7	значительно увеличить (РВ)	B	$\mu_B(\alpha) = \begin{cases} 0, & -1 \leq \alpha \leq 0.5 \\ 4\alpha - 2, & 0.5 \leq \alpha \leq 0.563 \\ 0.25, & 0.563 \leq \alpha \leq 1 \end{cases}$

4. Аккумуляция заключений нечетких правил продукций с использованием операции мажоранты (6) для правил 6 и 7 приводит к нечеткому множеству  $D = \{\alpha \in [0.25, 1], \mu_D(\alpha)\}$ , функция принадлежности которого изображена на рис. 3 заштрихованной областью и в соответствии с (6) определяется выражением

$$\mu_D(\alpha) = \begin{cases} 0, & -1 \leq \alpha \leq 0.25 \\ 4\alpha - 1, & 0.25 \leq \alpha \leq 0.334 \\ 0.334, & 0.334 \leq \alpha \leq 0.667 \\ -4\alpha + 3, & 0.667 \leq \alpha \leq 0.688 \\ 0.25, & 0.688 \leq \alpha \leq 1 \end{cases}.$$

5. Дефаззификация выходной лингвистической переменной  $\beta_2$  – «угол перекрещивания валков». Применение метода центра тяжести (7) для полученной функции принадлежности  $\mu_D(\alpha)$  приводит к значению, равному увеличению относительного угла перекрещивания валков приближенно на 0.625.

Расчеты, выполненные в среде MATLAB с использованием пакета расширения Fuzzy Logic Toolbox при  $h_2 = 0.35$ , приводят к аналогичному результату:  $\alpha = 0.625$ .

Таким образом, АСНР толщины полотна при каландровании работает на основе классического принципа управления по отклонению с отрицательной обратной связью и методов нечеткого управления: по измерениям в крайних точках 1, 3 происходит регулирование толщины полотна по заданным законам управления – П, ПИ или ПИД, в средней точке 2 – регулирование профиля полотна на основе алгоритма нечеткого вывода. При построении данной АСНР необходимо учитывать время запаздывания, которое равно времени транспортирования материала от зазора валков (ось X) до линии 1 – 3 точек измерения (рис. 1).

Внедрение предлагаемой АСНР позволит значительно улучшить управление процессом каландрования.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Тадмор, З. Теоретические основы переработки полимеров / З. Тадмор, К. Гогос. – М. : Химия, 1984. – 632 с.
2. Теория моделей в процессах управления (Информационный и термодинамический аспекты) / Б. Н. Петров [и др.]. – М. : Наука, 1978. – 224 с.
3. Леоненков, А. В. Нечеткое моделирование в среде MATLAB и fuzzyTECH. / А. В. Леоненков. – СПб. : БХВ-Петербург, 2003. – 736 с. ISBN 5-94157-087-2.

## ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ СИСТЕМЫ СУСТАВ – СИНОВИАЛЬНАЯ ЖИДКОСТЬ НА ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ В РАМКАХ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МАКСВЕЛЛА

Э.М. Карташов, В.А. Ломовской, \*В.В. Зар, \*В.П. Волошин, \*\*А.Е. Чалых

\*МОНИКИ

\*\*ИФХ РАН

**И**сследован механизм взаимодействия поверхностных слоев сустава человека и синовиальной жидкости при периодических воздействиях. Описано качественно распределение напряжений в толще хряща и их влияние на физико-механические характеристики указанной системы.

Синовиальная жидкость (СЖ) в норме и патологии крупных суставов человека и животных выполняет кроме связывающей и демпфирующую функцию регулирования механических свойств поверхностных слоев сустава для наиболее оптимального распределения напряжений в толще хряща. Указанная биологическая система, как известно [1], работает в условиях больших нагрузок, деформаций и скоростях изменений деформаций.

Цель настоящего исследования – разработать (в первом приближении) простейшую математическую модель термомеханического механизма взаимоотношений в системе сустав – синовиальная среда при периодических деформациях по гармоническому закону:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0$  – амплитуда деформации,  $\omega$  – частота.

Случай (1) представляет особый интерес для исследования, так как воссоздает реальные условия эксплуатации СЖ в суставе человека.

За каждый цикл  $T_{\text{ц}} = 2\pi/\omega$  деформации в СЖ происходит рассеяние запасенной упругой энергии, которая равна затраченной работе. Эта рассеянная, то есть превратившаяся в тепло, энергия

$W_T$  в единице объема СЖ за цикл, равна:

$$W_T = \int_0^{T_{\text{ц}}} \sigma(t) \frac{d\varepsilon(t)}{dt} dt \quad (2)$$

где  $\sigma(t)$  – механическое напряжение в СЖ, соответствующее деформации (1). Принимается, что деформация  $\varepsilon(t)$  и напряжение  $\sigma(t)$  связаны дифференциальным соотношением

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{E}{\eta} \sigma = E \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad t > 0, \quad (3)$$

$$\sigma(t)|_{t=0} = 0, \quad (4)$$

соответствующим линейной реологической модели Максвелла. Здесь  $E$ ,  $\eta$  – характеристики СЖ, соответственно, модуль упругости ( $[E]=\text{Н/м}^2$ ) и вязкость ( $[\eta]=\text{Н}\cdot\text{с/м}^2$ ). Считается, что физико-механические параметры суставной жидкости в процессе деформации (1) остаются постоянными (или меняются незначительно), если учесть, что согласно [1, 2] эти параметры обладают высокой температурной стабильностью даже при их значительной барической зависимости, чем объясняются уникальные физиологические свойства суставной жидкости.

Соотношения (1), (3), (4) приводят к следующему выражению для напряжения:

$$\sigma(t) = \frac{E\varepsilon_0\eta\omega}{E^2 + \eta^2\omega^2} (E\cos\omega t + \eta\omega\sin\omega t) - \frac{E^2\varepsilon_0\eta\omega}{E^2 + \eta^2\omega^2} \exp\left[-\left(\frac{E}{\eta}\right)t\right] \quad (5)$$

Для достаточно большого времени  $t$  второе слагаемое справа в (5) становится пренебрежимо малым, и напряжение будет определяться только первым слагаемым в (5), которое не зависит от начального условия (4). Если влиянием начального условия можно пренебречь, то система находится в установившемся режиме деформаций. Если влияние начального условия существенно, имеем переходный режим. Установить точную границу установившегося и переходного режимов нельзя [3]. Это зависит от необходимой точности результатов. На практике это обычно не вызывает затруднений, так как установившийся режим наступает достаточно быстро. Для установившегося режима соотношению (5) можно придать более удобную форму:

$$\sigma(t) = \frac{E\varepsilon_0\eta\omega}{\sqrt{E^2 + \eta^2\omega^2}} \sin(\omega t + \delta) \quad (6)$$

где  $\operatorname{tg}\delta = E/\eta\omega$  (7)

Соотношения (2), (6) – (7) позволяют рассчитать теплонакопление в объеме СЖ. Имеем:

$$W_T = \frac{\pi\varepsilon_0^2 E^2 \eta\omega}{E^2 + \eta^2\omega^2} \left( [W_T] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right) \quad (8)$$

Выделенное тепло (8) поступает в хрящ сустава через его поверхность, граничащую с суставной жидкостью. Рассчитаем количество тепла  $q_T$ , поступающего через единицу площади поверхности за единицу времени. Пусть  $S_{\text{СП}}$  – площади суставной поверхности,  $V_{\text{СЖ}}$  – объем суставной жидкости. Тогда величина  $q_T$  есть:

$$q_T = \frac{W_T V_{\text{СЖ}}}{(2\pi/\omega)S_{\text{СП}}}, \quad t > 0 \quad \left( [q_T] = \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} \right). \quad (9)$$

Здесь не учитывается микрогеометрия излома поверхности, шероховатость, связанная со структурой, морфологией, нагружением и т. д.

Термомеханический процесс (1), (2), (8), (9) приводит к появлению в крупном суставе температурного поля  $T(z, t)$ , где  $z$  – текущая толщина сустава. Считаем, что суставное тело ограничено плоской поверхностью, за которую можно принять

плоскость  $z=0$ , и ось  $z$  направлена перпендикулярно этой плоскости внутрь тела (при этом  $z>0$ , и влияние правой границы области на процесс теплопроводности в суставе не учитывается, так как наибольший интерес для изучения представляет поведение его слоев, не слишком далеких от поверхности). Температурная функция  $T(z, t)$  является решением следующей задачи:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad z > 0, \quad t > 0; \quad (10)$$

$$T(z, t)|_{t=0} = T_0, \quad z \geq 0; \quad (11)$$

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\frac{1}{\lambda_T} q_T, \quad t > 0; \quad (12)$$

$$|T(z, t)| < +\infty, \quad z \geq 0, \quad t \geq 0, \quad (13)$$

где  $T_0$  – начальная температура (температура человеческого тела),  $a$ ,  $\lambda_T$  – соответственно, температуропроводность и теплопроводность сустава.

Так как в настоящей публикации первоначально ставится цель описать качественно картину термомеханической реакции крупного сустава на периодическое деформирование указанной выше системы, то для проведения далее численных экспериментов удобнее записать решение (10)–(13) в безразмерных (обобщенных) переменных

$$\xi = \frac{cz}{a}, \quad \tau = \frac{c^2 t}{a}, \quad (14)$$

$$T^*(\xi, \tau) = \frac{T(\xi, t) - T_0}{(q_T/\lambda_T)(a/c)}$$

где  $c$  – скорость распространения продольных волн (величина, близкая к скорости звука в материале сустава).

В переменных (14) решение задачи (10)–(13) находится методом, развитым в [4] и имеет вид:

$$T^*(\xi, \tau) = (2/\sqrt{\pi})\sqrt{\tau} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\tau}\right)$$

$$\xi \left[ 1 - \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}\right) \right], \quad (15)$$

$$\xi = \frac{cz}{a},$$

где  $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy$  – функция

Лапласа.

Нестационарное температурное поле (15) вызывает в суставе напряженное состояние, которое изменяется с течением времени. Таким образом, в сущности, следует далее рассмотреть не задачу статики, а задачу динамики относительно компонент тензора температурных напряжений в условиях плоского деформированного состояния. Температурные условия (10)–(13) предполагают случай одномерного движения, основной величиной в котором для исследования является напряжение  $\sigma_{zz}(z, t)$ . Указанная функция является решением следующей задачи динамической термоупругости [5]:

$$c^2 \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial t^2} = S \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}, z > 0, t > 0; \quad (16)$$

$$\sigma_{zz}(z, t) \Big|_{t=0} = \frac{\partial \sigma_{zz}(z, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0, z \geq 0, \quad (17)$$

$$\sigma_{zz}(z, t) \Big|_{z=0} = \sigma_{zz}(z, t) \Big|_{z=\infty} = 0, t \geq 0, \quad (18)$$

$$S = \alpha_T (3\lambda + 2\mu) = \frac{\alpha_T E}{(1-2\nu)}; \quad (19)$$

$$c^2 = \frac{(\lambda + 2\mu)}{\rho} = \frac{(1-\nu)E}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}. \quad (20)$$

Здесь:  $\alpha_T$  – коэффициент линейного теплового расширения ( $[\alpha_T] = \text{град}^{-1}$ ),  $\lambda, \mu$  – изотермические коэффициенты Ламе,  $\rho$  – плотность материала,  $\nu$  – коэффициент Пуассона. Здесь, как и выше, удобнее перейти к безразмерным переменным  $(\xi, \tau)$ , полагая

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) \Big| = \sigma_{zz}(z, t) / K, \quad (21)$$

$$K = S(q_T / \lambda_T)(a/c)$$

В новых переменных задача (16)–(18) имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \sigma_{\xi\xi}}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 \sigma_{\xi\xi}}{\partial \tau^2} = \frac{\partial^2 T^*}{\partial \tau^2}, \xi > 0, \tau > 0; \quad (22)$$

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) \Big|_{\tau=0} = \frac{\partial \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \xi \geq 0, \quad (23)$$

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) \Big|_{\xi=0} = \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) \Big|_{\xi=\infty} = 0, \tau \geq 0, \quad (24)$$

где  $T^*(\xi, \tau)$  – функция (15).

Решение задачи, как и в случае (15), находится методом, изложенным в [4], и записывается в виде:

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau) = F_1(\xi, \tau) + \begin{cases} 0, & \tau < \xi \quad (t < \frac{z}{c}), \\ F_2(\xi, \tau), & \tau > \xi \quad (t > \frac{z}{c}), \end{cases} \quad (25)$$

где:

$$F_1(\xi, \tau) = -\frac{1}{2} \exp(\tau) \left[ \exp(-\xi) \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\tau} \right) - \exp(\xi) \Phi^* \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\tau} \right) \right]; \quad (26)$$

$$F_2(\xi, \tau) = \exp(\tau - \xi) \Phi(\sqrt{\tau - \xi}) \quad (27)$$

Остальные компоненты тензора напряжений имеют следующий вид: все касательные напряжения оказываются равными нулю, а для нормальных напряжений  $\sigma_{xx}(z, t)$  и  $\sigma_{yy}(z, t)$  из соотношений термомеханики [5] вытекают следующие значения

$$\sigma_{xx}(z, t) = \sigma_{yy}(z, t) = \frac{\nu}{1-\nu} \sigma_{zz}(z, t) - \frac{E\alpha_T [T(z, t) - T_0]}{1-\nu}. \quad (28)$$

Проанализируем термическую реакцию рассматриваемой области (суставного тела) на основе полученных соотношений. Прежде всего, из (28) следует, что на поверхности области  $z=0$  по всем направлениям действуют равные между собой сжимающие напряжения

$$\sigma = -\frac{E\alpha_T [T(0, t) - T_0]}{(1-\nu)} \quad (29)$$

характер которых соблюдается и во внутренних слоях (по текущей толщине от поверхности). Как следует из соотношения (25), составляющая напряжения, выражаемая функцией  $F_2$ , представляет собой продольную упругую волну, фронт которой движется со скоростью  $c$  от поверхности внутрь тела. Рассмотрим произвольную точку (сечение) внутри области. Вначале в ней возникает только составляющая напряжения, соответствующая функции

$F_1$ . В момент времени  $t = z/c$  упругая волна расширения, описываемая функцией  $F_2$  и движущаяся от поверхности  $z = 0$  внутрь тела, достигает сечения  $z > 0$ . В этот момент значение безразмерного времени  $\tau$  равняется значению без-

размерной координаты  $\xi$ . На рис. 1 приводится изменение напряжения  $\sigma_{zz}/K$  в фиксированном сечении  $\xi = const$  в зависимости от безразмерного времени  $\tau$ , рассчитанного по формулам (25) – (27).

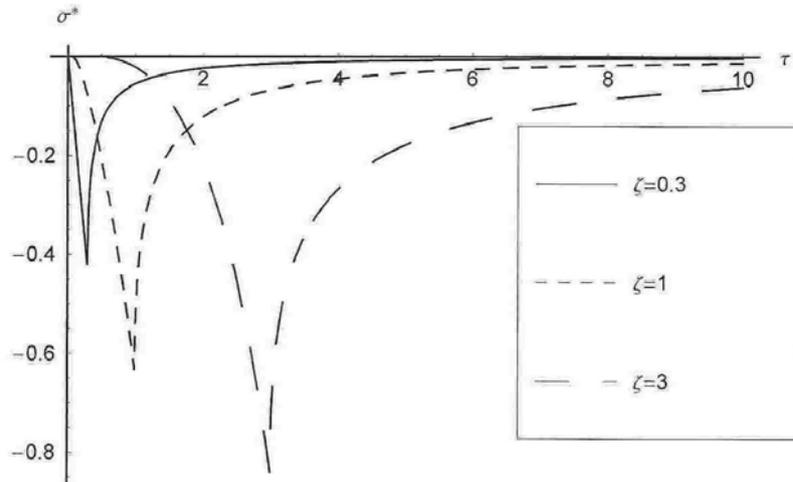


Рис. 1.

Рассмотрим для определенности сечение  $\xi = 1$ . В этом сечении при  $\tau < 1$  возникает сжимающее напряжение  $\sigma_{zz}$ , которое возрастает от нуля при  $\tau = 0$  до максимального значения ( $- 0.66 K$ ) при  $\tau = 1$ . В момент времени  $\tau = 1$  ( $t = z/c$ ) в сечение  $\xi = 1$  приходит волна расширения, и напряжение  $\sigma_{zz}$ , оставаясь сжимающим, начинает убывать от наибольшего значения ( $- 0.66 K$ ) до нуля, приближаясь к квазистатическому значению. По мере

продвижения в более глубокие слои тела, максимальное значение напряжения в сечении возрастает, однако, его воздействие как сжимающего сохраняется. В то же время для слоев, близких к поверхности тела, наблюдается уменьшение воздействия сжимающих напряжений. На рис. 2 приведено изменение напряжения  $\sigma_{zz}/K$  и температуры  $(T - T_0)(S/K)$  в фиксированный момент времени вдоль текущей толщины.

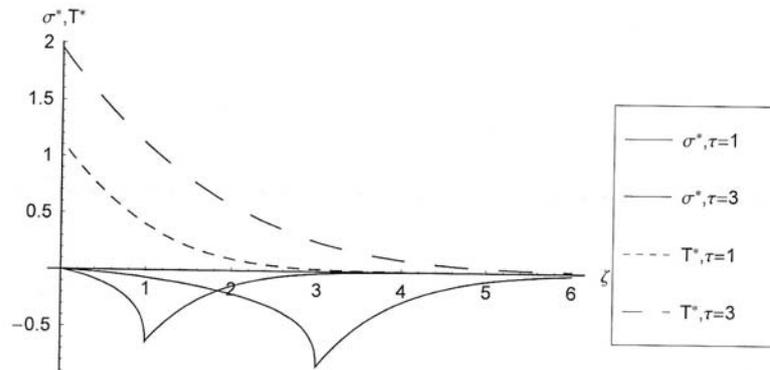


Рис. 2.

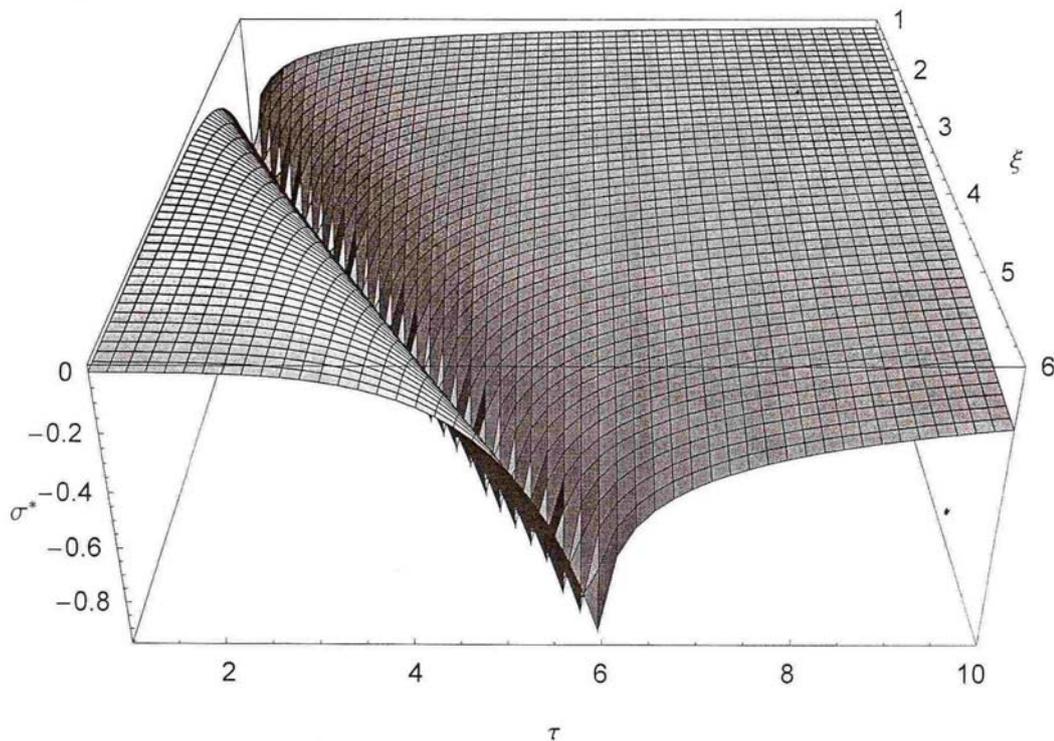


Рис. 3.

Здесь, как и на рис. 1, сохраняются отмеченные закономерности напряжения сжатия, причем со временем напряжение изменяется незначительно. На рис. 3 приведена пространственная картина изменения напряжения сжатия  $\sigma_{zz}/K$  одновременно со временем и по текущей толщине. Из (28) и данных рис. 1 – 3 следует также весьма важный вывод, характеризующий поведение суставного тела при периодических деформациях: по всем направлениям на поверхности и внутри действуют сжимающие напряжения. Можно предположить, что при

равномерных нагрузках механические воздействия в качестве разрушающих не являются основными по сравнению с биохимическими процессами, вызывающими патологию суставной жидкости и суставного тела. По-видимому, наиболее разрушительными являются кратковременные импульсные ударные механические воздействия, приводящие к концентрации напряжений в отдельных местах структуры, значительно превосходящих средние по объему [5].

Изучение этих случаев предполагается в следующих публикациях.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Лопатин, В. В. Полиакриламидные гидрогели в медицине / В. В. Лопатин, А. А. Аскадский. – М. : Научный мир, 2004. – 262 с.
2. Сравнительное исследование поведения суставной жидкости человека и полиакриламидных гидрогелей в зависимости от давления / В. В. Лопатин [и др.] // Пластические массы. – 2004. – №7. – С. 43–46.
3. Гольберг, И. И. Механическое поведение полимерных материалов / И. И. Гольберг. – М. : Химия, 1970. – 192 с.
4. Карташов, Э. М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел / Э. М. Карташов. – М. : Высшая школа, 2001. – 550 с.
5. Карташов, Э. М. Структурно–статистическая кинетика разрушения полимеров / Э. М. Карташов, Б. Цой, В. В. Шевелев. – М. : Химия, 2002. – 740 с.

## ABSTRACT

- V.M. Kazakova, N.E. Minina. Radical anions of substituted nitro- and dinitrobenzenes. 3  
*This article presents the results obtained by means of polarographic investigation and EPR spectra in a series of substituted nitro- and meta-dinitrobenzenes in aprotic solvents. The theoretical data obtained with the use of quantum-chemical MOH-calculations with Mac Lachlan correction and INDO were discussed.*
- Y.Y. Othman, P.V. Melnikov, E.A. Polenov, V.R. Flid. Nickel (I) paramagnetic complexes stabilized by norbornadiene. 17  
*During the reaction between the norbornadiene and bis- $\eta^3$ -allyl nickel complexes Ni(allyl)<sub>2</sub> (all-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, 1-CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, 2-CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) ESR method detected the presence of a paramagnetic nickel (I). The concentration is about 10<sup>-4</sup>—10<sup>-6</sup> of the concentration of nickel imposed into the system. Dependence of paramagnetic particles concentration vs. temperature was detected. Based on the findings the structures of the complexes of nickel (I) are discussed, as well as possible ways of their formation.*
- D.M. Smekalkin, B.K. Novosadov, E.A. Polenov. Fermi contact couplings in fluoroalkyl-substituted  $\pi$ -radicals. Relay charge effect of lumo and homo and its quantum chemical modeling by means of indo calculations. 21  
*The new interpretation of physical phenomenon in EPR spectra of fluoroalkyl  $\pi$ -radicals was made. We named this phenomenon the relay charge effect of fluorine hyperfine coupling (RCE-F). The sharp relationship of Fermi contact spin density on <sup>19</sup>F nucleus and the radical charge was found out. The orbital origin of current effect was investigated.*
- A.V. Baranov, N.S. Tsvid, V.I. Lukyanchenko, D.I. Prokhorov, Yu.G. Kirillova, V.I. Shvets. Investigation of synthesis of cytosine-containing monomer for negatively charged peptide nucleic acids. 28  
*A cytosine-containing monomer for negatively charged peptide nucleic acids has been prepared for the first time, and the ways of its synthesis have been optimized.*
- N.P. Boyarskaya, Yu.G. Kirillova, D.S. Esipov, V.I. Shvets. Solid-phase synthesis of negatively charged pna decamer with Gly $\psi$ L-Glu pseudopeptide bond. 33  
*Solid-phase Boc-protocol and synthetic strategy of negatively charged peptide nucleic acids has been suggested. New thymine containing negatively charged PNA decamer based on L-glutamic acid and glycine was synthesized.*
- A.V. Makashova, L.V. Ivanova, A.V. Timoshenko. The energy saving extractive distillation flow sheets of cyclohexane – benzene – ethylbenzene – *n*-propylbenzene mixture with aniline as separating agent. II. Complexes with partially thermally coupled columns. 37  
*Extractive distillation of cyclohexane – benzene – ethylbenzene – *n*-propylbenzene mixture with aniline as separating agent in complexes with partially thermally coupled columns was investigated. Manifold of the workable flow sheets were synthesized. Each flow sheet was optimized by the criteria of the scheme minimum energy consumption. The optimal flow sheet was found which is characterized by the energy consumption 17% lower as compared to the best one with two-outlet columns.*
- S.L. Nazansky, A.V. Solokhin, V.S. Timofeev. Separation of ethanol–water mixture by flowsheet with distillation columns at different pressures. 47  
*By numerical simulation methods the possibility of separation of ethanol–water azeotropic mixture by means of a distillation unit, including columns at different pressures was investigated.*
- V.V. Arbenina, T.V. Danilova, A.S. Kashuba, E.V. Permikina. The research of process of CdTe passivation coverings formation on epitaxial layers Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te for creation of IR-photodetectors. 51  
*The features of formation passivation coverings of cadmium telluride on epitaxial layers Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te used for manufacturing of matrix photodetectors of the IR-range are investigated. The laws of process of passivation coverings creation by a method of «the hot wall» are established at unitary and repeated use of CdTe source.*

- A.N. Kochetov, L.U. Alikberova, E.V. Savinkina. Cu(II)-Complexes for the purification of industrial 2-(acyl)-indandiones-1,3. 57  
*Cu(II)-complexes with 2(diphenylacetyl)indandione-1,3 and relative (2-phenylethylphenyl)indandione-1,3 (isomers mixture) are synthesized and studied by various methods. These compounds may be employed for the purification of industrial samples.*
- Ju.O. Lagunova, A.F. Seliverstov, E.E. Yakimova. Photochemical and photo-oxidative destruction of EDTA in aqueous solutions of radiochemical factories, containing  $^{60}\text{Co}$ . 60  
*The article is dedicated to the investigation of preliminary purification methods for liquid radioactive wastes from organic admixtures. This impurities complicate localization, concentration and recycling radioactive wastes. Conditions of practically qualitative precipitation  $^{60}\text{Co}$  from technological solutions have been founded.*
- A.M. Hort, E.A. Shelonin, D.S. Nikulin, A.G. Yakovenko. Research of formation of photoluminescing porous silicon with characterization its porosity. 63  
*In the article necessity of use of the specified parameter of porosity for characterization of PL layers of the porous silicon having more complex structure in comparison with usual porous mediums is shown. The provided parameter of porosity is used for comparison of properties of the porous silicon to it PL characteristics.*
- A. Bykov, Y. Pautova, E. Kartashov. Beltrami-Mitchell's compatibility equations in the problem of dinamic thermoelasticity. 68  
*The article is delicated to deduction of the generalized equation of dynamic thermoelasticity in thermal stresses.*
- V.I. Bozhko, The automated fuzzy control system of film thickness on calendaring. 74  
*Synthesis of the automated fuzzy control system of film thickness on calendaring, based on management by difference principle and fuzzy control algorithm, is revealed in this article. The algorithm of fuzzy outlet and working of the system of film thickness on calendaring is considered.*
- E.M. Kartashov, V.A. Lomovskoy, V.V. Sar, , V.P. Voloshin, A. E. Chalyh. The Thermo-mechanical reaction of the joint – sinovial liquid system on the recurrent influence in the limits of the Maxwell reologic model. 79  
*The mechanism of the interaction of the surface layers of the human joint and synovial liquid under the recurrent influence is investigated. The tension distribution in the cartilage thickness and its influence on the physico - mechanical characteristics of the mentioned system is qualitatively described.*

## Вестник МИТХТ

---

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)

---

● К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

● Электронная версия журнала (CD-ROM и Интернет) выходит с февраля 2006 г.

● Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

---

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.