

Федеральное
агентство по
образованию

**Вестник
МИТХТ**

3/2006

июнь

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. Фролова
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. Швец
В.Д. Юловская

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Е.М. Евстигнеева, Р.С. Шамсиев, В.Р. Флид. Ключевые интермедиаты каталитических реакций с участием норборнадиена... 3
М.С. Барри, Т.А. Морозова, Д.А. Орлов, А.В. Крылов. Исследование реакционной способности η^3 -аллильных комплексов палладия на основе диеновых производных в водно-органических средах..... 20
О.В. Носкова, А.В. Чураков, Л.Г. Кузьмина, Дж. А.К. Ховард, Л.Ю. Аликберова, С.М. Пестов. Молекулярная и кристаллическая структура мезоморфных ароматических сложных эфиров.
II. Строение *n*-этоксифенил-*n*'-пентилбензоата..... 24

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 в качестве разделяющего агента. I - Комплексы из двухотборных колонн..... 30
О.Б. Разова, Т.В. Челюскина, Л.А. Серафимов. Соблюдение закона Гиббса – Коновалова в особых точках двухфазных трехкомпонентных смесей..... 37
А.Л. Таран, Е.В. Долгалёв, Ю.А. Таран. Алгоритм расчета форсуночного гранулятора для производства известково-аммиачной селитры в башнях..... 42

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- А.Н. Кочетов, Л.Ю. Аликберова, К.А. Шестаков. Синтез и исследование солей 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 со щелочными металлами..... 47
О.В. Сорокина, Е.С. Зыкова. Современные формы представления окислительно-восстановительных процессов с помощью диаграмм Латимера, Фроста и Пурбе..... 50
О.В. Чернышова, Д.В. Дробот, В.И. Чернышов. Исследование процесса анодного растворения никеля..... 56

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРИКЛАДНАЯ МАТЕМАТИКА

- Т.В. Анисимова, Э.М. Карташов. Моделирование процесса теплового разрушения полимерных моноволокон..... 65
В.И. Божко. Моделирование входных случайных процессов химико-технологических объектов..... 71
А.А. Забелина, Е.С. Савин. Модель перехода полимера в мезофазное состояние..... 75
Э.М. Карташов. О новом подходе при решении краевых задач Дирихле и Неймана для уравнения Лапласа..... 81
Abstract..... 89

Review MITHT

3/2006

Редакция:
И.М. Агаянц
Ю.А. Наумова
Л.Г. Семерня

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

Подписано в печать
28.06.2006г. Формат
60x90/8. Бумага писчая.
Гарнитура Times.
Печать ризограф.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 458.
Тираж 500 экз.

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- E.M. Evstigneeva, R.S. Shamsiev, V.R. Flid. Key intermediates of catalytic reactions with norbornadiene participation..... 3
M.Barry, T.Morozova, D.Orlov, A.Krylov. Research of reactionary ability η^3 -allil complexes of a palladium on the basis of diene-derivative products in water organic environments..... 20
O. Noskova, A. Churakov, L. Kuz'mina, J. Howard, L.Alikberova, S.M. Pestov. Molecular and crystal structures of mesomorphic aromatic esters. II. Structure of *n*-ethoxyphenyl-*n'*-pentylbenzoate..... 24

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- A.Makashova, L.Ivanova, A.Timoshenko. The energy saving extractive distillation flow sheets of cyclohexane-benzene-ethylbenzene-*n*-propylbenzene mixture with aniline as separating agent. I – Complexes of the columns with two outlets..... 30
O.B.Razova, T.V.Chelyuskina, L.A.Serafimov. Gibbs - Konovalov law. The cases of special points of biphasе triple mixtures..... 37
A. Taran., E. Dolgalyov, Yu.Taran. Algorithm of whirling granulation device calculation for production of calcium-ammonium nitrate in tower..... 42

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- A. Kochetov, L.Alikberova, K.Shestakov. Synthes and study of some 2(diphenylacetyl)indandion-1,3 compounds with alkaly metals..... 47
O.Sorokina, E.Zykova. Modern forms of presentation oxidation-reduction processes by diagrms of Latimer, Frost, Purbe..... 50
O.Chernyshova, D.Drobot, V.Chernyshov. Research of process of anodi dissolution of nickel..... 56

INFORMATION TECHNOLOGIES AND THE APPLIED MATHEMATICS

- T. Anisimova, E.Kartashov. The thermal fracture..... 65
V. Bozhko. Input random processes of chemical-engineering objects simulation..... 71
A. Zabelina, E. Savin. Model of the transition of polymer to a mesophase state..... 75
E.Kartashov. About a new approach at the decision of edge tasks of Dirichlet and Neumann for Laplace equation..... 81
Abstract..... 89

Е.М. Евстигнеева
Р.С. Шамсиев
В.Р. Флид

КЛЮЧЕВЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ НОРБОРНАДИЕНА

УДК: 544.473-039.63-386, 547.592.3, 544.476, 544.142.3, 544.18

В обзоре рассмотрены каталитические реакции, для которых удалось выделить ключевые интермедиаты – комплексы Mo, Ni и Pd с производными норборнена. На примере циклодимеризации норборнадиена описан поиск таких интермедиатов расчетными методами.

Явление катализа непосредственно связано с химией активных промежуточных соединений – интермедиатов. Их взаимные превращения в значительной мере формируют каталитический цикл реакции. Наибольшие успехи в изучении интермедиатов, несомненно, достигнуты в гомогенном металлокомплексном катализе. Благодаря разнообразным приемам исследования механизма для некоторых реакций, протекающих с участием металлокомплексов, достоверно установлены стадии каталитического цикла и даже выделены промежуточные соединения. К сожалению, такие случаи достаточно редки, поскольку интермедиаты являются весьма лабильными частицами, а их концентрация порой исчезающе мала. Сейчас, благодаря современным инструментальным методам, в первую очередь ЯМР-спектроскопии, возможности детального исследования механизмов реакции, катализируемых металлокомплексными в растворах, значительно расширяются. Тем не менее, все чаще входит в практику использование теоретических подходов, которые позволяют не только объяснить и детализировать особенности механизма каталитического действия, но и ставить перед экспериментаторами новые задачи для направленного усовершенствования каталитических систем. Такой симбиоз современных экспериментальных и квантово-химических подходов, имеющих обратные связи, призван оптимизировать

изучение механизмов каталитических процессов.

В полной мере все высказанные суждения относятся к каталитическим реакциям с участием норборнадиена.



НБН



НБД

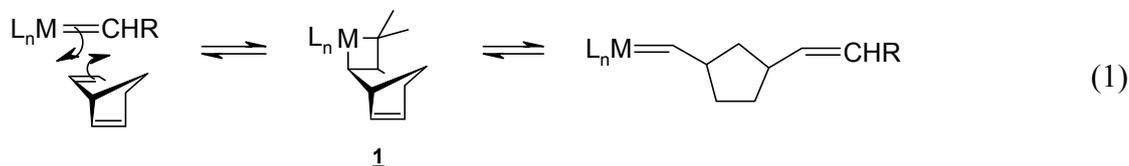
Норборнен, бицикло[2.2.1]гептен–2 (НБН) и норборнадиен, бицикло[2.2.1]гепта–2,5–диен (НБД) являются ненасыщенными углеводородами с напряженной бициклической системой, которая делает их уникальными субстратами для реакций, катализируемых комплексами переходных металлов [1]. Напряженные циклические олефины образуют более прочные связи с металлами и вследствие этого сами по себе способны быть эффективными лигандами. Высокая устойчивость их комплексов с металлами позволяет идентифицировать и даже выделять интермедиаты из реальных каталитических растворов, а также исследовать модельные реакции, подтверждая механизм и изучая его детально.

Несомненно, в представленном обзоре невозможно полностью охватить все многообразие превращений, присущих этому уникальному субстрату. Поэтому мы ограничились рассмотрением некоторых практически важных и интересных реакций с участием НБД: метатезисная полимеризация, аллилирование и арилирование олефинов, сополимеризация с монооксидом углерода, циклическая гомодимеризация НБД. С нашей точки зрения исследователям этих процессов удалось наиболее значительно продвинуться в изучении их механизмов и установлении природы ключевых интермедиатов.

1. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла.

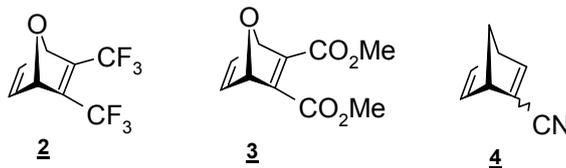
Эта реакция, катализируемая алкилиденными комплексами, является вариантом метатезиса олефинов, имеющим большое практическое значение [2]. Мономерами являются

напряженные циклические олефины, а продуктами – стереорегулярные и монодисперсные (с полидисперсностью $M_w/M_n=1,03\div 1,1$) полимеры и сополимеры, которые трудно получить в результате традиционных (радикальных или других) методов полимеризации (1).



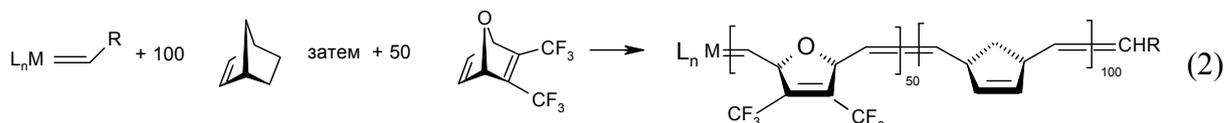
В ходе роста цепи катализатор остается связанным с субстратом карбеновой связью. Движущей силой процесса является напряжение в кольце мономера, способствующее сдвигу равновесия первой стадии в сторону металациклобутана **1**.

Производные и аналоги норборнена **2** – **4** особенно популярны в качестве мономеров, так как они легко могут быть получены реакцией Дильса-Альдера. В замещенных НБД-субстратах селективно раскрывается только незамещенная двойная связь.



Важной особенностью механизма является то, что катализ осуществляется «живым» катализатором. Так, можно сначала заподимеризовать 100 эквивалентов НБН, затем после его полного превращения

добавить второй мономер (2), получая, таким образом, двух- и даже трехблочные сополимеры, применяющиеся, в частности, в микроэлектронике и в производстве наноматериалов.



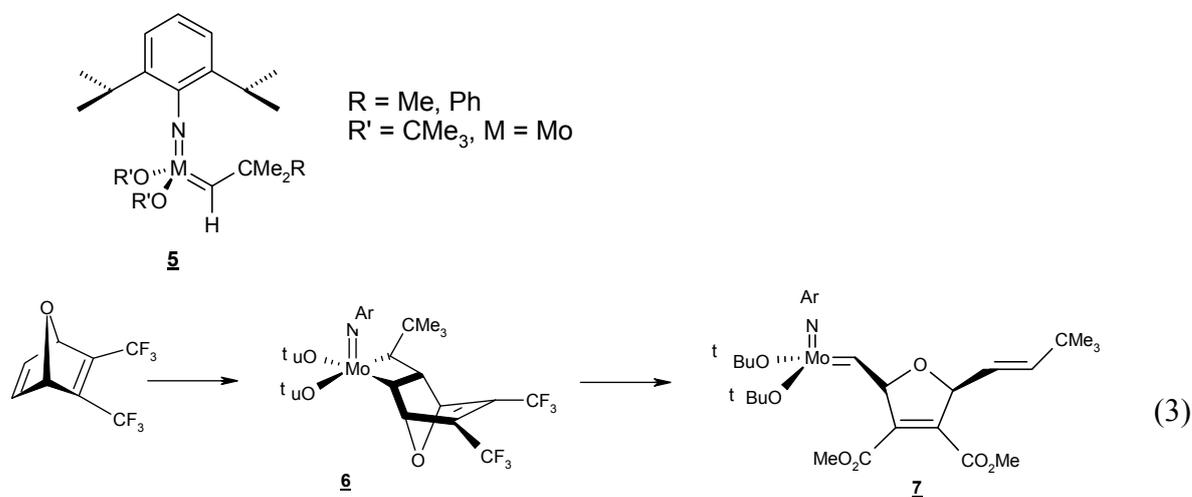
Прямое доказательство того, что полимеризация проходит через образование металациклобутановых интермедиатов, было получено при исследовании метатезиса функционализированных 7-оксанорборнадиенов на катализаторе **5** [3]. Удалось выделить и охарактеризовать методом рентгеноструктурного анализа комплекс **6**, имеющий квадратно-пирамидальную структуру с плоским строением фрагмента MC_3 . Комплекс **6** достаточно устойчив в растворах, что позволило не только идентифицировать сигналы металациклобутана в спектрах ЯМР, но и осуществить мониторинг раскрытия цикла (3). По мере образования **7**, в спектрах 1H ЯМР появляются сигналы двух

алкилиденных протонов при 11,233 и 11,072 м.д. в соотношении 9:1, относящиеся к *син* и *анти* ротамерным формам, различающимся ориентацией заместителя у алкилиденного лиганда относительно амидного атома азота.

Сравнительные эксперименты для различных субстратов выявили неожиданно более высокую реакционную способность 7-окса НБН-производных по сравнению с карбоциклическими в реакции с **5**. Предположительно, к повышению скорости образования металацикла приводит ускорение координации металла с субстратом вследствие взаимодействия с неподеленной парой электронов кислорода. Однако для

реакции роста цепи наблюдается противоположная закономерность, что можно объяснить стерическими причинами. Благодаря индукционному эффекту атома кислорода в положении 7 норборнена

комплексы типа **7** более стабилизированы по сравнению с карбоциклическими аналогами, что также сыграло положительную роль в процессе их выделения.



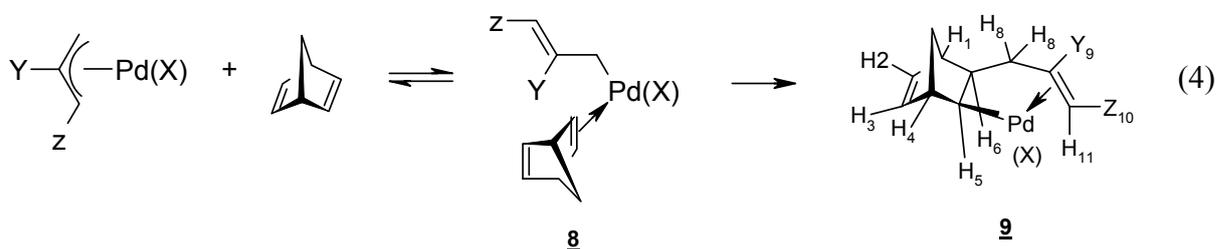
2. Интермедиаты в реакциях, протекающих через внедрение двойной связи НБН (НБД) по связи металл-углерод.

Реакции внедрения олефина в связь металл-углерод являются ключевыми стадиями большинства каталитических реакций. Если внедрение НБН или НБД происходит по связи металла с атомом углерода ненасыщенного (арильного или аллильного) лиганда, то последний после внедрения остается связанным с металлом η^2 -связью. В образующихся таким образом металациклах по стерическим причинам не происходит β -

элиминирования водорода, и они претерпевают ряд превращений до тех пор, пока не станет возможным β -элиминирование и высвобождение металла. Такая особенность НБН-производных используется для разработки новых оригинальных методов формирования С-С-связи.

а) внедрение по связи металл-аллил.

Стехиометрическое внедрение НБД в комплексе **8** явилось первым доказательством ранее постулируемой стадии внедрения олефина по связи металл-углерод [4].



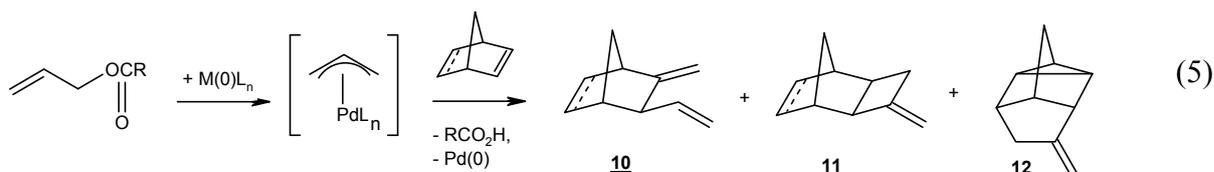
Y=H, CH₃; Z = H, CH₃; X = гексафторацетилацетонат

Продукт **9** был охарактеризован методами ПМР, масс-спектрологии и элементного анализа. Структура интермедиата основана на следующих данных. Константа $J_{5,6} = 7$ Гц свидетельствует о *цис*-расположении H₅ и H₆ протонов, низкие значения $J_{1,6}$ и $J_{4,5}$ (< 2 Гц) указывают на их *эндо*-положение, тогда как для *экзо*-протонов эти

константы составляют обычно 3-4 Гц. Сигналы H₁₀ и H₁₁, равные соответственно 3,6 и 3,5 м.д., свидетельствуют об экранировании за счет координации олефина с металлом. Напротив, химсдвиги H₂ и H₃ (5,8 м.д.) остаются неизменными по сравнению с некоординированным НБН. Позднее было показано, что стадия образования

циклического комплекса может быть обратимой в зависимости от лиганда X. В случае $X = \text{Hal}$ это равновесие смещается в сторону промежуточного σ -аллильного комплекса **8** с π -координированным НБН [5]. Важно отметить, что межмолекулярный характер внедрения по связи металл-аллил проявляется исключительно для НБН-производных. Другие (ненапряженные) олефины внедряются исключительно внутримолекулярно. Впоследствии был разработан каталитический метод

аллилирования напряженной двойной связи в НБН [6] и НБД [7, 8], основанный на реакции внедрения координированной двойной связи в интермедиате, аналогичном **9**. Источником аллильных фрагментов являются аллиловые эфиры органических кислот, которые подвергаются окислительному присоединению к нольвалентным комплексам никеля [1] или палладия [9], стабилизированным, соответственно, фосфитными или фосфиновыми лигандами (5).



Реакция позволяет получать в одну стадию уникальные по структуре соединения **10-12**, имеющие в своем составе две или более двойные связи с различной реакционной способностью. Последнее обстоятельство весьма ценно при использовании этих соединений, в частности, как мономеров для метатезисной полимеризации и как сомономеров для синтетических каучуков специального назначения.

указывающие на то, что образованию каждого из продуктов предшествует соответствующий интермедиат, содержащий в координационной сфере определенное число фосфитных лигандов (схема 1).

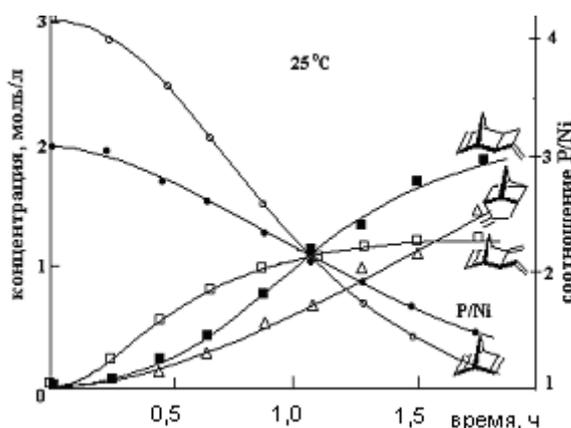


Рис.1. Изменение концентрации НБД, продуктов его аллилирования и соотношения P/Ni в ходе кинетического опыта.

Одинаковое строение продуктов указывает на общность механизма при катализе комплексами никеля и палладия, хотя параметры процесса (активность катализатора, селективность) различны. Для никель-фосфитных систем были получены кинетические данные (рис.1),

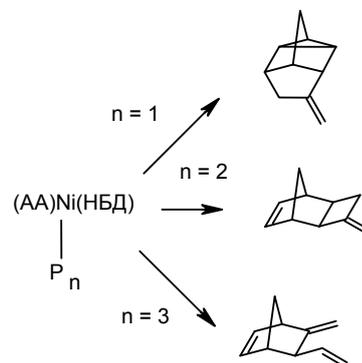


Схема 1. Влияние числа фосфитных лигандов в координационной сфере никеля (0) на селективность аллилирования НБД.

Комплексы палладия с различным количеством фосфиновых лигандов, участвующие в равновесии (6), также были зафиксированы методом ЯМР ^{31}P в модельных системах и в условиях каталитического процесса [10].



В пользу схемы 1 свидетельствует наблюдавшееся для палладиевых комплексов повышение селективности по метиленвинильному производному **10** при замене аллилацетата на более объемные аллилбензоат и аллилпивалат. Влияние

объема фосфинового лиганда и строения уходящей аллильной группы на селективность изучается авторами в настоящее время.

Для никелевых комплексов был предложен механизм каталитического аллилирования НБД (схема 2). Молекула НБД, координируясь на атоме никеля, вызывает η^3 - η^1 -изомеризацию аллильного лиганда и внедряется по связи η^1 -аллил – металл. Затем, в зависимости от n ,

осуществляются различные направления циклизации, которые завершаются β -элиминированием, образованием продуктов и регенерацией NiP_n , к которому быстро окислительно присоединяется молекула аллилацетата из раствора. При $n=1$ происходит хелатная координация НБД в комплексе, что вызывает образование продукта **12**, имеющего нортрицикленовое строение.

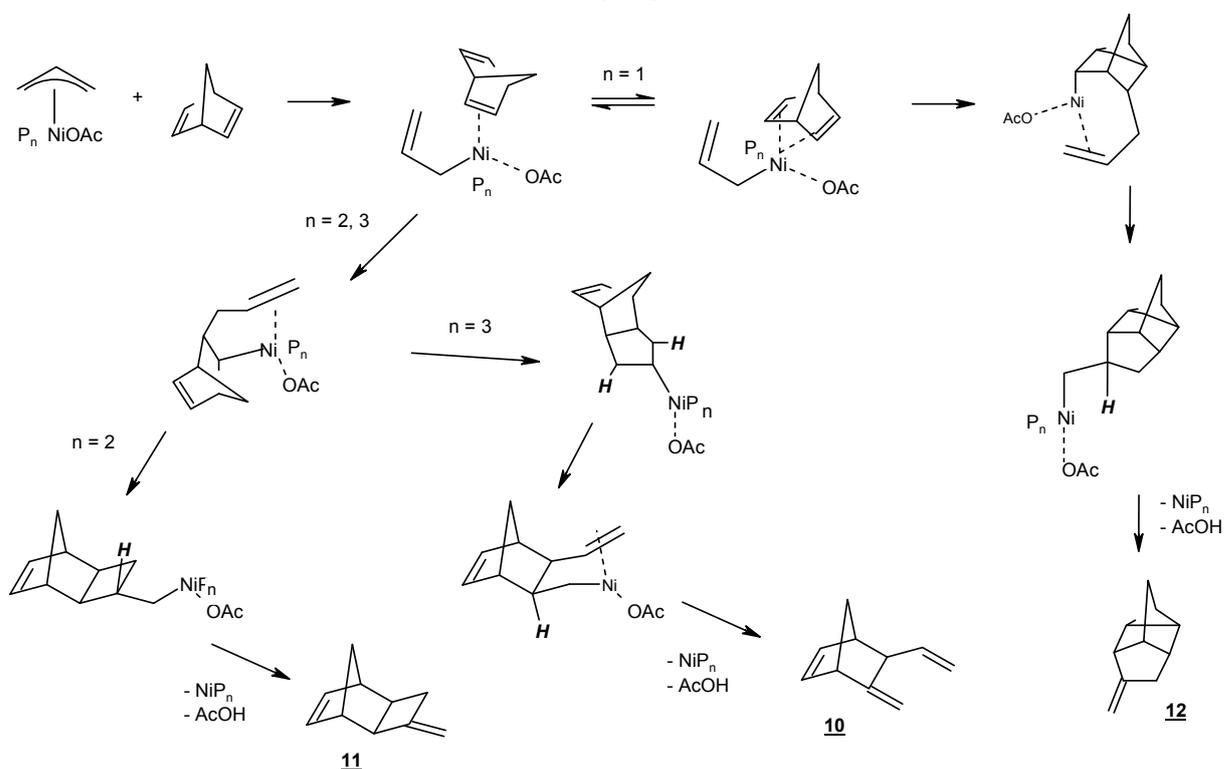


Схема 2. Механизм каталитического аллилирования НБД аллилацетатом.

Эксперименты с полностью дейтерированным аллилацетатом согласуются с предполагаемым механизмом и однозначно подтверждают стадию β -гидридного переноса (схема 3).

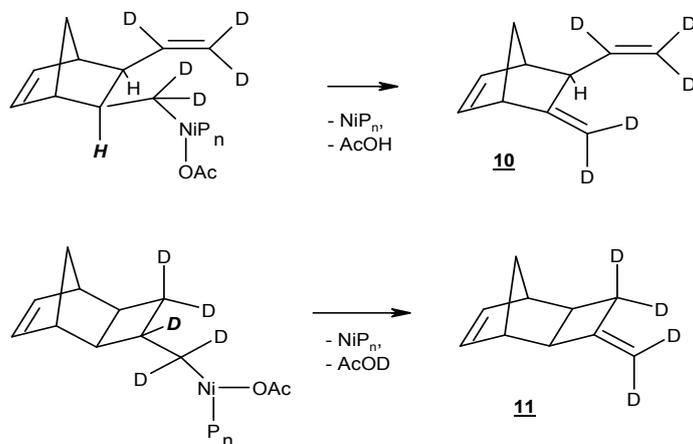


Схема 3. Фрагмент механизма каталитического аллилирования НБД аллилацетатом с использованием модельной системы $C_3D_5OCOD_3$ – НБД.

Так молекулярные массы продуктов **10** и **11** составляют, соответственно, 137 и 136, что соответствует предполагаемому отрыву атома водорода из НБД-кольца для **11** и β -элиминированию в пределах аллильного фрагмента при образовании **10**.

Недавно были проведены квантово-химические расчеты реакции внедрения этилена в связь палладий-аллил [11], прояснившие некоторые спорные детали механизма. С наименьшей энергией активации осуществляется внедрение в

катионных комплексах (схема 4), при этом аллильный лиганд остается π -связанным и не изомеризуется в σ -аллильный. Энергетический барьер реакции значительно понижается в присутствии донорных – олефиновых или фосфиновых – лигандов, которые увеличивают способность металла к обратному связыванию с внедряющимся олефином. При этом понижается порядок связи в координированном олефине, что приводит к его более благоприятной для внедрения ориентации.

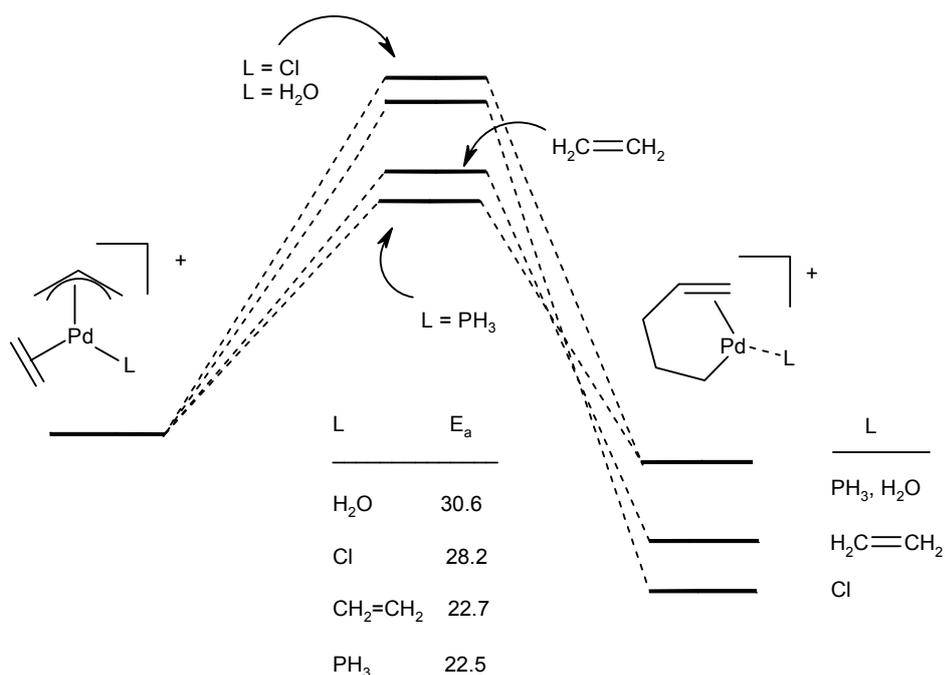


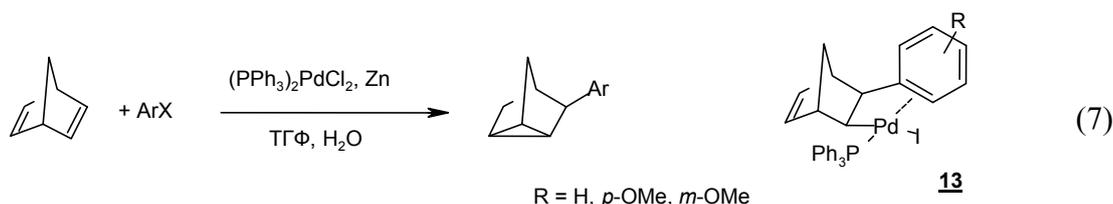
Схема 4. Профили энергии для реакции внедрения этилена в η^3 -аллильном комплексе палладия.

б) внедрение по связи металл-арил.

Комплексы **13** с достаточно редким η^2 -типом координации аренового лиганда были выделены в условиях каталитической реакции НБН или НБД с арилидами (7) [12].

Они также были получены в модельной стехиометрической реакции PdIAr(PPh₃)₂ с избытком НБД при 50°C и охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР. Арильный лиганд координирован в **13** именно как η^2 -лиганд, вследствие чего происходит частичная

потеря ароматичности, проявляющаяся в альтернировании расстояний между атомами углерода фенильного кольца. Комплекс имеет плоскоквадратную структуру, в которой металл и арил *цис*-, *экзо*- ориентированы относительно норборненильного фрагмента. При температуре 40°C, согласно ЯМР данным, происходит быстрое вращение фенила вокруг его связи с норборненом, однако при -40 °C состояние комплекса в растворе соответствует структуре **13**.



В процессе дальнейшего изучения реакций данных комплексов была установлена их способность при определенных условиях внутримолекулярно активировать достаточно инертную С-Н связь в аренах [13].

Был синтезирован комплекс **14** (схема 5), являющийся продуктом внедрения НБН в катионном комплексе с тридентатным лигандом

и содержащий σ -связь палладий-арил.

Предположительно активация связи С-Н происходит в результате электрофильной атаки палладия в **15** с образованием интермедиата Уиланда **16**. Обратимый характер такой активации (быстрое равновесие между **15** и **16**) был доказан экспериментами с пентадеутерийзамещенным исходным комплексом.

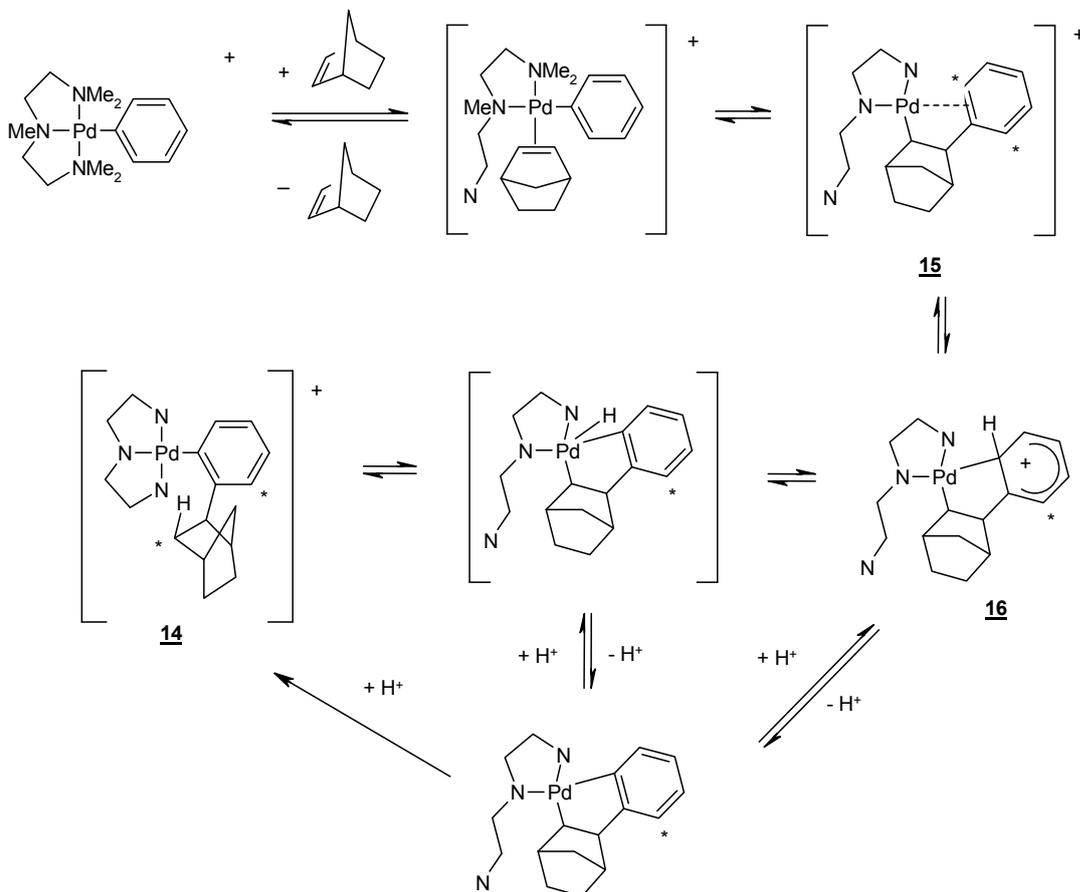


Схема 5. Механизм активации С-Н связи в арильных комплексах (звездочками отмечены атомы углерода, связанные как с атомами дейтерия, так и водорода в реакции с CD_5I) [13].

Подобная внутримолекулярная активация связи С-Н была использована для разработки каталитического селективного *o*- и *o,o'*-алкилирования арилиодидов [14]

В основе метода (схема 6) лежит обнаруженная авторами способность палладациклов, образованных из НБН и арилгалогенидов, к окислительному присоединению алкилгалогенидов с образованием комплексов Pd(IV). Последние подвергаются быстрому восстановительному элиминированию с образованием *орто*-замещенного

комплекса Pd(0), который дает новый металлацикл.

Окислительное присоединение второй молекулы RX и восстановительное элиминирование дает *o,o'*-дизамещенный комплекс Pd(II), из которого вследствие неблагоприятного стерического взаимодействия элиминируется молекула НБД.

На стадии, завершающей каталитический цикл, происходит регенерация Pd(0) одним из уже известных способов, например, реакцией с алкенами (8). В данном процессе НБН играет роль со-катализатора.

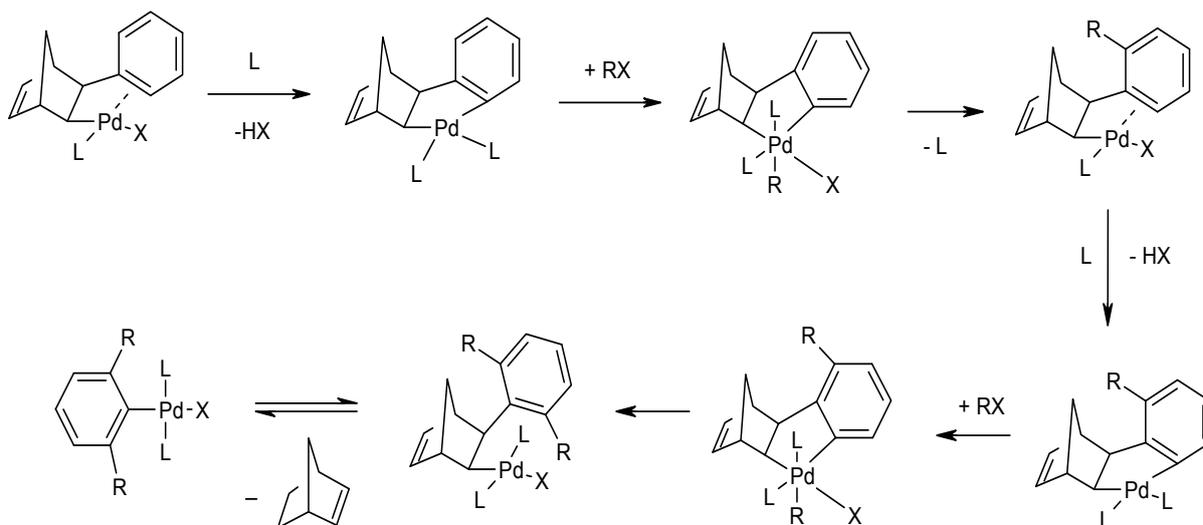
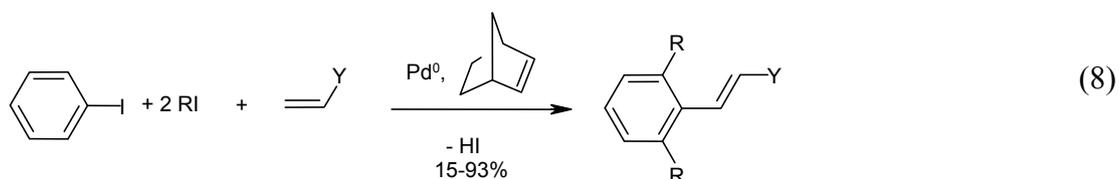
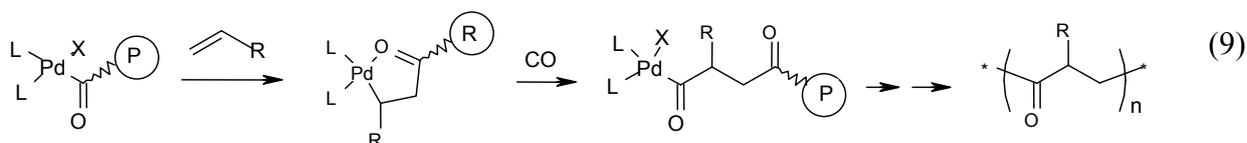


Схема 6. Механизм о,о'-диалкилирования аренов.

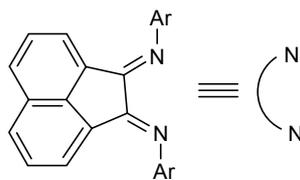


3. Сополимеризации НБД с монооксидом углерода.

Сополимеризация олефинов с монооксидом углерода (9) приводит к поликетонам и эффективно катализируется комплексами типа $\text{PdX}_2(\text{L-L})$ (L-L является хелатным фосфорным или азотным лигандом) [15, 16]. Замечательно, что в ходе реакции осуществляется четкое последовательное внедрение молекул CO и алкена в связь палладий-углерод.



Негибкие хелатные лиганды **17** не только ускоряют внедрение олефина, но и стабилизируют образующиеся Pd-ацильные и Pd-алкильные комплексы.

**17**

Стехиометрически осуществлена последовательность стадий, предположительно составляющих механизм реакции (9) [17] (схема 7).

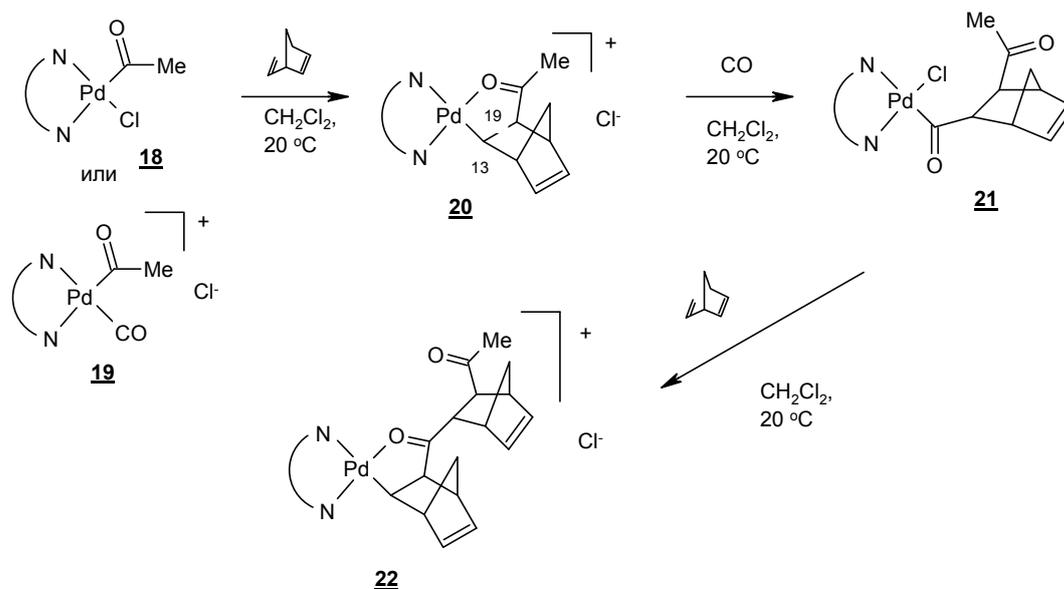


Схема 7. Механизм сополимеризации НБД и СО.

Нейтральный **18** и катионный **19** комплексы были получены в результате внедрения СО в соответствующие алкильные предшественники. Дальнейшее внедрение НБД дало достаточно устойчивый в твердом состоянии **20**, который был охарактеризован методами ИК, ¹Н и ¹³С ЯМР. Частота колебания СО, равная 1600 см⁻¹, величина ее химсдвига 240 м.д. и химсдвиг метильной группы 2,4 м.д. свидетельствуют о координации карбонильной группы ацильного лиганда с образованием пятичленного палладацикла. *Цис-,экзо-* присоединение PdC(O)Me к двойной связи НБД подтверждается величиной констант спин-спинового взаимодействия ³J(H₁₃-H₁₉), составляющей около 6 Гц. Существование хлорид-аниона вне координационной сферы комплекса следует из данных по удельной электропроводности в растворах дихлорметана, которая для **20** равна 80,9 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, а для его нейтрального предшественника **18** - 3,4 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.

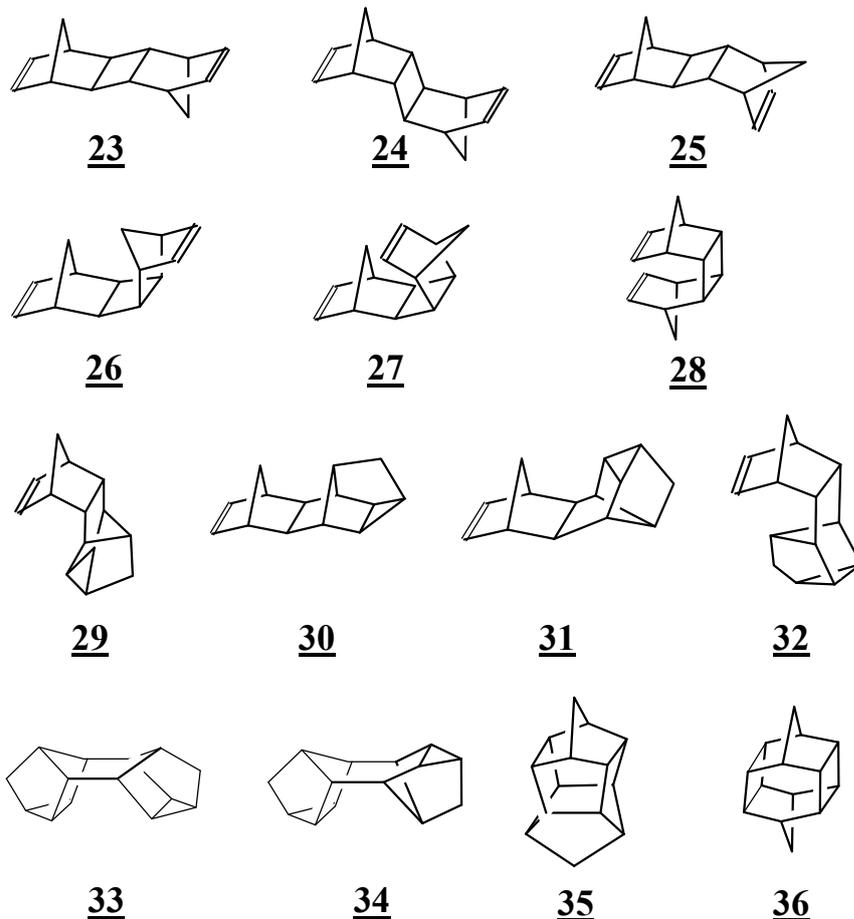
В ¹Н ЯМР спектрах продукта карбонилирования комплекса **20** наблюдается сдвиг сигналов H₁₃ от 2,0 м.д. в сторону высоких частот (до 4,0 м.д.). Сигнал метильной группы при 2,1 м.д. и двух сигналов карбонильных атомов углерода при 222,0 и 210,1 м.д. свидетельствуют о координации хлорида с металлом и существовании

интермедиата **21** в электрически нейтральной форме. Это подтверждается низкой удельной электропроводностью раствора (5,8 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹) и широкой полосой поглощения двух перекрывающихся карбонильных групп в ИК-спектре при 1699 см⁻¹.

В продукте **22** *цис-,экзо-*присоединение фрагмента PdC(O)R к двойной связи НБД подтверждается константой спин-спинового взаимодействия ³J(H₁₃-H₁₉), равной 5,8 Гц. В спектрах ЯМР присутствуют сигналы двух фрагментов НБД, сигналы одного из них аналогичны сигналам НБД-фрагмента комплекса **20**, а другого - сигналам НБД-фрагмента комплекса **21**. Химсдвиг карбонильной группы, входящей в палладацикл, равен 241,2 м.д., а частота ее колебания в ИК-спектре 1598 см⁻¹. В другом НБД-фрагменте эти величины равны, соответственно, 208,7 м.д. и 1703 см⁻¹.

4. Циклодимеризация НБД.

Каталитическая циклодимеризация НБД является уникальным процессом, иллюстрирующим связь между строением ключевых интермедиатов и продуктов. Образование циклических димеров НБД возможно как [2+2] (**23-28**), [2+4] (**29-32**) и [4+4] (**33-36**) присоединение и катализируется низзарядными комплексами Ni, Co, Fe, Rh, Ru [18-22].

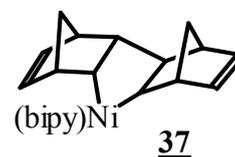


Никелевые комплексы наиболее эффективно катализируют [2+2] циклоприсоединение. При этом образуются исключительно димеры *транс*-строения **23-25**. Циклодимеризация НБД протекает как внутримолекулярное взаимодействие координированных лигандов, в котором важную роль играют как π -, так и σ -комплексы.

В основе механизма димеризации НБД лежат представления о тетраэдрическом строении никелевых интермедиатов и различных способах координации НБД – монодентатной или хелатной (схема 8) [23, 24]. В соответствии с ним практически весь никель находится в виде $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$, так как хелатная координация НБД термодинамически выгоднее монодентатной. Образование *транс*-димера **23** происходит из интермедиата **40**, содержащего четыре молекулы НБД, а димер **25** образуется из **39**. Интермедиаты находятся в равновесии с хелатным $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ **38**, присутствующим в доминирующих количествах. В этих стадиях равновесие сдвинуто в сторону комплексов, содержащих меньшее

количество НБД. Оценочные значения констант равновесия этих стадий ($K_{15 \leftrightarrow 16}$ и $K_{16 \leftrightarrow 17}$) составляют $5 \cdot 10^{-3}$.

Экспериментальное наблюдение интермедиатов циклодимеризации весьма затруднено вследствие их высокой лабильности. Никелациклопентановый комплекс с *bipy* – лигандом является единственной, по нашим данным, успешной попыткой их выделить и охарактеризовать [25].



Квантово-химические подходы позволяют уточнить и детализировать механизм процесса циклодимеризации НБД, оценить устойчивость, строение и реакционную способность интермедиатов. Авторами было выполнено теоретическое исследование в градиентном приближении метода DFT (PBE) с применением базисов TZ (Ni) – DZ.

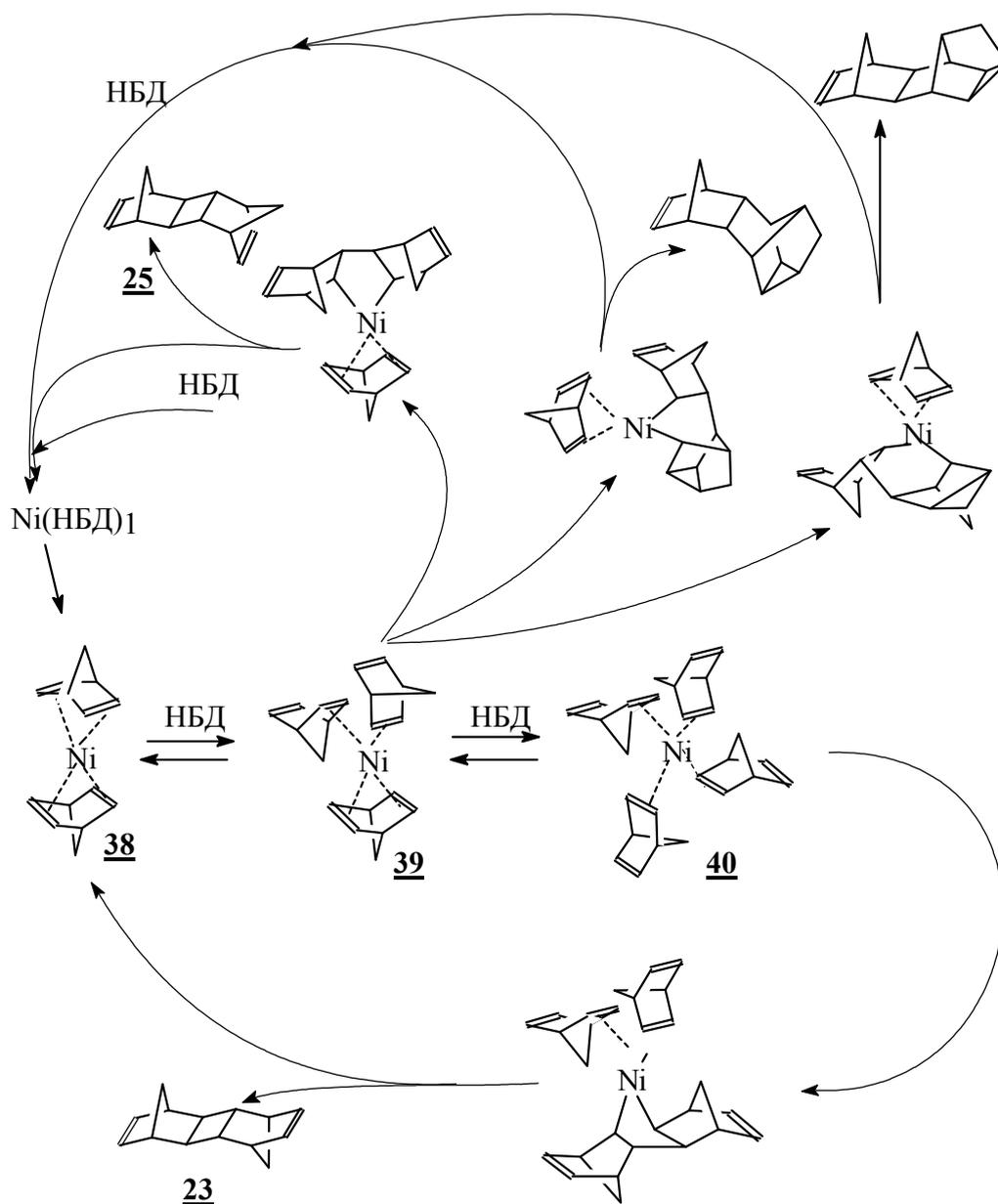
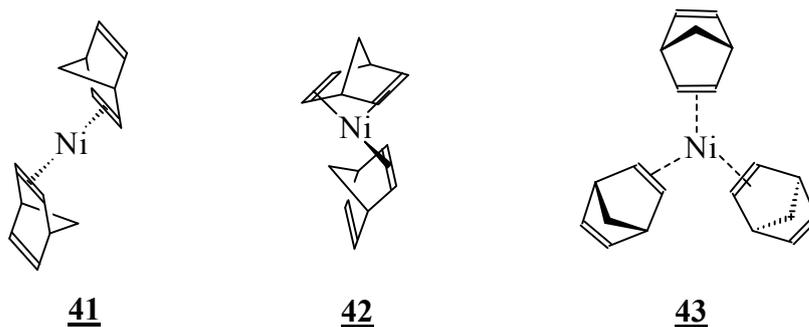


Схема 8. Механизм циклодимеризации НБД (по экспериментальным данным).

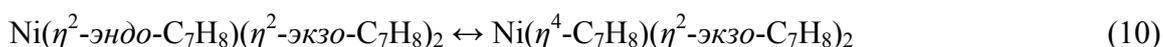
а) бис(норборнадиен)никелевые интермедиаты.

Как показали расчеты, комплексы $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ являются вероятными каталитически активными частицами, но в дополнение к экспериментальной схеме процесса, комплекс **38** способен привести только к димеру *эндо-эндо*. Для образования димера *эндо-экзо* необходимо участие в каталитическом цикле комплекса $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)$ (**41**), а для димера *экзо-экзо* – необходим комплекс $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)$ (**42**).



б) трис(норборнадиен)никелевые интермедиаты.

При вхождении свободной молекулы НБД во внутреннюю координационную сферу никеля в комплексах $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ образуются $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_3$. Составу $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_3$ соответствует два типа комплексов. В первом из них все НБД-лиганды координированы по η^2 -типу (**43**). Координационным полиэдром металла в **43** является треугольник, вершины которого занимают центры η^2 -координированных связей лигандов. Для данного типа



активационные барьеры лежат в пределах 5-8 ккал/моль, а рассчитанные относительные энергии Гиббса указывают на большую стабильность типа **43**.

Разница свободных энергий Гиббса между **38** и самым стабильным изомером комплекса **43** составляет 3,5-4,0 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальной оценкой константы равновесия реакции $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2 + \text{C}_7\text{H}_8 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_3$ [24]. Вероятно в схеме 8 вместо **39** следует рассматривать **43**.

в) тетракис(норборнадиен)никелевые интермедиаты.

Моделирование указывает на возможность дальнейшего насыщения координационной сферы никеля в трис(η^2 -норборнадиен)никелевых комплексах. Так, при присоединении НБД-молекулы к $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_3$ образуется тетракис(η^2 -норборнадиен)никель, причем в его составе НБД-лиганды могут иметь как *экзо*-, так и *эндо*-ориентацию. Строение этих комплексов напоминает тетраэдр, в центре которого находится металл, а в вершинах - координированные двойные связи НБД. Подвижность НБД-лигандов обуславливает существование изомеров у

комплексов возможно существование 10 изомеров, в которых молекулы НБД могут иметь как *экзо*-, так и *эндо*-координацию.

Во втором типе комплексов один из НБД-лигандов имеет η^4 -координацию (**39**), для которой также возможно существование изомеров. В частности, для $\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)(\eta^2\text{-экзо-C}_7\text{H}_8)_2$ возможно три изомера.

Возможен переход между обоими типами трис(норборнадиен)никелевых интермедиатов. К примеру, для превращений (10)

каждого типа $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_4$ – комплексов. Например, для $\text{Ni}(\eta^2\text{-экзо-C}_7\text{H}_8)_4$ возможно 3 изомера. Во всех рассмотренных интермедиатах *эндо*- η^2 -ориентация НБД-лиганда дестабилизирует комплекс в целом.

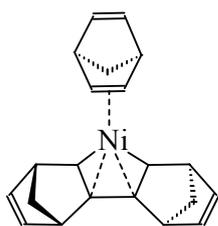
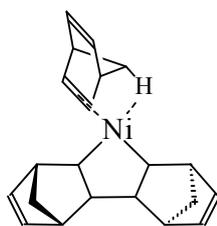
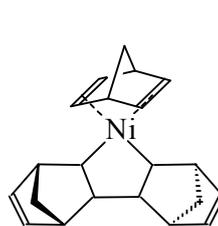
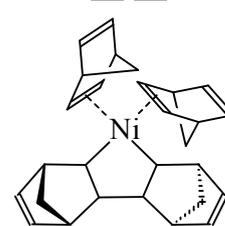
Таким образом, данные квантово-химического исследования подтверждают сделанный ранее вывод о существовании **40** [23, 24] в котором все НБД-лиганды координированы по *экзо*-типу.

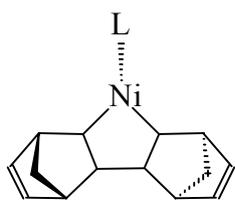
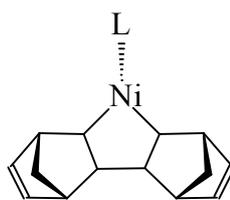
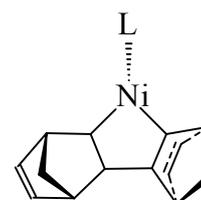
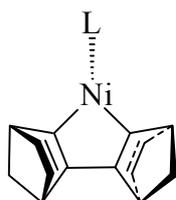
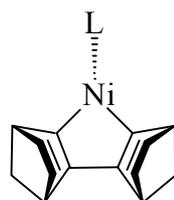
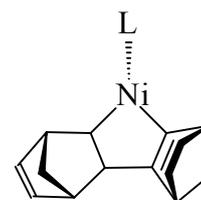
г) никелациклопентановые интермедиаты.

Исследование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) процесса циклодимеризации позволило установить существование четырех способов π -координации НБД-лигандов в металациклических интермедиатах (**44-47**).

В комплексе **44** НБД-лиганд может иметь *экзо*- или *эндо*-ориентацию, а в **47** два НБД лиганда могут занимать следующие положения: *экзо,экзо*; *экзо,эндо*; *эндо,экзо* и *эндо,эндо*.

Если классифицировать металациклические интермедиаты по строению НБД-фрагментов в металацикле, то можно выделить шесть основных типов **48-53**.

**44****45****46****47**

**48****49****50****51****52****53**

Тип σ -димерного-лиганда определяет строение димера НБД, образующегося из никелациклопентанового предшественника. Так, из **48** образуется димер *экзо-транс-экзо*, **49** – *экзо-цис-экзо*, **50** – *экзо-транс-эндо*, **51** – *экзо-цис-эндо*, **52** – *эндо-цис-эндо*, **53** – *эндо-транс-эндо*.

Экспериментальное наблюдение никелациклопентанового комплекса [23] согласуется с положением аналогичных интермедиатов на профиле реакции (схема 9).

д) механизм циклодимеризации НБД.

Рассмотрение путей реакции, включающих формирование комплексов $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_{2-4}$, позволило определить два наиболее вероятных маршрута (схема 9). В первом из них лимитирующей стадией является образование "ненасыщенного" никелациклопентанового комплекса с агостической Н-связью **45**. Во втором маршруте процесс лимитирует стадия окислительного присоединения **17-25**. Надо отметить, что второй маршрут хорошо согласуется с кинетическими данными, согласно которым порядок реакции по НБД равен двум. Свободная энергия активации процесса, вычисленная по кинетическим и теоретическим данным, составляет $22 \pm 2,5$ и $24-30$ ккал/моль соответственно, что может свидетельствовать о корректности данного механизма.

Анализ энергетических профилей реакции циклоприсоединения НБД в димеры *экзо-экзо* (схема 9) подтверждает, что образование *цис*-димера **26** невыгодно, как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения. Этот факт объясняет отсутствие в продуктах реакции димеров *цис*-строения (**26-28**).

5. Парамагнитные комплексы Ni(I), стабилизированные НБД, и их роль в каталитической гомодимеризации.

Постоянное совершенствование физических методов все чаще позволяет наблюдать интермедиаты непосредственно в ходе каталитической реакции. Однако при этом неизбежно возникает вопрос, связанный с их ролью в катализе. В качестве примера приведем интересные, на наш взгляд, данные, которые иллюстрируют трудности, возникающие при решении этой проблемы.

В ряде процессов, в частности, при димеризации и олигомеризации алкенов и диенов, катализируемых соединениями Ni, методом ЭПР зарегистрированы парамагнитные частицы, представляющие собой комплексы одновалентного никеля. Однако, имеющиеся данные не позволяют сделать однозначный вывод об их причастности к каталитической реакции [26-28].

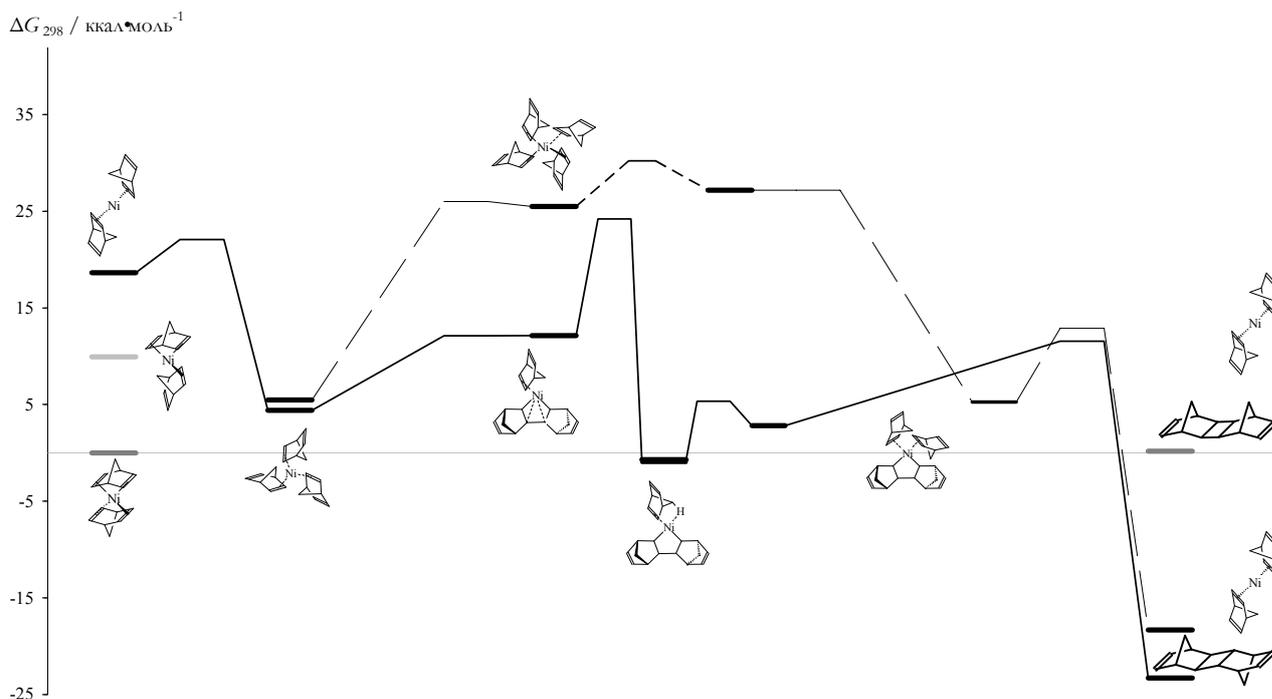


Схема 9. Энергетический профиль процесса циклодимеризации НБД в димеры *экзо-экзо* (**23** и **26**).

Так, в ходе каталитической димеризации НБД, где в качестве прекурсоров использовались гомолигандные η^3 -аллильные комплексы никеля $\text{Ni}(\eta^3\text{-all})_2$ (all - C_3H_5 , 1- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$, 2- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$), зафиксировано образование парамагнитного комплекса $\text{Ni}(\text{I})$ [29].

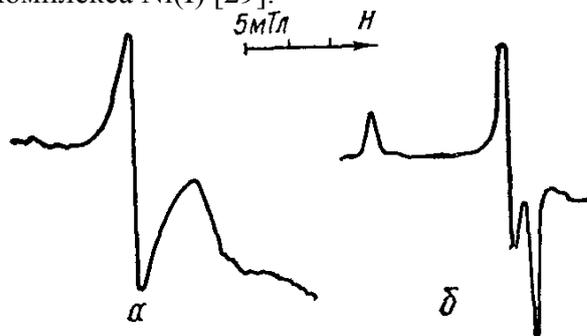


Рис.2. Спектры ЭПР комплекса $\text{Ni}(\text{I})$, полученного при взаимодействии $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ и НБД: а–298 К ($g=2,066\pm 0,003$), б – 77 К ($g_1=2,002$; $g_2=2,021$; $g_3=2,166$).

Растворитель – м-ксилол.

Спектр ЭПР комплекса (рис. 2) при 77 К характеризуется трехосной анизотропией g -фактора, а в растворе м-ксилола при 298 К представляет собой симметричные линии с полушириной $\Delta H = 2,6\pm 0,1$ мТл. Значения магнитных параметров свидетельствуют, что изотропные и анизотропные спектры

присущи никелю (I), $3d^9$, $s=1/2$. Неспаренный электрон практически полностью локализован на атоме металла на орбитали dx^2-y^2 . Варьирование строения аллильного лиганда не оказывает влияния на вид спектров ЭПР.

Образование парамагнитного комплекса никеля (I), не стабилизированного фосфинами, фосфитами или α,α -дипиридиллом, наблюдается впервые. Напротив, добавление указанных лигандов приводит к исчезновению парамагнитных частиц.

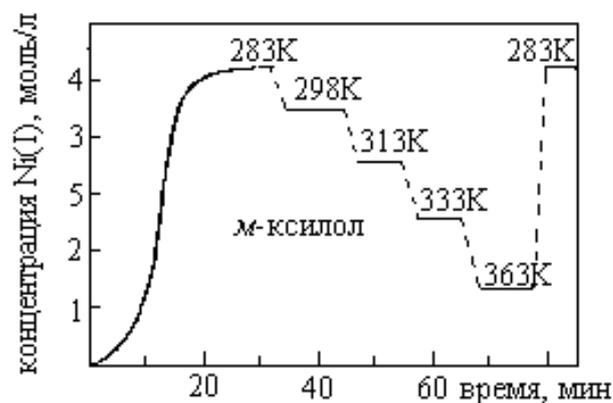


Рис.3. Зависимость равновесной концентрации парамагнитного комплекса никеля от температуры $C_{(\text{C}_3\text{H}_5)_2} = 0,050$ моль/л, растворитель м-ксилол.

Исследование комплексов Ni(I) затруднено из-за их низкой концентрации в реакционном растворе, не превышающей 10^{-4} от общего количества никеля. О том, что парамагнитные частицы находятся в равновесии с диамагнитными формами, свидетельствует температурная обратимость стационарной концентрации комплексов Ni(I) (рис. 3). Энергия перехода между парамагнитной и диамагнитной формами составляет 8 кДж/моль.

Поскольку комплекс Ni(I) формируется в системе, где протекает каталитическая реакция, были изучены кинетические особенности поведения этих частиц [30]. По данным балансовых и кинетических экспериментов на первом этапе происходит стехиометрическое взаимодействие $\text{Ni}(\text{I})_2$ с несколькими молекулами НБД, сопровождающееся замещением аллильных лигандов (реакция стехиометрического аллилирования НБД).

Зависимости, характеризующие

изменения концентраций НБД, его димеров и комплекса Ni(I) в ходе кинетического опыта, получены при независимом исследовании реакции методами газовой хроматографии и ЭПР (рис. 4). Образование парамагнитного комплекса никеля происходит в ходе индукционного периода (зависимость *a*). После его завершения концентрация Ni(I) выходит на стационарный уровень и не меняется в течение всего каталитического процесса. К этому времени в системе практически полностью отсутствует $\text{Ni}(\text{I})_2$. При введении $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ в исходный реакционный раствор (зависимость *б*) индукционный период на кривой Ni(I) отсутствует. Стационарный участок кривой Ni(I), вероятно, связан с наличием свободного НБД в системе. По мере его расходования уменьшается концентрация $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ и, следовательно, Ni(I). Очевидно, наличие комплекса $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$, так же как и $\text{Ni}(\text{I})_2$, является обязательным условием формирования Ni(I).

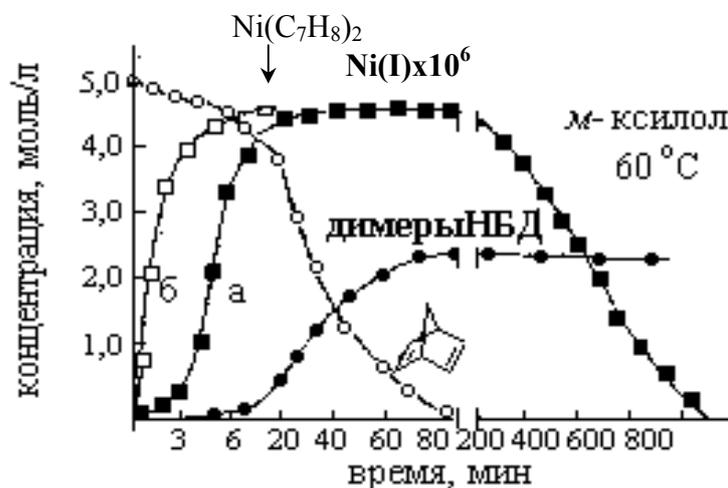


Рис. 4. Изменение концентраций НБД, его димеров и парамагнитного комплекса никеля в ходе кинетического опыта ($[\text{НБД}]_0 = 5,0$ моль/л, 333 К). *a* — без добавления $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]_0 = 0,050$ моль/л; *б* — с добавлением $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$ в реакционный раствор, $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]_0 = 0,025$ моль/л, $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)_2]_0 = 0,025$ моль/л.

Относительная стационарная концентрация парамагнитного никеля зависит от природы аллильного лиганда. Для комплексов $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{1-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ эти величины при 298 К составляют, соответственно $9 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ от общего количества никеля, что

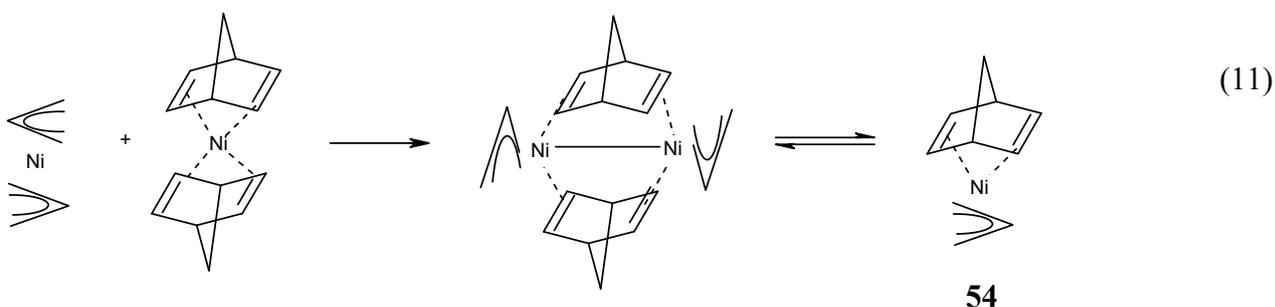
подтверждает участие аллильного лиганда в формировании Ni(I). Наблюдаемое внешнее соответствие кинетических кривых, характеризующих изменение концентраций НБД, его димеров и парамагнитного комплекса никеля, также как и стационарный уровень концентрации

Ni (I) в ходе реакции, указывают на его возможное участие как интермедиата в каталитической димеризации НБД.

Комплекс никеля (I) может иметь как аллильную **54**, так и гидридную **55** структуры и формироваться, соответственно, по реакциям (11) и (12).

Полученные результаты не позволяют

отдать предпочтение одному из маршрутов, но свидетельствуют о том, что образование комплексов Ni(I) в исследуемых условиях обусловлено уникальной способностью НБД стабилизировать малоустойчивые соединения переходных металлов в нехарактерных для них окислительных состояниях.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 05–03–08134; 05–03–32258 и 06–03–33091) и гранта Президента РФ (№ МК–5408.2006.3).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Flid V.R., Manulik O.S, Dmitriev D.V., Kuznetsov V.B., Evstigneeva E.M., Belov A.P., Grigor'ev A.A., Eurasian. //ChemTech Journal, 2001, V.3, N.2, P.201.
2. Handbook of Metathesis, (Ed. Grubbs R.H.) V.1, Wiley-VCH, 2003, P.8.
3. Bazan G.C., Oskam J.H., Cho H.-N., Park L.Y., Schrock R.R. //J. Am. Chem. Soc., 1991, V.113, P. 6899.
4. Hughes R.P., Powell J. //J. Organomet. Chem., 1971, V.30, P. C45.
5. Gallazzi M.C., Porri L., Vitulli G. //J. Organomet. Chem., 1975, V.97, P.131.
6. Catellani M., Chiusoli G.P., Dradi E., Salerno G. //J.Organomet.Chem., 1979, V.177, P.29.
7. Флид В.Р., Белов А.П., Григорьев А.А. и др. Авторские свидетельства СССР №1059828 (1982), №1066142 (1983), №1066143 (1983), №1088277 (1983), №1148269 (1984), №1148270 (1984).
8. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Галеев Д.К., Нефедов О.М., Толстикова Г.А. Изв. АН СССР, Сер.Хим., 1987, №1, P.138.
9. Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р. //Кинетика и катализ, 2004, V.45, N.2, P.188.

10. Евстигнеева Е.М., Манулик О.С., Флид В.Р., Столяров И.П., Козицина Н.Ю., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. //Известия РАН. Сер. Хим., 2004, №6, P.1292.
11. Cárdenas D.J., Echavarren A.M.. //New J. Chem., 2004, V.28, P.338.
12. Li C.-S., Cheng C.-H., Liao F.-L., Wang S.-L. //J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, P.710.
13. Markies B.A., Wijkens P., Kooijman H., Spek A.L., Boersma J., van Koten G. //J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, P.1420.
14. Catellani M., in Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Ed. E.-i. Negishi., 2002, P.1479.
15. Ivashita Y., Sakuraba M.. Tetrahedron Lett., 1971, P.2409.
16. Novikova E.V., Belov G.P., Sun W.H., Flid V.R. //Polymer Science Ser. A, 2006, V.48, N.5, P.462.
17. Van Asselt R., Gielens E.E.C.G., Rülke R.E., Vrieze K., Elsevier C.J. //J. Am. Chem. Soc., 1994, V.116, P.977.
18. Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B. //J. Amer. Chem. Soc., 1965, V.87, №12, P.2596.
19. Acton N., Roth R.J., Katz T.J. //J. Amer. Chem. Soc., 1972, V.94, №15, P.5446.
20. Schrauzer G.N., Bastian B.N., Fosselins G. //J. Amer. Chem. Soc., 1966, V.88, №21, P.4890.
21. Chow T.J., Wu M.-Y., Liu L.-K. //J. Organomet. Chem., 1985, V.281, P.33.
22. Chow T.J., Liu L.-K., Chao Y.-Sh. //J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1985, V.11, P.700.
23. Флид В.Р., Манулик О.С., Григорьев А.А., Белов А.П. //Кинетика и катализ, 1998, Т.39, № 1, С.56.
24. Флид В.Р., Манулик О.С., Григорьев А.А., Белов А.П. //Кинетика и катализ, 2000, Т.41, С.658.
25. Doyle M.J. //J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1976, P.376.
26. Шмидт Ф.К. Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации – Иркутск, ИГУ, 1986, 231с.
27. Lepetit C., Kermarec M., Oliver D. //J. Mol. Cat., 1989, V.51, P.73.
28. Сараев В.В., Ткач В.С., Крайкинский П.Б. и др. //Координационная химия, 1998, Т.24, №8, С.602.
29. Флид В.Р., Манулик О.С., Грундель Л.М., Белов А.П. //Теор. и эксперим. химия, 1990, Т.26, №4, С.490.
30. Флид В.Р., Манулик О.С., Грундель Л.М., Белов А.П. //Теор. и эксперим. химия, 1991, Т.27, №4, С.513.

М.С. Барри,
Т.А.Морозова,
Д.А.Орлов,
А.В.Крылов

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ η^3 -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ ДИЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

УДК 541.124; 541.128; 541.49; 546.98.

Исследованы кинетики образования и окисления гидроксилсодержащих η^3 -аллильных комплексов палладия на основе изопрена и сорбиновой кислоты в водных и водно-ацетоновых растворах в присутствии хлорид-ионов. Установлено наличие равновесия между $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ и аллильным комплексом в реакциях образования. Исследование реакционной способности η^3 -аллильных комплексов было проведено в реакциях окисления *p*-бензохиноном в присутствии DC1. В указанных условиях одновременно с окислением протекает реакция протодеметаллирования аллильного комплекса. Установлено, что в реакционной системе протекает, как непосредственное окисление η^3 -аллильного комплекса, так и прямое окисление диеновых производных с образованием продуктов различного строения. Определены кинетические и термодинамические характеристики исследуемых реакций.

Одним из важнейших направлений металлокомплексного катализа является окисление ненасыщенных, в частности диеновых, соединений в ценные кислородсодержащие продукты (ненасыщенные карбонильные соединения, спирты, диолы, простые и сложные эфиры, гетероциклические соединения фуранового ряда). Для реализации этих процессов весьма эффективными являются каталитические системы на основе солей Pd(II), в которых в роли ключевых интермедиатов выступают η^3 -аллильные комплексы [1]. Условия образования, строение и реакционная способность η^3 -аллильных комплексов – это три основных фактора, которые определяют направление и селективность различных превращений исходных субстратов. Знание этих факторов позволяет целенаправленно осуществлять

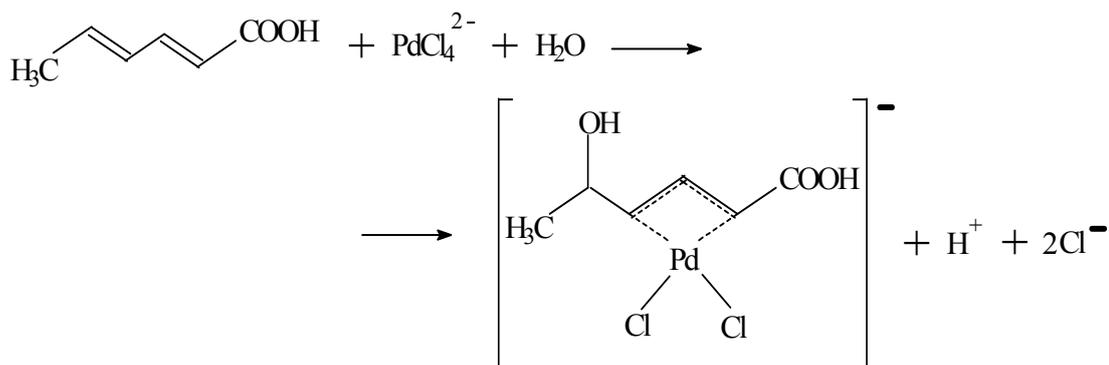
поиск оптимальных условий для проведения реакций и получать продукты заданного строения.

Имеющиеся в литературе сведения по окислению сопряженных диеновых производных посвящены, в первую очередь, процессам глубокого окисления под действием молекулярного кислорода, пероксидных соединений, хромата, дихромата и перманганата калия. При этом образуются предельные кислоты, альдегиды, лактоны; зачастую реакция сопровождается расщеплением углеродной цепи.

В то же время известно, что при каталитическом окислении сопряженных диеновых углеводородов под действием *p*-бензохинона или H_2O_2 , протекающем через промежуточное образование η^3 -аллильных комплексов палладия, основными первичными продуктами являются непредельные диолы [2]. Природа полярной группы, возникающей при β -углеродном атоме аллильных комплексов [3], определяется тем, в какой среде проводится синтез. Для получения комплексов с OH-группой в аллильном лиганде, необходимо провести реакцию в водной или в водно-органической среде. В качестве Pd-содержащего реагента может быть использован хлорид палладия, существующий в водной среде в присутствии избытка хлорид-ионов в виде комплексного иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

В настоящей работе выделены и исследованы комплексы палладия на основе изопрена и сорбиновой кислоты.

Взаимодействие сорбиновой кислоты с $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ в присутствии хлорид-ионов в водном растворе описывается стехиометрическим уравнением:



Водные растворы $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ имеют характерную окраску, что позволяет использовать для исследования кинетики реакции спектрофотометрический метод. Полученные результаты исследования были подтверждены данными по потенциометрии и ^1H -ЯМР-спектроскопии.

Исследование кинетики образования гидроксилсодержащего η^3 -аллильного комплекса палладия проводили в водных и водно-ацетоновых растворах в

присутствии хлорид-ионов. Реакцию проводили в термостатированном статическом реакторе, смешивая предварительно растворы PdCl_2 в присутствии NaCl и диенового производного.

Как видно из кинетических кривых (рис.1), в реакции с участием сорбиновой кислоты при больших временах контакта устанавливается равновесие между $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ и η^3 -аллильным комплексом.

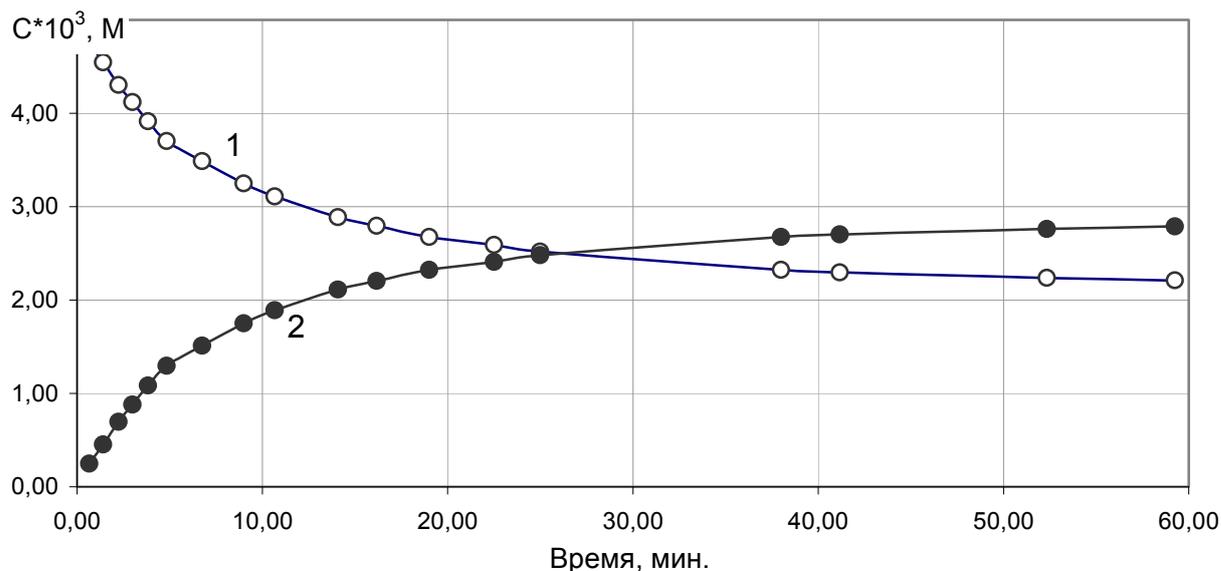


Рис. 1. Кинетика образования аллильного комплекса на основе сорбиновой кислоты: кинетические кривые (1) $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ и (2) аллильного комплекса $[[\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]]_0 = [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, температура 20°C).

Аналогичные кинетические кривые получены и для реакции с участием изопрена. Существенным отличием для реакции с участием изопрена является обязательное присутствие в растворе органического сорастворителя для создания гомогенной среды для сопряженного диена.

Как показали наши исследования, время установления равновесия и соотношение между $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ и η^3 -аллильным комплексом зависит от

концентрации хлорид-иона и кислотности среды, а также доли органического растворителя.

Варьирование концентрации хлорид-иона и кислотности среды позволило подобрать далекие от равновесия условия проведения кинетических исследований как для прямой, так и для обратной реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации сорбиновой кислоты изучали в интервале концентраций

последней $(2,5 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$ М и при фиксированных концентрациях $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ и хлорид-ионов, значения которых составляли: $2,5 \cdot 10^{-3}$ М и 0,25 М, соответственно, при температуре 20°C.

Зависимость скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ изучали в интервале концентраций последнего $(0,5 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$ М и при фиксированной концентрации сорбиновой кислоты и хлорид-ионов, значения которых составляли: $2,5 \cdot 10^{-3}$ М и 0,4 М соответственно, при температуре 20°C. Установлены первые порядки реакции по сорбиновой кислоте и по палладию.

Исследование влияния концентрации хлорид-ионов на скорость реакции было проведено в интервале концентраций $0,08 \div 0,38$ М. Реакцию проводили при фиксированной концентрации сорбиновой кислоты и $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, значения которых составляли по $2,5 \cdot 10^{-3}$ М. Использование системы $\text{NaCl}-\text{NaClO}_4$ обеспечивало поддержание ионной силы постоянной и равной 0,35 М. Полученные результаты показывают, что зависимость $k_2^{\text{набл}}$ от концентрации Cl^- может быть удовлетворительно описана уравнением, содержащим концентрацию хлорид-ионов в степени минус два.

Скорость реакции подчиняется кинетическому уравнению:

$$r = k_2^{\text{набл}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2] \cdot [\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]],$$

$$\text{где } k_2^{\text{набл}} \sim \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Введение органического растворителя в реакционную смесь (ацетон до 50% об.) показало, что ацетон является инертным растворителем, не оказывающим влияния на ход реакции и на структуру образующегося продукта. В общем случае установлено, что скорость реакции падает при увеличении доли ацетона и, соответственно, уменьшении величины диэлектрической проницаемости среды. Влияние температуры на скорость реакции изучали в интервале $20 \div 38^\circ\text{C}$ при начальных концентрациях $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2]_0$ и $[\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]]_0$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ М и $[\text{NaCl}]$ 0,15 М. На основании полученных данных был проведен расчет активационных

параметров исследуемой реакции: $\Delta H_{(\text{обр})}^\ddagger = 52,0$ кДж/моль и $\Delta S_{(\text{обр})}^\ddagger = -47$ кДж/моль.

Исследование обратной реакции кислотного распада η^3 -аллильного комплекса (протодеметаллирование) показало, что реакция протекает в мягких условиях и идет с достаточной скоростью при концентрации кислоты 0,5 моль/л при высоком хлоридном фоне $[\text{Cl}^-] = 2,0 - 4,0$ М. Зависимость скорости реакции от концентрации η^3 -аллильного комплекса изучали в условиях псевдонулевого порядка по HCl . Расчеты выполняли по начальным скоростям. Постоянство ионной силы обеспечивали использованием систем: $\text{NaCl}-\text{NaClO}_4$ и $\text{HCl}-\text{HClO}_4$. Опыты проводили до глубоких конверсий при начальной концентрации аллильного комплекса $[\eta^3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М, кислоты $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,3$ М и хлорид-ионов $[\text{Cl}^-] = 4,0$ М при температурах $t = 15-38^\circ\text{C}$. Установлено, что скорость реакции имеет первый порядок как по концентрации аллильного комплекса, так и по концентрации кислоты во всем исследованном диапазоне концентраций HCl , ионной силы и температуры и не зависит от концентрации хлорид-иона.

Таким образом, скорость реакции протодеметаллирования описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$r = k_2^{\text{набл}} \cdot [\eta^3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Расхождение в значениях констант скорости, определенных по спектрофотокolorиметрическим данным и ПМР-спектроскопии, составляет 30%.

Влияние температуры на скорость реакции изучали в интервале от 15 до 30°C при начальных концентрациях $[\eta^3]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,3$ М, $[\text{Cl}^-] = 4,0$ М, $I = 4,0$ М. На основании полученных данных была проведена оценка активационных параметров исследуемой реакции: $\Delta H_{(\text{обр})}^\ddagger = 74,8$ кДж/моль и $\Delta S_{(\text{обр})}^\ddagger = -61$ кДж/моль.

Сравнение термодинамических характеристик реакции образования η^3 -аллильных комплексов, полученных из кинетических данных и данных по равновесию совпадают в пределах ошибки

измерения, что подтверждает достоверность исследования. На основании полученных результатов предложена схема механизма процесса образования аллильного комплекса, включающего в себя равновесные стадии образования промежуточных η^2 - и η^4 -комплексов палладия.

Отрицательное значение энтропии активации как прямой, так и обратной реакции подтверждает многостадийность процесса. Исследование реакционной способности η^3 -аллильных комплексов было проведено в реакциях окисления в присутствии *n*-бензохинона.

Для сорбиновой кислоты в качестве исходного реагента был использован чистый η^3 -аллильный комплекс, в то время как для изопрена комплекс получали непосредственно в реакционной смеси. Реакцию проводили в среде D_2O в присутствии DCl . В указанных условиях одновременно с окислением протекает протодеметаллирование аллильного комплекса. Как было установлено, соотношение скоростей этих реакций зависит от концентрации кислоты и $NaCl$. Для обеспечения окислительной способности хинона достаточно присутствия DCl в концентрации $0,1 M$; при этом протодеметаллирование протекает с заметно меньшей скоростью, чем окисление. Реакция идет очень медленно ($\tau_{1/2} \sim 20$ суток). По результатам анализа спектров 1H -ЯМР установлено, что продуктом

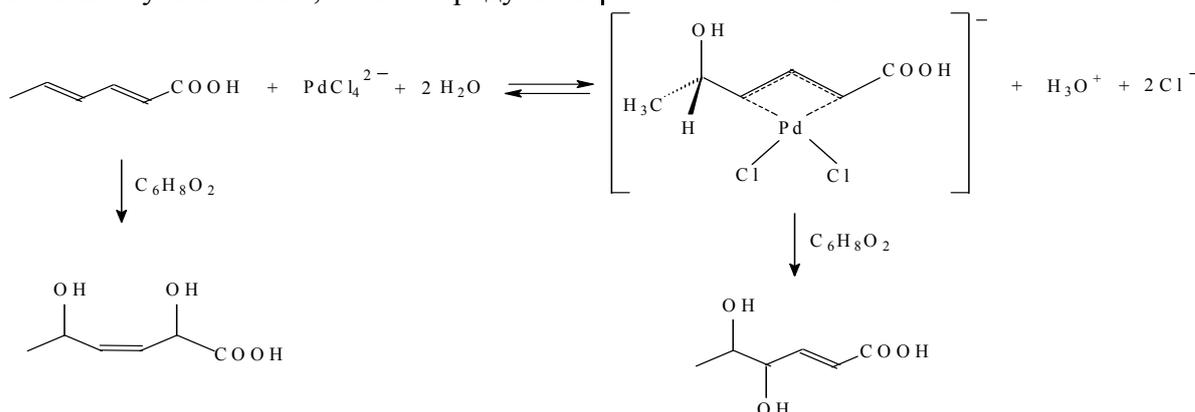
реакции является 4,5-дигидрокси-2-*транс*-гексен-1-овая кислота.

При повышении концентрации хлорид-иона более чем 1 моль/л скорость обратной реакции протодеметаллирования становится выше скорости окисления, и в системе образуется свободная сорбиновая кислота, которая также может участвовать в реакции окисления.

В работе показано, что проведение реакции окисления сорбиновой кислоты *n*-бензохиноном как в присутствии, так и в отсутствие $Na_2[PdCl_4]$ приводит к одинаковому продукту окисления - 2,5-дигидрокси-3-*цис*-гексен-1-овой кислоте. Реакцию проводили в среде D_2O при начальных концентрациях сорбиновой кислоты $0,01M$, хинона $0,06M$, $NaCl$ $0,5M$, DCl $0,1 M$. Скорость некаталитического окисления реакции, как и в предыдущем случае, очень мала ($\tau_{1/2} \sim 22$ суток).

В случае η^3 -аллильного комплекса на основе изопрена получены аналогичные результаты, при этом скорость процесса окисления комплекса существенно выше. Установлены первые порядки по комплексу и *n*-бензохинону. Наблюдаемая константа скорости зависит как от концентрации хлорид иона, так и кислотности среды.

Таким образом, результаты исследования окисления сорбиновой кислоты и ее палладиевого комплекса *n*-бензохиноном могут быть суммированы в рамках единой реакционной схемы:



ЛИТЕРАТУРА:

1. J.Tsuji. Palladium reagents and catalysts. John&Wiley Sons, 1998, 549 p.
2. Андари М.К., Крылов А.В., Белов А.П. Заторможенность вращения заместителей и изомерия в η^3 -аллильных комплексах палладия. Химическая связь и строение молекул, М: Наука, 1984, с. 208-220.
3. Imazumi J.E., Matsuhira T., Senda Y. //Organomet.Chem., 1985, v.280, p.441-448.

О.В. Носкова,
*А.В. Чураков,
*Л.Г. Кузьмина,
**Дж. А.К. Ховард,
Л.Ю. Аликберова,
С.М. Пестов

*Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова, РАН,
**Chemistry department, Durham University

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕЗОМОРФНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ. II. СТРОЕНИЕ *p*-ЭТОКСИФЕНИЛ- *p*'-ПЕНТИЛБЕНЗОАТА

УДК: 532.783:548.737

Методом РСА при 120,0 К и 296,0 К исследован *p*-этоксифенил-*p*'-пентилбензоат (1), обладающий мезофазой. Установлено взаимное расположение и наличие сопряжения бензольных колец и карбоксильной группы и ориентация бензольных колец соседних молекул.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее проведено исследование структуры двух соединений *n*-бутилоксифенил-*n*'-гексилокси-бензоата и *n*-гексилоксифенил-*n*'-бутилоксибензоата из класса ароматических сложных эфиров, которые обладают жидкокристаллическими свойствами [1]. В продолжение этих исследований в настоящей работе мы описываем результаты исследования структуры нового представителя этого класса соединений. Поскольку эти исследования имеют конечной целью создание модели структурного перехода от кристаллической фазы в нематическую, представляло особый интерес изучить структуру данного соединения не только при низких температурах, но также и при комнатной температуре. Поскольку температура плавления соединения невысока (62,6°C), мы предполагали на основе качественного сопоставления эллипсоидов тепловых колебаний атомов прийти к заключению о том, какие из молекулярных фрагментов приобретают большую подвижность при плавлении.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Бесцветные монокристаллы *n*-этоксифенил-*n*'-пентилбензоата (1), обладающего нематической мезофазой в узком интервале температур, выращены из раствора этилацетата. Температуры

фазовых переходов (*K* 62.6 *N* 63.3 *L*) определены методом ДТА [2] и находятся в хорошем соответствии с ранее полученными данными: *K* 63.0 *N* 63.4 *L* [3]. Параметры кристаллической ячейки, детали рентгеноструктурного эксперимента, а также расшифровки и уточнения структуры при двух температурах приведены в табл. 1. Монокристалл, имеющий форму плоской иглы, покрыли перфторированным маслом и поместили на дифрактометр с координатным детектором Bruker SMART CCD (излучение MoK α) при температурах 120,0(2) К и 296,0 К. Сканирование экспериментальных отражений проводилось в режиме 15 сек. на ступень в обоих случаях.

Структура расшифрована прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов (МНК) по F^2 . В разностном синтезе выявлены все атомы водорода. Окончательное уточнение структур МНК проведено в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. В низкотемпературном эксперименте атомы водорода уточнялись в изотропном приближении, а в эксперименте при комнатной температуре – по схеме «наездника». Все расчеты выполнены по программам SHELXS-86 [4] и SHELXL-97 [5].

Координаты атомов и другие экспериментальные данные депонированы в CCDC под регистрационным номером 231674 и 231675 для двух температур. Копия данных имеется в свободном доступе. Координаты неводородных атомов для низкотемпературного эксперимента приведены также в табл. 2

Таблица 1. Кристаллографические параметры и параметры расшифровки и уточнения структуры **1**.

Формула соединения	$C_{20}H_{24}O_3$	$C_{20}H_{24}O_3$
Молярная масса (кг/кмоль)	312,39	312,39
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
$a, \text{Å}$	5,5131(3)	5,5313(8)
$b, \text{Å}$	12,0565(6)	12,0568(18)
$c, \text{Å}$	14,2550(6)	14,521(2)
α , град	112,000(2)	108,721(7)
β , град	93,797(2)	93,660(7)
γ , град	97,094(1)	95,477(6)
$V, \text{Å}^3$	865,25(7)	908,4(2)
Z	2	2
ρ (выч.), г/см ³	1,199	1,142
$F(000)$	336	336
μ (MoK_{α}), мм ⁻¹	0,079	0,075
Размер кристалла, мм	0,44 x 0,10 x 0,06	0,44 x 0,10 x 0,06
Температура, К	120,0(2)	296,0(2)
Излучение, Å	$Mo K_{\alpha}(0,71073)$	$Mo K_{\alpha}(0,71073)$
Тип/область сканирования по θ , град.	$\omega / 1,55 - 28,98$	$\omega / 1,49 - 28,99$
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 7, -16 \leq k \leq 12, -19 \leq l \leq 19$	$-7 \leq h \leq 7, -16 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	6223	5315
Независимых отражений	4346 [$R(\text{int}) = 0,0241$]	4346 [$R(\text{int}) = 0,0335$]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4034	4136
Переменных уточнения	305	208
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0549, wR_2 = 0,1514$	$R_1 = 0,1207, wR_2 = 0,3460$
По всем отражениям	$R_1 = 0,0733, wR_2 = 0,1660$	$R_1 = 0,1852, wR_2 = 0,3811$
Добротность по F^2	1,132	1,167
Остаточная электронная плотность, min/max, e/Å ³	0,414 / -0,245	0,509 / -0,327

Таблица 2. Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные изотропные температурные факторы ($\times 10^3, \text{Å}^2$) для структуры **1**.

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
O(1)	11099(2)	1882(1)	2059(1)	30(1)	C(10)	9358(3)	2520(1)	-583(1)	21(1)
O(2)	7386(2)	995(1)	1126(1)	24(1)	C(11)	7665(3)	3323(1)	-435(1)	19(1)
O(3)	7539(2)	4106(1)	-925(1)	23(1)	C(12)	5909(3)	3356(1)	241(1)	21(1)
C(1)	9272(3)	1137(1)	1852(1)	20(1)	C(13)	5865(3)	2593(1)	769(1)	22(1)
C(2)	8744(3)	256(1)	2346(1)	19(1)	C(14)	9247(3)	4079(1)	-1652(1)	23(1)
C(3)	10558(3)	249(1)	3075(1)	22(1)	C(15)	8622(4)	4948(2)	-2134(1)	31(1)
C(4)	10141(3)	-544(1)	3569(1)	24(1)	C(16)	7526(3)	-2236(2)	3866(1)	27(1)
C(5)	7933(3)	-1350(1)	3346(1)	21(1)	C(17)	5270(3)	-2148(1)	4443(1)	23(1)
C(6)	6133(3)	-1332(2)	2614(1)	25(1)	C(18)	5010(3)	-3034(1)	4978(1)	23(1)
C(7)	6520(3)	-540(1)	2117(1)	22(1)	C(19)	2885(4)	-2909(2)	5610(2)	40(1)
C(8)	7566(3)	1801(1)	616(1)	20(1)	C(20)	2677(5)	-3749(2)	6183(2)	45(1)
C(9)	9301(3)	1753(1)	-50(1)	22(1)					

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

Строение молекулы при низкой температуре и нумерация атомов даны на рис. 1. Длины связей и валентные углы в ней приведены в табл. 3. Строение молекулы при комнатной температуре представлено на рис. 2. Сопоставление двух рисунков показывает, что с ростом температуры увеличиваются размеры

тепловых эллипсоидов всех атомов. Однако наиболее отчетливо этот эффект проявляется у атомов алифатических фрагментов. Тепловое движение концевых атомов алифатических фрагментов становится сильно анизотропным, тогда как эллипсоиды тепловых колебаний бензольных колец близки к сферам.

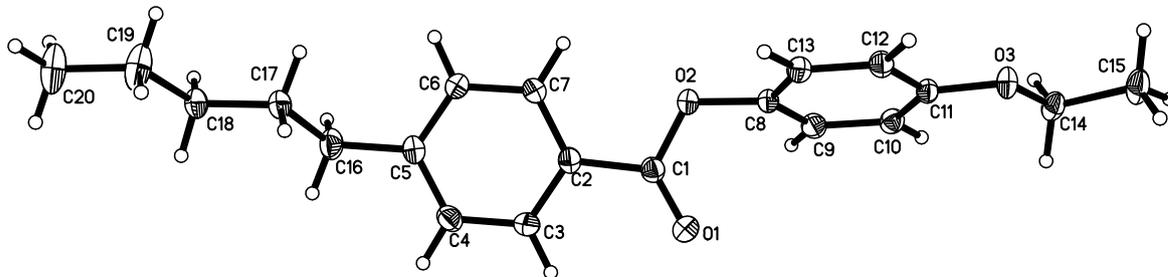


Рис. 1. Молекулярная структура в тепловых эллипсоидах при 120 К.

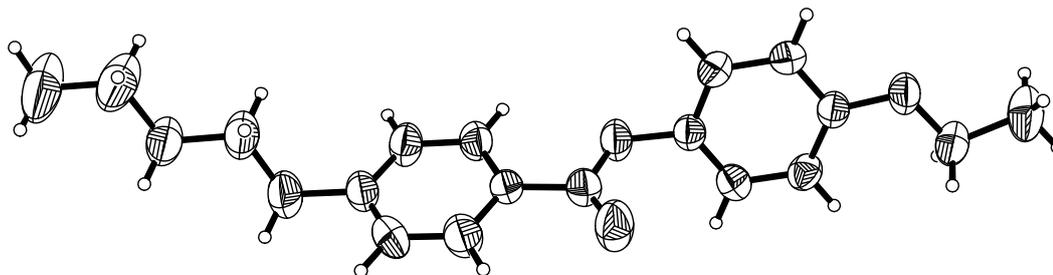


Рис. 2. Молекулярная структура в тепловых эллипсоидах при 296 К.

В молекуле исследованного соединения, как и в молекулах двух ранее изученных нами жидкокристаллических сложных ароматических эфиров [1], плоскость одного бензольного кольца практически копланарна плоскости карбоксильной группы (двугранный угол составляет $3,5^\circ$), тогда как плоскость второго бензольного кольца развернута по отношению к плоскости этой группы на большой угол. В данной молекуле этот угол равен $65,9^\circ$.

Копланарность карбоксильной группы и бензольного кольца C(2)...C(7) обусловлена эффектом сопряжения, которое осуществляется вопреки сильным стерическим отталкиваниям между орто-атомами водорода бензольного кольца и соответствующими атомами кислорода. Электронное влияние сложноэфирной группы сказывается и на распределении

длин связей в рассматриваемом бензольном кольце, в котором наблюдается небольшое, но систематическое (в сторону пара-хиноидной структуры) возмущение длин связей. Действительно, связи C(3)-C(4) и C(6)-C(7) систематически укорочены ($1,392(2)$ Å обе). Остальные длины связей в этом кольце изменяются в пределах $1,396(2) - 1,399(2)$ Å.

В карбоксильной группе формально ординарная связь C(1)-O(2) имеет длину $1,364(2)$ Å, а формально двойная связь C(1)=O(1) – $1,203(2)$ Å. Длина связи C(1)-C(2) составляет $1,491(2)$ Å. Эти значения соответствуют обычным для ароматических сложных эфиров [6]. Обычным также является и искажение валентных углов при ключевом атоме C(1) сложноэфирной группы [O(1)-C(1)-O(2) $123,8(1)$, O(1)-C(1)-C(2) $125,3(1)$, O(2)-C(1)-C(2) $110,9(1)^\circ$] [6, 7].

Таблица 3. Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в молекуле.

Связь	d	Связь	d
O(1)-C(1)	1,203(2)	C(6)-C(7)	1,392(2)
O(2)-C(1)	1,364(2)	C(8)-C(9)	1,383(2)
O(2)-C(8)	1,413(2)	C(8)-C(13)	1,389(2)
O(3)-C(11)	1,373(2)	C(9)-C(10)	1,399(2)
O(3)-C(14)	1,440(2)	C(10)-C(11)	1,396(2)
C(1)-C(2)	1,491(2)	C(11)-C(12)	1,404(2)
C(2)-C(3)	1,396(2)	C(12)-C(13)	1,390(2)
C(2)-C(7)	1,397(2)	C(14)-C(15)	1,512(2)
C(3)-C(4)	1,392(2)	C(16)-C(17)	1,528(2)
C(4)-C(5)	1,397(2)	C(17)-C(18)	1,527(2)
C(5)-C(6)	1,399(2)	C(18)-C(19)	1,513(2)
C(5)-C(16)	1,516(2)	C(19)-C(20)	1,520(2)
Угол	ω	Угол	ω
C(1)-O(2)-C(8)	117,7(1)	C(9)-C(8)-C(13)	121,6(1)
C(11)-O(3)-C(14)	117,6(1)	C(9)-C(8)-O(2)	120,7(1)
O(1)-C(1)-O(2)	123,8(1)	C(13)-C(8)-O(2)	117,6(1)
O(1)-C(1)-C(2)	125,3(1)	C(8)-C(9)-C(10)	119,5(1)
O(2)-C(1)-C(2)	110,9(1)	C(11)-C(10)-C(9)	119,5(1)
C(3)-C(2)-C(7)	119,6(1)	O(3)-C(11)-C(10)	124,5(1)
C(3)-C(2)-C(1)	117,7(1)	O(3)-C(11)-C(12)	115,3(1)
C(7)-C(2)-C(1)	122,7(1)	C(10)-C(11)-C(12)	120,2(1)
C(4)-C(3)-C(2)	119,9(1)	C(13)-C(12)-C(11)	119,9(1)
C(3)-C(4)-C(5)	121,2(1)	C(8)-C(13)-C(12)	119,2(1)
C(4)-C(5)-C(6)	118,1(1)	O(3)-C(14)-C(15)	107,3(1)
C(4)-C(5)-C(16)	120,8(1)	C(5)-C(16)-C(17)	115,2(1)
C(6)-C(5)-C(16)	121,0(1)	C(18)-C(17)-C(16)	112,7(1)
C(7)-C(6)-C(5)	121,3(1)	C(19)-C(18)-C(17)	113,7(1)
C(6)-C(7)-C(2)	119,8(1)	C(18)-C(19)-C(20)	114,1(1)

Большой разворот второго бензольного кольца C(8)...C(13) по отношению к сложноэфирной группе свидетельствует об отсутствии сопряжения между этими фрагментами молекулы. При этом длина связи O(2)-C(8), равная 1,413(2) Å, увеличена по сравнению с длиной формально ординарной связи O(2)-C(1) сложноэфирного фрагмента, в котором существует значительная делокализация π -электронной плотности по фрагменту O=C—O.

Длины связей C-C во втором бензольном кольце C(8)...C(13) варьируют в пределах 1,383(1) – 1,404(2) Å, причем не обнаруживается никакой систематичности в их изменении, что свидетельствует о слабом электронном влиянии заместителей этого кольца на его геометрию.

Боковая цепь O(3)-C(14)-C(15) практически копланарна плоскости бензольного кольца C(8)...C(13). Торсионный угол C(11)-O(3)-C(14)-C(15) ($176,1^\circ$) соответствует транс-конформации этого фрагмента. Такая ориентация, по-видимому, обусловлена участием неподеленной электронной пары атома кислорода O(3), находящейся на p -орбитали во взаимодействии с π^* -системой бензольного кольца. Вывод об sp^2 -гибридном состоянии атома кислорода можно сделать на основании величины его валентного угла, равного $117,6(1)^\circ$, а также длины связи O(3)-C(11), равной 1,373(2) Å. Последняя оказывается короче, чем связь O(2)-C(8), соответствующая отсутствию сопряжения неподеленной электронной пары атома O(2) с кольцом C(8)...(13), а sp^3 -гибридизации атома кислорода обычно

соответствуют углы, близкие к $111 - 113^\circ$ [6, 7] наблюдающиеся в простых алифатических эфирах, включая краун-эфиры.

Алифатический заместитель первого бензольного кольца C(16)...C(20) имеет конформацию плоского зигзага.

Торсионные углы вокруг связей C(16)-C(17) $-178,1^\circ$, C(17)-C(18) $176,3^\circ$ и C(18)-C(19) $-177,5^\circ$ соответствуют транс конфигурации. Этот почти плоский фрагмент повернут к плоскости бензольного кольца C(2)...C(7) на угол $58,4^\circ$.

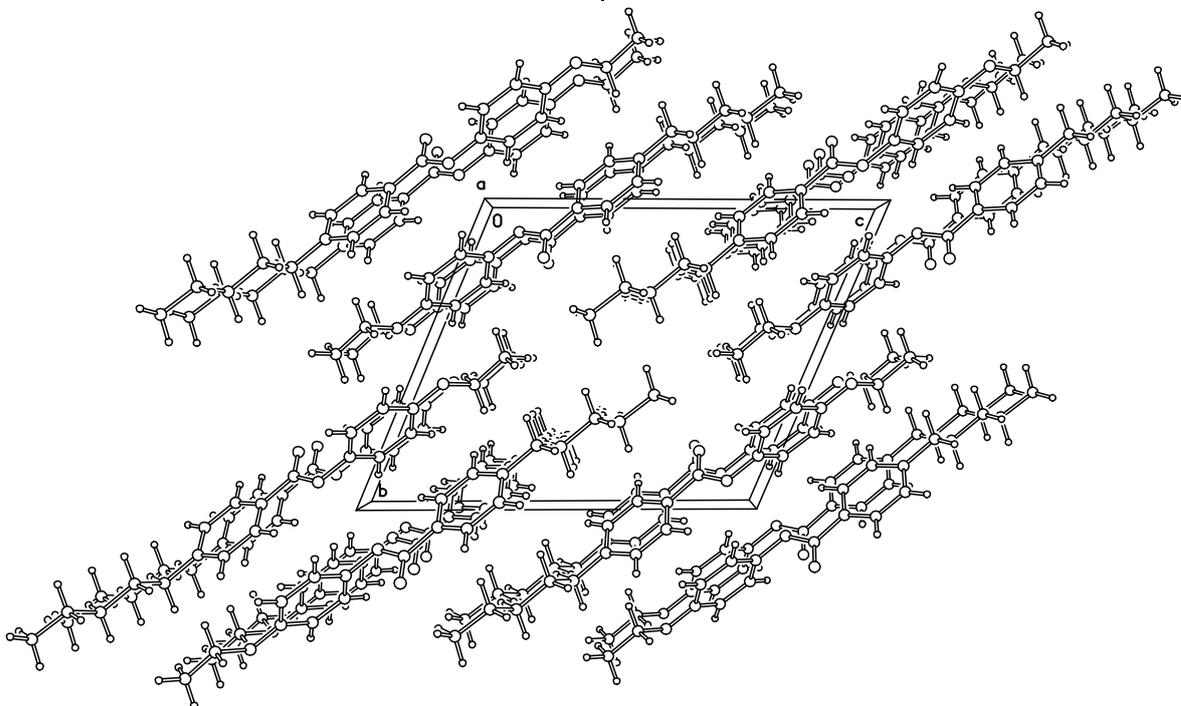


Рис. 3. Общий вид кристаллической упаковки в проекции вдоль оси *a*.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ УПАКОВКА

На рис. 3 показана упаковка молекул в кристалле в проекции вдоль самой короткой оси *a*. Отчетливо видно, что молекулы в кристалле ориентированы своими длинными осями вдоль диагонали *bc*. Бензольные кольца контактируют с одной стороны с бензольными кольцами соседних молекул, а с другой - с алифатическими фрагментами соседних молекул.

В кристалле отсутствует стопочная укладка ароматических фрагментов, что хорошо видно на рис. 4, где фрагмент кристаллической упаковки показан в проекции на плоскость кольца C(8)...C(13) одной из молекул. Молекулы в ряду А, В, С, а также D, Е, F связаны между собой трансляцией вдоль оси *a*. Пары молекул А – D, В – Е и С – F связаны между собой центрами симметрии.

Отметим кажущееся сближенным расположение одноименных атомов кислорода типа O(2) молекул, объединенных центрами симметрии

[O(2A)...O(2D), O(2B)...O(2E), или O(2C)...O(2F)]. Однако расстояние между ними, равное $3,813 \text{ \AA}$, слишком велико, чтобы предположить существование слабого специфического взаимодействия.

Иначе обстоит дело с взаимным расположением ароматических колец пары centrosymmetrically связанных молекул. В силу указанной симметрии взаимного расположения этих молекул, двугранный угол между плоскостями близко расположенных колец соседних молекул в точности равен двугранному углу между бензольными кольцами в самой молекуле, то есть составляет $62,5^\circ$. Такое близкое к перпендикулярному взаимное расположение бензольных колец двух соседних молекул, согласно неэмпирическому квантовохимическому расчету, отвечает минимуму энергии [8]. Стабилизация такой геометрии обусловлена слабым взаимодействием C–H...π, которое рассматривается как слабая водородная связь между C–H группой, являющейся слабой кислотой, и

π -системой, являющейся слабым основанием [9]. Эта геометрия благоприятна и для аттрактивного квадруполь-квадрупольного взаимодействия [10]. Все эти специфические взаимодействия, определяющие тип упаковки молекул в кристалле являются слабыми. Соответствующие межмолекулярные контакты соответствуют суммам ван-дер-ваальсовых радиусов. В частности, например,

расстояния от атома C(7A) и атома водорода при нем до плоскости бензольного кольца C(8D)...C(13D), равные 2,88 и 3,57 Å, соответственно близки к величинам ван-дер-ваальсовых контактов.

Авторы выражают признательность РФФИ (проект 01-03-32474) и Royal Society of Chemistry (RSC Journal Grants for International Authors для Л.Г.К) за финансирование данной работы.

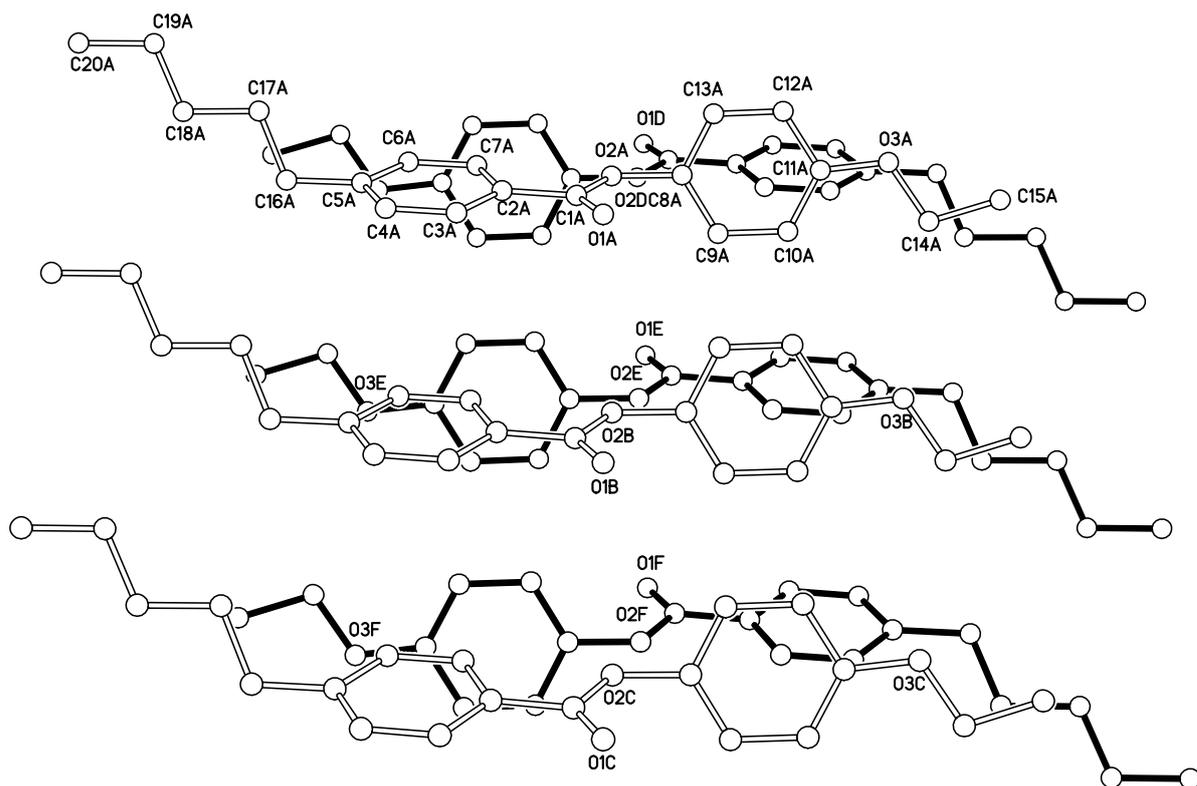


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки, показывающий взаимную ориентацию соседних молекул; буквенный символ в номере атома обозначает принадлежность атома к разным молекулам (типа А, В, ...F).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Носкова О.В., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К., Молочко В.А., Пестов С.М. //Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 687.
2. Молочко В.А., Болотин Б.М., Курдюмов Г.М. /В кн.: Иваново: Ив.ГУ. 1976. с. 111.
3. Neubert M.E., Carlino L.T., Fishel D.L., D'Sidocky R.M. //Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 59. P. 253.
4. Sheldrick G.M. //Acta Crystallogr. A. 1990. V. 46. P. 467.
5. Sheldrick G.M. SHELXL-93 - Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Guttingen. Germany. 1997.
6. Allen F.H., Kennard O., Watson D.V. et al. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. P. S1.
7. Allen F.H., Kennard O. //Chem. Des. Aut. News. 1993. V. 8. P. 1.
8. Müller-Dethlefs K., Hobza P. //Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 143.
9. Takahashi H., Tsuboyama S., Umezawa Y. et al. //Tetrahedron. 2000. V. 56. P. 6185.
10. Hobza P, Selzle H.L., Schlag E.W. //Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 1767.

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

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ СХЕМЫ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАН – БЕНЗОЛ – ЭТИЛБЕНЗОЛ – Н-ПРОПИЛБЕНЗОЛ С АНИЛИНОМ В КАЧЕСТВЕ РАЗДЕЛЯЮЩЕГО АГЕНТА. I - КОМПЛЕКСЫ ИЗ ДВУХОТБОРНЫХ КОЛОНН

УДК 536.75.66.01523: 51812

Рассмотрен процесс экстрактивной ректификации смеси циклогексан-бензол-этилбензол-н-пропилбензол в комплексах из двухотборных колонн. Синтезированы возможные работоспособные варианты организации процесса. Каждое из полученных решений подвергнуто параметрической оптимизации по критерию минимальных суммарных затрат энергии в кубах колонн. Получено оптимальное по заданному критерию технологическое решение, имеющее энергозатраты в 2-3 раза меньшие, чем остальные.

Процессы ректификации обладают значительной энергоемкостью. Поэтому разработка и применение оптимальных решений, обеспечивающих энергосбережение, являются актуальными задачами. Сложность задачи создания оптимальных схем разделения определяется, прежде всего, поливариантностью организации процесса. Согласно формуле С.В.Львова [1,2], для разделения зеотропных многокомпонентных смесей число вариантов технологических схем (Z) может быть выражено соотношением (1):

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

где n – число продуктовых фракций.

Задача синтеза схем разделения становится еще более сложной при ректификации азеотропных смесей. Данный вопрос активно исследуется в настоящее время [3-11].

Для синтеза схем экстрактивной ректификации четырехкомпонентной смеси циклогексан-бензол-этилбензол-н-пропилбензол с экстрактивным агентом (ЭА) анилином использована методика, предложенная в [12]. Согласно этому алгоритму вся процедура синтеза

схем экстрактивной ректификации делится на две части, синтез проводится отдельно для каждой группы схем экстрактивной ректификации (схемы с применением экстрактивного агента на первом этапе разделения и схемы с предварительным фракционированием исходной смеси на зеотропную и азеотропную составляющие). В основе алгоритма лежат графовые трансформации схем ректификации многокомпонентных зеотропных смесей, а также ряд допущений:

- 1) имеется такой экстрактивный агент S , который позволяет обеспечить разделение всей n -компонентной смеси на чистые компоненты;
- 2) применение экстрактивного агента не ведет к инверсии относительных летучестей;
- 3) экстрактивный агент является самым тяжелокипящим компонентом смеси.

В качестве прообразов для синтеза рассматриваются наборы схем ректификации зеотропных смесей из простых двухсекционных колонн. При этом считается, что разделению подвергается $(n+1)$ -компонентная смесь, состоящая из n -компонентной исходной азеотропной смеси и экстрактивного агента. Поскольку применение экстрактивного агента снимает термодинамико-топологические ограничения на составы конечных продуктов, то всю смесь можно рассматривать как зеотропную. Поэтому в нашем случае для разделения пятикомпонентной смеси (циклогексан-бензол-этилбензол-н-пропилбензол-анилин) можно рассматривать 14 различных технологических схем в соответствии с (1) (рис.1).

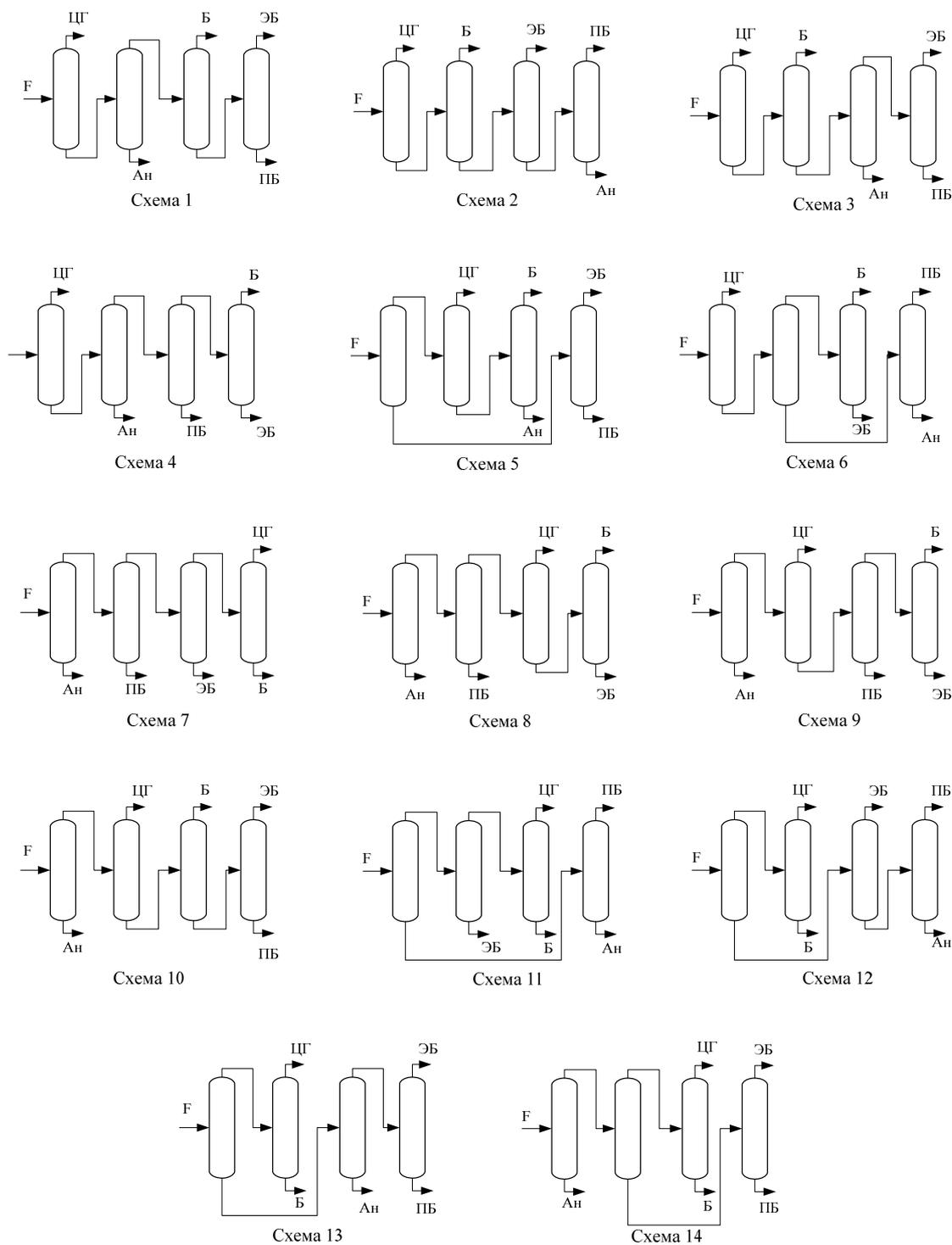


Рис. 1. Схемы-прообразы разделения четырехкомпонентной зеотропной смеси бензол – циклогексан – этилбензол – н-пропилбензол в присутствии разделяющего агента анилина

Рассмотрим алгоритм синтеза схем экстрактивной ректификации [12]. Представим схемы (рис.1) в виде ориентированных графов с вершинами-колоннами и фракциями, ребрами - потоковыми связями между ними (рис.2). Вершины-фракции пометим соответствующими буквами. Так, например, граф схемы 1

(рис. 1) будет иметь вид, представленный на рис.2.

Следующим этапом синтеза является расщепление потока F ($n+1$)-компонентной смеси на два индивидуальных потока – n -компонентную смесь F_n и поток экстрактивного агента A_n (рис. 3) и организация цикла по экстрактивному агенту (рис.4).

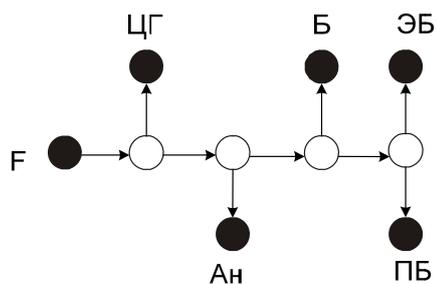


Рис.2. Представление схемы ректификации в виде орграфа O_1 : \circ – вершины–колонны; \bullet – вершины–фракции.

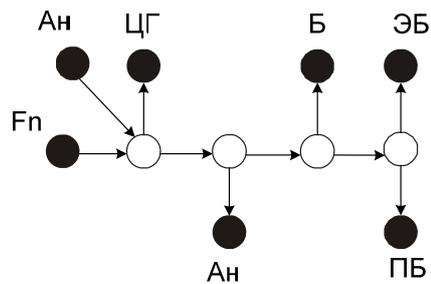


Рис.3. Орграф O_2 , полученный расщеплением вершины F графа O_1 .

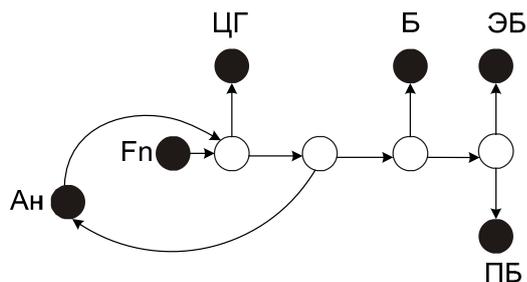


Рис.4. Орграф O_3 , полученный отождествлением одноименных вершин – фракций (Ан) орграфа O_2 .

Для всех схем, представленных на рис.1, были проведены такие операции. В результате получены орграфы схем экстрактивной ректификации (рис.5).

Одним из условий работоспособности синтезированных по предложенному алгоритму схем является наличие в орграфе цикла. Под этим термином подразумевается возможность обхода ряда вершин графа с возвращением в исходную вершину с учетом направленности ребер. При этом цикл должен иметь в своем составе, по крайней мере, две вершины, эксплицирующих (отображающих) колонны. Вторым условием работоспособности предложенных схем является ввод экстрактивного агента в колонну разделения азеотропной пары компонентов [12]. Перечисленным условиям работоспособности отвечают графы схем 1 – 6, которые представлены на рис. 6.

Отметим, что схемы 1-4, 6 относятся к первому классу схем экстрактивной ректификации, который характеризуется подачей экстрактивного агента в первую колонну комплекса. Схема 5 относится ко второму классу, в котором первоначально смесь подвергается фракционированию с выделением зеотропной составляющей

[13]. Каждую из полученных схем подвергли параметрической оптимизации по критерию минимума суммарных энергозатрат в кубах колонн. Рассмотрим процедуру оптимизации на примере схемы 5.

Исходная смесь, содержащая циклогексан, бензол, этилбензол, н-пропилбензол, поступает на разделение в колонну 1, где происходит отделение зеотропной и азеотропной составляющих друг от друга. Верхним продуктом колонны 1 является фракция азеотропообразующих компонентов – циклогексан-бензол, а кубовым продуктом – смесь этилбензола и н-пропилбензола, которая далее разделяется в простой двухсекционной колонне 4. Разделение смеси циклогексан – бензол происходит с применением традиционного комплекса экстрактивной ректификации с тяжелолетучим разделяющим агентом (анилин). Азеотропную смесь подают в середину колонны 2, а экстрактивный агент – в верхнюю её часть.

Таким образом, происходит выделение циклогексана в качестве дистиллята колонны 2. Оставшуюся смесь бензола и анилина разделяют в колонне регенерации 3, бензол отбирают с верха колонны, а экстрактивный агент – с низа и направляют на рецикл в колонну 2.

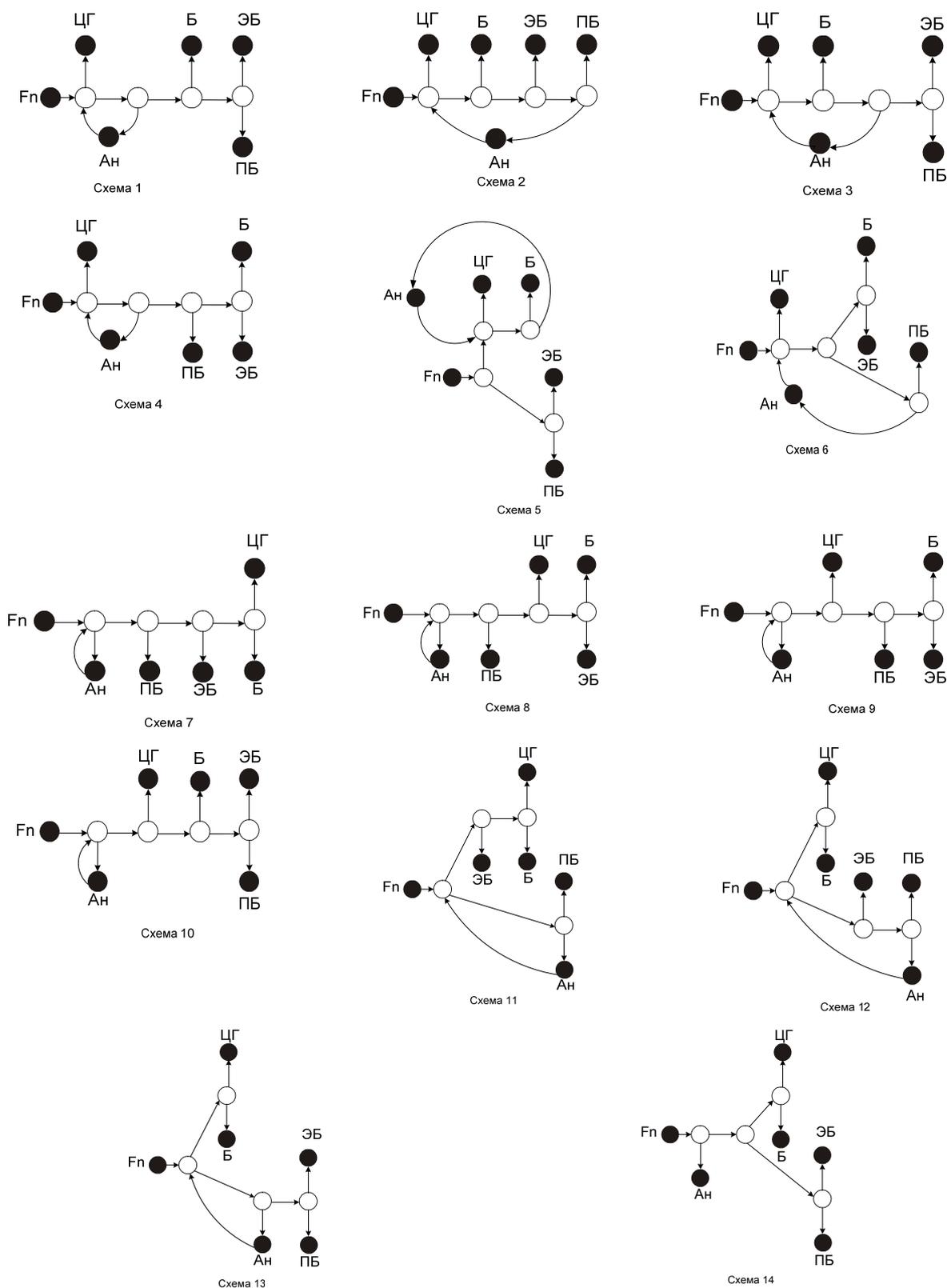


Рис.5. Орграфы схем экстрактивной ректификации из двухотборных колонн для разделения смеси циклогексан–бензол–этилбензол–н-пропилбензол с экстрактивным агентом анилином.

Задача оптимизации состоит в определении температуры и расхода экстрактивного агента, уровней ввода исходной смеси и разделяющего агента, обеспечивающих при фиксированных

количестве, составе и температуре исходной смеси и заданном качестве продуктовых потоков, минимальное значение критерия оптимизации.

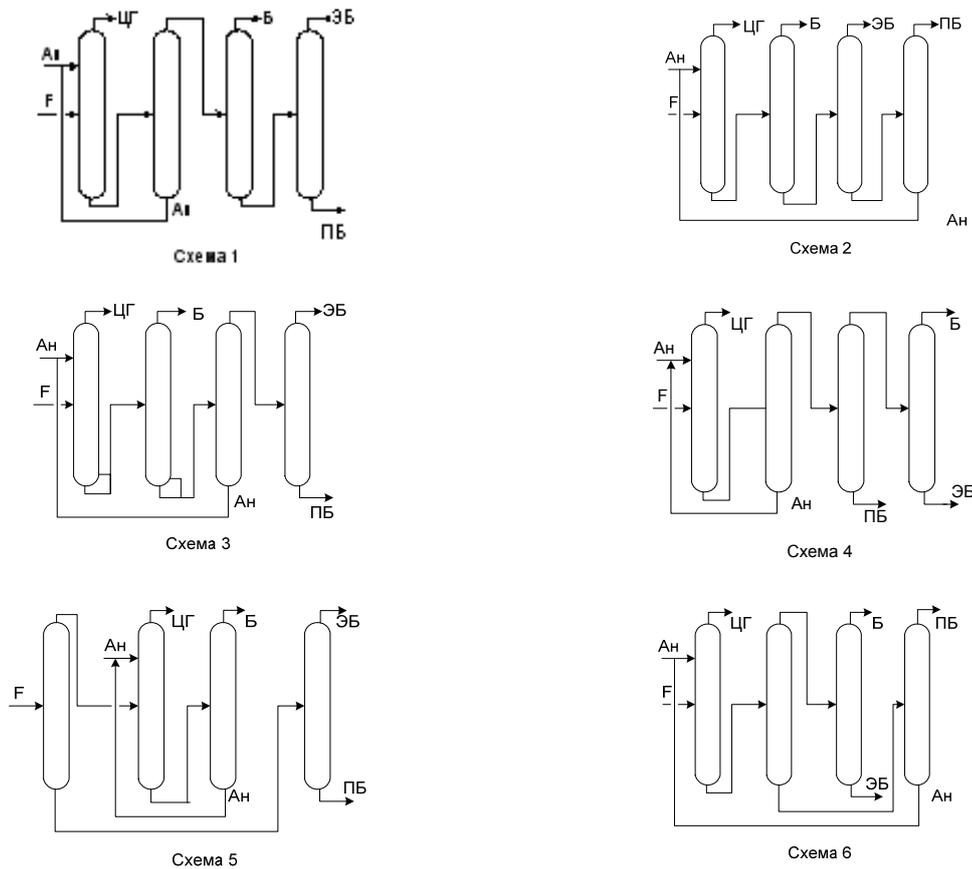


Рис.6. Работоспособные технологические схемы экстрактивной ректификации смеси циклогексан–бензол–этилбензол–н-пропилбензол с экстрактивным агентом анилином.

Все расчеты проводили на 100 кмоль/ч четырехкомпонентной смеси эквимолярного состава. Качество продуктовых фракций задавали равным 99% мол. целевого компонента, экстрактивного агента – 99,9% мол. Разделяемую смесь подавали в колонну при температуре кипения.

Расчеты проводили в программно-ориентированном комплексе PRO-II.

На первом этапе параметрической оптимизации исследовали влияние на энергозатраты температуры подачи в колонну ЭА при фиксированном соотношении исходная смесь: ЭА=1:1 (табл.1).

Таблица 1. Влияние температуры подачи ЭА (100 кмоль/час) на параметры работы комплекса.

$T_{ЭА}, ^\circ\text{C}$	$N_{ЭА}/N_F$	R_2	Энергозатраты, ГДж/час	
			Q_2	Q_5
60	4/11	0,282	1,741	11,302
70	5/13	0,406	1,688	11,247
80	5/13	0,607	1,685	11,243
90	4/13	0,822	1,681	11,241
100	4/13	1,054	1,680	11,239

Практически критерий оптимизации оказался малочувствителен к этому параметру. При этом, однако, существенно изменяется значение флегмового числа. По-видимому, с ростом температуры экстрактивного агента снижается его эффективность, что компенсируется увеличением количества флегмы. Дополнительный подвод тепла, требующийся

для увеличения флегмового числа, практически полностью компенсируется за счет повышения теплосодержания потока ЭА. Далее определяли зависимость энергозатрат на разделение от расхода ЭА (рис. 7). Видно, что существует оптимальное количество подаваемого разделяющего агента. Для температуры 100 $^\circ\text{C}$ оно составляет 45 кмоль/час.



Рис. 7. Зависимость энергозатрат на разделение от расхода ЭА при температуре его подачи 100°C. Уровни подачи $N_{ЭА}/N_F = 4/13$.

Появление минимума на зависимости суммарных энергозатрат от расхода ЭА можно легко объяснить, если рассмотреть изменение численного соотношения величин $Q_{ЭА}$, Q_W и $Q_{конд}$ в уравнении теплового баланса, представленного в виде:

$$Q_{кип} = Q_D + Q_W + Q_{конд} - Q_F - Q_{ЭА} \quad (2)$$

С уменьшением расхода анилина от 70 до 40 кмоль/ч увеличивается флегмовое число и, соответственно, энергозатраты на конденсацию. Наряду с этим уменьшается количество тепла, приносимое в колонну

с потоком экстрактивного агента. Это приводит к росту $Q_{кип}$. С другой стороны, за счет уменьшения кубового потока происходит снижение Q_W , а следовательно и $Q_{кип}$. При уменьшении расхода от 100 до 70 кмоль/ч происходит уменьшение флегмового числа. При фиксированном значении расхода ЭА на уровне 45 кмоль/час увеличение температуры ЭА не приводит к изменению значения критерия оптимизации, но влечет за собой изменение флегмового числа (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость энергозатрат на разделение от $T_{ЭА}$ и расхода ЭА, $N_{ЭА}/N_F=4/13$.

$T_{ЭА}$, °C	Опт. расход ЭА, кмоль/ч	R_2	Энергозатраты, ГДж/час	
			Q_2	Q_{Σ}
60	45	1,133	1,626	10,675
70	45	1,027	1,627	10,676
80	45	0,929	1,627	10,676
90	45	0,837	1,627	10,677
100	45	0,753	1,627	10,677

Зависимость энергозатрат на разделение от расхода и уровней подачи ЭА и смеси исследовалась в интервалах подачи ЭА 3-5 тарелки, исходной смеси 12-15 тарелки. В табл.3 представлены данные по полученным локальным оптимумам. При снижении температуры ЭА расположение тарелок подачи ЭА и питания не изменяется ($N_{ЭА}/N_F = 4/13$), оптимальный расход равен 45 кмоль/час. Минимальное значение критерия оптимизации достигается при температуре 100°C, хотя критерий оптимизации, как уже отмечалось выше, оказался мало чувствителен к этим параметрам.

Аналогичная процедура проводилась и для всех остальных колонн комплекса.

В целом, технологическая схема 5

имеет минимальное энергопотребление при следующих рабочих параметрах: температура подачи ЭА 100 °C; расход ЭА 45 кмоль/ч ($F:ЭА = 1:0,45$); $N_{ЭА}/N_F = 4/13$; тарелка питания колонны регенерации – 8; тарелка питания колонны разделения азеотропной и зеотропной составляющих – 13; тарелка питания колонны разделения этилбензола и н-пропилбензола – 11.

Сводные данные по параметрической оптимизации технологических схем экстрактивной ректификации приведены ниже в табл. 4.

Таким образом, минимальным энергопотреблением обладает схема 5, относящаяся ко второму классу. Отметим, что энергопотребление этой технологической схемы в 2-3 раза меньше, чем у остальных.

Таблица 3. Зависимость величины минимального и оптимального расхода ЭА от его температуры и положения тарелок подачи ЭА и питания.

$N_{ЭА}/N_F$	Расход ЭА, кмоль/час		Энергозатраты, ГДж/ч	
	оптимальный	минимальный	при опт. расходе	при мин. расходе
$T_{ЭА}=100^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,675	10,675
$T_{ЭА}=90^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,676	10,676
$T_{ЭА}=80^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,676	10,676
$T_{ЭА}=70^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,677	10,677
$T_{ЭА}=60^{\circ}\text{C}$				
4/13	45	45	10,677	10,677

Таблица 4. Результаты параметрической оптимизации схем экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол – этилбензол – н-пропилбензол – анилин.

Схема	1	2	3	4	5	6
Энергозатраты ГДж/час на 100 кмоль	29,30	18,60	26,46	28,37	10,66	20,06

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. //ТОХТ, 1999, т.33, №1, с.47-53.
2. Серафимов Л.А., Мозжухин А.С., Науменкова Л.Б. //ТОХТ, 1993, т.27, №3, с.292-299.
3. Bauer M. H., Stichlmair W. //Comp. Chem. Eng., 1998, 22(9), p. 1271–1286.
4. Gangyi Feng, L.T. Fan, F.Friedler. //Waste Management, 2000, 20, p. 639-643.
5. Bertok B., Friedler F., Feng G., L.T. //European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2001, 11, p. 351–356.
6. Feng G., Fan L.T., Seib P.A., Bertok B., Kaloti L., Friedler F. //Ind. Eng. Res., 2003, 42, p. 3602–3611.
7. S. Novaki, Bertok B., Friedler F., Fan L. T., Feng G. //Chemical Engineering Transactions 2003, 3, p. 1123-1127.
8. Thong D. Y.-C., Jobson M. //Chem. Eng. Sci., 2001, 56, p. 4417–4432.
9. Thong D. Y.-C., Liu G., Jobson M., Smith R. //Chem. Eng. Pross., 2004, 43, p. 239–250.
10. Thong D. Y.-C., Jobson M. //Chem. Eng. Sci., 56, 2001, p. 4369–4391.
11. Thong D. Y.-C. //Thesis, University of Manchester institute of science and technology, UK, 2000.
12. Иванова Л.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С. //ТОХТ, 2005, т.39, №1, с. 19-26.
13. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов – Дисс. на соискание ученой степени д.т.н., Москва, МИТХТ, 2000.

О.Б. Разова,
Т.В. Челюскина,
Л.А. Серафимов

СОБЛЮДЕНИЕ ЗАКОНА ГИББСА – КОНОВАЛОВА В ОСОБЫХ ТОЧКАХ ДВУХФАЗНЫХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

УДК 66.048:548(045)

Виявлены причины несоблюдения закона Гиббса – Коновалова в точках бинарных азеотропов и чистых компонентов в случае трехкомпонентной смеси.

Уравнение Ван-дер-Ваальса, а также уравнение связи векторного поля нод и скалярного поля равновесных температур, являющееся математическим выражением закона Гиббса-Коновалова, используются при исследовании процессов разделения и являются базовыми уравнениями при качественном исследовании этих процессов.

Вопрос о соблюдении закона Гиббса-Коновалова был рассмотрен в монографиях А.В. Сторонкина [1], а также И. Пригожина и Р. Дефэя [2]. Данное исследование посвящено вопросу соблюдения закона Гиббса-Коновалова в простых особых точках двухфазных трехкомпонентных систем.

Для трехкомпонентных смесей имеем уравнение связи векторного поля нод и скалярного поля равновесных температур [3]:

$$-\Delta S \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix} \begin{vmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \end{vmatrix} \quad (1)$$

или в векторной форме

$$-\Delta S \cdot \overline{gradT} = G \cdot (\overline{Y - X}), \quad (2)$$

где ΔS - дифференциальное изменение энтропии системы жидкость – пар при переходе dn молей жидкости в пар; \overline{gradT} - градиент равновесной температуры; G - матрица вторых производных потенциала Гиббса по составу жидкой фазы; $(\overline{Y - X})$ - вектор ноды жидкость – пар.

Эти уравнения справедливы при $P = const$.

Умножим обе части уравнения (2) на обратную матрицу G^{-1} :

$$\overline{(Y - X)} = -G^{-1} \Delta S \overline{gradT} \quad (3)$$

Если уравнение (2) описывает отображение поля равновесных нод жидкость – пар, как некоторого множества, на поле градиентов, то уравнение (3) отвечает отображению поля градиентов на поле равновесных нод. Это свойство оператора лежит в основе законов Коновалова, в частности второго закона, математическое выражение которого для гомогенной жидкой системы имеет вид [4]:

$$\text{если } \overline{(Y - X)} = 0, \text{ то } \overline{gradT} = 0; \quad (4)$$

$$\text{если } \overline{gradT} = 0, \text{ то } \overline{(Y - X)} = 0 \quad (5)$$

Таким образом, если состав пара равен составу жидкости, то температура кипения достигает стационарной точки (максимума, минимума, минимакса). С другой стороны, если температура достигает стационарной точки, то составы равновесных фаз равны.

Эта закономерность справедлива для азеотропов при моно-, би-, и триазеотропии, то есть носит локальный характер и не зависит от числа n – компонентных азеотропов в системе.

Более общим понятием по сравнению с азеотропом является понятие особой точки. Особой точкой может быть азеотроп любой компонентности и точки чистых компонентов. Рассмотрим соблюдение закона Гиббса-Коновалова для граничных особых точек при числе компонентов больше двух. Граничная особая точка характеризуется тем, что для ряда компонентов реализуется равенство нулю их концентраций; для вершин концентрационного симплекса характерно равенство нулю концентраций всех компонентов, кроме одного.

Реализация закона Гиббса-Коновалова для случая многокомпонентных систем была рассмотрена в [1] с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса – Сторонкина. Однако в [1] не оговорено, подчиняются ли закону Гиббса-Коновалова граничные азеотропы.

Обычно различают аналитические экстремумы и топологические. В случае аналитических экстремумов реализуется равенство нулю всех частных производных функции. Топологические экстремумы характеризуются тем, что в окрестности особой точки существует множество производных (минимум две) функции по переменным состава, они не равны нулю, в особой точке производная функции не существует. Также в природе встречаются смешанные экстремумы, с одной стороны, относительно некоторых переменных, они являются аналитическими, с другой – топологическими [5].

Формулировка закона Гиббса-Коновалова в современном изложении предусматривает, что экстремум аналитический.

Докажем, что в случае граничных особых точек имеет место не аналитический, а смешанный (если азеотроп находится на стороне концентрационного симплекса), и топологический (если рассматривается вершина концентрационного симплекса) экстремумы. То есть по нескольким (или по всем, в случае топологических экстремумов) направлениям частные производные температуры по составу не равны нулю, а имеют вполне определенное конечное значение.

Преобразуем уравнение (1):

$$-\Delta S \frac{\left| \frac{\partial T}{\partial x_1} \right|}{\left| \frac{\partial T}{\partial x_2} \right|} = \left(\begin{array}{cc} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{array} \right) \left| \begin{array}{c} x_1(k_1 - 1) \\ x_2(k_2 - 1) \end{array} \right| \quad (6)$$

$$-\Delta S \frac{\left| \frac{\partial T}{\partial x_1} \right|}{\left| \frac{\partial T}{\partial x_2} \right|} = \left(\begin{array}{cc} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{array} \right) \left| \begin{array}{cc} x_1 \left(\begin{array}{cc} k_1 - 1 & 0 \\ 0 & k_2 - 1 \end{array} \right) \end{array} \right|$$

или в векторной форме:

$$-\Delta S \cdot \overline{gradT} = G \cdot \overline{X} \cdot (K_i - 1) \quad (7)$$

где \overline{X} - вектор состава жидкой фазы; $(K_i - 1)$ - диагональная матрица; k_i - коэффициент распределения i -го компонента, $k_i = \frac{y_i}{x_i}$.

Предположим, особая точка лежит на стороне концентрационного треугольника 1 – 3, то есть $x_2^0 \rightarrow 0$, $K_1^0 = 1$.

Воспользуемся теоремой Сторонкина [1], тогда:

$$x_2^0 \rightarrow 0 \left[\begin{array}{l} x_2^0 g_{22} = RT \\ x_2^0 g_{21} = 0 \end{array} \right. \quad (8)$$

Учитывая вышеизложенное, для стороны 1 – 3 получаем:

$$\Delta S \frac{\partial T}{\partial x_1} = 0, \quad (9)$$

$$\Delta S \frac{\partial T}{\partial x_2} = RT(K_2^0 - 1). \quad (10)$$

Анализируя (9) и (10), видим, что действительно на стороне 1 – 3 экстремум смешанный, относительно x_1 - функция аналитическая, так как производная температуры по составу равна 0; относительно x_2 - функция топологическая, производная температуры по составу равна конкретной величине.

Если поменять переменные и взять вместо стороны 1 – 3 другие стороны рассматриваемого концентрационного треугольника, можно показать, что в любом случае функция для бинарных азеотропов является смешанной.

Следовательно, закон Гиббса-Коновалова, как его обычно излагают, не соблюдается для любого из бинарных азеотропов, а соблюдается только для тройных азеотропов.

Для того чтобы продемонстрировать качественное различие аналитических и топологических экстремумов, приведем расположение изотермо – изобар в окрестности бинарных азеотропов, как показано на рис. 1.

Если дополнить эти картины зеркальным отражением, можно установить, что это смешанные экстремумы и минимаксы; они представлены на рис. 2.

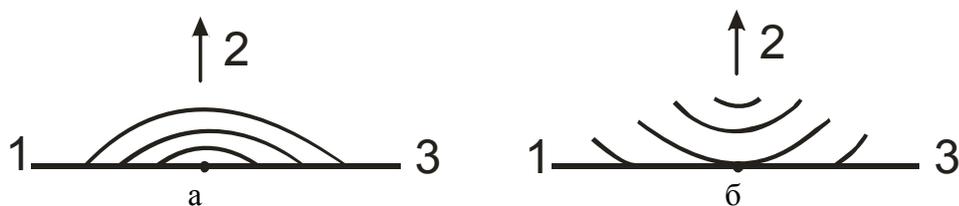


Рис.1. Изотермо-изобары в окрестности: а – особой точки типа узел, б – особой точки типа седло.

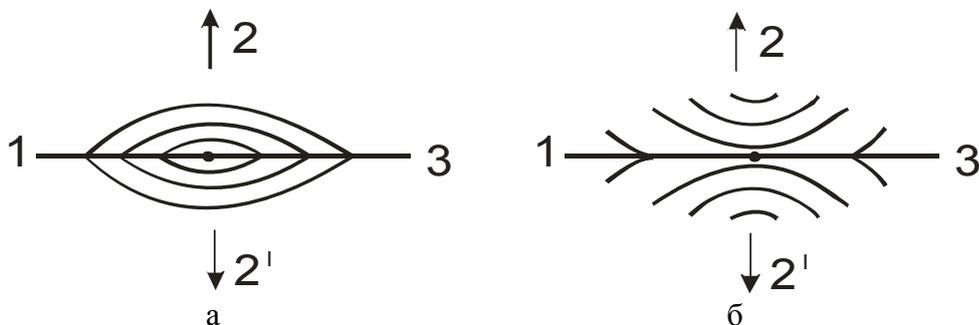


Рис.2. Смешанные экстремумы и минимаксы: а – особая точка типа узел, б – особая точка типа седло.



Рис.3. Аналитические экстремумы и минимаксы: а – особая точка типа узел, б – особая точка типа седло.

Сравним с аналитическими экстремумами и минимаксами, изображенными на рисунке 3. В случае, когда особая точка соответствует вершине концентрационного треугольника, докажем, что экстремум будет топологический, то есть две частные производные температуры по составу не будут равны нулю.

Пусть рассматриваемая нами особая точка – чистый компонент 3. Тогда в уравнение (6) следует подставить следующие условия:

$$x_1^0 \rightarrow 0 \begin{cases} x_1^0 g_{11} = RT \\ x_1^0 g_{12} = 0 \end{cases},$$

$$x_2^0 \rightarrow 0 \begin{cases} x_2^0 g_{22} = RT \\ x_2^0 g_{21} = 0 \end{cases}.$$

После подстановки получим следующие результаты:

$$\Delta S \frac{\partial T}{\partial x_1} = RT(K_1^0 - 1), \quad (11)$$

$$\Delta S \frac{\partial T}{\partial x_2} = RT(K_2^0 - 1) \quad (12)$$

Выражения (11) и (12) подтверждают, что закон Гиббса – Коновалова в современном изложении в случае вершин концентрационного симплекса также не соблюдается, т.к. действительно частные производные температуры по составу не равны нулю.

Посмотрим, что сказано по поводу применимости закона Гиббса – Коновалова в [2]:

«При рассмотрении многовариантных систем необходимо помнить, что значение давления в данной точке можно считать экстремальным лишь в том случае, когда оно является экстремальным по отношению ко всем возможным изотермическим равновесным смещениям, проходящим через эту точку. Например, поверхность, изображенная на рисунке 4, имеет экстремальное значение в точке М,

но не в точках M_1 , M_2 и M_3 . Последние точки соответствуют безразличным состояниям систем $A - B$, $B - C$, и $C - A$. Давление в этих точках экстремально только по отношению к изотермически равновесным смещениям в соответствующих двойных системах, но не по отношению ко всем возможным изотермическим

равновесным смещениям. Например, M_1 не является экстремумом по отношению к смещению в направлении к точке M .

Хотя состояние M_1 является пределом, к которому стремится тройная система, когда количество компонента C стремится к нулю, теорема Гиббса-Коновалова неприменима к предельным случаям такого рода».

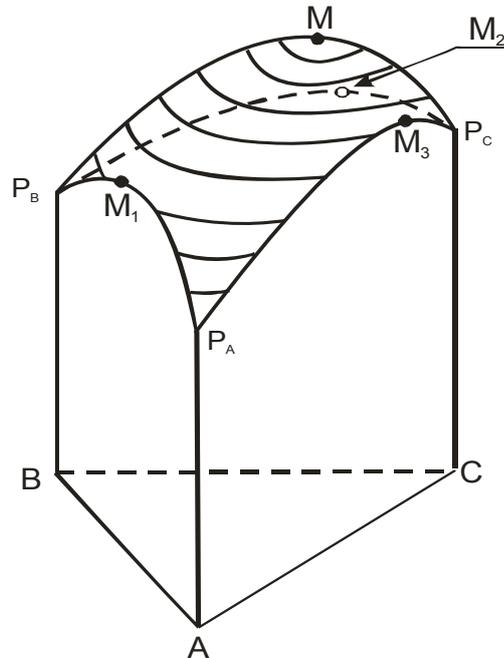


Рис.4. Изотермическая поверхность давления пара тройной жидкой смеси $A-B-C$ с азеотропной точкой M .

Авторы считают, что закон Гиббса-Коновалова применим лишь к абсолютным аналитическим экстремумам, то есть, что тройной азеотроп, в отличие от бинарного, - это абсолютный экстремум, поэтому он и подчиняется закону Гиббса – Коновалова. Однако это не так. Достаточно указать, что, в зависимости от знаков характеристических корней, в тройных системах реализуются как узлы, так и седла.

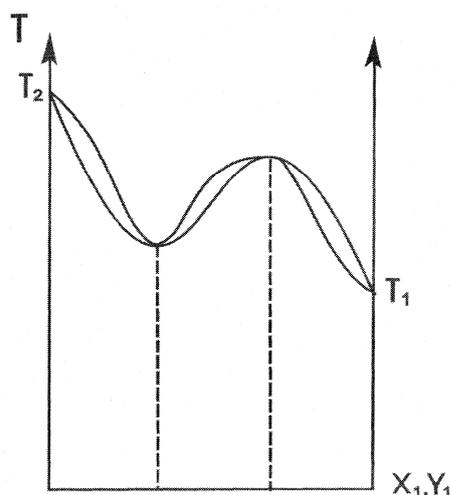
В первом случае реализуются азеотропы с минимумом или максимумом температуры кипения. Действительно, если имеет место моноазеотропия, то есть на каждой стороне концентрационного симплекса может быть не больше одной особой точки, то тройной азеотроп здесь является абсолютным экстремумом.

Если же имеет место биазеотропия или

триазеотропия, то тройные азеотропы (и бинарные в бинарных смесях) не являются абсолютными экстремумами [7], [8].

В случае седловинных азеотропов (знаки характеристических корней различны), их температура не имеет ни минимума, ни максимума, а реализуется минимакс. Эти азеотропы были открыты в 1945 году Эвелом Р., Велчем Л. [9], а также аспирантом Н.И. Гельперина Н.Г. Крохиным [10]. Сейчас известно много таких азеотропов [11], они, не являясь абсолютными экстремумами, подчиняются закону Гиббса – Коновалова.

Рассмотрим пример бинарной смеси, где азеотропы возникли из внутреннего тангенциального азеотропа [6]. Зависимость температуры кипения от состава для таких систем приведена на рисунке 5.

Рис.5. Диаграмма $T = f(x_1, y_1)$

Из диаграммы видно, что минимум выше температуры кипения чистого легкокипящего компонента, а максимум ниже температуры кипения чистого тяжелокипящего компонента. Следовательно, экстремумы носят локальный характер. В связи с этим, объяснения, приведенные И. Пригожиным и Р. Дефэем, несостоятельны, так как не носят общего характера.

Таким образом, закон Гиббса – Коновалова в современном изложении не распространяется на топологические и смешанные экстремумы, каковыми являются в случае трехкомпонентных систем точки бинарных азеотропов и чистых компонентов. Однако закон Гиббса – Коновалова применим к тройным, в том числе и к седловидным, азеотропам.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем.- Л.: Изд-во ЛГУ, 1967, ч.1 и 2, 448 с.
2. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика.- Н.: Наука, 1966, 510 с.
3. Серафимов Л.А. //ТОХТ.– 1987.-т. 21, № 1.- с.74.
4. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. //ТОХТ.– 1999.-т. 33, № 6.- с. 622-628.
5. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся ВТУЗОВ.- М.: Гос. издательство физико-математической литературы, 1962, 608 с.
6. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации.- Л.: «Химия», 1975, ,116 с.
7. Шутова Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах. Дис. ... канд. хим. наук.- М.:МИТХТ, 1992.
8. Челюскина Т.В. Термодинамико – топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами. Дис. ...канд. тех. наук.- М.: МИТХТ, 2001.
9. Свентославский В. Азеотропия и полиазеотропия, пер. с англ., под ред. Серафимова Л.А.- Л.: «Химия», 1968.
10. Крохин Н.Г. Изыскание оптимальных режимов дистилляции и ректификации жидких смесей. Дис. ... канд. тех. наук.- М.: МИТХТ, 1947.
11. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Справочник «Азеотропные смеси». Л.: «Химия», 1971, 1406 с.

А.Л. Таран,
Е.В. Долгалёв,
Ю.А. Таран

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ФОРСУНОЧНОГО ГРАНУЛЯТОРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗВЕСТКОВО- АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ В БАШНЯХ

УДК 542.65+548.5

В рамках работ по созданию технологии производства известково-аммиачной селитры в грануляционных башнях, производящих аммиачную селитру, были предложены грануляторы, пригодные для диспергирования суспензии. Одним из таких грануляторов является механическая форсунка, алгоритм расчета которой представлен в данной работе.

Отечественные производители заинтересованы в переоборудовании существующего производства аммиачной селитры под производство известково-аммиачной селитры [1]. Такая необходимость вызвана следующими обстоятельствами:

- во-первых, страны Евросоюза ограничивают и запрещают транспортировку и использование взрывоопасной аммиачной селитры, крупнейшим производителем которой традиционно являются предприятия России. Это вызывает повышение спроса на минеральные удобрения с пониженным содержанием азота, которые являются более взрывобезопасными и не попадают под указанные ограничения;

- во-вторых, известково-аммиачная селитра с пониженным (не более 28% масс.) содержанием азота по своим свойствам более безопасна с точки зрения экологии. Как в процессе производства из-за замены значительной части аммиачной селитры инертным Са, Mg-содержащим наполнителем, так и с точки зрения воздействия на окружающую среду при использовании в сельском хозяйстве новый продукт не является кислым по сравнению с традиционной аммиачной селитрой, что дает увеличение урожайности сельскохозяйственных культур до 15% [1];

- в-третьих, в условиях развивающейся экономики отечественные производители

минеральных удобрений заинтересованы в модернизации существующих производственных мощностей. А это требует создания более гибкого и более наукоемкого производственного процесса, что будет способствовать повышению конкурентной способности отечественных производителей.

То есть, известково-аммиачная селитра более экологически, технологически и взрывобезопасна, чем аммиачная селитра, а ее производство целесообразно организовать на существующих агрегатах получения аммиачной селитры при их минимальной реконструкции. Для этого нами проведен цикл работ: установлены причины сбоев работы центробежного гранулятора для суспензии; разработана методика расчета диспергирования суспензии известково-аммиачной селитры и траекторий полета капель в башне; экспериментально определены скорости зарождения и роста кристаллов и центров полиморфных превращений в кристаллической фазе известково-аммиачной селитры. Эти результаты опубликованы в печати.

Расчет диспергирующего устройства является первым и основным этапом расчета процесса гранулирования расплавов и суспензий в башнях. Этим методом, называемым еще приллированием, гранулируют азотсодержащие удобрения (аммиачную селитру, известково-аммиачную селитру, карбамид, NPK, NP-удобрения) [1-3]. Оригинальным является использование для этих целей центробежных механических форсунок, что позволяет проводить процесс диспергирования суспензии в грануляционных башнях некруглого сечения (например, в агрегатах АС-72 и АС-72М). Для цилиндрических грануляционных башен большого диаметра (~16м), которые

используются в агрегатах АС-60 и АС-62 предпочтительно применять центробежные грануляторы. Для призматических грануляционных башен - агрегаты АС-72

(с сечением башни 8*11 м) и для АС-67 (из-за особенностей конструкции башни) предпочтительно использование форсуночных грануляторов.

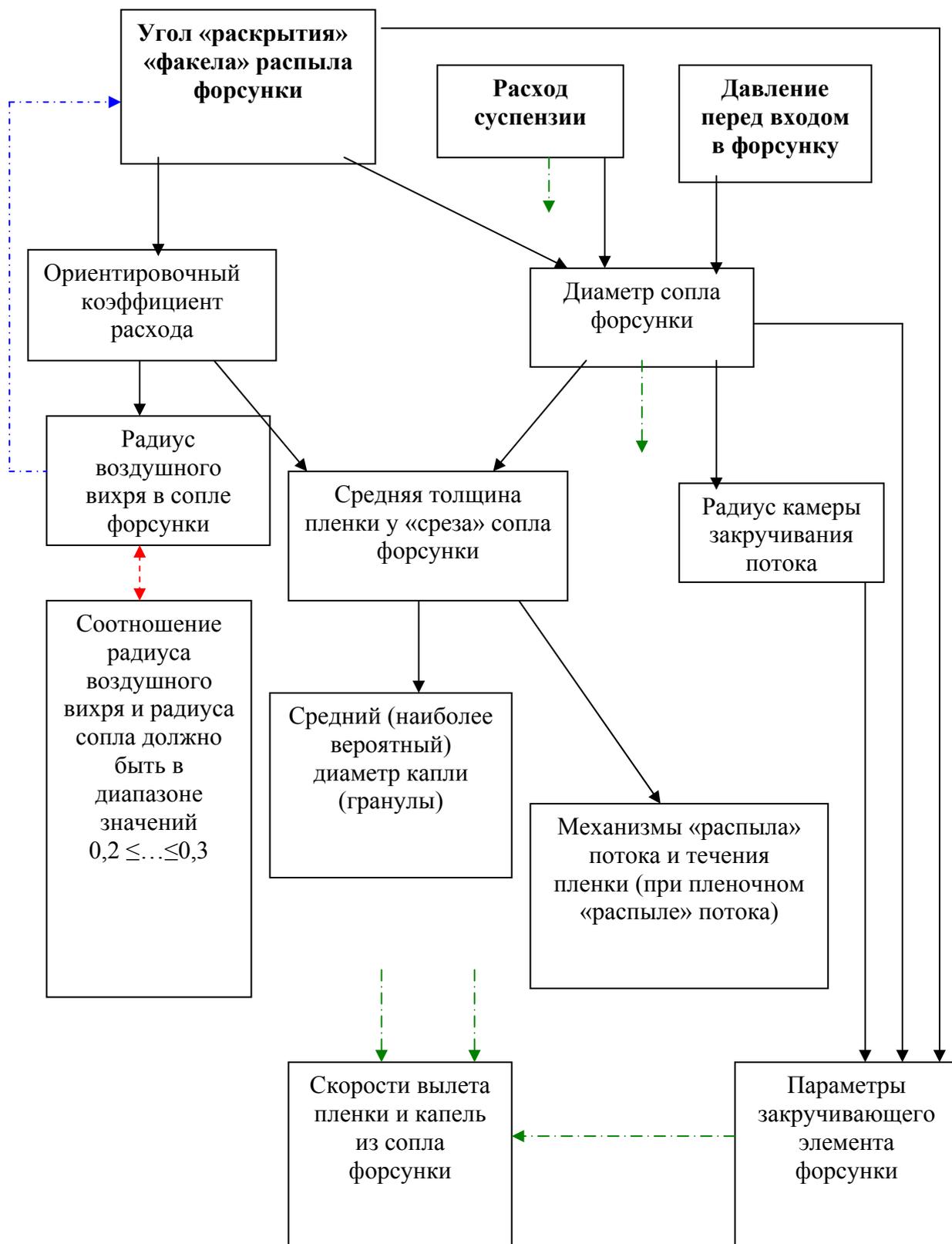


Рис. 1. Блок-схема расчета механического форсуночного гранулятора.

Форсунки не подвержены засорению твердыми частицами суспензии, так как имеют относительно большой диаметр отверстия выхода рабочего вещества.

Для расчета механического форсуночного гранулятора мы задавались физико-химическими свойствами суспензии, перепадом давлений ΔP и требуемой производительностью G [3-6] (рис. 1).

Далее выбирали угол раскрытия струй («факел») из диапазона: $60^\circ \leq \alpha \leq 120^\circ$ (он же равен удвоенному углу закрутки каналов проточек закручивающего элемента). Определяли по эмпирической зависимости коэффициент расхода μ_p [5]:

$$\mu_p = (127 - \alpha) / 139 \quad (1)$$

Зная расход и перепад давления, определяли ориентировочный диаметр отверстия сопла $d_{\text{сопла}}$.

$$d_{\text{сопла}} = \left[\frac{4G_V}{(2\Delta P / \rho_{\text{сусп}})^{1/2} \mu_p \pi} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где $G_V = \mu_p \frac{\pi d_{\text{сопла}}^2}{4} \sqrt{2 \frac{\Delta P}{\rho_{\text{сусп}}}}$

Затем, зная диаметр сопла и коэффициент расхода, по формуле Хавкина определяли радиус воздушного вихря r_o в выходном канале форсуночного гранулятора [5,6].

$$r_o = \frac{r_{\text{сопла}}}{1 / (1 - 1,56 \sqrt{\mu_p})} \quad (3)$$

Причем соотношение r_o / r_c должно находиться в диапазоне значений $0,2 \div 0,3$ [5,6].

Зная его и коэффициент расхода, определяли среднюю толщину пленки $\bar{\delta}$,

$$\bar{\delta}_k = 9,26(\bar{\delta}a)^{1/2} \cdot \left[\cos(\alpha/2) \sqrt{3 \left(1 - \frac{\text{tg}^2(\alpha/2)}{2} - We + 6 \frac{a}{\bar{\delta}} \text{tg}(\alpha/2) We \right)} \right] \quad (11)$$

Зная величину We , можем дополнительно оценить частоту λ , которую надо накладывать на поток [3,5,6]:

$$3 \leq We \leq 10 - \text{частота отрыва капель от пленки } \lambda \approx \delta, \text{ при } We > 10 - \lambda = \frac{3\pi\sigma}{\rho_z v_z^2} \quad (12)$$

диспергируемую форсункой [5,6]:

$$\bar{\delta} = r_{\text{сопла}} \frac{1 - \sqrt{1 - \mu_p \cos(\alpha/2)}}{\cos(\alpha/2)} \quad (4)$$

Далее с учетом расхода рассчитывали осевую (вдоль оси форсунки) скорость движения суспензии v_z :

$$v_z = \frac{G}{\rho_{\text{сусп}} \pi (r_{\text{сопла}} \bar{\delta} - \bar{\delta}^2)} \quad (5)$$

Также при определенном диаметре сопла рассчитывали геометрические параметры форсунки – радиус камеры закручивания R , шаг винтовой вставки m , длину выходного канала (сопла) l , общее сечение каналов $f_{\text{вх}}$ (при заданном их количестве, обычно равном 3 или 4) в закручивающем элементе [5,6] (рис. 2).

$$R = r_{\text{сопла}} (4,42 - 2) / 0,42 \quad (6)$$

$$m \approx 2\pi R \quad (7)$$

$$0,5d_{\text{сопла}} \leq l \leq d_{\text{сопла}} \quad (8)$$

$$f_{\text{вх}} = 1,5\pi r_{\text{сопла}}^2 \quad (9)$$

Далее определяли режим истечения пленки из сопла форсуночного гранулятора $\sqrt{g\delta} > v_z$ - вихревой, иначе – волновой режим распада.

Нормальным для нашего случая гранулирования считается пленочный режим распада. Он обеспечивает требуемый средний размер капель и гранулометрический состав, исходя из чего, по критерию Вебера - We ,

$$We = \frac{v_z \rho_z a}{\sigma}, \quad (10)$$

где $a = 5 \div 20 \cdot \delta$, оцениваем средний диаметр гранул \bar{d}_k [3-6]:

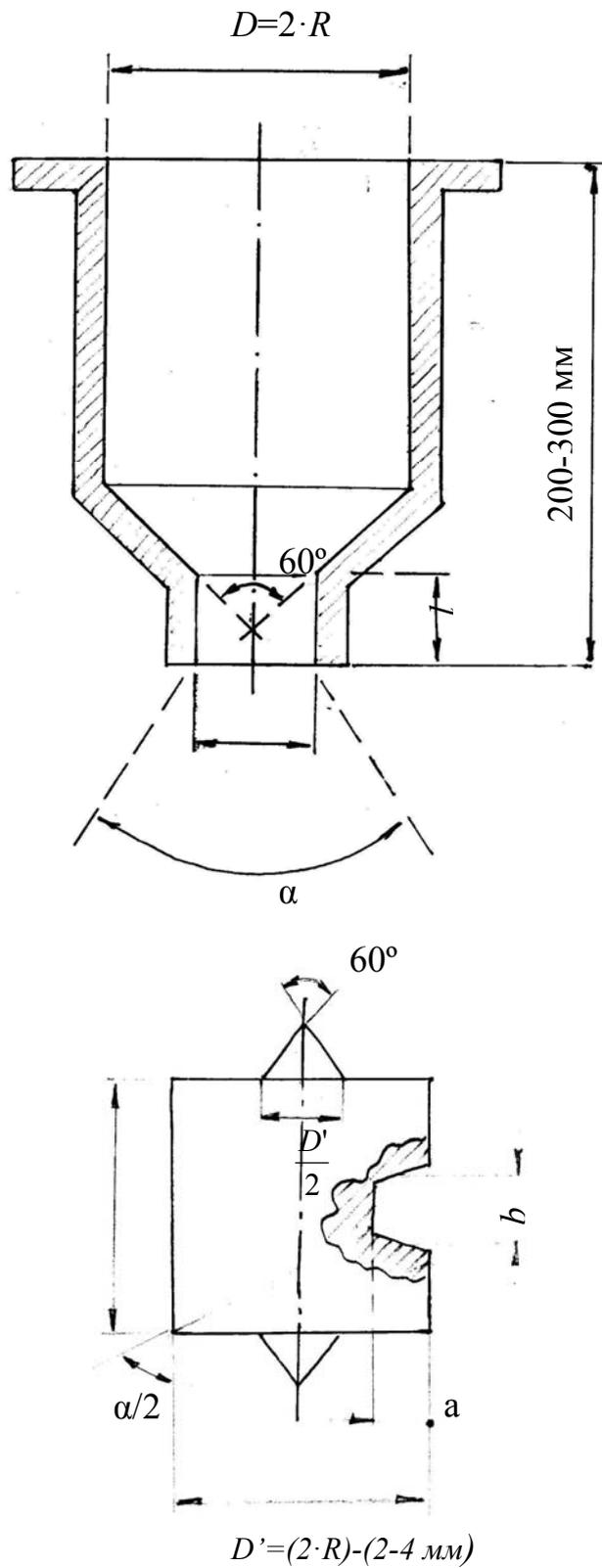


Рис. 2. Схема механического форсуночного гранулятора.

Таблица 1. Гранулометрический состав аммиачной селитры, полученный с использованием форсунок на агрегате АС-72

		опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
Расход, *10 ³ , кг/час		12	12	12	12	12	12	12	12
ΔP (напор), ата		0,825	0,825	0,924	0,924	1,518	1,518	1,518	1,518
Средний размер гранул d _{ср} , мм		2,53	2,5	2,27	2,2	2,70	2,6	2,24	2,2
α - угол раскрытия, °		65	65	65	65	65	65	65	65
Гранулометрический состав, %	< 1 мм	6,1	10,6	3,7	6,6	0,7	2,1	2,2	5,1
	1-2 мм	21,5	24,2	32,1	28,4	24,3	29,8	36,6	32,3
	2-3 мм	39,8	44,2	38,6	42,0	42,1	48,6	49,0	39,6
	3-4 мм	19,2	15,0	15,7	14,1	21,2	17,1	10,6	15,7
	4-5 мм	9,2	5,0	6,6	7,2	8,5	11,2	1,6	6,1
	5-6 мм	3,3	1,0	2,3	1,7	2,7	2,2	0,2	1,2
	> 6 мм	0,9	-	1,0	-	0,5	-	отс.	-
	2-4 мм	59,0	59,2	54,3	56,1	63,3	65,7	59,4	55,3
1-4 мм	80,5	83,4	86,4	84,5	87,6	95,5	96,0	87,6	

Распределение плотности орошения нормального потока сечения форсункой [1,5]:

$$\eta = \exp[-(r/r_1)^n], \quad (13)$$

где η - доля расхода от радиуса по оси r , r_1 и n - известны.

При неудовлетворительном значении параметра корректировали угол раскрытия струй.

Данный алгоритм расчета предложен впервые. Существующие алгоритмы расчета форсунок ориентированы в основном на распыл рабочего вещества [4-

6], то есть на получение капель (гранул) наименьшего размера и не рассчитаны на работу в рассматриваемом пленочном режиме. Форсуночные грануляторы, выполненные по размерам, полученным при помощи приведенного расчета, были испытаны (на воде и на аммиачной селитре) на стенде и в опытно-промышленных условиях (см. табл.1) [3]. Полученные результаты подтверждают применимость предложенного алгоритма расчета механического форсуночного гранулятора.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия, 1980, 289 с.
2. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности. // Под ред. В.М. Олевского, М.: Химия, 1990, 288 с.
3. Долгалев Е.В. Технология и аппаратное оформление производства известково-аммиачной селитры в грануляционных башнях. Дисс. канд. техн. наук, М.: МИТХТ, 2006.
4. Холин Б.Г. Центробежные и вибрационные грануляторы плавов и распылители жидкости. М.: Машиностроение, 1977, 182 с.
5. Хавкин Ю.И. Центробежные форсунки. М.: Машиностроение, 1976, 168 с.
6. Пажи Д.Г., Галустов В.С. Распылители жидкостей. М.: Химия, 1979, 216 с.

**А.Н. Кочетов,
Л.Ю. Аликберова,
*К.А. Шестаков**

**Химическая лаборатория
испытательного
лабораторного центра МГЦД*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ 2-(ДИФЕНИЛАЦЕТИЛ)ИНДАНДИОНА-1,3 СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

УДК 543.8:543.432

Синтезированы и исследованы соединения щелочных металлов с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3. Среди синтезированных соединений лишь производные Na и K обладают достаточной растворимостью для получения на их основе водорастворимых родентицидных композиций.

Натриевые и калиевые соли производных индандиона-1,3 часто служат промежуточными соединениями как при очистке и выделении продуктов из реакционных смесей, так и при разнообразных физико-химических исследованиях [1-11].

Чаще всего соединения щелочных металлов с производными индандиона-1,3 представляют собой желтые кристаллические вещества, из которых наиболее растворимыми в воде является натриевые соли [12]. Именно они используются в качестве антиастматических [13, 14], противотуберкулезных [15] и противосудорожных [16] средств, антикоагулянтов крови [17, 18]. Некоторые соли этого типа применяются в качестве водоустойчивых долговечных красителей для струйной печати [19].

Соли щелочных металлов с 2-ацил-производными индандиона-1,3 используются в качестве родентицидных средств с антикоагулянтным механизмом действия [20, 21]. По параметрам токсичности неорганические соединения родентицидов уступают исходным органическим соединениям [21, 22]. Необходимо отметить, что токсикологические характеристики для неорганических солей родентицидов не всегда совпадают с реальным содержанием яда в отравленной

приманке [23, 24]. Однако использование менее токсичных водорастворимых препаративных форм позволяет изменить тактику применения дератизационных средств и использовать дополнительные вкусовые привлекатели.

Некоторые соли щелочных металлов с производными индандиона-1,3, а также способы их получения были ранее описаны в литературе [21, 23], однако систематические исследования 2-(дифенилацетил)индандионатов щелочных металлов до сих пор не проводились.

Экспериментальная часть

В ходе настоящей работы синтезированы соли щелочных металлов с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3, являющимся антикоагулянтом крови [1].

Соединения были получены по следующей методике. К 15 мл хлороформного раствора в конической колбе, содержащего 0,6-0,9 г 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3, добавлялся раствор, содержащий 1 г гидроксида щелочного металла (в случае Cs – карбоната) в 20 мл воды. Полученную смесь встряхивали в течение 2 минут. Выделившийся осадок отфильтровали от маточного раствора через стеклянный фильтр (пор 100) и промыли 3 раза по 5 мл водой, а затем трижды хлороформом (по 5 мл). Выход составляет 60-80 %.

Элементный анализ (C, H) был проведен на CHNS-анализаторе Carlo Erba EA 1108 без предварительной пробоподготовки. Определение металла проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage ("Thermo Jarrell

Ash», США) растворением навески в хлорной кислоте.

Результаты анализа, приведенные в табл. 1, показали наличие одной молекулы

кристаллизационной воды в соединениях лития, натрия и калия, в то время как производное рубидия кристаллизуется безводным.

Таблица 1. Результаты элементного анализа (М, С, Н) соединений щелочных металлов с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 $M(C_{23}H_{15}O_3)$

Соединение	$Li(C_{23}H_{15}O_3) \cdot H_2O$			$Na(C_{23}H_{15}O_3) \cdot H_2O$		
	Li	C	H	Na	C	H
Содержание, масс. % (вычислено)	1,9	75,7	4,7	6,1	72,6	4,5
Содержание, масс. % (найдено)	1,7	73,3	3,5	4,1	71,8	3,5
Соединение	$K(C_{23}H_{15}O_3) \cdot H_2O$			$Rb(C_{23}H_{15}O_3)$		
	K	C	H	Rb	C	H
Содержание, масс. % (вычислено)	9,8	69,6	4,3	20,1	65,0	3,6
Содержание, масс. % (найдено)	7,3	70,5	3,6	21,2	64,3	2,4

ИК-спектроскопическое исследование соединений щелочных металлов с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker EQUINOX 55 в виде таблеток KBr проведено в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} при комнатной температуре.

В наиболее характеристичной для валентных колебаний $\nu(C=O)$ карбонильных групп области ИК спектров соединений (1710-1270 cm^{-1}) наблюдаются заметные

отличия от спектров исходного 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 (табл. 2). В области валентных колебаний $\nu(O-H)$ в ИК спектрах наблюдаются широкие полосы в случае производных лития, натрия и калия. Это может быть связано с образованием сольватов. В пользу этого предположения говорят литературные данные о том, что натриевая соль 2-(изовалерил)индандиона-1,3 кристаллизуется не менее чем с одной молекулой воды [24].

Таблица 2. Частоты полос поглощения в ИК-спектрах 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 (HL) и его солей с щелочными металлами (ML) (cm^{-1})

HL	LiL	NaL	KL	RbL	CsL
1710	1679	1667	1682	1682	1679 1671
1648 1626	1640 1618	1619	1623	1622	1624
1590	1579	1587	1582	1577	1578
-	1538	1543 1528	1545	1554	1546
1496	1492	1494	1495	1492	1491
1466 1450	1453 1436	1449 1427	1449 1423	1449 1430	1449 1418
1391 1350 1328	1369 1348	1365 1342	1365 1341	1366 1340	1364 1340
1298 1287	1294	1292	1292	1291	1290

Низкая растворимость в воде синтезированных соединений (менее 0.02%) не позволяет исследовать водные растворы исследуемых солей Li, Rb, Cs на наличие родентицидных свойств. Применение данных соединений возможно лишь в составе брикетов, однако в этом случае, по-видимому, очевидных преимуществ по

сравнению с используемым в качестве родентицида исходного лиганда не будет.

Соединения натрия и калия с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 обладают большей растворимостью и могут быть использованы для получения водорастворимых композиций, обладающих родентицидным действием.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Витол В. Н., Ванаг Г. Я. //Изв. АН ЛатвССР. 1955. № 9. С. 111.
2. Дрегерис Я.Я., Германе С.К., Ванаг Г.Я. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1965. № 2. С. 209.
3. Линаберг Я.Я., Вейс А.Р. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1965. № 4. С. 424.
4. Карлсон Г.Л., Гудриенце Э.Ю., Линдберг Я.Я. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1965. № 5. С. 537.
5. Арен Б.Э., Ванаг Г.Я. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1965. № 5. С. 621.
6. Думпи Т.Т., Родовиц И.Р., Ванаг Г.Я. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1965. № 6. С. 733.
7. Крауя А.Я., Василевская В.Э., Ванаг Г.Я. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1961. № 2. С. 193.
8. Апсит А.А., Жданова Г.И., Ошкая В.П. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1972. № 5. С. 526.
9. Апсит А.А., Жданова Г.И., Ошкая В.П. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1972. № 5. С. 529.
10. Грен Э.Я., Гринвалде А.К., Страдынь Я.П. //Ж. Орг. химии. 1971. Т. 7. Вып. 3. С. 506.
11. Апсит А.А., Бычкова Н.Н., Ошкая В.П. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1974. № 5. С. 545.
12. Гейта Л.С., Гринвалде А.К., Озол Ю.А., Арен А.К. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1973. № 1. С. 72.
13. Spicer B.A., Ross J.W., Smith H. //Clin. Exp. Immunol. 1975. V. 21. № 3. P. 419.
14. Sharpe T.J., Ross J.W., Spicer B.A. //Agents Actions. 1978. V. 8. № 3. P. 199.
15. Медне К.К., Гейта Л.С., Ванаг Г.Я. //Изв. АН ЛатвССР. 1967. № 10. С. 133.
16. Vanags G., Ozols J., Arens A., Germane S. U.S. Pat. 3,980,707 (Cl. 260-577; C07C97/10), 14 Sep. 1976, Appl. 697,278, 27 Dec 1967, 5 p.
17. Коптелова М.Н., Шафро Е.А., Ратенберга Н.О. //Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1969. № 1. С. 92.
18. Аренс А., Нейланд О., Ванаг Г.Я. //ДАН СССР. 1960. Т. 132. С. 115.
19. Sakaeda T., Suga Y., Shirota K. JP 62,190,270 [87,190,270] (Cl. C09D11/00), 20 Aug 1987, Appl. 86/30,897, 17 Feb. 1986; 6 p.
20. Konecky M.S., Miltin N. //J. Econ. Entomol. 1955. V. 48. P. 219.
21. Saunders J.P., Heisey S.R., Goldstone A.D., Bay E.C. / J. Agr. Food Chem. 1955. V. 3. P. 762.
22. Болуховец М.Ф. //Труды Всес. Научно-Исслед. Инст. Вет. Санит. 1977. Вып. 57. С. 124.
23. Liu Z., Mo G. //Chem. Abstr. 1982. 97: 34684 u.
24. Liao C. //Chem. Abstr. 1982. 97: 194573 k.

О.В. Сорокина,
Е.С. Зыкова

СОВРЕМЕННЫЕ ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ С ПОМОЩЬЮ ДИАГРАММ ЛАТИМЕРА, ФРОСТА И ПУРБЕ

УДК 546

Обычно принято характеризовать окислительно-восстановительные реакции с помощью стандартных потенциалов соответствующих полуреакций, сведенных в таблицы либо в алфавитном порядке, либо по возрастанию (или убыванию) стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Однако можно использовать более удобные формы представления потенциалов окислительно-восстановительных реакций. В данной работе представлены методики расчета диаграмм Латимера, Фроста, Пурбе, приведены примеры.

1. Окислительно-восстановительные реакции и электродные потенциалы как их характеристика.

Химическую реакцию, сопровождающуюся переходом электронов между молекулами двух участвующих в реакции веществ, можно записать в общей форме:



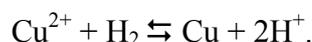
Если реакцию (1) удастся осуществить в электрохимической системе, то она разбивается на два электродных процесса, или на две окислительно-восстановительные полуреакции:



Комбинируя относительно небольшое число электродных процессов, можно получить множество самых различных химических реакций [1].

Целесообразно иметь энергетические характеристики этих процессов, чтобы путем их комбинации находить термодинамические характеристики различных химических реакций. Характеристикой данных процессов служат стандартные ОВ потенциалы, измеряются которые относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю и значения которых обычно приводятся в таблицах [2,3] (табл.1). В табл. 1 приведены

стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислительно-восстановительных пар для рН=0 или 14. Такая форма представления громоздка и часто не содержит всех возможных вариантов окислительно-восстановительных полуреакций. Например, $\varphi^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ В}$, что соответствует реакции:



2. Направление течения окислительно-восстановительных (ОВ) реакций.

С помощью потенциалов можно определить направление ОВ реакции. Если разность потенциалов больше 0, то данная реакция в стандартных условиях может начаться и протекать в прямом направлении, если же разность потенциалов меньше 0, то в стандартных условиях реакция может начаться и протекать в обратном направлении. Так же с помощью разности потенциалов можно оценить, насколько полно будет протекать реакция. За границу «обратимости» обычно принимают интервал значений разности потенциалов от -0,4 до 0,4 В.

3. Представление электродных потенциалов в виде диаграмм Латимера и Фроста.

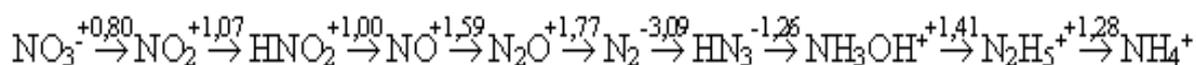
Из полуреакций можно легко составлять уравнения самых различных химических реакций и, используя значения разности потенциалов, решать вопрос о направлении этих реакций и полноте их протекания. Однако в таблицах ОВ-потенциалов приведены данные далеко не для всех возможных полуреакций. В связи с этим возникла необходимость создания более полных и удобных форм представления стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, которыми являются диаграммы Латимера и диаграммы Фроста [4,5].

Таблица 1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

Окисл.ф./восст.ф.	Электродная полуреакция восстановления	ϕ° , В
	<u>Кислотная среда:</u>	
$N_2/HN_{3(p)}$	$3N_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2HN_{3(p)}$	-3,090
Li^+/Li	$Li^+ + \bar{e} = Li$	-3,045
K^+/K	$K^+ + \bar{e} = K$	-2,925
Rb^+/Rb	$Rb^+ + \bar{e} = Rb$	-2,925
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,866
Na^+/Na	$Na^+ + \bar{e} = Na$	-2,714
La^{3+}/La	$La^{3+} + 3\bar{e} = La$	-2,522
H_2/H^-	$H_2 + 2\bar{e} = 2H^-$	-2,250
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1,847
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,662
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	-1,628
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2\bar{e} = V$	-1,186
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1,180
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	-0,744
$Te/H_2Te_{(p)}$	$Te + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2Te_{(p)}$	-0,739
Ga^{3+}/Ga	$Ga^{3+} + 3\bar{e} = Ga$	-0,529
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,440
Cr^{3+}/Cr^{2+}	$Cr^{3+} + \bar{e} = Cr^{2+}$	-0,408
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,403
$Se/H_2Se_{(p)}$	$Se + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2Se_{(p)}$	-0,399
$PbSO_4/Pb + SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2\bar{e} = Pb + SO_4^{2-}$	-0,359
In^{3+}/In	$In^{3+} + 3\bar{e} = In$	-0,343
Tl^+/Tl	$Tl^+ + \bar{e} = Tl$	-0,336
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,250
$N_2/N_2H_5^+$	$N_2 + 4\bar{e} + 5H^+ = N_2H_5^+$	-0,230
$Sn^{2+}/Sn_{(бел)}$	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn_{(бел)}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,126

Диаграммы Латимера (потенциальные диаграммы).

Принцип построения: слева направо выписываются соединения элемента в порядке понижения степени окисления. Над стрелками записывают величины стандартных ОВ потенциалов.



Диаграммы Латимера можно представить в виде «треугольников» (таблица 2), которые показывают величины потенциалов всех возможных окислительно-восстановительных пар данного элемента в различных степенях окисления.

Таблица 2. Диаграмма Латимера, представленная в виде «треугольника».

Окисленная форма	E° в 1M H ⁺ , В								
	Восстановленная форма								
	NH ₃ (водн.)	N ₂ (водн.)	NH ₄ OH(водн.)	NH ₃ (водн.)	N ₂ (г.)	N ₂ O(г.)	NO(г.)	HNO ₂ (водн.)	N ₂ O(г.)
NO ₂ (водн.)	+0.88	+0.83	+0.73	+0.10	+1.25	+1.11	+0.96	+0.94	+0.80
N ₂ O(г.)	+0.89	+0.83	+0.71	+1.01	+1.35	+1.02	+1.03	+1.07	
HNO ₂ (водн.)	+0.86	+0.78	+0.62	+1.00	+1.45	+1.29	+1.00		
NO(г.)	+0.84	+0.73	+0.50	+1.00	+1.68	+1.59			
N ₂ O(г.)	+0.65	+0.44	-0.05	+0.56	+1.77				
N ₂ (г.)	+0.27	-0.23	-1.87	-3.09					
NH ₃ (водн.)	+0.69	+0.34	-1.26						
NH ₄ OH(водн.)	+1.36	+1.41							
N ₂ H ₄ (водн.)	+1.28								

Для одного и того же элемента можно составить несколько диаграмм Латимера, отвечающих различной кислотности среды, например CrO_4^{2-} при $\text{pH} > 7$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при $\text{pH} < 7$.

С помощью диаграмм Латимера можно вычислить потенциал любой окислительно-восстановительной пары для данного элемента, а также определить формы, неустойчивые к дисмутации и коммутации.

Диаграммы Фроста.

Диаграммы окислительных состояний

(рис. 1), чаще называемых диаграммами Фроста, представляют собой графическое изображение рядов Латимера.

Принцип построения: на оси абсцисс откладывают значения степеней окисления n рассматриваемого химического элемента, а на оси ординат – произведение степени окисления n и стандартного ОВ-потенциала φ° , соответствующего переходу от простого вещества к данному окисленному состоянию.

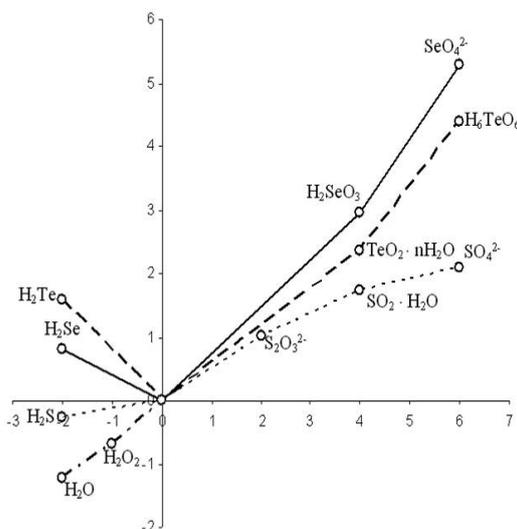


Рис. 1. Диаграмма Фроста для серы, селена и теллура.

Свойства диаграмм Фроста.

*На диаграмме окислительных состояний тангенс угла наклона линии равен стандартному ОВ потенциалу соответствующей сопряженной окислительно-восстановительной пары.

*Минимумы на диаграмме соответствуют формам, более устойчивым по сравнению с соседними формами.

*Можно определить формы, неустойчивые по отношению к дисмутации и коммутации.

*Если на одном рисунке нанести графики для различных элементов, например, одной группы П.С., или для одного и того же элемента, но для разных значений pH , можно легко сопоставлять окислительно-восстановительные свойства и устойчивость соединений элементов в тех или иных степенях окисления.

4. Зависимость электродного потенциала от концентраций реагирующих частиц (ионов, молекул), pH раствора, уравнение Нернста.

До сих пор шла речь об окислительно-восстановительных процессах в стандартных условиях, т. е. при активностях, равных единице. Для учета реальных условий надо использовать уравнение Нернста, показывающее зависимость электродного потенциала от активности реагентов.

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^{\circ} - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Диаграммы Пурбе.

Диаграммы $\varphi - pH$ (диаграммы Пурбе) [6] обобщают химию водных растворов элементов и в сжатой и наглядной форме показывают, какие химические частицы

(ионы, молекулы) термодинамически устойчивы к окислению-восстановлению и кислотно-основным реакциям в зависимости от pH и φ . На рис. 2 представлена диаграмма Пурбе для марганца.

Эта диаграмма состоит из участков, на каждом из которых указана термодинамически устойчивая в данных условиях частица. Такие участки, или, области доминирования, разделены между собой линиями, которые являются функциями $\varphi = f(pH)$, построенными при условии, что активности всех частиц, кроме ионов H^+ и OH^- , равны 1.

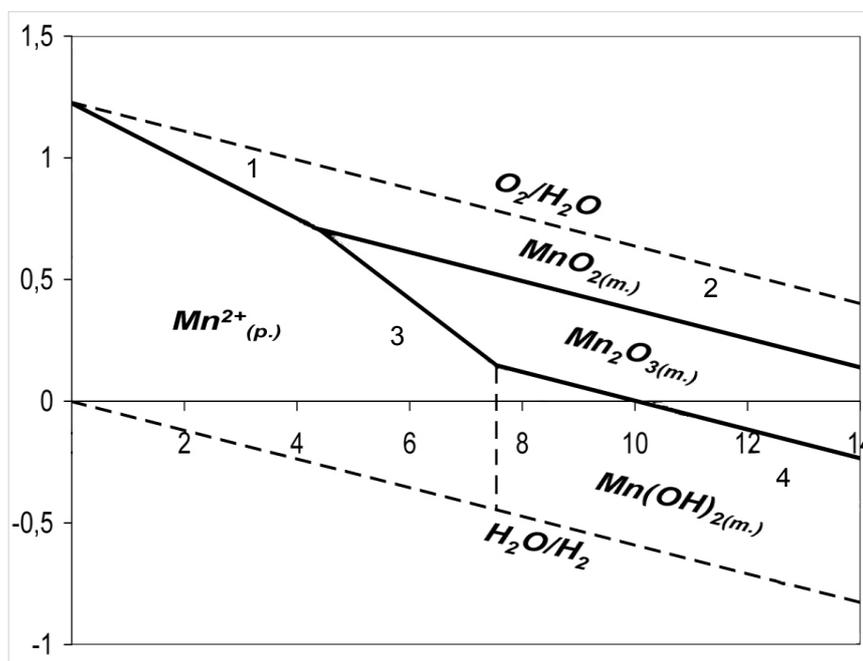


Рис. 2. Диаграмма Пурбе для марганца.

Понять, как строится такая диаграмма, можно, рассматривая входящие в нее реакции.

Рассмотрим реакцию восстановления: $MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$.

Эта реакция зависит от pH , т.к. ионы $H^+_{(aq)}$ участвуют в полуреакции. Если использовать уравнение Нернста, зависимость потенциала от pH среды выглядит следующим образом: $\varphi_1 = \varphi_1^{\circ} - 2 \cdot 0,0591 pH$, т.е. потенциал от pH зависит линейно (прямая 1)

Аналогично строим прямые, соответствующие другим окислительно-

восстановительным процессам:

При наличии слабых и (или) малорастворимых кислот, оснований или при существовании равновесий между различными олигомерами, на диаграмму наносятся вертикальные линии протолитических и фазовых равновесий. Но поскольку электрохимические измерения более точны, то эти вертикали можно построить по точкам пересечения прямых, соответствующих окислительно-восстановительным полуреакциям. В нашем случае это точка пересечения прямых 3 и 4.

Если в полуреакции не участвуют протоны, то потенциал φ не зависит от pH и прямая параллельна оси pH (рис. 4).

Диаграммы Пурбе можно применять для оценки возможности существования тех или иных частиц в водных растворах. В водном растворе не могут существовать те вещества, которые вызывают восстановление или окисление воды.

Недостатком диаграмм Пурбе является сложность представления метастабильных (неустойчивых) частиц.

Диаграммы Пурбе дают следующую информацию:

*В стандартном состоянии в водном растворе могут существовать приведенные на диаграмме Пурбе частицы.

Все остальные частицы, имеющие другие степени окисления, либо разлагают воду (Mn до H_2), или дисмутируют (MnO_2^- , MnO_4^{3-})

*Из диаграммы видно, что только MnO_2 устойчив при всех значениях pH от 0 до 14.

Mn(II) в кислой среде существует в виде аквакатиона Mn^{2+} , а при $\text{pH} > 7,6$ в виде гидроксида Mn(OH)_2 .

*Из диаграммы Пурбе видно, что при увеличении pH понижается потенциал полуреакций восстановления.

*В каждой области φ и pH, преобладают отмеченные в ней частицы. Фактические равновесные концентрации всех частиц в любой точке можно вычислить по уравнению Нернста.

*С помощью диаграмм $\varphi - \text{pH}$ удобно определять интервал pH протекания тех или иных реакций. Например, если на диаграмму $\varphi - \text{pH}$ для мышьяка (рис. 3) нанести линию равновесия восстановления иода до иодид-иона, становится очевидным, что в сильно кислом растворе иод будет играть роль окислителя. Однако, начиная с области слабокислых растворов, роль окислителя будут выполнять соединения мышьяка (III). Из диаграммы видно, что потенциал φ этой реакции при повышении pH возрастает.

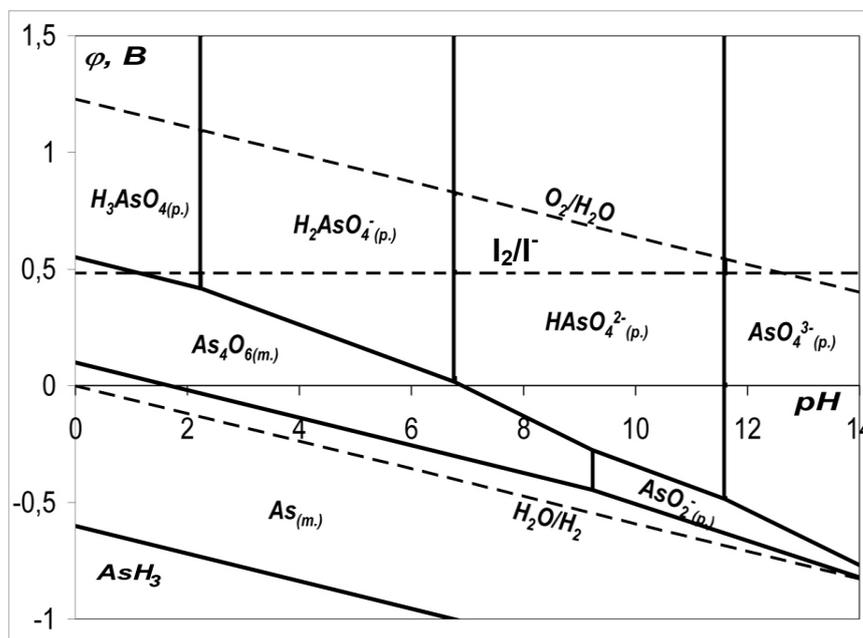


Рис. 3. Диаграмма Пурбе для мышьяка.

Диаграммы Пурбе очень полезны при оценке влияния комплексообразования на устойчивость и размеры области существования тех или иных окисленных форм элементов в координатах $\varphi - \text{pH}$.

В качестве примера рассмотрим стандартную диаграмму Пурбе для меди в водном растворе без комплексообразования и в присутствии иодид- и цианидионов (рис. 4).

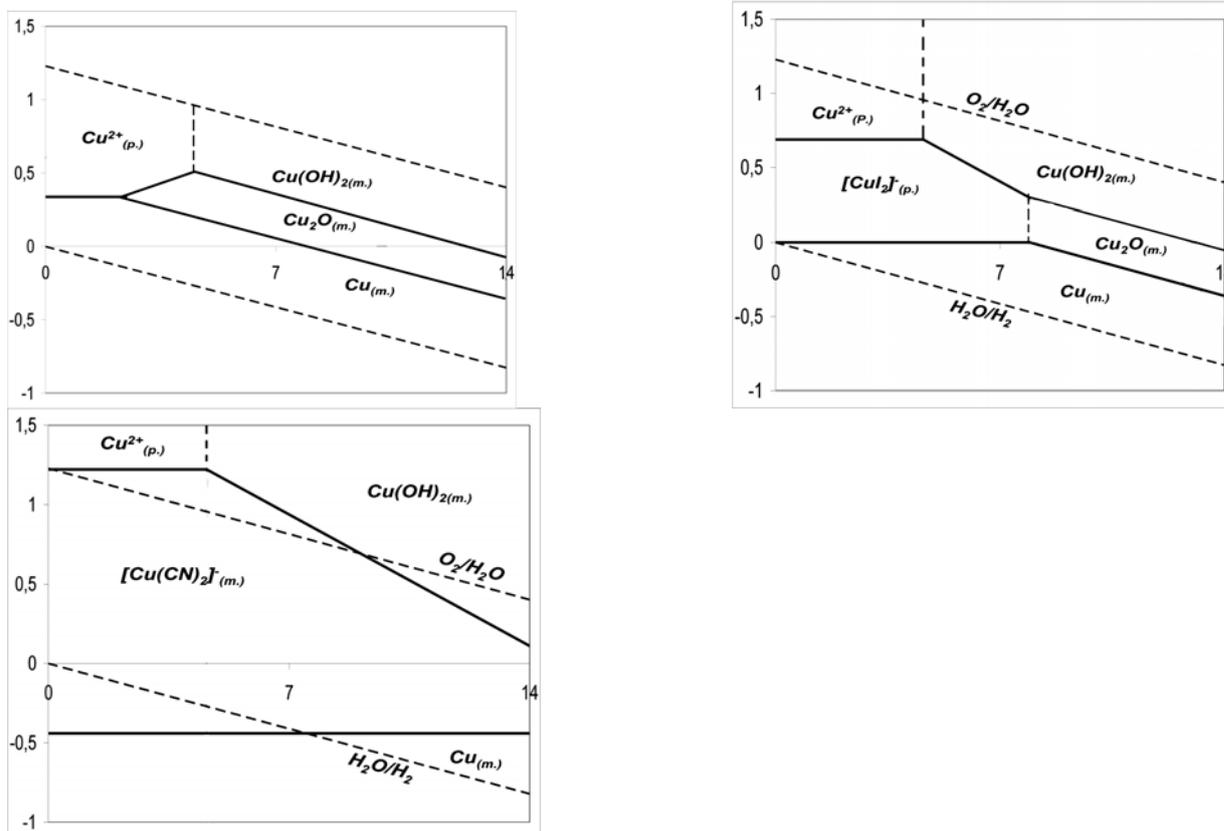


Рис. 4. Диаграммы Пурбе для меди в водном растворе без комплексообразования и в присутствии иодид- и цианидионов.

На диаграмме 1) при $\text{pH} = 4,6$ отсутствует область для соединений Cu(I) , т.к. это состояние окисления меди неустойчиво и Cu(I) дисмутирует на Cu^{2+} и Cu^0 , если не образуется осадок или комплекс. Из остальных диаграмм (2, 3) видно, что чем больше константа устойчивости комплексного соединения, тем больше область устойчивости данного комплекса Cu(I) на диаграмме Пурбе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Стёпин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1994.
2. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия, 1987.
4. Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В. Окислительно-восстановительные процессы. – М.: Издательство Московского университета, 2003.
5. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия: В 2 т. – М.: Мир, 2004.
6. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. – М.: Мир, 1975

О.В.Черныш
ова,
Д.В.Дробот,
В.И.Чернышо
в

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НИКЕЛЯ

УДК 541.13 + 669.3

Работа касается изучения процесса электрохимического растворения никеля, осажденного из промвод электрохимическим способом. В работе определено влияние основных параметров технологического процесса - потенциала, температуры, pH раствора, скорости потока электролита, состава электролита на процесс растворения никеля.

Важное место в технологии очистки сточных вод, водоподготовке и создании замкнутых циклов водоснабжения занимают электрохимические методы. Наиболее простым в реализации является метод электроэкстракции металлов. Метод успешно применяют для извлечения некоторых благородных и цветных металлов из отработанных электролитов и промрастворов. Возвращение полученных таким образом металлов в технологический цикл, например, для приготовления электролитов, представляется важной производственной задачей. В статье рассматривается анодное растворение никеля, осажденного в процессе его выделения из промвод.

Литературные данные, касающиеся анодного растворения никеля ограничены.

Работы [1-2] посвящены исследованиям по влиянию свойств никелевого анода (состояние поверхности, дополнительная обработка, наличие примесей) на скорость растворения.

Химический состав никелевых анодов приведен в таблице 1 [3].

Так, никель марки Н-0 по сравнению с подвергнутым электроннолучевому или огневому рафинированию (марка Н-4) растворяется при анодной поляризации в 1 н. H_2SO_4 с большей скоростью и переходит в пассивное состояние при более положительных потенциалах. Было установлено, что содержание серы, меди в никелевых анодах оказывает благоприятное действие на растворение, при этом пассивация анода наступает при более положительных значениях потенциалов [2].

Кроме того, в промышленности при электролизе не используют аноды из электролитного никеля, и, как следствие, анодное поведение чистого никеля изучено недостаточно, не ясен и механизм процесса. Помимо этого, неполно отражено влияние сугубо технологических параметров на процесс анодного растворения – скорости перемешивания, температуры.

Таблица.1 Химический состав никелевых анодов различных марок.

Марка	Химический состав, %								
	Ni+Co, не менее	В том числе Co, не более	Примеси, не более						
			C	Mg	Al	Si	P	S	Mn
Н-0	99,9	0,005	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Н-1у	99,95	0,10	0,01	0,001	-	0,002	0,001	0,001	-
Н-1	99,93	0,10	0,01	0,001	-	0,002	0,001	0,001	-
Н-2	99,8	0,15	0,02	-	-	0,002	-	0,003	-
Н-3	98,6	0,7	0,10	-	-	-	-	0,03	-
Н-4	97,6	0,7	0,15	-	-	-	-	0,04	-

Марка	Химический состав, %								
	Примеси, не более								
	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi
H-0	0,002	0,001	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
H-1y	0,01	0,015	0,0010	0,001	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
H-1	0,02	0,02	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0006
H-2	0,04	0,04	0,005	-	-	-	-	0,01	-
H-3	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-
H-4	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-

Целью работы явилось исследование процесса растворения никеля, осажденного из промвод, образующихся на одной из стадий переработки электронного лома, содержащего драгметаллы, при гальваническом снятии покрытий.

Лабораторная установка для изучения процессов осаждения и растворения никеля из промвод представляет собой специализированный электролизер с проточными камерами. Общий вид установки представлен на рис. 1.

Проточный электролизер, предназначенный для электрохимического осаждения никеля, обеспечивающий фильтрацию электролита через графитовую ткань, состоит из двух основных узлов: вспомогательной проточной и рабочей проточной камер, между которыми находится мембрана МК-40. Во вспомогательной камере установлен свинцовый или титановый электрод, в рабочей камере установлен катод из углеродной ткани с пироуглеродом марки «ТПП – 50Р» (ТУ 1915-002011250473-97).

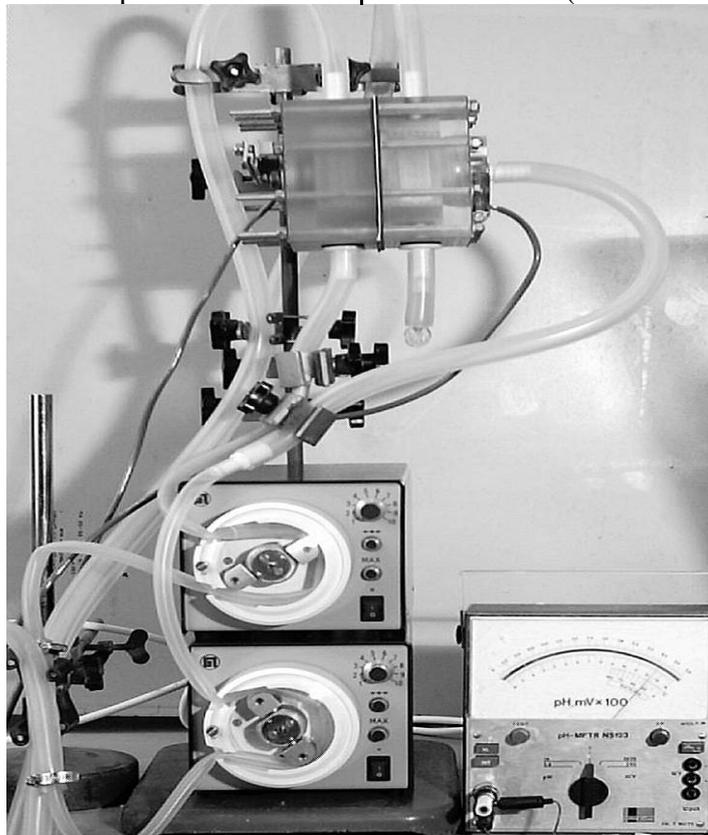


Рис. 1. Проточный электролизер марки «ТПП – 50Р».

В корпусе электролизера установлены опорные решетки, предотвращающие прогиб мембраны, который возникает при различном давлении в анодной и катодной камерах. В камерах смонтированы по две решетки, которые вместе со специальной конструкцией штуцеров, обеспечивают равномерный поток электролита вдоль поверхности электродов. Такая конструкция электролизера обеспечивает воспроизводимые и достоверные результаты исследований электрохимических процессов.

Для обеспечения работы установки в ее состав входят два перистальтических шланговых насоса марки «014», производства ИПБ РАН для обеспечения потока электролита в камерах электролизера с заданной скоростью (0 – 0,3 м/с), две накопительные емкости, два теплообменника, к которым подключен термостат, рН-метр, термометры. Все соединения выполнены силиконовыми трубками 12X1,5. Электролизер подключен к электрохимическому комплексу «ЭХК1012» [4].

Электролизер может работать в двух основных режимах. При подводе электролита через нижний штуцер рабочая камера работает как обычный проточный электролизер, а при подводе электролита через боковой штуцер в проточную камеру - как электролизер с фильтрующим электродом. Последний режим является наиболее эффективным при электроэкстракции никеля из

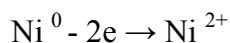
электролитов с малыми концентрациями, так как электролит подается непосредственно в зону, где происходят электрохимические реакции, тем самым достигается полнота осаждения никеля на катод. При такой подаче электролита обеспечивается равномерное осаждение никеля на поверхности графитовой ткани, а также равномерное растворение никеля при регенерации электрода.

При работе электролизера в режиме анодного растворения никеля в электролизер устанавливается титановый электрод, так как при периодическом использовании свинцового электрода в качестве катода наблюдается разрушение его поверхности вследствие отслаивания сульфатной пленки, образующейся при работе свинцового электрода в качестве анода при электроэкстракции никеля из промвод.

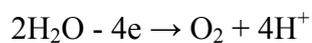
Значение рН и температура контролируются в накопительной емкости электролита при помощи рН-метра ТУР №5123, в накопительную емкость по мере необходимости добавляется раствор серной кислоты.

Исследование процесса растворения никеля, осажденного в процессе его выделения из промвод.

В общем случае при анодном растворении никеля в водных растворах возможными электрохимическими реакциями на аноде являются [5]:



$$E = -0,25 \text{ (В)} \quad (1)$$



$$E = +1,23 \text{ (В)} \quad (2)$$

Снятие поляризационных кривых и кривых деполяризации проводили в каждом опыте с новым составом электролита в зависимости от цели исследования, на чистой поверхности никелевого электрода и при контроле рН раствора и температуры.

Анализируя поляризационные кривые анодного растворения никеля в сульфатном растворе состава Na_2SO_4 –

130 г/л, Na_2CO_3 – 3,0 г/л при рН=3,0, полученные последовательным снятием (рис.2), можно утверждать, что растворение никеля (кривая 1) протекает в области потенциалов 0,04 – 0,36 В, затем следует быстрое возрастание потенциала электрода до значения 1,56 В, при котором происходит выделение кислорода по реакции (2).

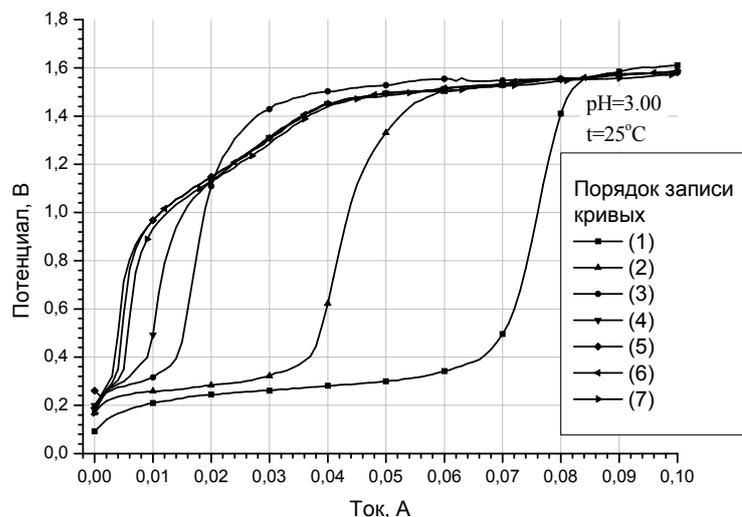


Рис. 2. Поляризационные кривые анодного растворения никеля в сульфатном электролите

При повторном снятии (кривые 2-7) участок растворения никеля на поляризационной кривой фактически вырождается, причем потенциал электрода в начале процесса сдвигается в более положительную область и составляет 0,16 В, на поверхности никелевого электрода уже

при потенциале 1,48 В начинает выделяться кислород. Такое поведение обусловлено пассивацией металла, что может быть вызвано как химическим взаимодействием с окислителем, так и вследствие анодного окисления. В общем виде это может быть представлено как:



Другая точка зрения [6-9] заключается в том, что пассивация поверхности обуславливается адсорбцией атомов кислорода на поверхности металла, с образованием диполей, отрицательные полюса которых направлены от поверхности металла к раствору, что и препятствует переходу металла в раствор. Вероятнее, что в реальных условиях образованию оксидных пленок на поверхности электрода предшествуют адсорбционные явления с последующим окислением никеля с образованием оксидной пленки.

Представленная на рис. 3 исходная кривая деполяризации (кривая 1) при анодном растворении никеля характеризуется наличием нескольких участков: начальный участок связан с растворением никеля, второй участок связан с пассивацией поверхности никелевого электрода и далее – участок

соответствует полностью запассивированной поверхности, на которой происходит выделение кислорода по реакции (2).

На повторно снятой кривой деполяризации (кривая 2) нет ярко выраженных участков соответствующих переходу в раствор ионов никеля, отчетливо видно, что вырождается и участок, связанный с пассивацией поверхности никелевого электрода, что свидетельствует о полной пассивации поверхности. Последующие кривые (кривые 3-7) деполяризации идентичны ходу третьего участка исходной кривой деполяризации, что соответствует полностью запассивированной поверхности никелевого электрода и характеризуется выделением кислорода. Следует отметить, что пассивация никелевого анода при таком составе электролита начинается очень быстро, рабочая плотность тока невелика.

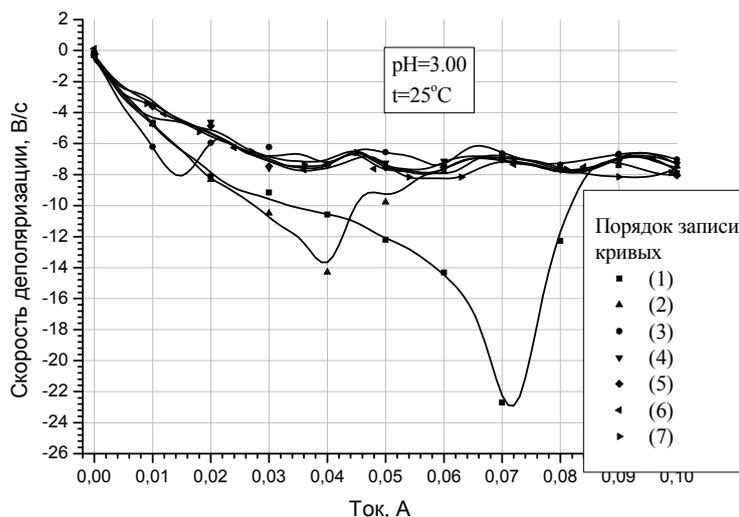


Рис. 3. Кривые деполаризации анодного растворения никеля в сульфатном электролите.

Для любой анодной реакции при сдвиге потенциала в положительную сторону вероятность и скорость протекания анодного окисления увеличивается. Равновесный потенциал этого процесса для большинства металлов характеризуется более положительной величиной, чем потенциал основной реакции ионизации и разряда ионов металла. За счет этого влияние поверхностных оксидных пленок на кинетику указанной реакции проявляется именно при растворении металла. Следует обратить внимание, что для металлов группы железа характерно

наличие адсорбированного кислорода на поверхности за счет действия кислорода воздуха, вследствие этого пассивация электрода при анодной поляризации наступает значительно быстрее по сравнению с электродом, поверхность которого полностью свободна от кислорода.

Для выявления влияния оксидных пленок на вид получаемых поляризационных кривых была проведена катодная обработка окисленной поверхности никелевого электрода. Результаты, иллюстрирующие процесс депассивации никелевого анода, отражены на рис.4.

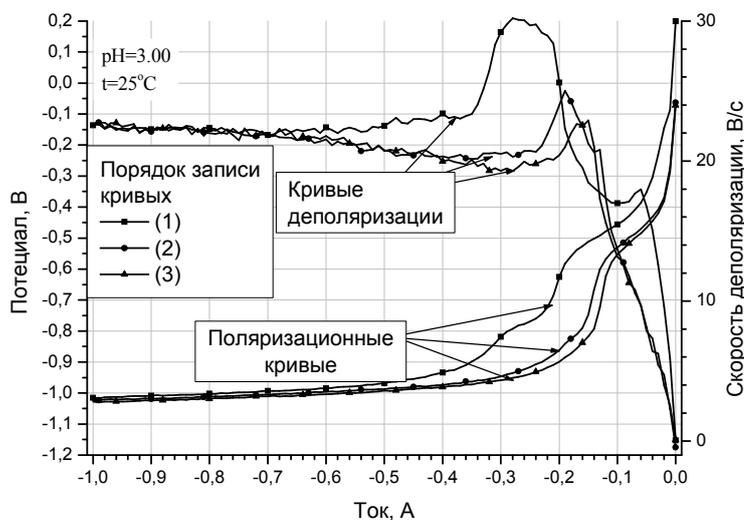


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые никеля в сульфатном электролите.

На катодных поляризационных кривых явно выражены несколько участков: первый участок в диапазоне значений потенциала 0,20 – -0,40 В связан началом выделения водорода, второй в области потенциалов -0,40 – -0,75 В – со взаимодействием водорода как с адсорбированным кислородом, так и с никелем. Вероятно, что взаимодействие водорода с никелем идет через образование гидридов. За счет протекания этих процессов происходит разрушение пассивирующей пленки. Третий участок поляризационной кривой характеризуется выделением водорода на поверхности никеля при потенциалах -0,75 – -0,90 В.

Повторное снятие катодных поляризационной кривой и кривой

деполяризации показывает, что участок поляризационной кривой, соответствующий взаимодействию водорода с адсорбированным кислородом, и с поверхностью электрода уменьшается, что свидетельствует об исчезновении оксидной пленки на никеле. Кроме того, четко прослеживается тенденция смещения начальных участков поляризационных кривых в область более электроотрицательных значений потенциалов примерно на 0,27 В. Таким образом, в результате катодной обработки проведена активация поверхности никелевого электрода, после чего было проведено его растворение. Полученные поляризационные кривые и кривые деполяризации анодного растворения представлены на рис.5.

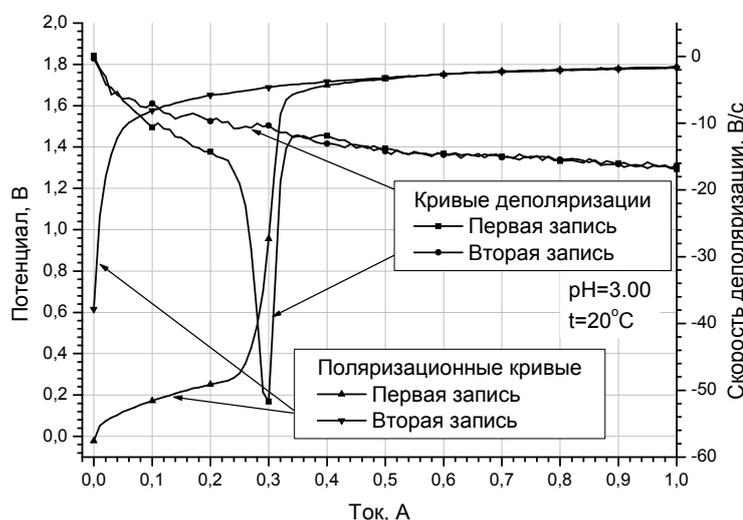


Рис. 5. Поляризационные кривые анодного растворения никеля в сульфатном электролите.

На исходной поляризационной кривой также можно выделить три участка, соответствующих уже описанным электрохимическим процессам: 1-й участок -0,04 – 0,28 В – растворение никеля, 2-й – 0,28 – 1,65 В – пассивация поверхности никелевого электрода, 3-й – 1,65 – 1,80 В – выделение кислорода на запассивированной поверхности электрода. Разделение соответствующих участков более четко представлено на кривой деполяризации.

Последующая поляризационная кривая характеризуется вырождением участка, соответствующего процессу ионизации никеля, происходит окончательная пассивация поверхности электрода, при этом происходит выделение кислорода,

причем бурное выделение кислорода наблюдается уже при потенциале 1,56 В. На кривой деполяризации нет характерных участков, что свидетельствует о том, что единственным процессом является выделение кислорода. Соответствующее трехмерное представление катодных и анодных поляризационных кривых приведено на рис. 6-7.

Скорость потока электролита практически не влияет на поляризационные кривые анодного растворения никеля. Несколько снижается поляризация электрода - потенциал начала растворения изменяется от 0,82 В при отсутствии перемешивания до 0,52 В при скорости потока равной 0,3 м/с (температура 20°C), и соответственно от 0,36 В до 0,16 В при температуре 40°C.

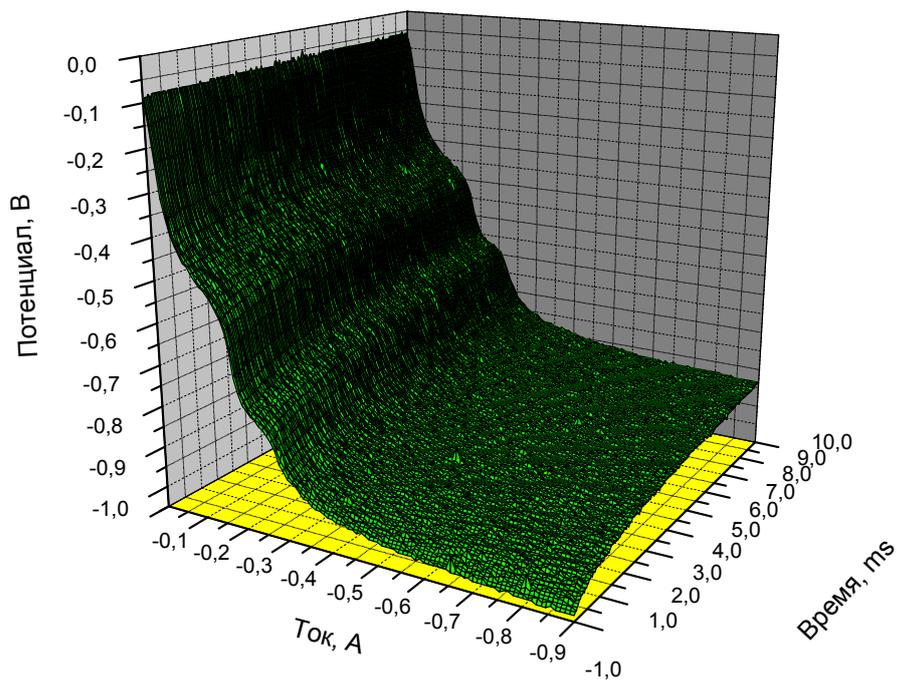


Рис. 6. Трехмерное представление поляризационных кривых никеля в сульфатном электролите.

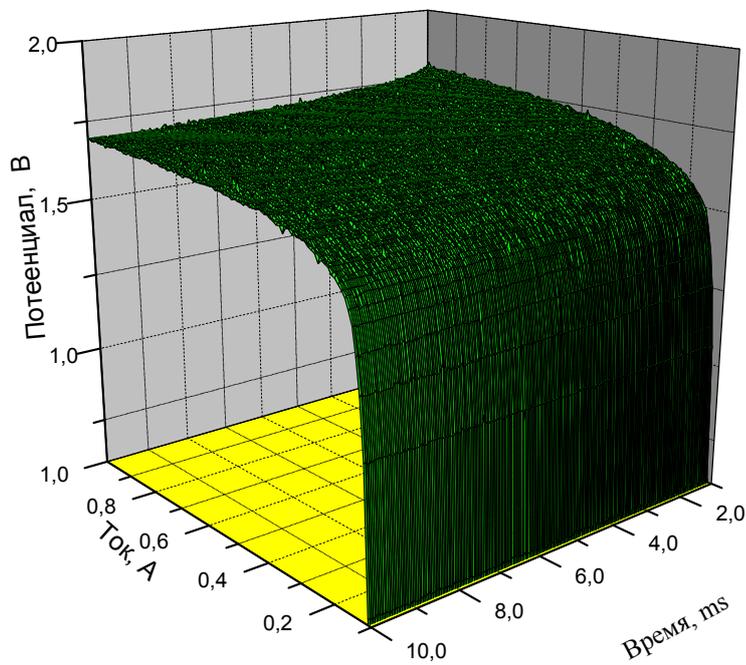


Рис. 7. Трехмерное представление поляризационной кривой анодного растворения никеля в сульфатном электролите.

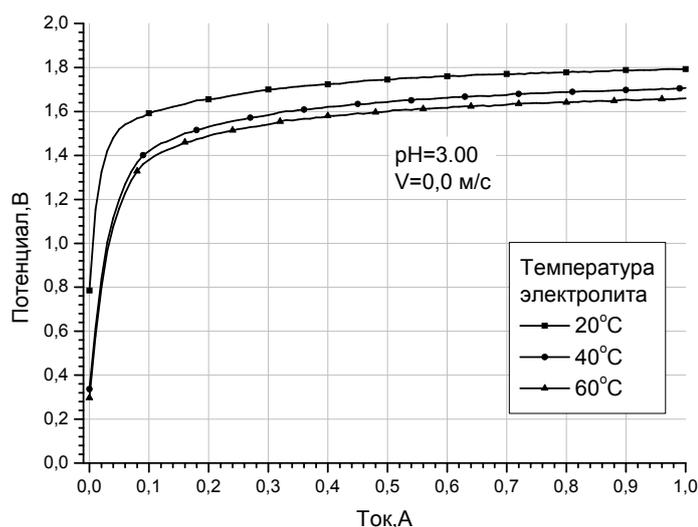


Рис. 8. Зависимость поляризационных кривых растворения никеля от температуры электролита.

Для определения влияния температуры на процесс растворения никеля была снята серия поляризационных кривых; полученные зависимости представлены на рис.8.

Анализируя представленные зависимости, можно говорить о том, что в целом температурный фактор оказывает деполяризующее действие на процесс разряда никеля.

Влияние температурной составляющей на величину деполяризации, количественно

выражаемой величиной сдвига потенциала растворения никеля в электроотрицательную область, при значениях температуры выше 40°C незначителен: при 40°C – величина потенциала составляет 0,32 В, а при 60°C – 0,28В. В сочетании с введением перемешивания электролита деполяризация за счет температурного вклада оказывается более ощутимой. Результаты полученных зависимостей представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние температуры и скорости потока электролита на величину потенциала растворения никеля в сульфатном электролите.

Температура, °С	Скорость потока электролита, м/с			
	0.0	0.1	0.2	0.3
20	0,80 В	0,68 В	0,52 В	0,80 В
40	0,32 В	0,22 В	0,14 В	0,16 В
60	0,28 В	0,16 В	0,10 В	0,12 В

Можно предположить, что в сульфатных растворах с рН больше 2 растворение никеля осуществляется через адсорбционно-химическое взаимодействие с молекулами воды. Косвенно это подтверждается образованием на поверхности никелевого электрода (рис. 9) гидратированных оксидных пленок при его растворении в сульфатном растворе с рН=3.0.

Положение меняется при переходе к более кислым растворам (рН≤3). Наблюдаемое в этом случае отсутствие влияния рН свидетельствует о том, что скорость растворения по рассмотренному механизму (адсорбционно-химическое взаимодействие с молекулами воды)

становится меньше скорости растворения по другим механизмам.

Как было показано ранее [9], скорость растворения никеля в кислых растворах существенно зависит от концентрации сульфат-иона. Можно предположить, что в этом случае растворение никеля осуществляется преимущественно через адсорбционно-химическое взаимодействие с сульфат-ионами.

Таким образом, скорость и механизм анодного процесса растворения металла в значительной степени зависят от состава раствора. Наиболее существенную роль в кинетике реакций играют анионный состав и рН раствора.

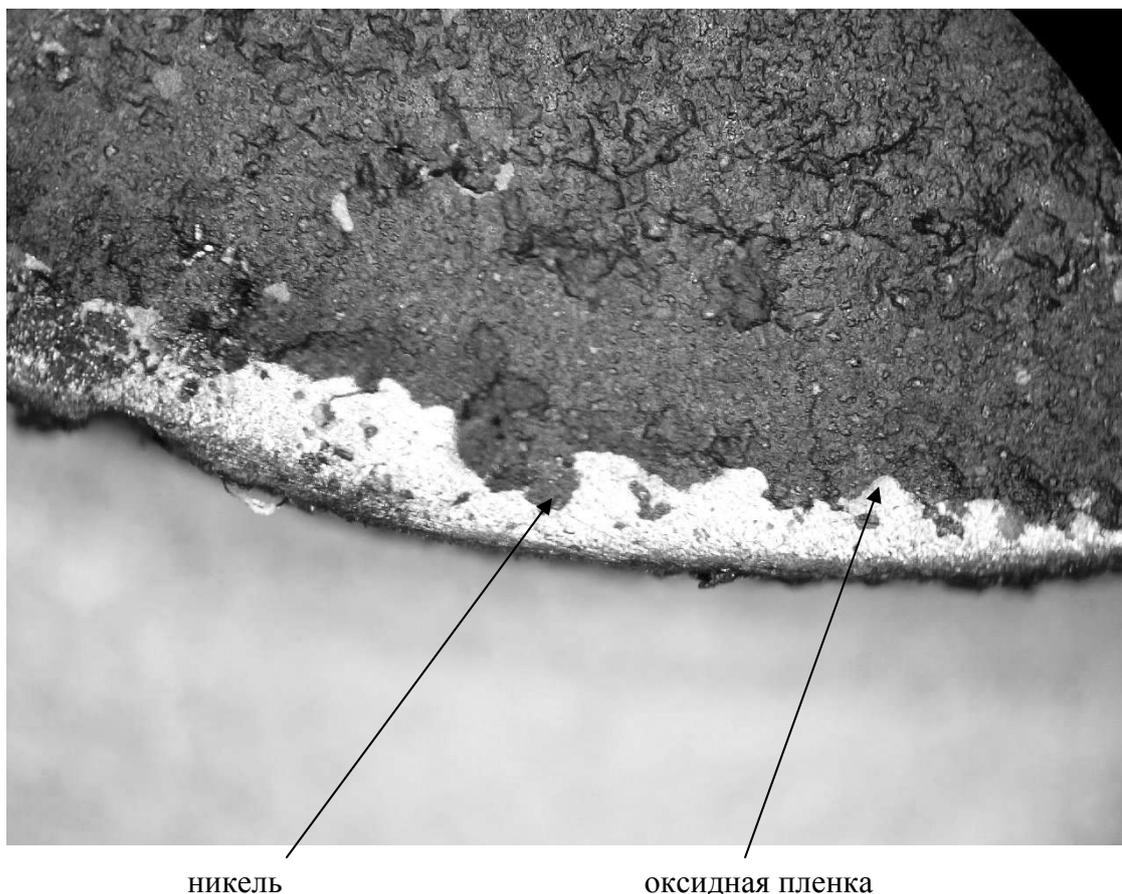


Рис. 9. Поверхность никелевого электрода, покрытого пассивирующей пленкой.

Влияние анионов на механизм анодного растворения металлов в основном можно свести к двум факторам: изменению строения двойного слоя при их адсорбции и образованию комплексов, как в объеме раствора, так и адсорбированных на поверхности электрода. При адсорбции анионов за счет снижения энергии поверхностных атомов металла происходит изменение скорости анодного растворения. Наиболее сильное влияние на скорость процесса ионизации ряда металлов, в том числе и никеля, оказывают галогенидные ионы. По современным взглядам, активирующие

свойства галогенидных ионов основываются на высокой энергии адсорбции их металлической поверхностью и на вытеснении кислорода.

1. Исследован процесс растворения никеля в электролитах различного состава.
2. Исследованы параметры, определяющие пассивацию поверхности никеля при анодном растворении, выбран электролит для проведения процесса анодного растворения.
3. Определено влияние температуры и скорости потока электролита на процесс растворения никеля, осажденного из промвод.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Б.А.Мовчан, Л.Н.Ягупольская. Защита металлов. 1969. Т. 5, №5. С.511 – 516.
2. И.Ф.Худяков, Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. М.: «Металлургия», 1977. Т.1-2.
3. ГОСТ 849-97
4. О.В.Чернышова, В.И.Чернышов, Д.В.Дробот. М.: РАЕН, 1999, с.168-193.
5. А.И. Турьян. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: «Химия», 1989. 289 с.
6. Л.И. Антропов. Теоретическая электрохимия. М.: «Высшая школа», 1969, 512 с.
7. В.Л.Хейфец, Т.В. Грааль. Электролиз никеля. М.: «Металлургия», 1975, 132с.
8. А.И. Левин. Теоретические основы электрохимии. М.: «Металлургиздат», 1963, 430 с.
9. Б.Б.Дамаскин, О.А. Петрий. Электрохимия. М.: «Высшая школа», 1987, 295 с.

Т.В. Анисимова,
Э.М. Карташов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОВОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОВОЛОКОН

УДК 539.3

Исследование процессов теплового разрушения материалов, вызванных взаимодействием интенсивных тепловых потоков с твердыми телами, составляет содержание проблемы термической прочности, актуальность которой возросла особенно в последние десятилетия в связи с созданием мощных излучателей энергии и их использованием в технологических операциях. Новые технологические приемы в различных отраслях промышленности основаны на интенсивном нагреве материалов плазменными потоками, лазерными или электронными лучами.

Накоплено огромное количество публикаций, описывающих эти процессы в ядерной энергетике, в авиа- и ракетостроении и космической технике, в турбиностроении и эксплуатации турбинных установок и т.д. Интенсивное развитие указанных областей, а также микроэлектроники, электротехники потребовало создания конструкционных, в частности полимерных материалов, отличающихся термостойкостью и термopрочностью. Вопросы терморазрушения материалов стали выходить на первые позиции в связи с практическими запросами современной техники.

Многие аспекты этой проблемы подробно разработаны теоретически и экспериментально. Вместе с тем вопросы термокинетики процесса разрушения полимерных волокон при чисто тепловом нагружении остались одной из наименее разработанных областей в теории теплового разрушения. Построение такой обобщенной теории базируется на объединении трех самостоятельных подходов: механического, структурно-кинетического и термодинамического.

Данная работа посвящена построению указанной теории для полимерных волокон.

Регистрация субмикроскопических трещин в реальных полимерных волокнах позволила установить их дискообразную форму, расположение внутри объема образца перпендикулярно оси нагружения и весьма малые размеры микротрещин

(90- 3000 Å) при диаметре образца $2R^*$ в несколько миллиметров [1]. Также была установлена независимость критической длины трещины R_k от поперечного сечения образца. Таким образом, для характеристики трещины имеет место весьма важное соотношение:

$$\lambda \ll R_0 \leq R(t) \leq R_k \ll R^*, \quad 0 \leq t \leq \tau. \quad (1)$$

где R_0 – начальный радиус трещины, $R(t)$ – текущее значение радиуса, τ – время жизни образца, λ – флуктуационное продвижение трещины. Наибольший интерес представляют случаи установившегося теплового состояния $T(x,y,z)$ в твердых телах с трещиной. Экспериментальные данные в [1] показывают, что при установившемся тепловом потоке в теле с трещиной происходит значительное увеличение температурных напряжений, вызванное локальным возрастанием величины температурного градиента в окрестности трещины V_a . Можно полагать, что термоупругие поля расширения (как и их механические аналоги) увеличивают интенсивность напряжений в вершине трещины, заставляя ее расти. Эксперименты подтверждают это предположение [1]. На полимерный образец в виде штабика (конечного сплошного цилиндра) с внутренней дискообразной осесимметричной трещиной воздействовали тепловым потоком вдоль оси симметрии образца ортогонально трещине. По мере нагрева напряженное состояние образца изменялось: увеличивалась концентрация напряжений в вершине трещины, и через некоторое время образец разрушался. Так

как во время опыта механическая нагрузка оставалась неизменной, то фактором, определяющим разрушение, было термоупругое поле. Таким образом, указанные случаи представляют особый интерес для теории теплового разрушения с позиций кинетической, термофлуктуационной концепции [1]: необходимо описать рост трещины разрушения, вычислить соответствующую долговечность τ , а также основные параметры и предельные характеристики процесса теплового разрушения, зависящие от вида тепловой нагрузки, физико-механических и термофизических характеристик материала, его структуры с целью разработки способов управления кинетикой роста трещины.

Непосредственное исследование кинетики процесса разрушения в каждом конкретном случае нагружения полимерного образца (тепловое, механическое, электрическое и др.) производится на основе аналитической формулы скорости роста трещины как функции ее текущего радиуса $R(t)$, поля напряжений σ^* в области дефекта V_a (флуктуационный объем), температуры T_b в окрестности круговой трещины и молекулярных констант, характеризующих структуру полимера, а также элементарный акт разрыва напряженных связей

$$v = v(R; \sigma^*; T_b; V_a; U; \dots), \quad (2)$$

где U – энергия активации процесса разрыва связей на границе трещины. Основная проблема при этом состоит в получении конкретного выражения для указанной формулы (2) с учетом основных физических закономерностей кинетики процесса разрушения, выявленных экспериментально для данного случая, и их влияния на элементарный акт разрушения в объеме V_a . Локальное напряжение в (2) $\sigma^* = \varphi(\sigma, \beta, R, \dots)$ – одна из важнейших характеристик прочности. Величина σ^* зависит от приложенного к образцу (внешнего) напряжения σ , текущего радиуса трещины $R(t)$, геометрии

образца, конфигурации трещины, ее расположения в образце (поверхностная или внутренняя) и коэффициента концентрации напряжения β (смысл этой величины представлен ниже); σ^* рассчитывается методами механики хрупкого разрушения на основе решения краевых задач математической теории трещин [1]. Фактически на основе выражения (2) изучается взаимное влияние макро – и микростадий процесса разрушения, так как с помощью (2) определяются основные параметры и предельные характеристики процесса разрушения, устанавливается связь между молекулярными константами, характеризующими структуру материала, и макроскопическими характеристиками прочности, и, наконец, развивается методика расчета долговечности образца в тех или иных условиях его испытаний. Таким образом, в рамках указанной идеологической схемы объединяются три подхода: структурно-кинетический (термофлуктуационная теория для описания, прежде всего, элементарного акта процесса разрушения, что связано с выводом конкретного выражения (2)), механический (методы механики хрупкого разрушения для описания локального напряжения в вершине трещины в условиях определенного режима нагружения образца), термодинамический (для расчета величины безопасного напряжения).

Долговечность образца $\tau = \tau(\sigma, T)$ (где T – температура испытания, в общем случае отличная от температуры в вершине трещины T_b) складывается из времен процесса разрыва на первой (флуктуационной) стадии $\tau_\phi(\sigma, T)$ при росте трещины со скоростью (2) от начальной длины R_0 до критической R_k и второй (атермической) τ_k с предельной скоростью распространения разрушения в твердом теле $v_k = 0,38\sqrt{E/\rho}$ (формула Робертса-Уэллса), где E -модуль Юнга, ρ - плотность материала:

$$\tau = \tau_\phi + \tau_\kappa = \int_{r_0}^{r_\kappa} \frac{dr}{\nu(r; \sigma^*; T_B, \dots)} + \frac{R^* - r_\kappa}{\nu_\kappa} \quad (3)$$

Основополагающим в развитии данной теории разрушения является расчет величины локального напряжения σ^* .

На основании (1) образец в виде волокна интерпретируется как упругое пространство (x, y, z) с внутренней круговой осесимметричной трещиной $0 \leq r < R$ ($r^2 = x^2 + y^2$) в плоскости $z=0$. Учитывая, что разрушение хрупких полимеров локализовано в малой окрестности трещины (в объеме V_a), для математической теории трещины представляет интерес изучение асимптотического распределения напряжений вблизи круговой трещины в однородном и упругом изотропном континууме.

Пусть $U(r, z)$ и $W(r, z)$ – компоненты вектора перемещения в цилиндрических координатах (r, φ, z) , $T(r, z)$ – температурная функция, удовлетворяющая уравнению Лапласа $\Delta T(r, z) = 0$ вне плоскости $z=0$, содержащей трещину. Задача заключается в нахождении коэффициентов интенсивности напряжений $K^{(M)}$ механической и $K^{(T)}$ тепловой нагрузок в асимптотическом представлении осевого (разрывающего связи) напряжения $\sigma_{zz}(r, 0) = \frac{K(\sigma, R)}{\sqrt{2(r-R)}}$, $r > R$, из основных уравнений термомеханики, записанных в перемещениях:

$$\Delta U - \frac{1}{r^2} U + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial r} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \Delta W + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial z} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

где $e(r, z) = \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{U}{r} + \frac{\partial W}{\partial z}$ – объемное расширение

при граничных условиях:

$$\sigma_{zz}(r, z)|_{z=0} = -\sigma_0(r), \quad 0 \leq r < R,$$

$$\sigma_{rz}(r, z)|_{z=0} = 0, \quad r \geq 0, \quad W(r, z)|_{z=0} = 0, \quad r > R, \quad (5)$$

$$|\sigma_{ij}(r, z), W(r, z), U(r, z), \varepsilon_{ij}(r, z)| < \infty, \quad r \geq 0, \quad z \geq 0.$$

Эта задача подробно рассмотрена авторами в [2]. Метод потенциалов, используемый в [2], приводит к следующим соотношениям:

$$K^{(M)} = \frac{2}{\pi \sqrt{R}} \int_0^R \frac{y \sigma_0(y) dy}{\sqrt{R^2 - y^2}}, \quad K^{(T)} = \frac{1}{\pi \sqrt{R}} \frac{\alpha_T E}{(1-\nu)} \int_0^R \frac{y T_0(y) dy}{\sqrt{R^2 - y^2}}, \quad (6)$$

здесь $T_0(r) = T(r, 0)$ – температура на трещине $0 \leq r < R$, $z=0$, которая либо задается, либо находится из решения соответствующей тепловой задачи.

В случае только механического нагружения при постоянной внешней нагрузке $\sigma_0(r) = \sigma = \text{const}$ и изотермических условиях испытаний $K^{(M)} = \frac{2}{\pi} \sigma \sqrt{R}$.

Тогда искомое локальное напряжение в окрестности круговой микротрещины можно описать выражением $\sigma_{(M)}^* = (\sqrt{2}/\pi) \sigma \sqrt{R/\lambda}$, где λ – флуктуационное продвижение трещины. В окончательной форме получаем:

$$\sigma_{(M)}^* = \sigma \beta(R_0) \sqrt{R/R_0}, \quad (7)$$

где $R = R(t)$ – переменный радиус растущей трещины; R_0 – радиус начальной (исходной в образце) круговой микротрещины; $\beta = \beta(R_0) = 0,5 \sqrt{R_0/\lambda}$ – коэффициент концентрации напряжения для внутренней круговой трещины. Откуда $R_0 = 4\lambda\beta^2$, что

подтверждено экспериментально [1]: при $\lambda = 4A$, $\beta \approx (4-9)$, радиус начальной микротрещины $R_0 = (10^{-8} - 10^{-7})$ м.

Находим далее локальное напряжение при чисто тепловом нагружении в условиях тепловой задачи, приведенной к действию теплового потока непосредственно на круговую трещину [2]:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad z > 0, \quad r > 0, \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial T(r, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{1}{\lambda_T} q_T, \quad 0 \leq r < R; \quad T(r, z)|_{z=0} = 0, \quad r > R; \quad \left. \frac{\partial T(r, z)}{\partial z} \right|_{z=\infty} = 0, \quad r > 0,$$

где λ_T – теплопроводность материала, q_T – величина теплового потока, поступающего в образец через единицу площади за единицу времени.

Используя метод преобразований Ханкеля, получим:

$$T(r, 0) = -(2q_T / \pi \lambda_T) \sqrt{R^2 - y^2}, \quad 0 \leq r < R. \quad (9)$$

$$\sigma_{zz}^{(T)}(r, 0) = A \left[\frac{H(R)}{\sqrt{r^2 - R^2}} - \int_0^R \frac{H'(\eta) d\eta}{\sqrt{r^2 - \eta^2}} \right], \quad (r > R), \quad (10)$$

$$\text{где } H(\eta) = \int_0^\eta \frac{y \sqrt{R^2 - y^2}}{\sqrt{\eta^2 - y^2}} dy; \quad A = \frac{2E\alpha_T q_T}{\pi^2(1-\nu)\lambda_T}.$$

При этом находим $K^{(T)} = (A/2)R^{3/2}$ и вместе с этим искомого локальное напряжение в окрестности круговой трещины при тепловом нагружении образца:

$$\sigma_{(T)}^* = \sigma_T \beta(R_0) (R/R_0)^{3/2}, \quad (11)$$

$$\text{где } \sigma_T = \frac{0,3\alpha_T E R_0}{(1-\nu)\lambda_T} q_T; \quad (12)$$

Полученное соотношение для σ_T в представляет собой принципиальный результат для теории теплового разрушения полимерных волокон: σ_T есть механический аналог теплового нагружения и связывает между собой теплофизические, упругие и структурные характеристики полимеров, что позволяет проследить влияние каждого фактора на тепловую реакцию полимерного материала с исходной внутренней дискообразной микротрещиной. В качестве температуры T_v , входящей в (2) и (3), примем среднюю интегральную температуру в кольце $R \leq r < R + \lambda$ при флуктуационном увеличении радиуса круговой трещины на λ . Это дает следующую оценку для величины T_v : $T_v = \frac{2,4\lambda\beta}{\lambda_T} q_T$.

Здесь также, как и в (12) прослеживается связь макро- и микропараметров и их влияние на тепловое состояние полимерного материала в окрестности круговой трещины.

Таким образом, определены все величины, входящие в (2) и (3), что дает возможность описать термокинетику роста круговой трещины в полимерных волокнах и вычислить соответствующую долговечность, как при механическом нагружении, так и в условиях теплового разрушения.

Скорость роста трещины (если пренебречь процессом рекомбинации связей в ее вершине) согласно [1] имеет вид:

$$v(R, \sigma_{(T)}^*, T_b) = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{U - V_a \sigma_{(T)}^*}{kT_b}\right), \quad (13)$$

где все основные величины рассчитаны. Вычисляя интеграл (3), получаем искомое выражение для долговечности $\tau = \tau_q + \tau_k$ при чисто тепловом нагружении образца с внутренней трещиной в рамках тепловой модели (8):

$$\tau = \frac{2R_0 \exp(-q/k)}{3\lambda v_0 \alpha \sigma_T} \exp\left(\frac{U_0 - V_a \beta \sigma_T}{kT_a}\right) + 2,63 R^* \sqrt{\rho/E} (1 - 4\lambda \beta^2 / R^*), \quad (14)$$

где $\alpha = V_a \beta / kT_b$, q – коэффициент температурной зависимости энергии активации.

К этим соотношениям следует добавить ряд важных параметров и предельных характеристик процесса разрушения. При напряжении, соответствующем некоторому значению σ_0 экспериментально наблюдается резкий подъем кривой изотермы долговечности в область сколь угодно больших значений. В кинетической теории [1] эта величина вводится соотношением

$$\sigma_0 = \alpha_{\text{пов}} / (\beta \lambda_m), \quad (15)$$

где $\alpha_{\text{пов}}$ – свободная поверхностная энергия материала (в вакууме), λ_m – предразрывное удлинение связи. Величине (15) придается смысл квазибезопасного напряжения. В [1] показано, что величина σ_0 совпадает с гриффитовым порогом разрушения для дискообразной трещины $\sigma_0 = \sigma_G = \sqrt{\frac{\pi E \alpha_{\text{пов}}}{2R_0(1-\nu^2)}}$ и соответствует нижней границе

линейной зависимости долговечности в координатах $(\lg \tau, \sigma)$.

Критическое напряжение имеет вид:

$$\sigma_k = \frac{U_0 - qT}{V_a \beta} \quad (16)$$

Основным внешним фактором, вызывающим рост трещины со скоростью (13), является тепловая нагрузка мощностью q_T , входящая в состав напряжения (12). Соотношения (15) и (16) (при $T=T_b$) определяют интервал напряжений σ_T от квазибезопасного $\sigma_T^{(0)}$ до критического $\sigma_T^{(k)}$, что позволяет выявить характеристические значения внешнего теплового нагружения от квазибезопасного

$$q_T^{(0)} = \frac{4\lambda_T}{\alpha_T} \sqrt{\frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{\alpha_{\text{пов}}}{E}} \cdot R_0^{-3/2} \quad (17)$$

до критического

$$q_T^{(k)} = \frac{7(1-\nu)\lambda_T \sqrt{\lambda} (U_0 - qT_b)}{\alpha_T E V_a} \cdot R_0^{-3/2} \quad (18)$$

на участке линейной зависимости $\lg \tau(q_T, T_b)$.

Таким образом, приведенный интервал внешнего теплового нагружения ($q_T^{(0)}, q_T^{(k)}$) и определяет временную зависимость прочности (14). Для значений $q_T \geq q_T^{(k)}$ ($\sigma_T \geq \sigma_T^{(k)}$) временная зависимость (14) выполняться перестает, трещина растет с максимальной скоростью v_k . Последнее означает, что зависимость $(\lg \tau, \sigma_T)$ или $(\lg \tau, q_T)$ на этом участке изображается прямой, параллельной оси напряжений σ_T или оси тепловой нагрузки q_T .

На рис.1 приведена кривая долговечности для образца в виде моноволокна из органического стекла, рассчитанная по полученным соотношениям: $\alpha_{пов} = 39 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $\alpha_T = 8 \cdot 10^5$ град⁻¹; $\lambda_T = 0,197$ Вт/(м·К); $q_T^{(0)} =$

$= 210$ Вт/мм²; $q_T^{(к)} = 1700$ Вт/мм²; $R_0 = 10^{-7}$ м; $U_0 = 133$ кДж/моль; $\beta = 9$; $q = 8,2$ Дж/(моль·К); $V_a = 1,4 \cdot 10^{-28}$ м³; $R^* = 10^3$ м³; $v_k = 800$ м/с; $E = 3,93 \cdot 10^3$ ГПа; $\rho = 1,2 \cdot 10^3$ кг/м³; $\sigma_0 = 21$ МПа; $\sigma_k = 168$ МПа; $\nu_0 = 10^{-13}$ с⁻¹; $\lambda = 12 \cdot 10^{-4}$ мкм.

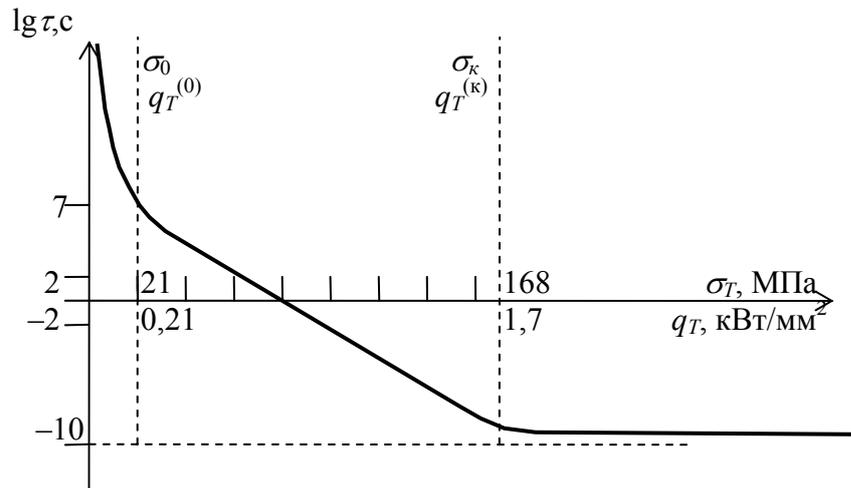


Рис. 1. Временная зависимость прочности ПММА в неоднородном стационарном температурном поле.

Полученная кривая дает наглядное представление о возможности прогнозирования временной зависимости «термической» долговечности образца при его тепловом нагружении в рамках модели (8).

Расчетные соотношения зависимости

(14) содержат комплекс физико-механических, теплофизических, структурных характеристик материала с трещиной, что позволяет оценить влияние каждого из них на термокинетику роста трещины и возможное управление процессом теплового разрушения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М., Цой Б., Шевелев В.В. Структурно- статистическая кинетика разрушения полимеров. М.: Химия, 2002, 740с.
2. Карташов Э.М., Анисимова Т. В. //Вестник МИТХТ, 2006, №2. С.85-89.

В.И. Божко

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВХОДНЫХ СЛУЧАЙНЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

УДК 681.5+66.01

Показано, что учет случайных составляющих входных и выходных параметров химико-технологических объектов (ХТО) позволяет определить более тонкие характеристики их функционирования. Проведен анализ входных случайных процессов ХТО и предложен их алгоритм моделирования, основанный на методе формирующего фильтра.

При осуществлении процессов химической технологии используются интенсивные режимы работы аппаратов, при которых значения гидродинамических и ряда других параметров процесса испытывают значительные флуктуации [1]. Наличие подобных флуктуаций существенно влияет на интенсивность массо- и энергообмена. Поэтому при исследовании действующих и вновь проектируемых процессов химической технологии необходимо знать вероятностные характеристики выходных параметров процесса, т.е. вычислять не только средние значения выходных параметров процесса (например, концентрации целевого вещества на выходе из аппарата), но и значения величин, характеризующих флуктуации этих параметров во времени. Данные характеристики используются для более тонкой оценки эффективности функционирования ХТО, синтеза систем управления и т.п.

В общем случае флуктуации значений выходных параметров обусловлены двумя причинами: флуктуациями входных параметров (расходами фаз и их

температурами, концентрациями веществ на входе в аппарат и т. д.) во времени и явлениями нерегулярной, хаотической природы в самом объекте, которые, как правило, сопровождают любой достаточно интенсивный процесс. Учет влияния этих явлений на флуктуации выходных параметров основывается на статистическом исследовании различных состояний макросистемы, моделирующей объект. Однако аналитические методы исследования функционирования таких объектов практически неприменимы, поскольку при учете случайных возмущений возникает необходимость решения в общем случае нелинейных уравнений, содержащих вероятностные характеристики анализируемых процессов. Поэтому для исследования функционирования ХТО, находящихся под действием случайных процессов, применяют методы имитационного статистического моделирования. В связи с этим становится актуальной разработка методов и алгоритмов моделирования входных случайных процессов.

В данной работе рассматривается моделирование входных случайных процессов, которые, как указывалось выше, вызывают флуктуации выходных параметров ХТО.

При этом определение вероятностных характеристик функционирования ХТО происходит вблизи стационарных состояний, которым соответствуют входные стационарные случайные процессы. Поэтому входные процессы можно представить в виде

$$\mathbf{X}_i(t) = \mathbf{X}_i^0 + \Delta\mathbf{X}_i(t), \quad (i=1,2,\dots), \quad (1)$$

где $\mathbf{X}_i^0 = [g_i^0, Q_{i1}^0, \dots, Q_{iN_Q}^0, T_i^0]^T = \text{const}$ - вектор-столбец детерминированных составляющих i -го входного процесса; $\Delta\mathbf{X}_i(t) = [\Delta g_i(t), \Delta Q_{i1}(t), \dots, \Delta Q_{iN_Q}(t), \Delta T_i(t)]^T$ - вектор-столбец случайных составляющих i -го входного процесса с математическим ожиданием $M\Delta\mathbf{X}_i(t) = 0$ и корреляционной функцией

$R_i(t_1, t_2) = R_i(\tau) = M \Delta \mathbf{X}_i(t) \Delta \mathbf{X}_i^T(t + \tau)$; g_i - расход поступающего технологического потока (сырья, теплоносителя) в ХТО; T_i - температура потока; Q_{ij} - концентрации j -х веществ во входном потоке; t, τ - время; верхний индекс T - символ транспонирования.

Случайные изменения параметров входных потоков обусловлены тем, что на входы ХТО действуют выходные случайные процессы внешних подсистем: подготовки сырья или основного производства. При этом выходные случайные процессы имеют гауссовские распределения [1], которые в общем случае являются коррелированными процессами. Если при исследовании ХТО его математическая модель включена в имитационную модель химико-технологической системы, то характеристики входных случайных процессов ХТО определяются при имитации системы. Если же моделирование ХТО производится автономно, то для получения наиболее неблагоприятных (пессимистических) оценок его функционирования необходимо моделировать некоррелированные входные процессы.

Известно, что

$$\sum_{j=1}^{N_Q} Q_{ij} = 1, \quad (2)$$

где Q_{ij} - концентрация в массовых долях j -го вещества в i -м потоке.

Соответственно для изменений концентраций ΔQ_{ij} можем записать

$$\sum_{j=1}^{N_Q} \Delta Q_{ij} = 0 \quad (3)$$

Таким образом, изменения расхода Δg_i , температуры ΔT_i и концентраций ΔQ_{ir} N_Q-1 веществ являются статистически независимыми между собой случайными величинами, т.е. всего N_Q+1 статистически независимых случайных величин во входном потоке.

Из формулы (3) следует, что изменение концентрации ΔQ_{iq} q -го вещества является линейной комбинацией концентраций ΔQ_{ij} j -х веществ. Выбор q -го вещества и вычисление изменения его

концентрации ΔQ_{iq} осуществляется по формулам

$$Q_{iq}^0 = \max\{Q_{i1}^0, \dots, Q_{iN_Q}^0\}, \quad (4)$$

$$\Delta Q_{iq} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq q}}^{N_Q} \Delta Q_{ij}. \quad (5)$$

Выбор максимального значения концентрации Q_{iq}^0 q -го вещества i -го потока обусловлен тем, что малые концентрации Q_{ij}^0 j -х веществ стационарного процесса будут иметь соответственно и малые изменения концентраций ΔQ_{ij} (среднеквадратическая ошибка не более $0,1Q_{ij}^0$), следовательно, и очень мала вероятность невыполнения неравенства $0 \leq Q_{iq}(t) \leq 1$.

Моделирование марковского многомерного гауссовского процесса возможно с помощью приближенного метода формирующего фильтра [2]. Формирующий фильтр - динамическая система, преобразующая случайный гауссовский белый шум $\eta(t)$ в случайный гауссовский процесс $\xi(t)$ с заданными статистическими характеристиками: математическим ожиданием m_ξ , корреляционной функцией $R_\xi(\tau)$ или спектральной плотностью $S_\xi(\omega)$. В рассматриваемом случае моделируемыми процессами $\xi(t)$ являются соответствующие компоненты вектора $\Delta \mathbf{X}_i(t)$. Белый шум представляет собой стационарный случайный процесс с постоянной спектральной плотностью S_0 . Его корреляционная функция

$$R_\eta(\tau) = 2\pi S_0 \delta(\tau), \quad (6)$$

где $\delta(t)$ - дельта-функция Дирака, определяемая соотношениями:

$$\delta(\tau) = \begin{cases} \infty & \text{при } \tau = 0; \\ 0 & \text{при } \tau \neq 0; \end{cases} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\tau) d\tau = 1. \quad (7)$$

Процесс $\eta(t)$ нормирован условием $S_0 = 1/2\pi$, $M\eta(t) = 0$.

Представим спектральную плотность процесса $\xi(t)$ в виде произведения двух комплексно сопряженных сомножителей $S_\xi(\omega) = S(i\omega)S(-i\omega)$ и запишем передаточную функцию устойчивого формирующего фильтра для процесса $\xi(t)$ [2]

$$W(p) = \frac{S(p)}{\sqrt{S_0}}. \quad (8)$$

Для дробно-рациональной спектральной плотности $S_\xi(\omega)$ передаточная функция $W(p)$ имеет вид

$$W(p) = \frac{1}{\sqrt{S_0}} \frac{F_m(p)}{H_n(p)}, \quad (9)$$

где $F_m(p)$, $H_n(p)$ - полиномы степени m , n , $m < n$; p - комплексная переменная. Передаточной функции $W(p)$ соответствует дифференциальное уравнение, записанное в операторной форме,

$$H_n(D)\xi(t) = \frac{1}{\sqrt{S_0}} F_m(D)\eta(t), D = d/dt \quad (10)$$

Уравнение формирующего фильтра для имитационной модели, синтезированной на основе принципа « Δt » [3], получается

из формулы (10) при $S_0 = \Delta t/2\pi$ и имеет вид

$$H_n(D)\xi(t) = \sqrt{\frac{2\pi}{\Delta t}} \cdot F_m(D)\varepsilon_{\Delta t}(t), \quad (11)$$

где $\varepsilon_{\Delta t}(t) = \varepsilon_k$, $t \in [k\Delta t, (k+1)\Delta t]$ - ступенчатый процесс с шагом Δt , порождаемый дискретным гауссовским белым шумом $\varepsilon_k \sim N(0,1)$, моделируемым на цифровой ЭВМ ($k=0, 1, 2, \dots$), ε_k - некоррелированы.

Уравнение формирующего фильтра (11) можно представить в виде системы дифференциальных уравнений первого порядка

$$\frac{d}{dt} \mathbf{Z}(t) = \mathbf{A}\mathbf{Z}(t) + \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \mathbf{B}\varepsilon_{\Delta t}(t), \quad (12)$$

где $\mathbf{Z}(t) = [z_1(t), \dots, z_n(t)]^T$ - n -мерный гауссовский марковский процесс, первая компонента которого представляет собой моделируемый стационарный случайный процесс $\xi(t)$.

Если $\sqrt{2\pi} \cdot F_m(p) = \beta_0 p^m + \beta_1 p^{m-1} + \dots + \beta_m$, $H_n(p) = p^n + \alpha_1 p^{n-1} + \dots + \alpha_n$, то матрица \mathbf{A} и вектор \mathbf{B} равны [2]

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \\ \alpha_n & \alpha_{n-1} & \alpha_{n-2} & \dots & \alpha_1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ b_{n-m} \\ \vdots \\ b_{n-1} \\ b_n \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$\text{и } b_{n-m} = \beta_0, \quad b_k = \beta_{k-(n-m)} - \sum_{j=1}^{k-(n-m)} \alpha_j b_{k-j}, \quad k = n-m+1, \dots, n. \quad (14)$$

Решение уравнения (12) для момента времени $t + \Delta t$ имеет вид

$$\mathbf{Z}(t + \Delta t) = e^{A\Delta t} \left[e^{At} \mathbf{Z}(t_0) + \int_{t_0}^t e^{A(t-\tau)} \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \mathbf{B}\varepsilon_{\Delta t}(\tau) d\tau \right] + \int_t^{t+\Delta t} e^{A(t+\Delta t-\tau)} \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \mathbf{B}\varepsilon_{\Delta t}(\tau) d\tau. \quad (15)$$

Соотношению (15) соответствует рекуррентное уравнение

$$\mathbf{Z}_{k+1} = \Phi(\Delta t)\mathbf{Z}_k + \mathbf{v}_{k+1}, \quad k=0, 1, 2, \dots, \quad (16)$$

$$\text{где } \mathbf{Z}_k = \mathbf{Z}(k\Delta t); \quad \Phi(\Delta t) = e^{A\Delta t}; \quad (17)$$

\mathbf{v}_{k+1} - гауссовский случайный вектор с характеристиками

$$M\mathbf{v}_{k+1} = \mathbf{0}, \quad M\mathbf{v}_k \mathbf{v}_r^T = \mathbf{0} \quad \text{при } k \neq r, \quad (18)$$

$$\mathbf{R}_v(\Delta t) = \mathbf{M} \mathbf{v}_{k+1} \mathbf{v}_{k+1}^T = \int_0^{\Delta t} e^{A\tau} \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \mathbf{B} \mathbf{B}^T \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} e^{A^T \tau} d\tau. \quad (19)$$

Векторы \mathbf{v}_{k+1} не зависят от векторов \mathbf{z}_k

Для установившегося стационарного процесса $\frac{d}{d\Delta t} \mathbf{R}_v(\Delta t) = 0$, и корреляционная матрица $\mathbf{R}_v(\Delta t)$ определяется из уравнения

$$\mathbf{A} \mathbf{R}_v(\Delta t) + \mathbf{R}_v(\Delta t) \mathbf{A}^T + \mathbf{B}_1 \mathbf{B}_1^T = 0, \quad \mathbf{B}_1 = \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \mathbf{B}. \quad (20)$$

Симметрическая неотрицательно определенная матрица $\mathbf{R}_v(\Delta t)$ может быть представлена в виде [4]

$$\mathbf{R}_v = \mathbf{\Gamma} \mathbf{\Gamma}^T, \quad (21)$$

где $\mathbf{\Gamma}$ – нижняя треугольная матрица.

Из уравнений (16) и (21) получаем дискретное уравнение для моделирования случайного процесса

$$\mathbf{z}_{k+1} = \Phi(\Delta t) \mathbf{z}_k + \mathbf{\Gamma} \varepsilon_{k+1}, \quad k=0, 1, 2, \dots, \quad (22)$$

Таким образом, моделирование входных случайных процессов ХТО происходит по следующему алгоритму:

1. В начальный момент времени $t_0 = 0$ из множества концентраций $\{Q_{ij}^0\}$ компонент вектора \mathbf{X}_i^0 ($i=1, 2, \dots, N_X; j=1, 2, \dots, N_Q$) каждого входного потока по формуле (4) выбираются $\max Q_{iq}^0$;

2. С помощью датчика нормально распределенных чисел моделируется значение дискретного гауссовского шума ε_k при $k = 0$ и устанавливаются начальные значения компонент векторов $\Delta \mathbf{X}_i(t_k)$. Значения $\Delta Q_{iq}(t_0)$ выбранных $\max Q_{iq}^0$ концентраций веществ определяются по формуле (5);

3. По уравнениям (17), (20), (21) рассчитываются экспоненциальная $\Phi_{ij}(\Delta t)$ и треугольная $\mathbf{\Gamma}_{ij}$ матрицы для каждого j -го компонента вектора $\Delta \mathbf{X}_i(t_k)$ ($j \neq q$) i -го потока;

4. С помощью датчика нормально распределенных чисел моделируются значения дискретного гауссовского шума ε_k ($k=1, 2, \dots$). По уравнению (22) осуществляется расчет векторов \mathbf{z}_{k+1} для всех j -х компонент векторов $\Delta \mathbf{X}_i(t_{k+1})$ за исключением компоненты ΔQ_{iq} , расчет которой производится по формуле (5). Первая компонента вектора \mathbf{z}_{k+1} представляет собой моделируемое значение процесса $\Delta \mathbf{X}_{ij}(t_{k+1})$;

5. Если при моделировании концентраций $\Delta Q_{ij}(t_k)$ реализуются значения $Q_{ij}(t_k) \notin [0, 1]$, то моделируются новые значения $\Delta Q_{ij}(t_k)$ и расчет концентраций осуществляется по формулам (2), (3) так, чтобы выполнялось условие $Q_{ij}(t) \in [0, 1]$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Протодюконов И.О., Богданов С.Р. Статистическая теория явлений переноса в процессах химической технологии. Л.: Химия, 1983, 400 с.
2. Шалыгин А.С., Палагин Ю.И. Прикладные методы статистического моделирования. Л.: Машиностроение, 1986, 320 с.
3. Бусленко Н.П. Моделирование сложных систем. М.: Наука, 1978, 400 с.
4. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. М.: Наука, 1967, 576 с.

**А.А.Забелина,
Е.С.Савин**

МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА ПОЛИМЕРА В МЕЗОФАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

УДК 541.64: 539. 2

Показано, что структурная неустойчивость полимерного кристалла может быть связана с захватом в нелинейный резонанс различных типов колебаний решётки. Условием захвата является превышение внутримодового ангармонизма над межмодовым взаимодействием. Построена модель фазовых переходов в полимерах типа полиметил-метакрилата. Показано, что ниже точек перехода образуются когерентные состояния ориентационных колебаний тяжёлых боковых привесков и найдены термодинамические характеристики этих состояний. Установлено, что структурная неустойчивость решётки полимера является фазовым переходом второго рода.

В последние годы большое внимание уделяется изучению структурных фазовых превращений в полимерных материалах. Были обнаружены состояния с промежуточным уровнем организации структуры между истинно кристаллическим и аморфным, называемые мезофазными состояниями или мезофазами. Подобные структуры могут сосуществовать в равновесии с другими фазами в частично кристаллическом полимере.

Для полимеров возможны мезофазы двух классов. Макромолекулы, содержащие жесткие мезогенные фрагменты в основной или в боковых цепях, способны находиться в жидкокристаллическом состоянии, характеризующимся наличием дальнего ориентационного порядка и в основном отсутствием позиционной упорядоченности. Другой тип мезоморфного состояния - конформационно разупорядоченный кристалл (кондис-кристалл), в котором сохраняется дальний ориентационный и дальний позиционный порядок упаковки центров параллельно расположенных макромолекул, конформационная упорядоченность которых в определенной

степени утрачено. Кондис-кристаллам отвечает высокий уровень выпрямленности макромолекул и их параллельная ориентация. Существенно, что фазовые переходы кристалл - кондис-кристалл, как правило, превращения первого рода, сопровождающиеся тепловым эффектом и скачком первой производной функции свободной энергии Гиббса – энтропии.

На практике мезоморфные состояния полимера можно получить двояким способом: либо понижая температуру полимерного расплава, либо повышая температуру полимера, находящегося в аморфно-кристаллическом состоянии. Также различны и теоретические подходы к решению вопросов образования в полимере мезофаз. В основном, используя континуальный и решеточный подходы, рассматривали переход в мезофазу из раствора [1]. Были разработаны модели, основанные на применении метода среднего молекулярного поля (Maier, Saure [2], Jahnig [3], Русаков и Шлиомы [4], Warner [5], Wang, Warner [6] и другие).

В меньшей степени изучали возможность перехода полимера в мезофазу из кристаллического состояния. С динамической точки зрения такой переход может осуществляться или в результате колебательной неустойчивости (появление «мягкой моды», частота которой стремиться к нулю при $T \rightarrow T_c$ [7]), или неустойчивости резонансного типа, возникающей в результате взаимодействия определенных типов степеней свободы кристаллической решетки [8,9]. Здесь T_c - критическая температура, при которой происходит структурный переход.

Изменение внешних условий (температуры, поля деформаций, электромагнитного поля и т.д.) может привести к сближению некоторых собственных частот системы атомов и их

резонансному взаимодействию. Поскольку вблизи фазового перехода должны иметь место значительные ангармонические эффекты, нелинейный резонанс приводит к сильной качественной перестройке фазового портрета системы и соответственно к структурному переходу [10].

По сравнению с изучением фазовых переходов в низкомолекулярных кристаллах [7,8] определение температурной эволюции полимера от кристаллического к разупорядоченному состоянию является более сложной задачей ввиду того, что элементарная ячейка полимерного кристалла содержит много атомов. Однако, как и при описании фазовых переходов в низкомолекулярных кристаллах, в полимерах удастся выделить группу атомов, характер движения которых существенно зависит от температуры, так что их можно считать ответственными за возникновение фазового перехода. При этом в первом приближении действие остальных атомов заменяется средним статическим полем. Качественные особенности кристаллических полимеров являются следствием специфически полимерной иерархии межатомного взаимодействия, поэтому можно предположить, что в полимерах за переход в разупорядоченное состояние, ответственны смещения атомов, связанные слабым межмолекулярным взаимодействием макромолекул.

Цель настоящей работы - построение динамической модели перехода полимера в мезофазные состояния, обусловленные структурной неустойчивостью решетки за счет нелинейного резонанса, возникающего в результате взаимодействия определенных типов степеней свободы решетки. Чтобы произошел фазовый переход из-за неустойчивости резонансного типа, существенен ангармонизм колебаний. В работах [8,9] рассматривали модель структурного (сегнетоэлектрического) перехода, обусловленного нелинейностью одной из двух взаимодействующих ветвей колебаний. При этом условии

резонансные процессы взаимодействия колебаний приводят к фазовому переходу второго рода, состоящему в появлении при температуре $T < T_c$ спонтанной когерентности колебаний атомов (аналогично спонтанной намагниченности в системе спинов) [11]. В работе [12] рассмотрен фазовый переход в полиэтилене, вызванный резонансным взаимодействием двух нелинейных ветвей комбинаций. В этом случае структурному изменению отвечает фазовый переход первого рода, близкий к переходу второго рода.

В настоящей работе, следуя [9,12], рассматривается фазовый переход в полимерах, имеющих более сложную структуру, чем полиэтилен. В сложных решетках могут существовать различные виды структурных групп атомов, сравнительно слабо связанных с остальной решеткой и совершающих движения, почти независимые от других групп. В зависимости от температуры происходит упорядочение тех или иных структурных элементов, и, следовательно, в таких полимерах может осуществляться целый ряд фазовых переходов. Так, в частности, можно предположить, что в полиметилметакрилате (ПММА) к фазовым переходам приводят упорядочение с одной стороны групп CH_3 , а с другой - групп COOCH_3 .

Динамический подход к проблеме неустойчивости решеточных структур дает возможность установить появление ниже T_{ci} спонтанной когерентности колебаний атомных групп в различных ячейках решетки. Появление такого упорядоченного состояния обусловлено образованием связанного состояния трансляционных и ориентационных колебаний типов движения. Образование связанного состояния происходит в результате захвата в нелинейный резонанс двух мод, близких по частоте. Вследствие резонанса изменяется амплитуда колебаний, что приводит к изменению частоты колебания из-за ангармоничности. Последнее приводит к расстройке условия резонанса и к его насыщению.

Предлагаемая модель фазовых превращений в полимере, обусловленных упорядочением двух видов боковых привесков основной цепи, имеет достаточно общий характер и может быть применима к другим полимерам. Можно надеяться, что анализ, учитывающий нелинейную динамику решетки полимера, даст дополнительную информацию о структуре перехода и позволит провести сравнение с более широким классом экспериментальных данных.

Наиболее удобными переменными при исследовании нелинейных колебаний считаются канонически сопряженные переменные действия (J) - угол (θ). Переменные действия играют роль обобщенных импульсов (при медленном изменении параметров системы действия являются адиабатическими инвариантами). Угловые переменные – циклические, и представляют собой фазы колебаний. Под действием J_i понимается интеграл

$$J_i = \int p_i dq_i,$$

взятый по периоду колебания, когда импульс p_i и координата q_i - периодические функции времени с одним периодом, либо по периоду вращения, если p_i периодически зависит от q_i . Действие связано с энергией системы E соотношением

$$\frac{dE}{dJ_i} = \omega_i(J_i), \quad \theta_i = \omega_i t + \phi_i,$$

где $\omega_i(J_i)$ – частота нелинейных колебаний.

Гамильтониан системы, описывающий только выделенные типы движения, в переменных действие - угол можно представить в виде

$$H = H_c + H_e + \varepsilon V \quad (1)$$

$$H = \omega_{c1} J_{c1} + \omega_{c2} J_{c2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \omega'_{1j} (J_j^{(1)} - J_r^{(1)})^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \omega'_{2j} (J_j^{(2)} - J_r^{(2)})^2 + \frac{2\varepsilon_1}{\sqrt{N}} V_1(J_r^{(1)}, J_{c1}) \sum_{j=1}^N \cos \Psi_j^{(1)} + \frac{2\varepsilon_2}{\sqrt{N}} V_2(J_r^{(1)}, J_{c2}) \sum_{j=1}^N \cos \Psi_j^{(2)}, \quad (2)$$

$$H_c = \sum H_{ck}(J_{ck}), \quad H_e = \sum_j H_{ej}(J_{ej}), \\ V = \sum_{j,k} V_{jk}(J_{ck}, J_{ej}; \theta_{ci}, \theta_{ei}),$$

где J_{ck} - действие коллективизированной (трансляционной) моды, имеющей волновой вектор \vec{k} , J_{ej} - действия группы атомов, совершающих локализованное ориентационное колебание вблизи координаты r_j , V_{jk} - компоненты энергии взаимодействия, θ_{ci}, θ_{ei} - угол соответствующих степеней свободы, ε - безразмерный малый параметр ($\varepsilon \ll 1$). Вблизи температуры перехода T_{ci} амплитуды локализованных колебаний могут быть значительными, так что H_{ej} описывают нелинейные колебания: $\omega_{ej}(J_{ej}) = \partial H_{ej} / \partial J_{ej}$. В области малых k (вблизи T_{ci} основной вклад дают длинноволновые колебания) различие частот (рассматриваем оптические колебания) при изменении k на Δk из-за дисперсии можно пренебречь.

При достаточно высоких температурах боковые группы разупорядочены, совершают хаотические колебания относительно центров r_j и из-за сильных тепловых флуктуаций слабо связаны с трансляционными (коллективизированными) колебаниями цепи. Если при приближении к T_{ci} изменение ω_{ci} и ω_{ei} может привести к резонансу (нелинейному), то возможно образование связанных $s_i - \ell_i$ колебательных состояний ниже T_{ci} . Вблизи резонанса, когда выполняется условие

$$n_c \omega_c(J_{cr}) - n_j \omega_j(J_{jr}) \approx 0$$

(n_c, n_j - целые фиксированные числа, J_{cr} и J_{jr} - значения действий, при которых возникает резонанс), эффективный гамильтониан, описывающий связь локализованных и коллективизированных колебаний, можно представить, следуя [8], в виде

где

$$\Psi_j^{(1)} = n\theta_j^{(1)} - n_{c1}\theta_{c1} - \bar{k}\bar{r}_j \quad (3)$$

$$\Psi_j^{(2)} = m\theta_j^{(2)} - n_{c2}\theta_{c2} - \bar{k}\bar{r}_j$$

определяют относительную расстройку фаз колебаний,

$$\omega'_{ci} = \omega'_{cio}(1 - \gamma_{ci}\sigma), \quad \omega'_{ij} = \omega'_{ji}(1 + \gamma_{ji}\sigma). \quad (4)$$

$$\omega'_{cio} = d\omega_{ci} / dJ_{ci}, \quad \omega'_{jio} = d\omega_{ji} / dJ_j$$

Гамильтониан (2) описывает поведение только тех «фононов», которые захвачены в нелинейный резонанс. Первые два слагаемые в формуле (2) соответствуют энергии фононов коллективизированных мод, вторые два - энергии фононов локальных колебаний. Последние два слагаемых соответствуют энергии их взаимодействий. В гамильтониане (2) через частоты (4) было учтено также влияние внешнего поля напряжений σ на фазовый переход ($\gamma_{ci,j}$ -

константы).

Движению захваченных в резонанс «частиц» соответствуют на фазовой плоскости финитные траектории внутри сепаратрисы. Сепаратриса ограничивает область нелинейного резонанса, внутри которой имеют место фазовые колебания, т.е. ограниченные изменения фаз Ψ_j (выражение (3)). Согласно уравнению (2), максимальная ширина нелинейного резонанса (размер сепаратрисы)

$$\delta J_k = \max(J_k - J_{kr}) = \left[\frac{4\varepsilon_k V_k}{d\omega_k / dJ_k} \right]^{1/2} \quad (k=c_i, j) \quad (5)$$

и условие захвата системы в резонанс получается из неравенства $\delta J \leq J$, или с учетом выражения (5), $(\alpha_i / \varepsilon_i)^{1/2} \gg 1$, где безразмерный параметр нелинейности $\alpha_i = (d\omega_i / dJ_i)(J_i / \omega_i)$. Отсюда следует, что нелинейный резонанс может возникнуть и при слабом ангармонизме ($\alpha_i \ll 1$), если только константа связи мод ε_i достаточно мала.

Поведение рассматриваемой системы зависит от того, чему равна каждая сумма в гамильтониане (2). Поскольку каждое слагаемое в формуле (2) осциллирует, сумма может принимать значения в очень широком диапазоне. Это связано с тем, что хотя фаза $\Psi_j^{(i)}$ при условии резонанса и является инвариантом движения для каждого узла решетки в отдельности ($d\Psi_j / dt = n_i \omega_j - n_c \omega_c \approx 0$), она может принимать сильно отличающиеся значения, случайные от узла к узлу. В частности, может быть $\sum_j \cos \Psi_j \approx 0$. Такой случай реализуется при высоких температурах ($T > T_{ci}$), когда боковые

группы ведут себя нескоррелированным образом и эффективная связь ℓ - и s -колебаний пропадает. При низких температурах ($T < T_{ci}$) взаимодействие ориентационной и коллективизированной волн может происходить скоррелированным образом, и $\sum_j \cos \Psi_j \neq 0$. Это означает когерентность фаз колебаний Ψ_j и образование связанного состояния ℓ - и s -колебаний.

Не зависящие от времени («равновесные») свойства системы, испытывающей структурный фазовый переход, определяется статистической суммой

$$Z = \int e^{-\beta H} d\Gamma, \quad (6)$$

где $\beta = 1/T$, $d\Gamma$ - элемент фазового объема

$$d\Gamma = d\Gamma_{c1} d\Gamma_{c2} \prod_{j=1}^N d\Gamma_j^{(1)} d\Gamma_j^{(2)} \quad (7)$$

Здесь $d\Gamma_{ci}$ - элемент объема коллективизированной степени свободы, $d\Gamma_j^{(1)}$ - элемент объема j -го атома. Используя выражение (3), получим:

$$\begin{aligned}
d\Gamma_{c1} &= dJ_{c1}d\theta_{c1}; & d\Gamma_{c2} &= dJ_{c2}d\theta_{c2}; & d\Gamma_j^{(1)} &= dJ_j^{(1)}d\theta_j^{(1)}; \\
d\Gamma_j^{(2)} &= dJ_j^{(2)}d\theta_j^{(2)}; & P_j^{(1)} &\equiv J_j^{(1)} - J_r^{(1)}; & P_j^{(2)} &\equiv J_j^{(2)} - J_r^{(2)} \\
d\theta_j^{(1)} &= \frac{1}{n}d\Psi_j^{(1)}; & d\theta_j^{(2)} &= \frac{1}{m}d\Psi_j^{(2)}
\end{aligned} \tag{8}$$

Подставляя выражение (2), (7) и (8) в уравнение (6), находим

$$\begin{aligned}
Z &= \text{const} \int_0^\infty dJ_{c1} \int_0^\infty dJ_{c2} \exp\{-\beta\omega_{c1}J_{c1} - \beta\omega_{c2}J_{c2}\} \prod_{j=1}^N \int dP_j^{(1)} \int dP_j^{(2)} \cdot \\
&\quad \cdot \int d\Psi_j^{(1)} \int d\Psi_j^{(2)} \exp \\
&\quad \left\{ -\frac{1}{2}\beta\omega'_{(1)}P_j^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega'_{(2)}P_j^{2(2)} - 2\varepsilon_1\beta V_1(J_r^{(1)}, J_{c1})\cos\Psi_j^{(1)} - 2\varepsilon_2\beta V_2(J_r^{(2)}, J_{c2})\cos\Psi_j^{(2)} \right\} = \\
&= \text{const} \int_0^\infty dJ_{c1} \int_0^\infty dJ_{c2} \exp\{-\beta\omega_{c1}J_{c1} - \beta\omega_{c2}J_{c2}\} Q^N(J_{c1}, J_{c2}) = \\
&= \text{const} \int_0^\infty \int_0^\infty dJ_{c1} dJ_{c2} \exp\left\{ N \left[-\beta\omega_{c1} \frac{J_{c1}}{N} - \beta\omega_{c2} \frac{J_{c2}}{N} + \ln Q(J_{c1}, J_{c2}) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{9}$$

где $\omega'_{(i)} = d\omega(J_{ci})/dJ_{ci}$ и введено обозначение

$$\begin{aligned}
Q(J_{c1}, J_{c2}) &= \int dP^{(1)} \int dP^{(2)} \int d\Psi^{(1)} \int d\Psi^{(2)} \cdot \\
&\quad \cdot \exp\left\{ -\frac{1}{2}\beta\omega'_1 P^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega'_2 P^{2(2)} - 2\beta\varepsilon_1 V_1 \cos\Psi^{(1)} - 2\beta\varepsilon_2 V_2 \cos\Psi^{(2)} \right\}
\end{aligned} \tag{10}$$

В первом порядке по амплитудам колебаний взаимодействие носит дипольный характер, и матричный элемент можно представить в виде

$$V_1(J_r^{(1)}, J_{c1}) = g_1(J_r^{(1)})J_{c1}^{1/2}; \quad V_2(J_r^{(2)}, J_{c2}) = g_2(J_r^{(2)})J_{c2}^{1/2} \tag{11}$$

где g_i - постоянные

С учетом (11) выражение (10) становится

$$\begin{aligned}
Q(J_{c1}, J_{c2}) &= \iint dP^{(1)} dP^{(2)} \int_0^{2\pi} d\Psi^{(1)} \int_0^{2\pi} d\Psi^{(2)} \exp\left[-\frac{1}{2}\beta\omega'_1 P^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega'_2 P^{2(2)} - 2\beta\varepsilon_1 g_1 \sqrt{J_{c1}} \cos\Psi^{(1)} - \right. \\
&\quad \left. - 2\beta\varepsilon_2 g_2 \sqrt{J_{c2}} \cos\Psi^{(2)} \right] = \\
&= \int dP^{(1)} \int dP^{(2)} \exp\left\{ -\frac{1}{2}\beta\omega'_1 P^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega'_2 P^{2(2)} \right\} I_0(2\beta\varepsilon_1 g_1 \sqrt{J_{c1}}) \cdot I_0(2\beta\varepsilon_2 g_2 \sqrt{J_{c2}})
\end{aligned}$$

где I_0 – функция Бесселя мнимого аргумента.

В пределе $N \rightarrow \infty$ имеем

$$Z = \text{const} \cdot \exp\left[-\beta N(\omega_{c1}J_{c1}^{(0)} + \omega_{c2}J_{c2}^{(0)}) + N \cdot \ln Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)}) \right] \tag{12}$$

где точки перевала $J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)}$ удовлетворяют системе

$$\beta\omega_{c1}Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)}) = \frac{\partial Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)})}{\partial J_{c1}}; \quad \beta\omega_{c2}Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)}) = \frac{\partial Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)})}{\partial J_{c2}} \tag{13}$$

Если система (13) не имеет решения, то тогда возможны следующие три случая:

либо $J_{c1}^{(0)} = 0$ и уравнение

$$\beta\omega_{c2}Q(0, J_{c2}^{(0)}) = \frac{\partial Q(0, J_{c2}^{(0)})}{\partial J_{c2}} \tag{14}$$

имеет решение с $J_{c2}^{(0)} \neq 0$, либо $J_{c2}^{(0)} = 0$ и уравнение

$$\beta\omega_{c1}Q(J_{c1}^{(0)},0)=\frac{\partial Q(J_{c1}^{(0)},0)}{\partial J_{c1}} \quad (15)$$

имеет решение с $J_{c1}^{(0)} \neq 0$, либо ни одно из уравнений (13)-(15) не имеет решений и тогда $J_{c1}^{(0)} = J_{c2}^{(0)} = 0$ в (12).

Нетривиальные решения системы (13) отсутствуют при достаточно высоких температурах. С понижением T может возникнуть фазовый переход в спонтанное когерентное состояние. При $T < T_{ci}$ взаимодействие между коллективизированной модой и локальными колебаниями групп приводит к образованию связанного состояния. Движение отдельных групп, участвующих в ориентационной моде, упорядочивается по фазе, т.е. становится когерентным. Выше T_{ci} температурные флуктуации разрушают связанное состояние, и существование конечной плотности связанных фононов ($J_{ci}^{(0)}$) коллективной моды становится энергетически невыгодным. С уменьшением T происходят последовательные фазовые переходы соответственно при температурах T_1, T_2 . Соотношение между T_1 и T_2 зависит от констант g_1, g_2 . Если, например, $T_2 > T_1$ (что реализуется при $g_2 > g_1$), то при $T > T_2$ $J_{c1}^{(0)} = J_{c2}^{(0)} = 0$ и связанного состояния не образуется; при $T_1 < T < T_2$ $J_{c1}^{(0)} = 0$, $J_{c2}^{(0)} \neq 0$ и определяется из (14), в когерентное состояние переходит одна из двух боковых групп; при $T < T_1$ величины $J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)} \neq 0$ и находятся из (13). В последнем случае в когерентное

состояние переходят обе боковые группы.

При достаточно малых T , если выполняются условия

$$\beta\omega'_{c1}J_r^{(1)2} \gg 1, \quad \beta\omega'_{c2}J_r^{(2)2} \gg 1,$$

выражение для $Q(J_{c1}, J_{c2})$ упрощается:

$$Q(J_{c1}, J_{c2}) = const \cdot Q_1(J_{c1}) \cdot Q_2(J_{c2});$$

$$Q(J_{ci}) = I_0(2\beta\varepsilon_i g_i \sqrt{J_{ci}}) \quad (i=1,2)$$

Система (13) расщепляется на два независимых уравнения:

$$\frac{\omega_{ci} \sqrt{J_{ci}}}{\varepsilon_i g_i} = \frac{I_1(2\beta\varepsilon_i g_i \sqrt{J_{ci}})}{I_0(2\beta\varepsilon_i g_i \sqrt{J_{ci}})} \quad (16)$$

Из этих уравнений можно определить две критические температуры $T_{1,2}$:

$$T_i = \frac{\varepsilon_i^2 g_i^2}{\omega_{ci}} \quad (i=1,2) \quad (17)$$

В заключение отметим, что, поскольку при $T < T_{ci}$ проявляются когерентные свойства локализованных колебаний боковых групп, интенсивность рассеяния света на этих колебаниях должна резко упасть при $T > T_{ci}$ из-за случайного разброса фаз рассеивающих групп. Одновременно должно происходить резкое уширение линии рассеяния, что должно наблюдаться в экспериментах по комбинационному рассеянию света.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. //Успехи физ. наук. 1988. Т.156. №3. с. 427.
2. Maier W., Saupe A. //Z. Naturforsch. A. 1958. В 13. №7. S. 564.
3. Jahnig F. // J. Chem. Phys. 1979. V70. P. 3279.
4. Rusakov V.V., Schliomis M.I. //J. Phys. Lett. 1985. V.46. P. 1065.
5. Warner V., Gelling K. P., Vilgis T.A. //J. Chem. Phys. 1988. V.88. P.4008.
6. Wang X.J., Warner M. //J. Phys. A. 1986. V.19. P.2215.
7. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984.
8. Александров К.С., Александрова И.П., Заславский Г.М., Сорокин А.В., Шабанов В.Ф. //Письма в ЖЭТФ. 1975. Т.21. №1. С.58.
9. Заславский Г. М., Шабанов В.Ф., Александров К.С., Александрова И.П. //Журн. эксперим. и теоретич. физики. 1977. Т.72. №2. С.602.
10. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З. Введение в нелинейную физику. М.: Наука, 1988.
11. Заславский Г.М., Куденко Ю.А., Сливинский А.П. //Журн. эксперим. и теоретич. физики. 1975. Т.68. №6. С.2276.
12. Савин Е.С. //Высокомолекулярные соединения А.2000. Т.42. №6. С.974.

Э.М. Карташов

О НОВОМ ПОДХОДЕ ПРИ РЕШЕНИИ
КРАЕВЫХ ЗАДАЧ ДИРИХЛЕ И
НЕЙМАНА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА

УДК 536.2.001.24

В статье развит новый подход в использовании метода функций Грина при решении краевых задач Дирихле и Неймана для уравнения Лапласа на плоскости.

Уравнения эллиптического типа, к которому относится уравнение Лапласа, играют важную роль в приложениях. К ним приводят задачи о потенциальном движении несжимаемой жидкости; о потенциале электростатического поля; о стационарных тепловых состояниях; об установившихся диффузионных процессах; о потенциальном поле тяготения и др. Для линейных эллиптических уравнений второго порядка и, в частности, для уравнения Лапласа, задачи Дирихле и Неймана являются основными краевыми задачами. Эти задачи детально разобраны в многочисленных руководствах по математической физике, в ряде монографий по теории ньютоновского потенциала, в многочисленных публикациях, касающихся применения соответствующих интегральных соотношений к изучению конкретных физических процессов (ссылки в [1,2]). Достаточно надежными являются и всевозможные аналитические методы решения указанных задач, в основе которых лежат всевозможные формулы преобразования объемных либо плоских интегралов в поверхностные или криволинейные, использование функций

единичных источников и диполей. К ним следует добавить теорию потенциала и метод интегральных уравнений; метод отражения; метод конформных отображений; метод разделения переменных; метод интегральных преобразований, основанный на теории спектральных задач. И как это ни странно, но в столь казалось бы почти завершенной области математической физики еще остались «математические резервы» для переосмысливания самих основ развитых аналитических подходов. Следствием последнего является существенное упрощение технических трудностей, связанных с нахождением точных аналитических решений для ряда областей классических краевых задач Дирихле и Неймана для уравнения Лапласа.

Полученные в настоящей статье результаты дают основание предвидеть интересные перспективы в дальнейшем развитии теории краевых задач для уравнений эллиптического типа.

Пусть D - конечная или частично ограниченная выпуклая область изменения $M(x, y)$, Γ - кусочно-гладкий контур, ограничивающий область D , - \vec{n} внешняя нормаль к Γ . В области D ищется гармоническая функция $T(x, y) \in C^2(D) \cap C^0(\bar{D})$, $grad_M T(M) \in C^0(\bar{D})$ ($\bar{D} = D + \Gamma$), удовлетворяющая уравнению Лапласа внутри D

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0, \quad (x, y) \in D, \quad (1)$$

а на границе Γ граничным условиям вида (задача Дирихле):

$$T(x, y)|_{(x,y) \in \Gamma} = \psi(x, y)|_{(x,y) \in \Gamma}; \quad (2)$$

либо (задача Неймана):

$$T(x, y)|_{(x,y) \in \Gamma} = \psi(x, y)|_{(x,y) \in \Gamma}. \quad (3)$$

Задача Дирихле (1) – (2) везде имеет решение при некоторых весьма общих предположениях относительно Γ и $\psi(x, y)$. Это решение имеет вид [3]:

$$T(x, y) = -\frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma} \left[\psi(x', y') \frac{\partial G(x, y, x', y')}{\partial n'} \right]_{(x', y') \in \Gamma} dl', \quad (4)$$

если известна функция Грина $G(x, y, x', y')$ [1].

Что касается задачи Неймана (1), (3), то функция $\psi(x, y)$ на кривой Γ не может быть задана произвольно. Условием существования решения задачи Неймана является выполнение равенства

$$\int_{\Gamma} \psi(x', y') \Big|_{(x', y') \in \Gamma} dl' = 0 \quad (5)$$

При этом очевидно, что вместе с любым решением $T(x, y)$ решением будет также $T(x, y) + const$. Можно доказать, что других решений задача Неймана не имеет, то есть, что разность двух любых решений задачи Неймана постоянна. Это означает, что решение задачи Неймана единственно с точностью до аддитивной постоянной и может быть представлено в виде [3]:

$$T(x, y) = -\frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma} [\psi(x', y') G(x, y, x', y')]_{(x', y') \in \Gamma} dl'. \quad (6)$$

Согласно теории краевых задач, для уравнения (1) входящая в (4), (6) функция Грина $G(x, y, x', y')$ находится с использованием фундаментального решения $q(x, y, x', y') = \ln\left(\frac{1}{r}\right)$, $r = \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}$ для уравнения (1) и записывается в виде $G(x, y, x', y') = W(x, y, x', y') - q(x, y, x', y')$, где $W(x, y, x', y')$ удовлетворяет условиям

$$\Delta_M W = 0, \quad (x, y) \in D, \quad (7)$$

$$W(x, y, x', y') \Big|_{(x, y) \in \Gamma} = q(x, y, x', y') \Big|_{(x, y) \in \Gamma} \quad (8)$$

в случае задачи Дирихле и

$$\Delta_M W = 0, \quad (x, y) \in D, \quad (9)$$

$$\frac{\partial W(x, y, x', y')}{\partial n} \Big|_{(x, y) \in \Gamma} = \frac{\partial q(x, y, x', y')}{\partial n} \Big|_{(x, y) \in \Gamma}$$

в случае задачи Неймана.

Всякий случай нахождения функции Грина соответствующей краевой задачи для той или иной области D весьма важен, так как содержит обширную информацию, позволяя выписать большое число аналитических решений в виде интегральных соотношений (4), (6) в зависимости от неоднородностей в (2)-(3). В то же время указанная процедура составляет основную трудность при решении задач Дирихле и Неймана и в явном виде функция Грина известна только для небольшого числа простых областей. В частности, функция

Грина известна для шара, круга, полупространства и полуплоскости, для ряда областей, ограниченных сферами, конусами и пересекающимися плоскостями [1]. Но и в этих случаях процедура нахождения функции Грина связана с серьезными техническими (вычислительными) трудностями. Этих трудностей в ряде случаев можно избежать, если рассматривать следующий подход построения аналитических решений указанных задач в виде интегральных соотношений типа (4), (6).

Имея в виду задачи (1)-(2) и (1), (3), определим функцию Грина $G(x, y, x', y')$ как решение уравнения

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} = -\delta(x-x')\delta(y-y'), \quad [(x, y), (x', y')] \in D \quad (10)$$

с граничными условиями

$$G(x, y, x', y') \Big|_{(x, y) \in \Gamma} = 0 \quad (11)$$

в случае задачи Дирихле и

$$\left. \frac{\partial G(x, y, x', y')}{\partial n} \right|_{(x, y) \in \Gamma} = 0 \quad (12)$$

в случае задачи Неймана.

Применим далее вторую формулу Грина к функциям $G(M, P)$, где $P = P(x', y')$ и к искомому решению $T(M)$:

$$\begin{aligned} & \iint_D [G(M, P)\Delta T(M) - T(M)\Delta G(M, P)] d\sigma_M = \\ & = \int_{\Gamma} \left[G(M, P) \frac{\partial T(M)}{\partial n} - T(M) \frac{\partial G(M, P)}{\partial n} \right]_{M \in \Gamma} dl. \end{aligned} \quad (13)$$

Учитывая теперь (1), (10), (11), (12), а также свойство симметрии формулы Грина $G(M, P) = G(P, M)$, находим следующие интегральные соотношения

$$T(M) = - \int_{\Gamma} \left[T(P) \frac{\partial G(M, P)}{\partial n_P} \right]_{P \in \Gamma} dl_P \quad (14)$$

для задачи Дирихле и

$$T(M) = \int_{\Gamma} \left[\frac{\partial T(P)}{\partial n_P} G(M, P) \right]_{P \in \Gamma} dl_P \quad (15)$$

для задачи Неймана.

В интегральных выражениях (14)-(15) важно иметь в виду направление нормали при записи нормальной производной в конкретной системе координат, если учесть, что в массовой литературе по математической физике имеют место разночтения в знаках в приведенных аналитических решениях задач Дирихле и Неймана. Дальнейшее упрощение процедуры нахождения аналитических решений в виде интегральных соотношений (14) и (15) заключается в том, что в (14) и (15) нет необходимости искать полное выражение для функции Грина $G(x, y, x', y')$ путем решения задач (10)-(11), либо (10), (12). Действительно, введем новую функцию $G^*(x, y, x')$ как решение

$$\frac{\partial^2 G^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G^*}{\partial y^2} = 0, \quad (x, y) \in D, \quad (16)$$

$$G^*(x, y, x') \Big|_{(x, y) \in \Gamma} = \delta(x - x') \quad (17)$$

в случае задачи Дирихле и

$$\frac{\partial^2 G^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G^*}{\partial y^2} = 0, \quad (x, y) \in D, \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial G^*(x, y, x')}{\partial n} \right|_{(x, y) \in \Gamma} = \delta(x - x') \quad (19)$$

в случае задачи Неймана.

Применим формулу Грина (13) к функциям $G(x, y, u, v)$ и $G^*(x, y, x')$:

$$\begin{aligned} & \iint_D [G(x, y, u, v)\Delta G^*(u, v, x') - G^*(u, v, x')\Delta G(x, y, u, v)] dudv = \\ & = \int_{\Gamma} \left[G(x, y, u, v) \frac{\partial G^*(u, v, x')}{\partial n_v} - G^*(u, v, x') \frac{\partial G(x, y, u, v)}{\partial n_v} \right]_{(u, v) \in \Gamma} dl. \end{aligned} \quad (20)$$

Учитывая далее (10)-(12) и (16)-(19), приходим к основному результату:

$$G^*(x, y, x') = - \left. \frac{\partial G(x, y, x', y')}{\partial n'} \right|_{(x', y') \in \Gamma} \quad (21)$$

в случае задачи Дирихле и

$$G^*(x, y, x') = G(x, y, x', y') \Big|_{(x', y') \in \Gamma} \quad (22)$$

в случае задачи Неймана.

Таким образом, интегральные представления аналитических решений краевых задач Дирихле (1), (2) и Неймана (1), (3) теперь могут быть записаны в виде:

задача Дирихле (1), (2)

$$T(x, y) = \int_{\Gamma} [T(x', y') G^*(x, y, x')] \Big|_{(x', y') \in \Gamma} dl' ; \quad (23)$$

задача Неймана (1), (3)

$$T(x, y) = \int_{\Gamma} \left[\frac{\partial T(x', y')}{\partial n'} G^*(x, y, x') \right] \Big|_{(x', y') \in \Gamma} dl' . \quad (24)$$

Построение функции $G^*(x, y, x')$ связано с существенно меньшими вычислительными трудностями по сравнению с процедурой нахождения полного выражения для функции Грина $G(x, y, x', y')$.

Рассмотрим ряд иллюстративных примеров для классических областей, описанных в литературе по математической физике.

Пусть D – полуплоскость $y > 0$, на границе $y = 0$ задано условие (задача Дирихле):

$$T(x, y) \Big|_{y=0} = \psi(x), \quad |x| < \infty. \quad (25)$$

Функция Грина для полуплоскости $y > 0$ находится путем предварительного решения задачи (7)-(8) и имеет вид [3]:

$$G(x, y, x', y') = \ln \frac{1}{r} - \ln \frac{1}{r^*}, \quad (26)$$

где $r = \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}$, $r^* = \sqrt{(x-x')^2 + (y+y')^2}$.

Выражение (26) находится методом отражения путем достаточно длинной вычислительной процедуры. Интеграл (4) и выражение (26) дают решение указанной задачи в виде интеграла Пуассона для полуплоскости

$$T(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi(x')}{(x-x')^2 + y^2} dx'. \quad (27)$$

Не меньшей громоздкостью отличается процедура построения функции Грина $G(x, y, x', y')$, если исходить из определения (10)-(11):

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} = -\delta(x-x')\delta(y-y'), \quad |x| < \infty, y > 0, \quad (28)$$

$$G(x, y, x', y') \Big|_{(x, y) \in \Gamma} = 0, \quad |x| < \infty, \quad (29)$$

$$|G(x, y, x', y')| < +\infty, \quad y \geq 0, |x| < \infty. \quad (30)$$

Рассмотрим задачу (28)-(30). В пространстве изображений синус-преобразования Фурье $\bar{G}(x, \xi, x', y') = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} G(x, y, x', y') \sin \xi y dy$ решение

преобразованного уравнения (28) запишем в виде:

$$\begin{aligned} \bar{G}(x, \xi, x', y') &= C_1 \exp(\xi x) + C_2 \exp(-\xi x) + \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi}} \sin \xi y' \times \\ &\times \left[\exp(\xi x) \int_x^{\infty} \exp(-\xi \alpha) \delta(\alpha - x') d\alpha + \exp(-\xi x) \int_{-\infty}^x \exp(\xi \alpha) \delta(\alpha - x') d\alpha \right]. \end{aligned}$$

Учитывая далее условие ограниченности решения в бесконечно удаленных точках (условие (30)), находим функцию \bar{G} :

$$\bar{G}(x, \xi, x', y') = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi}} \sin \xi y' \exp[-\xi(x-x')] & x' < x \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi}} \sin \xi y' \exp[-\xi(x'-x)] & x' > x. \end{cases}$$

Искомый оригинал (по формуле обращения) имеет вид

$$G(x, y, x', y') = \frac{1}{2\pi} \ln \frac{\sqrt{(x-x')^2 + (y+y')^2}}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}}. \quad (31)$$

Искомое решение $T(x, y)$ задачи (1), (25) по формуле (14), записанной для данной области в виде

$$T(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x') \frac{\partial G(x, y, x', y')}{\partial y'} \Big|_{y'=0} dx' \quad (32)$$

совпадает с интегралом Пуассона (27).

Теперь рассмотрим нахождение функции $G^*(x, y, x')$ как решение задачи

$$\frac{\partial^2 G^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G^*}{\partial y^2} = 0, \quad |x| < \infty, y > 0, \quad (33)$$

$$G^*(x, y, x') \Big|_{y=0} = \delta(x-x'), \quad |x| < \infty, \quad (34)$$

$$|G^*(x, y, x')| < +\infty, \quad y \geq 0, |x| < \infty. \quad (35)$$

В пространстве экспоненциального преобразования Фурье

$$\bar{G}^*(\xi, y, x') = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\xi x) G^*(x, y, x') dx \text{ решение преобразованного уравнения (33)}$$

с учетом граничных условий (34)-(35) имеет вид $G^*(\xi, y, x') = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right) \exp(i\xi x' - |\xi|y)$.

Искомый оригинал находим по формуле обращения:

$$G^*(x, y, x') = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\xi x' - i\xi x - |\xi|y) d\xi = \frac{y}{\pi[(x-x')^2 + y^2]}. \quad (36)$$

Равенство (21), записанное для данной области в виде $G^*(x, y, x') = \left[\frac{\partial G(x, y, x', y')}{\partial y'} \right]_{y'=0}$

проверяется непосредственно выражениями (31), (36). Искомое решение $T(x, y)$ задачи (1), (25) имеет вид (23)

$$T(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x') G^*(x, y, x') dx'$$

и дает интеграл Пуассона (27).

Рассмотрим далее задачу Дирихле для круга:

$$\frac{\partial^2 T(r, \varphi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, \varphi)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T(r, \varphi)}{\partial \varphi^2} = 0, \quad 0 \leq r < R, 0 \leq \varphi < 2\pi, \quad (37)$$

$$T(r, \varphi) \Big|_{r=R} = \psi(\varphi), \quad 0 \leq \varphi < 2\pi, \quad (38)$$

$$|T(r, \varphi)| < +\infty, \quad 0 \leq r \leq R, 0 \leq \varphi < 2\pi. \quad (39)$$

В математической физике эта задача считается классической и достаточно стандартной, хотя ее решение связано с длительной вычислительной процедурой. Согласно теории функция Грина $G(r, \varphi, r', \varphi') = W(r, \varphi, r', \varphi') - q(r, \varphi, r', \varphi')$, где

$q(r, \varphi, r', \varphi') = \ln\left(\frac{1}{\rho}\right)$, $\rho = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\varphi - \varphi')}$, а $W(r, \varphi, r', \varphi')$ является решением задачи (7)-(8), записанной для круга в полярной системе координат, найдется с использованием сопряженности точек относительно окружности и имеет вид [3]:

$$q(r, \varphi, r', \varphi') = \ln \frac{R/r'}{\sqrt{r^2 + \frac{R^4}{r'^2} - 2r \frac{R^2}{r'} \cos(\varphi - \varphi')}} - \ln \frac{1}{\sqrt{r^2 - r'^2 - 2r \cdot r' \cos(\varphi - \varphi')}}. \quad (40)$$

Интегральное выражение (4), записанное для области, указанной в (37), имеет вид

$$T(r, \varphi) = \frac{R}{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi(\varphi') \frac{\partial G(r, \varphi, r', \varphi')}{\partial r'} \Big|_{r'=R} d\varphi' \quad (41)$$

и с учетом (40) дает решение задачи (37)-(39) в виде интеграла Пуассона для круга

$$T(r, \varphi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi(\varphi') \frac{R^2 - r^2}{R^2 + r^2 - 2Rr \cos(\varphi - \varphi')} d\varphi'. \quad (42)$$

Решение задачи (37)-(39) можно записать и в виде интегрального соотношения (14)

$$T(r, \varphi) = - \int_0^{2\pi} \psi(\varphi') \left[R \frac{\partial G(r, \varphi, r', \varphi')}{\partial r'} \right]_{r'=R} d\varphi', \quad (43)$$

если исходить из определения функции Грина (10)-(11):

$$\frac{\partial^2 G}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial G}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2} = -\frac{1}{r} \delta(r - r') \delta(\varphi - \varphi'), \quad 0 \leq r < R, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi, \quad (44)$$

$$G(r, \varphi, r', \varphi') \Big|_{r=R} = 0, \quad (\varphi, \varphi') \in [0, 2\pi), \quad (45)$$

$$|G(r, \varphi, r', \varphi')| < +\infty, \quad r \geq 0, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi. \quad (46)$$

Однако, полное выражение для функции Грина $G(r, \varphi, r', \varphi')$ как решения задачи (44)-(46) можно не находить, так как согласно развиваемой в статье теории в виде (21) под знаком интеграла в (43)

$$-\frac{\partial G(r, \varphi, r', \varphi')}{\partial r'} \Big|_{r'=R} = G^*(r, \varphi, \varphi'), \quad (47)$$

где $G^*(r, \varphi, \varphi')$ является решением задачи

$$\frac{\partial^2 G^*}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial G^*}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 G^*}{\partial \varphi^2} = 0, \quad 0 \leq r < R, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi, \quad (48)$$

$$G^*(r, \varphi, \varphi') \Big|_{r=R} = \frac{1}{R} \delta(\varphi - \varphi'), \quad (\varphi, \varphi') \in [0, 2\pi), \quad (49)$$

$$|G^*(r, \varphi, \varphi')| < +\infty, \quad r \geq 0, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi. \quad (50)$$

Эта задача интересна тем, что для ее решения можно применить теорию сопряженных гармонических функций – достаточно редкий подход в аналитической теории теплопроводности твердых тел для случаев установившихся температур. Предлагаемые ниже преобразования основаны на следующих соображениях.

Пусть $\xi = \xi(x, y)$ и $\eta = \eta(x, y)$ – действительные функции x и y , причем такие, что $\xi + i\eta = f(x + iy) = f(z)$.

$$(51)$$

Тогда имеем:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} + i \frac{\partial \eta}{\partial x} = f'(z); \quad \frac{\partial \xi}{\partial y} + i \frac{\partial \eta}{\partial y} = if'(z), \quad (52)$$

откуда

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \eta}{\partial y}; \quad \frac{\partial \eta}{\partial x} = -\frac{\partial \xi}{\partial y}. \quad (53)$$

Отсюда вытекает, что кривые $\xi = const$ и $\eta = const$ ортогональны.

В задаче (48)-(50) запишем уравнение (48) в декартовой системе координат, а граничные условия оставим без изменения:

$$\frac{\partial^2 G^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G^*}{\partial y^2} = 0, \quad 0 \leq \sqrt{x^2 + y^2} < R, \quad (54)$$

$$G^*(r, \varphi, \varphi') \Big|_{r=R} = \frac{1}{R} \delta(\varphi - \varphi'), \quad (\varphi, \varphi') \in [0, 2\pi), \quad (55)$$

$$|G^*(r, \varphi, \varphi')| < +\infty, \quad 0 \leq r \leq R, 0 \leq \varphi < 2\pi. \quad (56)$$

Введем преобразование

$$\xi + i\eta = -i \ln \frac{x + iy}{R}, \quad (57)$$

а вместо функции $G^*(x, y, x')$ тождественно равную ей: $W(\xi, \eta, \xi') = G^*(x, y, x')$. Так как

$x + iy = r \exp(i\varphi)$, то

$$\xi = \varphi, \quad \eta = \ln\left(\frac{R}{r}\right) \quad (58)$$

и область $0 \leq r \leq R, 0 \leq \varphi < 2\pi$ перейдет в область $\eta \geq 0, 0 \leq \xi < 2\pi$. Используя (53), можно показать, что функция $W(\xi, \eta, \xi')$ также удовлетворяет уравнению Лапласа и задача (54)-(56) теперь будет иметь вид:

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2} = 0, \quad \eta > 0, 0 \leq \xi < 2\pi, \quad (59)$$

$$W(\xi, \eta, \xi') \Big|_{\eta=0} = \frac{1}{R} \delta(\xi - \xi'), \quad (\xi, \xi') \in [0, 2\pi), \quad (60)$$

$$W(\xi, \eta, \xi') = W(\xi + 2\pi, \eta, \xi'), \quad \eta > 0, \xi' \in [0, 2\pi), \quad (61)$$

$$|W(\xi, \eta, \xi')| < +\infty, \quad \eta \geq 0, 0 \leq \xi < 2\pi. \quad (62)$$

Задача (59)-(62) может быть решена методом разделения переменных [1], что дает в конечном счете:

$$W(\xi, \eta, \xi') = \frac{1}{2\pi R} \frac{1 - \exp(-2\eta)}{1 - 2 \exp(-\eta) \cos(\xi - \xi') + \exp(-2\eta)}.$$

Возвращаясь к старым переменным (58), находим искомую функцию $G^*(r, \varphi, \varphi')$

$$G^*(r, \varphi, \varphi') = \frac{1}{2\pi R} \frac{R^2 - r^2}{R^2 + r^2 - 2Rr \cos(\varphi - \varphi')}, \quad (63)$$

и вместе с этим на основании (43), (47), (63) искомое решение задачи (37)-(39) в виде интеграла Пуассона (42) для круга.

Аналогичным образом могут быть рассмотрены и задачи Неймана для полуплоскости и круга. Ограничимся краткой справкой.

Для полуплоскости $|x| < \infty, y > 0$ функция $T(x, y)$ удовлетворяет уравнению (1) и согласно (3) граничному условию

$$\frac{\partial T(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=0} = -\psi(x), |x| < \infty. \quad (64)$$

Функция $G^*(x, y, x')$ удовлетворяет уравнению (18), граничному условию

$$\left. \frac{\partial G^*(x, y, x')}{\partial y} \right|_{y=0} = -\delta(x - x'), \quad |(x, x')| < \infty \quad (65)$$

и имеет вид:

$$\begin{aligned} G^*(x, y, x') &= -\frac{1}{\pi} \ln \sqrt{(x - x')^2 + y^2} = G(x, y, x', y') \Big|_{y'=0} = \\ &= \left\{ -\frac{1}{2\pi} \left[\ln \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2} + \ln \sqrt{(x - x')^2 + (y + y')^2} \right] \right\} \Big|_{y'=0}. \end{aligned}$$

Искомое решение

$$T(x, y) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x') \ln \sqrt{(x - x')^2 + y^2} dx' + const. \quad (66)$$

Для круга $0 \leq r \leq R$, $0 \leq \varphi < 2\pi$ функция $T(r, \varphi)$ удовлетворяет уравнению (37) и граничному условию

$$\left. \frac{\partial T(r, \varphi)}{\partial r} \right|_{r=R} = \psi(\varphi), \quad 0 \leq \varphi < 2\pi. \quad (67)$$

Функция $G^*(r, \varphi, \varphi')$ удовлетворяет уравнению (48) и граничному условию

$$\left. \frac{\partial G^*(r, \varphi, \varphi')}{\partial r} \right|_{r=r} = \frac{1}{R} \delta(\varphi - \varphi'). \quad (68)$$

Искомое решение $T(r, \varphi)$ имеет вид (24) (интеграл Дини)

$$\begin{aligned} T(r, \varphi) &= R \int_0^{2\pi} \left[\frac{\partial T(r', \varphi')}{\partial r'} G^*(r, \varphi, \varphi') \right]_{r'=R} d\varphi' = \\ &= R \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \psi(\varphi') \frac{r^2 - 2Rr \cos(\varphi - \varphi') + R^2}{R^2} d\varphi' + const. \quad (69) \end{aligned}$$

Развитый подход касался краевых задач для уравнения Лапласа. Что касается уравнения Пуассона $\Delta T(M) + F(M) = 0$, $M \in D$, то здесь остаются в силе классические представления теории уравнений эллиптического типа, описанные в [1].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высш. школа. 2001. 540 с.
2. Карташов Э.М. // Инж. – физич. ж-л. 2001. т. 74. №2. С.171-195.
3. Араманович И.Г., Левин В.И. Уравнения математической физики. М.: Наука. 1969. 287 с.

ABSTRACT

- E. Evstigneeva, R. Shamsiev, V. Flid. Key intermediates of catalytic reactions with norbornadiene participation. 3
Review covers catalytic reactions for which key intermediates – complexes of Mo, Ni and Pd with norbornene derivatives – were isolated. By the example of cyclodimerization of NBD, search of such intermediates by methods of quantum chemistry is described.
- M. Barry, T. Morozova, D. Orlov, A. Krylov. Research of reactionary ability η^3 -allil complexes of a palladium on the basis of diene-derivative products in water organic environments. 21
Kinetics of formation and oxidation of hydroxyl the η^3 -allil complexes of a palladium with isoprene and sorbic acid in water and water - acetonitril solutions in presence of chloride - ions are investigated. Presence of balance between Na_2PdCl_4 and allil complex in reactions of formation is established. Research of reactivity of η^3 -allil complexes was done in reactions of oxidation by para - benzquinone in presence of DCI. In specified conditions protodemetallation reaction of allil complex proceeds simultaneously with oxidation reaction. It is established that in reaction system direct oxidation of diene-derivative products with formation of products of various structure proceeds, as well as direct oxidation of η^3 -allil complex. Kinetic and thermodynamic characteristics of researched reactions are determined.
- O. Noskova, A. Churakov, L. Kuzmina, J. Howard, L. Alikberova, S.M. Pestov. Molecular and crystal structures of mesomorphic aromatic esters. II. Structure of *n*-ethoxyphenyl-*n'*-pentylbenzoate. 27
**n*-Ethoxyphenyl-*n'*-pentylbenzoate was studied by X-ray diffraction analysis at 120.0 and 296.0 K. We have got any information in mutual orientation of the benzene rings and their possible conjugation the carboxy group COO, and orientation of the nearest benzene rings.*
- A. Makashova, L. Ivanova, A. Timoshenko. The energy saving extractive distillation flow sheets of cyclohexane-benzene-ethylbenzene-*n*-propylbenzene mixture with aniline as separating agent. I – Complexes of the columns with two outlets. 30
*The extractive distillation was investigated of cyclohexane-benzene-ethylbenzene-*n*-propylbenzene mixture with aniline as separating agent in the complexes of columns with two outlets. The manifold of the workable flow sheets was synthesized. The each flow sheet was optimized by the criteria of the scheme minimum energy consumption. The optimal flow sheet was found which characterized by the energy consumption lower than other ones for 50-75%.*
- O. B. Razova, T. V. Chelyuskina, L. A. Serafimov. Gibbs - Konovalov law. The cases of special points of biphasе triple mixtures. 37
The reasons of non-observance law of Gibbs - Konovalov in points binary azeotrops and pure components are revealed in case of a three-componental mixtures.
- A. Taran., E. Dolgalyov, Yu. Taran. Algorithm of whirling granulation device calculation for production of calcium-ammonium nitrate in tower. 42
In course of works deal with produce technology of calcium-ammonium nitrate production in ammonium nitrate production granulation tower was suggest granulation devices for prilling of suspension. For example in this paper the most calculation of whirling granulation device.

- A. Kochetov, L.Alikberova, K.Shestakov. Synthes and study of some 2(diphenylacetyl)indandion-1,3 compounds with alkaly metals. 47
Some 2(diphenylacetyl)indandion-1,3 compounds with alkaly metals were synthesized and studied. Only Na and K derivatives have enough solubility for water-soluble ratycide compositions.
- O.Sorokina, E.Zykova. Modern forms of presentation oxidation-reduction processes by diagrms of Latimer, Frost, Purbe. 50
Usually oxidation-reduction reactions characterized by standard potentials corresponding semireactions summarizing in tables either in ABC-order or in order of increasing (decreasing) standard oxidation-reduction potentials. However more suitable forms of presentation of potentials of oxidation-reduction reactions can be used. Methods of calculation of diagrams Latimer, Frost, Purbe are presented in this work, moreover examples are presented.
- O.Chernyshova, D.Drobot, V.Chernyshov. Research of process of anodi dissolution of nickel. 56
Work concerns studying process of electrochemical dissolution of the nickel besieged from waste solutions by an electrochemical way. The influence of key parameters of technological process - potential, temperature, pH, speed of a channel of electrolyte, structure of electrolyte on process of dissolution of nickel are determined.
- T. Anisimova, E.Kartashov. The thermal fracture. 65
The long circular cylindrical sample (polymer fiber) with internal insulated circular crack under the action of the constant heat flow directed along the axis of the cylinder and normally to the plane of the crack is considered. A number of generalizing ratios for the stress intensity factors under thermal loading is derived. It permits to elaborate the complete isotherm of the durability of polymer fibers under thermal loading.
- V. Bozhko. Input random processes of chemical-engineering objects simulation. 71
It is revealed, that consideration of chemical-engineering objects' random components of input and output characteristics enables to determine more subtle characteristics of their operation. The analysis of chemical-engineering objects' input random processes is conducted, the simulation algorithm, based on shaping filter method, is suggested.
- A. Zabelina, E. Savin. Model of the transition of polymer to a mesophase state. 75
Abstract- it was shown that the structural instability of a polymer crystal can be related to trapping different types of lattice vibrations in nonlinear resonances. The trapping condition is the excess of intramode anhar - monicity over intermode interaction. A model of the transition in polymer type polymetil-metacrilat was constructed. It is shown that a coherent state of orientational vibrations of heavy atomic groups are formed below the transition point. It was established that the structural instability of the polymer crystal is the second- order phase transitions.
- E.Kartashov. About a new approach at the decision of edge tasks of Dirichlet and Neumann for Laplace equation. 81
The new approach of using of Green function method at the decision of edge tasks of Dirichlet and Neumann for Laplace equation is developed

Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

**Объявляет приём в очную (заочную) аспирантуру по
следующим специальностям:**

- 01.02.04 Механика деформируемого твердого тела
- 01.04.14 Теплофизика и теоретическая теплотехника
- 02.00.01 Неорганическая химия
- 02.00.02 Аналитическая химия
- 02.00.03 Органическая химия
- 02.00.04 Физическая химия
- 02.00.06 Высокомолекулярные соединения
- 02.00.10 Биоорганическая химия
- 02.00.11 Коллоидная химия и физико-химическая механика
- 02.00.13 Нефтехимия
- 02.00.21 Химия твердого тела
- 03.00.23 Биотехнология
- 05.13.01 Системный анализ, управление и обработка информации (по отраслям)
- 05.13.18 Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ
- 05.16.06 Порошковая металлургия и композиционные материалы
- 05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов
- 05.17.04 Технология органических веществ
- 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов
- 05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий
- 05.26.01 Охрана труда
- 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники
- 08.00.05 Экономика и управление народным хозяйством (по отраслям и сферам деятельности, в т.ч.: теория управления экономическими системами; макроэкономика; экономика, организация и управление предприятиями, отраслями, комплексами; управление инновациями; региональная экономика; логистика; экономика труда; экономика народонаселения и демография; экономика природопользования; землеустройство и др.)
- 09.00.08 Философия науки и техники

Вступительные экзамены проводятся с 02.10.06 г. по 31.10.06 г.
Прием документов с 01.09.06г. по 15.09.06г.

Объявляется приём на курсы по подготовке к кандидатским экзаменам по иностранным языкам и «Истории и философии науки»
Приём документов – октябрь 2006 г.
Начало занятий – 1 ноября 2006 г.

Адрес академии: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д.86.
<http://www.mitht.ru> e-mail: mitht@mitht.ru
Справки по телефону: 936-82-79



Юбилейные Научные Чтения
посвященные 110-летию
со дня рождения
профессора Н.А. Преображенского

26, 27 октября 2006 года
Москва, МИТХТ им М.В. Ломоносова

Уважаемые коллеги!

Организационный комитет приглашает Вас принять участие в работе Юбилейных научных чтений, посвященных 110 годовщине со дня рождения Героя Социалистического труда, Лауреата Государственной премии СССР, профессора Н.А. Преображенского. Чтения планируется провести 31 октября 2006 года в МИТХТ им. М.В. Ломоносова в Новых корпусах на Юго-Западе.

Программа Юбилейных научных чтений включает лекции ведущих российских ученых, устные доклады участников чтений и стендовую сессию и призвана собрать вместе специалистов, работающих в области биотехнологии, химии природных и синтетических биологически активных соединений и других смежных областях. Мы будем рады видеть Вас на Юбилейных научных чтениях в МИТХТ!

Организационный комитет

Московская Государственная академия
им. М.В. Ломоносова

119571 Москва, пр. Вернадского 86
Тел. (095) 936-89-01
E-mail: httos.mitht@g23.relcom.ru