

ВЕСТНИК

Научный журнал

Основан в 2003 г.

№29, 2013

Зарегистрирован в Верхне-Волжском региональном территориальном управлении МПТР РФ ПИ № 5-0914 от 31.05.2004 г.

Серия "Химия"

Выпуск 15

2013

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

Редакционный совет:

Председатель А. В. Белоцерковский
Зам. председателя Г. А. Толстихина

Члены редакционного совета:

Е. Н. Брызгалова, Б. Л. Губман, А. А. Залевская, И. Д. Лельчицкий,
Т. Г. Леонтьева, Д. И. Мамагулашвили, Л. Е. Мошкова, Ю. Г. Папулов,
Б. Б. Педько, А. Я. Рыжов, А. А. Ткаченко, Л. В. Туманова, А. В.
Язенин

Редакционная коллегия серии:

Д-р хим. наук Ю.Г. Папулов (*ответственный редактор*)
акад. РАН, д-р хим. наук Н.С. Зефилов,
чл.-кор. РАН, д-р физ-мат.наук Л.А. Грибов,
д-р хим. наук Л.И. Ворончихина,
д-р хим. наук В.М. Никольский,
канд. хим. наук А.С. Павлов (*ответственный секретарь*)

Адрес редакции:

Россия, 170100, Тверь, ул. Желябова, 33.

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	4
Мясникова Е.Н., Алексеев В.Г., Никольский В.М. Комплексообразование In(III) с ампициллином	4
Рясенский С.С., Крылов А.А. Электрохимический актуатор	9
Рясенский С.С., Крылов А.А., Андреева Г.И. Потенциометрический сенсор на ион меди	14
Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В. Атомно-абсорбционное определение золота в анализаторе с электротермической атомизацией и предварительным выделением соосаждением с теллуrom	18
Феофанова М.А., Францева Ю.В., Журавлев Е.В., Баранова Н.В., Новикова В.В. Толкачева Л.Н. Металлокомплекс высокомолекулярного гепарина с цинком	25
Феофанова М.А., Журавлев Е.В., Баранова Н.В., Мантров Г.И. Комплексообразование в системе Ca^{2+} – гепарин–оксациллин– H_2O – $NaCl$	33
БИОХИМИЯ	41
Барановский И.Н., Иванов А.Е. Изменение химико-физических свойств залежных дерново-подзолистых почвах	41
Смирнова Т.И., Халяпина Я.М., Никольский В.М., Хижняк С.Д., Трофимова Т.В., Пахомов П.М. Деструкция комплексонов, производных янтарной кислоты, под действием УФ излучения	47
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	56
Журавлев О.Е., Мельникова Ю.А., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. Синтез и теоретическое исследование ионных жидкостей с тетрабутиламмоний катионом	56
Журавлев О.Е., Беляева А.А., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. Синтез и физико-химические свойства тетрахлорферратов четвертичного аммония – парамагнитных ионных жидкостей	63
Ворончихина Л.И., Журавлев О.Е., Орликова Ю.А., Кротова Н.Н., Веролайн Н.В. Ионные жидкости – тетрахлорпалладаты четвертичного аммония и пиридиния, как активаторы поверхности в химической металллизации диэлектрических материалов	72
Филиппенко В.В., Веролайн Н.В., Егорова И.Ю. Получение комплексных соединений на основе пиридиниевых солей и хлорида гольмия	82
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	87
Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Исследование электронного строения органических свободныхрадикалов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Ацил-радикалы	87

Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Исследование электронного строения органических соединений в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Н-алкины	95
Белоцерковец Н.И. Квантово-химическое исследование структуры и свойств катиона N-бутилпиридиния	101
Коробейников П.А., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Исследование электронного строения органических свободных радикалов в рамках квантовой теории атомов в молекуле. Циклоалкилы	109
Супрун А.М., Комаров П.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Мезоскопическая модель процесса гелеобразования в цистеин-серебряном растворе 131	117
Матвеева О.В., Лакина Н.В., Косивцов Ю.Ю., Матвеева В.Г., Шиманская Е.И., Бронштейн Л.М. Исследование применения ферментмагнитных наночастиц в тонком органическом синтезе	132
Шиманская Е.И., Долуда В.Ю., Матвеева О.В., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Обзор некаталитических и каталитических методов синтеза 2-метил-1,4-нафтохинона	140
Макеева О.Ю., Филатова А.Е., Манаенков О.В., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. Переработка целлюлозы в сырье для химической и топливной промышленности	152
Степачёва А.А., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М. Производство биодизельного топлива второго поколения путем гидродеоксигенирования жирных кислот с использованием Pd-содержащих катализаторов	162
Прозоров Д.А., Лукин М.В. Метод региональных скоростей в кинетике реакций жидкофазной гидрогенизации	168
Мантров Г.И., Иванов М.Г., Феофанова М.А. Стационарные течения в окрестности капель масла иссопа при воздействии внешнего переменного электрического поля	175
Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Куликов Г.С., Султанов М.Б. Энергии разрыва связей в аминах и алкенах	181
Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Термооптические свойства жидкокристаллического полимера	185
Алексеева Е.П., Феофанова М.А., Папулов Ю.Г. Физико-химические исследования комплексов серебра и бета-лактамных антибиотиков как основы для создания гелей медицинского назначения	193
Захаров О.В., Лефедова О.В., Филиппов Д.В., Краснов А.И., Меркин А.А. Роль адсорбционных состояний водорода в кинетике реакции жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов	201
Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г., Левина А.С. К 150-летию М.В. Вернадского	209
Правила для авторов	213

УДК 546.62 : 541.49 + 615.33

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ In(III) С АМПИЦИЛЛИНОМ

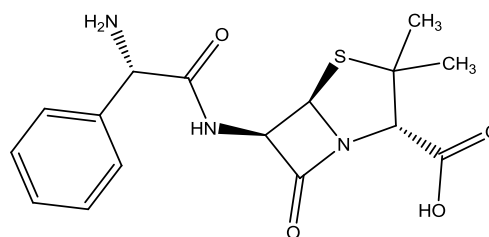
Е.Н. Мясникова, В.Г. Алексеев, В.М. Никольский

Тверской государственный университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

Методом рН-метрического титрования исследовано взаимодействие In(III) с анионами ампициллина (Amp^-) в водном растворе при 25 °С и ионной силе 0,1 (KNO_3). Обнаружено образование комплексов InAmp^{2+} ($\lg\beta = 5,66 \pm 0,04$) и InHAmp^{3+} ($\lg\beta = 10,24 \pm 0,03$).

Ключевые слова: ампициллин, комплексы индия, комплексы антибиотиков.

Ампициллин – один наиболее часто применяемых антибиотиков группы пенициллина [1]. Характеризуется расширенным спектром действия и устойчивостью к гидролизу в кислой среде.



Ампициллин

По структуре молекулы, кислотно-основным и лигандным свойствам ампициллин похож на дипептиды. В водном растворе в зависимости от рН может существовать в виде катиона (H_2Amp^+), цвиттер-иона (HAmp^+) или аниона (Amp^-) [2]. Анион Amp^- образует металлокомплексы, которые более устойчивы, чем аналогичные комплексы других изученных пенициллинов. При этом исследованы в основном комплексы ампициллина с катионами 3d-элементов [3]. Нами была поставлена задача: исследовать комплексообразование ампициллина с катионом индия – p-элемента 5-го периода.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали тригидрат ампициллина $\text{NAmp} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ («Ферейн», Россия). Содержание основного вещества в препаратах составляло не менее 98 % по данным иодометрического метода [4]. Раствор NaOH 0,0610 моль/л готовили из навески металлического натрия и стандартизировали рН-метрическим титрованием навески бифталата калия. 0,0181 моль/л раствор $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, готовили путем растворения навески металла в конц. HNO_3 с последующим разбавлением и стандартизировали комплексометрическим титрованием в присутствии морина в качестве флуоресцентного индикатора по известной методике [5]. Раствор HNO_3 0,1 моль/л готовили из фиксанала. Раствор KNO_3 0,1 моль/л готовили из навески соли квалификации «х.ч.». Для приготовления всех растворов использовали бидистиллированную воду, из которой предварительно кипячением был удален CO_2 . Для измерения рН применяли иономер Microtechna M120 (Чехия) со стеклянным измерительным электродом Crytur 01-21 (Чехия) и насыщенным каломельным электродом сравнения Radelkis OP-0830P (Венгрия). Систему калибровали по буферным растворам $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 9,18 при 25 °С) и $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (рН = 1,68 при 25 °С). Точность измерения рН $\pm 0,01$. Растворы для исследования комплексообразования готовили следующим образом: в мерную колбу на 500 мл вносили 0,5 г $\text{NAmp} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 мл 0,1 моль/л раствора KNO_3 , растворяли антибиотик, добавляли эквивалентный объем 0,1 моль/л раствора HNO_3 для перевода антибиотика в форму катиона (H_2L^+) и доводили до метки 0,1 моль/л раствором KNO_3 . 100 мл полученного таким образом раствора помещали в термостатируемую ячейку при 25 °С, добавляли 3 мл 0,1 моль/л раствора HNO_3 , 5 мл раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ и титровали 0,0610 моль/л раствором NaOH . Концентрация $\text{In}(\text{III})$ в титруемом растворе составляла $8,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, антибиотика – $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Избыточная кислота была учтена при расчете. Из 3–5 экспериментальных кривых получали усредненную рН-метрическую кривую. Математическая обработка рН-метрических данных была проведена с использованием специализированной программы расчета химических равновесий New DALSFЕК (КСМ Soft, 2000 г. [6]), основанной на алгоритме известной программы DALSFЕК [7]. Работа потенциометрической установки и методика расчета констант была проверена на рекомендованной модельной системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ –глицин [8]. Результаты проведенного нами ранее исследования системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ –глицин приведены в работе [9].

Экспериментальная и расчетная кривые титрования раствора, содержащего $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ и H_2Amp^+ , представлены на рис. 1.

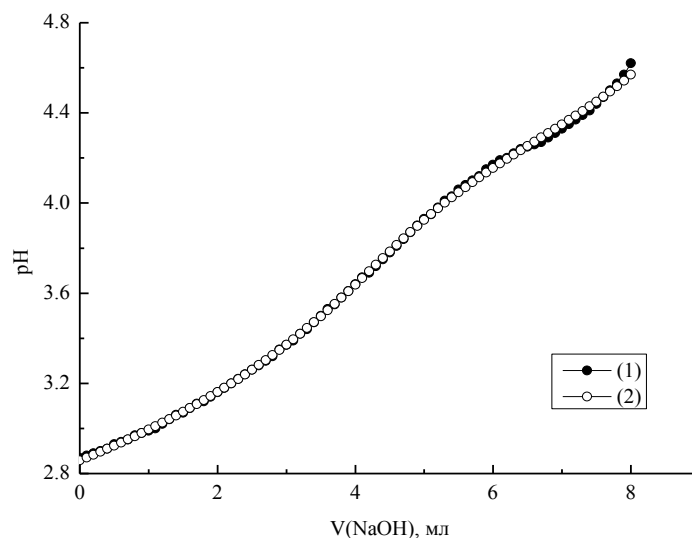


Рис. 1. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кривые pH-метрического титрования раствора H_2Amp^+ в присутствии ионов In^{3+}

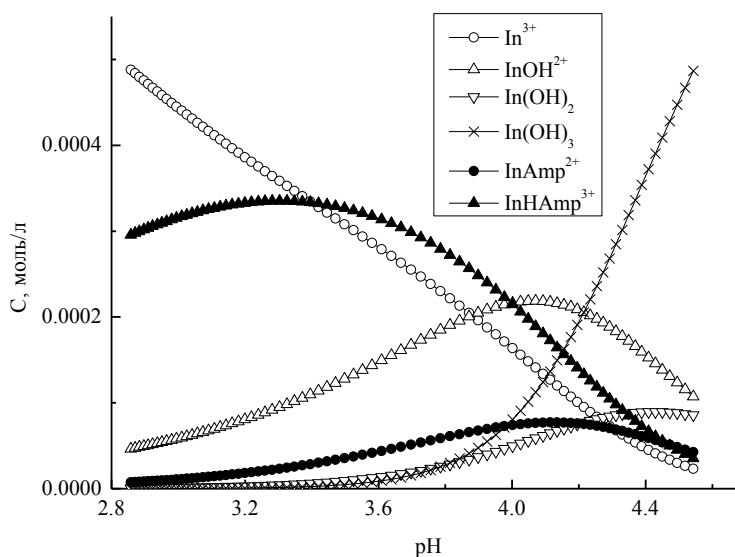


Рис. 2. Распределение равновесных концентраций частиц в зависимости от pH для системы $\text{In}(\text{III})$ - Amp

При расчете математической модели равновесий в исследованной системе $\text{In}(\text{III})$ - Amp^- были учтены равновесия

протонирования аниона Amp^- , гидролиза ионов In^{3+} и образования моно- (InAmp^{2+}) и билигандных (InAmp_2^+) комплексов, а также протонированных (InHAmp^{3+}) и гидроксокомплексов (In(OH)Amp^+). При этом были использованы ранее определенные нами значения констант гидролиза In^{3+} : $pK_{r1} = 3,88$ (образование In(OH)^{2+}), $pK_{r2} = 8,52$ (In(OH)_2^+), $pK_{r3} = 12,31$ (In(OH)_3) [10] и констант протонирования Amp^- : $\lg\beta(\text{HAmp}) = 7,28$, $\lg\beta(\text{H}_2\text{Amp}^+) = 10,32$ [2]. В 0,1 моль/л растворе KNO_3 $pK_w = 13,78$ [11].

В результате расчета было обнаружено образование монолигандных средних и протонированных комплексов InAmp^{2+} ($\lg\beta = 5,66 \pm 0,04$) и InHAmp^{3+} ($\lg\beta = 10,24 \pm 0,03$). Формы In(OH)Amp^+ и InAmp_2^+ программа оценивает как незначимые и исключает. Правильность модели подтверждается малым значением суммы квадратов отклонений $SS = 0,01$ для кривой из 80 точек. Распределение равновесных концентраций различных форм, содержащих In(III) , представлено на рис. 2.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. (Соглашение №14.В37.21.0653).

Список литературы

1. Ланчини Д., Паренти Ф. Антибиотики. М.: Мир, 1985. 272 с.
2. Алексеев В.Г. // Химико-фармацевтический журн. 2010. Т.44, № 1. С. 16–26.
3. Алексеев В.Г. // Химико-фармацевтический журн. 2011. Т.45, № 11. С. 31–48.
4. Полудек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. Л.: Химия, 1981. 622 с.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
6. <http://sinisha.chat.ru/nonie/products/newdalsfek/>
7. Alcock R. M., Hartley F.R., Rogers D. A Damped // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978. № 2. P. 115–123.
8. Braibanti A., Ostacoli G., Paoletti P. et al // Pure Appl. Chem. 1987. V.59, № 12. P. 1721–1728.
9. Алексеев В.Г., Самуйлова И.С. // Коорд. химия. 2007. Т.33, № 12. С. 930–933.
10. Мясникова Е.Н. рН-метрическое исследование гидролиза катионов алюминия, галлия и индия // Тез. докл. Областной науч.-тех. конф. молодых ученых «Физика, химия и новые технологии». XVI Региональные Каргинские чтения. Тверь, 2009. С. 72.
11. Jameson R.F., Wilson M.F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. № 23. P. 2607–2610.

COMPLEXATION OF In(III) WITH AMPICILLINE

E.N. Myasnikova, V.G. Alekseev, V.M. Nikoliskiy

Tver State University
Chair of inorganic and analytical chemistry

The complexation of In(III) with ampicillin anions Amp^- at 25 °C was studied potentiometrically in the presence of electrolyte background of 0.1 mol/l KNO_3 . The InAmp^{2+} ($\lg\beta = 5.66 \pm 0.04$), and InHAmp^{3+} ($\lg\beta = 10.24 \pm 0.03$) soluble complexes formation was obtained.

Keywords: ampicillin, complexes of indium, complexes of antibiotics

Об авторах:

МЯСНИКОВА Екатерина Николаевна – соискатель кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ. e-mail: bioinorg@tversu.ru

АЛЕКСЕЕВ Владимир Георгиевич – доцент химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ. e-mail: Alekseev.Vladimir@tversu.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ. e-mail: p000797@tversu.ru

УДК 544.6
ГРНТИ 31.15.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АКТУАТОР

С.С. Рясенский, А.А. Крылов

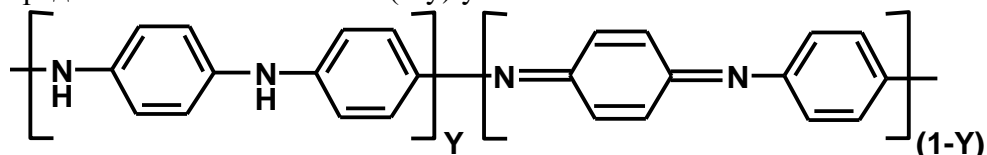
Тверской государственной университет
Кафедра аналитической и неорганической химии

Показана возможность использования полианилина в качестве рабочего тела электрохимического актуатора.

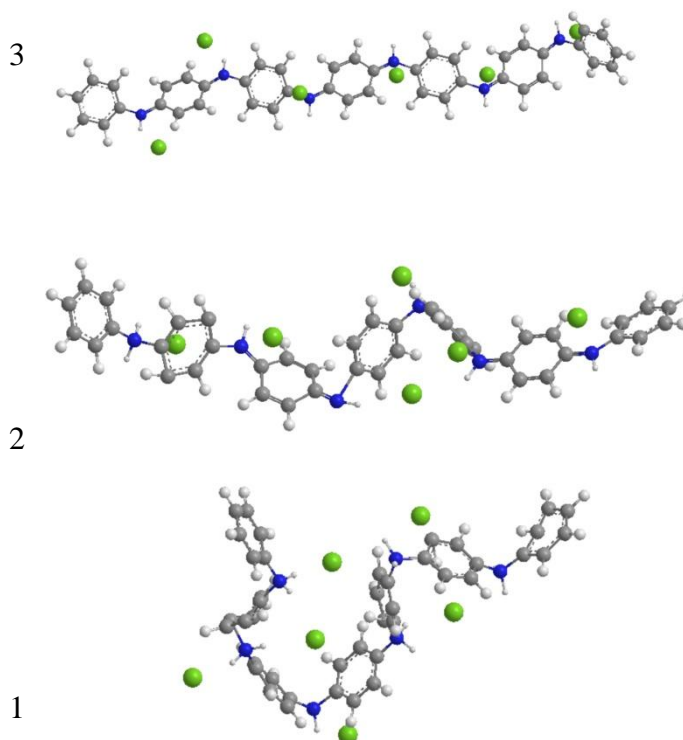
Ключевые слова: *электропроводный полимер, полианилин, актуатор, кантилевер.*

Химические и электрохимические свойства электропроводных полимеров, аналогов полианилина в литературе достаточно широко освещены. Однако сведения, описывающие механическое поведение этих полимеров под воздействием внешних факторов, изучены недостаточно [1; 3]. Поэтому, на наш взгляд, область применения аналогов полианилина может быть существенно расширена, как создание новых устройств для непосредственного преобразования электрической энергии в механическую. Целью работы было создание устройства (электрохимический актуатор), которое способно преобразовывать электрическую энергию в механическую.

Для выяснения возможности использования в качестве рабочего тела актуатора полианилина мы провели методом математического моделирования расчет конформаций молекулы полианилина при различных степенях окисленности. Расчет производился в программе Chem3D с использованием алгоритма РМЗ. Известно, что степень окисленности полианилина (структурная формула представлена ниже) определяется соотношением $(1-y)/y$.



Для упрощения расчета мы использовали молекулу полианилина длиной 7 элементарных звеньев. Полианилин был допирован хлорид анионами. При этом степень окисленности варьировалась от 0 до 1. Результаты расчета представлены на рис. 1



Р и с . 1 . Результаты расчета конформаций модельной молекулы полианилина в зависимости от степени окисленности: 1 – Степень окисленности 1; 2 – Степень окисленности 0,5; 3 – Степень окисленности 0

Как видно из рисунка, на пространственное расположение группировок полимерной цепи сильное влияние оказывает степень окисленности последнего. Причем окисленная форма полианилина имеет строение близкое к линейному, а восстановленная – зигзагообразную структуру. Это в конечном итоге будет способствовать изменению геометрических размеров пленки полимера под воздействием окисления и восстановления. Многократно повторенные расчеты с другой длиной полимерной цепи подтвердили эту тенденцию. Поэтому мы предположили, что полианилин можно использовать в качестве рабочего тела актуатора. Для подтверждения этого предположения был нанесен слой полианилина с одной стороны платиновой фольги толщиной 0,15 мм и шириной 0,6 мм. Для нанесения слоя использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) [4] в интервале потенциалов от – 200 до 900 мВ в среде 1М соляной кислоты. Концентрация мономера – 0,2М. Форма кривой ЦВА имела классический вид с постепенным увеличением катодных и анодных пиков, что свидетельствовало о росте пленки полианилина. Синтез прекращали после полных 20 циклов. Для исключения осаждения полианилина на противоположной поверхности платиновой фольги эта сторона была покрыта изоляционным лаком. В результате

был получен актуатор, который мы использовали для изучения его электромеханических свойств, см. рис. 2.

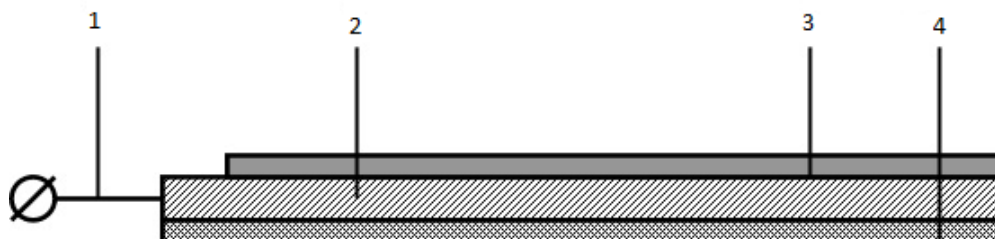
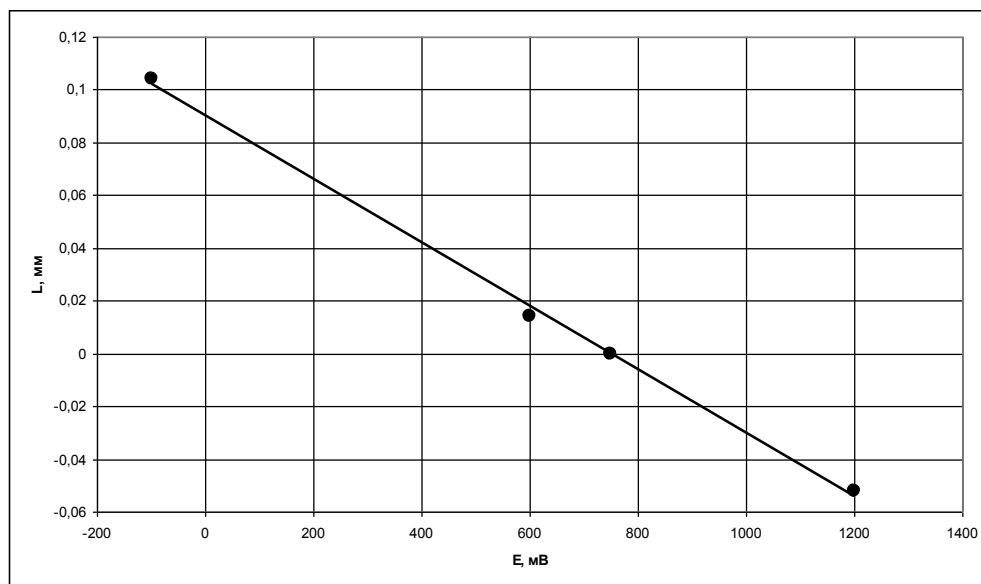


Рис. 2. Устройство актуатора: 1 – платиновая подложка; 2 – слой полианилина; 3 – сигнальный кабель; 4 – изоляционный лак

Для наблюдения за поведением актуатора мы использовали трех электродную электрохимическую ячейку, состоящую из рабочего электрода, в качестве которого использовался актуатор, хлорсеребряного электрода сравнения и графитового вспомогательного электрода. Электрохимическая ячейка подключалась к потенциостату Elius Potentiostat P-8. Положение в пространстве рабочего края актуатора фиксировалось при помощи вебкамеры, совмещенной с микроскопом, имеющим проградуированную шкалу.

При изменении потенциала рабочего электрода (актуатора) наблюдалось изменение искривления поверхности актуатора. Поскольку верхний конец актуатора был закреплен неподвижно, то достаточно было наблюдать за положением нижнего края последнего. Измерения проводились в режиме ЦВА. График зависимости изменения положения актуатора от его потенциала представлен на рис. 3.

Как видно из рис. 3, изменения носят циклический характер, причём отклонения имеют линейный характер. Многократное циклирование потенциала показало высокую воспроизводимость положения актуатора. Направление отклонения актуатора хорошо согласуется с результатами математического моделирования структуры полимера (рис. 1.). То есть при высоком потенциале наблюдалось отклонение в сторону платиновой подложки, а при низких значениях – в сторону полианилиновой пленки.



Р и с . 3 . Изменение положение актуатора в зависимости от его потенциала, измеренного относительно хлорсеребряного электрода

Изготовленная модель актуатора позволяет предполагать, что данный тип устройств может найти практическое применение для механических перемещений нанобъектов.

Список литературы

1. Hu Yan et al. All-Solid Actuator Consisting of Polyaniline Film and Solid Polymer Electrolyte // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2003. – V. 7. – P. 578 – 584.
2. Sansinena J.-M., Junbo Gao, Wing H.-L. High-Performance, Monolithic Polyaniline Electrochemical Actuators // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – V. 9. – P. 703 – 708.
3. Lahav M. et al. Redox Activation of a Polyaniline-Coated Cantilever: An Electro-Driven Microdevice // *Zuschriften*. – 2001. – V. 21. – P. 4219 – 4221.
4. Рясенский С.С. и др. Сенсоры рН на основе поли (о-фенилениамина) и поли (о-аминофенола) // *Сенсор*. – 2004.- № 2. – С. 20 – 25.

ELECTROCHEMICAL ACTUATORS

S.S. Ryasenskii, A.A. Krylov

Tver State University
Chair of Inorganic and Analytical Chemistry

The abilities of electrochemical actuator with polyaniline active layer were demonstrated.

Keywords: *Conductive polymer, polyaniline, actuator, cantilever*

Об авторах:

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: p000199@mail.ru

КРЫЛОВ Анатолий Анатольевич - студент 3 курса химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: tolya21@yandex.ru

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ИОН МЕДИ

С.С. Рясенский, А.А. Крылов, Г.И. Андреева

Тверской государственной университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

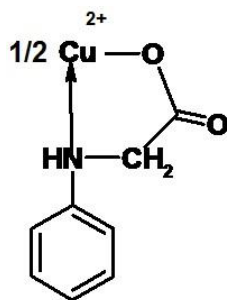
На основе электропроводного полимера поли-N-фенилглицина изготовлен ионоселективный электрод с откликом на ионы меди и показана возможность его практического применения.

Ключевые слова: *электропроводный полимер, ионоселективный электрод, сенсор.*

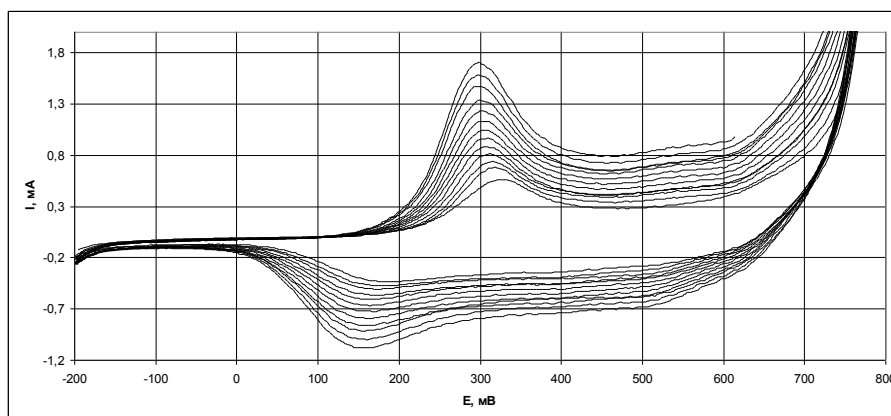
В ряде работ [1–4] приводится использование электропроводных полимеров для изготовления ионоселективных электродов. Однако эти соединения использовались в основном в качестве ионно-электронного трансдюсера для согласования ионной проводимости ионоселективной мембраны с электронной проводимостью металлического токоотвода. Представляет интерес использование электропроводных полимеров как ионоселективного элемента электрода. Цель настоящей работы – отработка вариантов использования модифицированных электропроводных полимеров, аналогов полианилина (ПАНИ), для создания электрода с откликом на ион меди (II).

В структуре полианилина существуют основные центры – это иминохиноидные и фенилендиаминовые группировки, которые способны координироваться ионом меди. Однако основность этих центров невелика и это может быть препятствием для образования устойчивых комплексных соединений на поверхности электропроводного полимера, что отрицательно скажется на ионообменных свойствах. В то же время известны способы увеличения устойчивости комплексов путем введения в молекулу лиганда дополнительных функциональных группировок. Обычно это карбоксильные группы. Поэтому мы решили модифицировать структуру ПАНИ путем замещения одного атома водорода у аминогруппы на радикал глицина. Для этого в качестве исходного мономера для электрохимического синтеза полимера мы использовали N-фенилглицин, который синтезировали по общепринятой методике [5]. Выбор этого мономера обусловлен тем, что в случае комплексообразования с медью, где в качестве донорных групп будут участвовать amino- и карбоксильные группы, образуя хелатный

5-членный цикл, изображенный ниже. В итоге это должно способствовать появлению ионообменных свойств у электропроводного полимера.



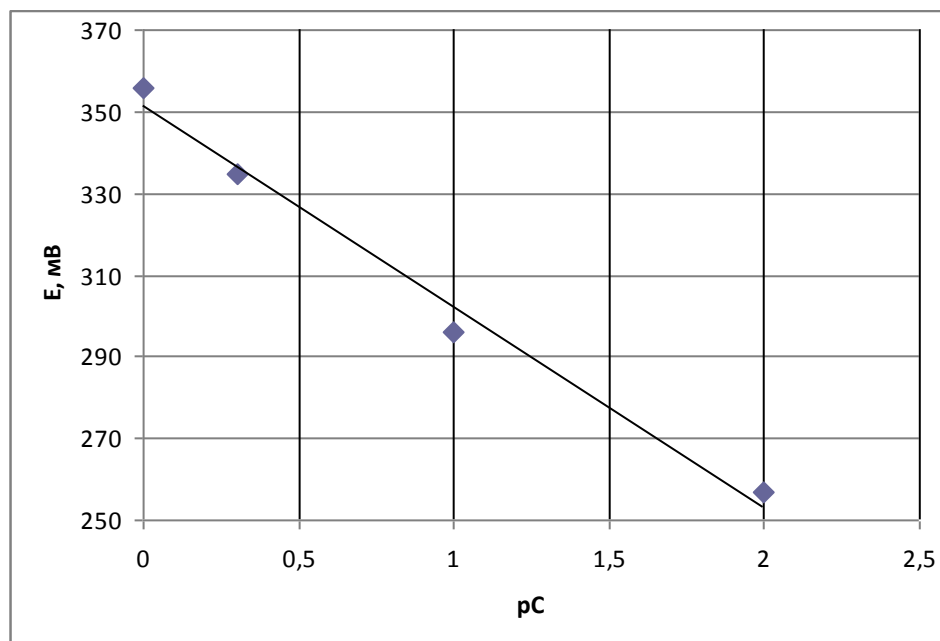
Синтез электропроводного полимера – поли-N-фенилглицина (ПФГ) осуществляли в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе, содержащем 1М HCl и 0,2М N-фенилглицин. Осаждение ПФГ осуществляли на платиновую подложку. В процессе циклирования потенциала мы наблюдали (рис. 1) появление катодного и анодного пиков, которые от цикла к циклу возрастали, что свидетельствовало об увеличении толщины пленки ПФГ. Синтез заканчивали через 20 циклов.



Р и с . 1. Диаграмма ЦВА при синтезе ПФГ. Скорость сканирования 50 мВ/с, потенциал измерен относительно хлорсеребряного электрода

Для придания ионообменных свойств полученный электрод с пленкой ПФГ помещали в подкисленный децимолярный раствор CuCl_2 и циклировали потенциал его в интервале от -200 до 900 мВ в течение 15 циклов. После этого электрод (Cu-ПФГ) приобретал ионообменные свойства по отношению к ионам меди (II).

Для изготовленного Cu-ПФГ была построена электродная функция, изображенная на рис. 2.



Р и с . 2. Электродная функция Cu-ПФГ при $t=20C$

Видно (рис. 2.), что электродная функция имеет линейный участок в интервале 0 – 2 pC. Крутизна электродной функции составила 49 мВ/рС. Эта величина несколько ниже теоретического значения. В целом потенциал электрода был устойчив, отклик составлял не более 5 секунд. Внутреннее электросопротивление изготовленного Cu-ПФГ имеет низкое значение, что позволяет для измерений использовать практически любой иономер. К сожалению, линейность электродной функции при pC более две резко нарушается. Интересно отметить, что, вероятно, в данной конструкции ПФГ сочетает в себе 2 функции: ионо-электронного трансдюзера и ионоселективной мембраны. Для подтверждения практической возможности использования этого электрода осуществлен анализ модельных смесей, содержащих ион меди. Результаты представлены в таблице.

Результаты ионометрического определения ионов меди (II) методом прямой ионометрии с использованием Cu-ПФГ

Взято (М)	Найдено (М)	Δx (М)
0,01	0,0096	0,0004
0,1	0,099	0,001
1	0,97	0,03

Видно (таблица), что взятые и найденные значения находятся в хорошем соответствии. Величина доверительного интервала соответствует обычным значениям для прямой ионометрии.

Вывод: изготовленный электрод, после небольшой доработки, вероятно, может быть использован для практических измерений. По аналогичному принципу могут быть построены электроды с откликом и на другие катионы.

Список литературы

1. Рясенский С.С., Груздков Д.В., Щербакова Т.А. // Вестн. ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2008. Вып. 7. С. 73 – 75.
2. Горелов И.П. и др. // Журн. Аналит. Химии. 2005. Т. 60, № 1, С. 74 –78
3. Холощенко Н.М., Рясенский С.С., Горелов И.П. // Хим.-фармацевт. журн. 2005. Т. 39, № 1. С. 42 – 44.
4. Рясенский С.С., Питык А.В. // Вестн. ТвГУ. Сер. Химия. 2012. Вып 14, С. 17 – 24
5. Гаттерман Л., Виланд Г. Практические работы по органической химии /пер. с немецкого под ред. академика В.М. Родионова. М.; Л., 1948. 412 – 413 С.

A COPPER ION POTENTIOMETRIC SENSOR

S.S. Ryasenskii, A.A. Krylov, G.I. Andreeva

Tver State University
Chair of Inorganic and Analytical Chemistry

A Copper ion-selective potentiometric sensor based on conductive polymer poly (N-phenyl glycine) has been produced. The possibility of its practical application was demonstrated.

Keywords: *conductive polymer, ion-selective electrode, sensor.*

Об авторах:

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: p000199@mail.ru

КРЫЛОВ Анатолий Анатольевич - студент III курса химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: tolya21@yandex.ru

АНДРЕЕВА Галина Иосифовна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: p000199@tversu.ru

УДК:543.062:669.213:628.3

**АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА
В АНАЛИЗАТОРЕ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ
АТОМИЗАЦИЕЙ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ
СООСАЖДЕНИЕМ С ТЕЛЛУРОМ**

Ю.В. Чурсанов, А.В. Старовойтов

Тверской государственной технической университет

Кафедра химии

Изучена методика атомно-абсорбционного анализа золота после выделения соосаждением с носителем теллуrom, проведено определение содержания золота в образцах иловых осадков сточных вод г. Твери.

Ключевые слова: *атомно-абсорбционная спектроскопия, золото, соосаждение с теллуrom, иловые осадки сточных вод.*

Количественное определение содержания золота в пробах минерального сырья, горных пород и технологических растворах предусматривает использование аналитических методик, которые имеют пределы определения на уровне 1–2 мкг/л. Схема анализа значительно усложняется при высоком содержании минеральных или органических матричных соединений. Традиционные методы анализа в металлургических или геологических лабораториях – атомно-эмиссионный, спектрофотометрический или атомно-абсорбционный – могут обеспечить эти требования только при условии предварительной химической подготовки проб. Отделение и концентрирование золота, как правило, проводят с применением таких приемов, как сорбция, экстракция или пробирная плавка [1; 2]. В настоящее время широкое распространение получила атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) с предварительным количественным отделением и концентрированием золота путем экстракции органическими сульфидами. В качестве экстрагента используют растворы 0,1 моль/л дибутилсульфида или сульфидов нефти в толуоле [3]. Способы отделения золота осаждением и соосаждением с теллуrom в качестве носителя с успехом применяют в широком диапазоне концентраций от 1–2 мкг/л до нескольких граммов на литр, что является явным преимуществом методики [2].

В данной работе изучена возможность и эффективность отделения и концентрирования золота соосаждением с теллуrom перед атомно-абсорбционным анализом с использованием вольфрамового электротермического атомизатора, а также применение методики для определения золота в иловых осадках сточных вод (ИОСВ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реагенты. Для реализации методики применяли атомно-абсорбционный спектрометр «Спираль-17» (ООО МПФ «Спектр», г. Екатеринбург), предназначенный для определения массовой концентрации химических элементов в жидких пробах с электротермическим спиральным вольфрамовым атомизатором [3]. В качестве резонансной линии использовали длину волны 242,8 нм, газовая среда – аргон, сушка 130°C (50 с), пиролиз 200 – 500°C (0 – 20 с), атомизация импульсная (350 мс). Аналитический сигнал – площадь пика абсорбции в границах 50 – 300 мс.

Стандартный раствор золота готовили растворением металлического золота чистотой 99,99% в царской водке, рабочие растворы – разбавлением стандартного до концентрации 10 мкг/мл и 1 мкг/мл 1 М раствором HCl. Раствор, содержащий хлорид Te(IV) с концентрацией 1 мг/мл, получали растворением теллура чистотой 99,98% в азотной кислоте с последующим переводом в хлоридные формы упариванием с концентрированной HCl. Все используемые реактивы имели квалификацию х.ч. и были проверены на наличие следов золота.

Методика отделения золота соосаждением с теллуrom. К аналитической пробе в виде раствора Au(III) в 2 М HCl, не содержащего сильных окислителей, прибавляли 1 мл раствора тетраоксида теллура с концентрацией 1 мг/мл. Пробу нагревали почти до кипения и восстанавливали Au и Te 20%-ным раствором хлорида олова(II), продолжали нагревание до полной коагуляции теллура. Осадок фильтровали через стеклянный фильтр (пор 16), промывали 0,1 М HCl и растворяли в 3 мл смеси концентрированных HCl и HNO₃ (3:1). Полученный раствор переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки 0,1 М HCl. Параллельно с рабочими готовили холостую пробу. Для этого в колбу на 50 мл вводили 3 мл царской водки, 1 мл раствора тетраоксида теллура (1 мг/мл) и доводили до метки 0,1 М раствором соляной кислоты.

Построение градуировочной кривой. Количественное определение золота осуществляется по градуировочной зависимости, полученной с помощью измерения поглощения растворами с известной концентрацией.

Для построения градуировочного графика в термостойкие стаканы помещали 1, 2, 3, 4 и 5 мл рабочего раствора золота концентрацией 1 мкг/мл, добавляли 1 мл раствора тетраоксида теллура концентрацией 1 мг/мл, далее пробы обрабатывали по приведенной выше методике. Для каждой концентрации проводили несколько параллельных измерений и вычисляли среднее значение, затем проводили проверку однородности дисперсий по критерию Кохрена. В случае однородности дисперсий рассчитывали коэффициенты

линейной регрессии, стандартные отклонения коэффициентов и границы доверительных интервалов. Градуировочная зависимость описывается уравнением вида $Y = a + b \times X$ с коэффициентом корреляции $r = 0,9956$:

$$A = (101,8 \pm 17,7) \times C + (2,1 \pm 2,0),$$

где A – интегральная абсорбция (площадь пика равная произведению оптической плотности на время в микросекундах), C – концентрация золота в мкг/мл. Проведена проверка адекватности уравнения регрессии и значимость коэффициентов уравнения по критерию Фишера.

На рис. 1 приведен вид градуировочной функции с указанием доверительного интервала (пунктир).

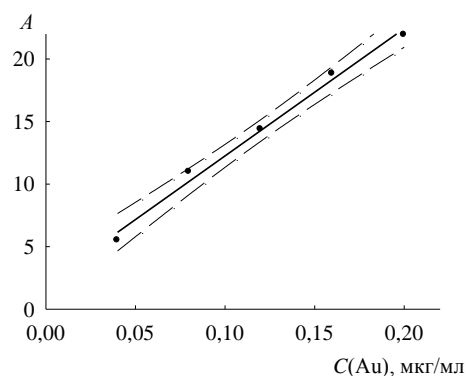


Рис. 1. Градуировочный график для определения золота методом ААС и отделением золота соосаждением с теллуrom. Пунктирные кривые – доверительный интервал для вероятности $P = 95\%$.

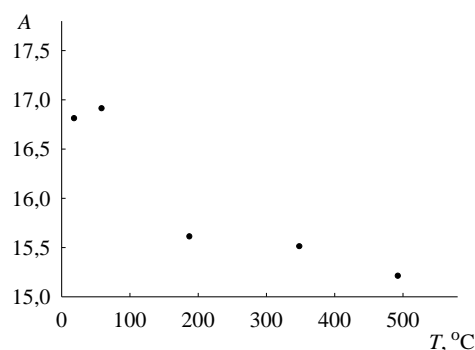


Рис. 2. Зависимость аналитического сигнала от температуры пиролиза при $C(\text{Au}) = 0,15$ мкг/мл

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия получения оптимального аналитического сигнала. В модели прибора имеется функция подбора температуры сушки, пиролиза и атомизации. Оптимальное значение параметров устанавливали по графику зависимости оптической плотности от времени или температуры. На рис. 2 приведена зависимость интегральной абсорбции от температуры пиролиза. Золото в анализируемом растворе находится в виде анионного комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$, а монотонное снижение аналитического сигнала свидетельствует о потерях, связанных с образованием летучих хлоридов при нагреве. В связи с этим при реализации методики стадия пиролиза

была исключена. Наличие теллура не оказывает влияния на аналитический сигнал.

Характеристики погрешности измерений. С целью определения метрологических характеристик методики с предварительным выделением золота соосаждением с теллуrom проведена специальная серия экспериментов по определению золота в стандартных образцах растворов. Расчеты проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 [4]. Результат анализа в серии \bar{X} вычисляли как среднее арифметическое из двух параллельных определений. В случае однородности дисперсий рассчитывали суммарное среднеквадратичное отклонение (СКО):

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_L \sum_N (\bar{X}_L - X_{i,L})^2},$$

где N – число параллельных; L – число серий. Принимаем, что показатель повторяемости (точечная оценка) $\sigma_r = S_r$. Интервальная оценка показателя:

$$\Delta_r = \pm 1,96 \cdot \sigma_r - \text{абсолютное значение,}$$

$$\delta_r = \pm \frac{\Delta_r}{X_L} \cdot 100 - \text{относительное значение.}$$

Предел повторяемости для двух параллельных:

$$r = 2,77 \cdot \sigma_r$$

СКО воспроизводимости в условиях внутрилабораторной прецизионности:

$$S_{RL} = \sqrt{\frac{\sum_L (\bar{X}_L - \bar{X})^2}{L-1}},$$

где \bar{X} – среднее арифметическое из всех результатов серии. Принимаем, что значение показателя внутрилабораторной воспроизводимости $\sigma_{RL} = S_{RL}$.

Для оценки правильности методики рассчитывали СКО неисключенной систематической погрешности:

$$S_{CL} = \sqrt{\frac{S_{RL}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}},$$

где Δ_0 – неопределенность в приготовлении стандартного образца. Показатель правильности – границы, в которых с доверительной вероятностью $P = 0,95$ находится систематическая погрешность $\sigma_{CL} = S_{CL}$, интервальная оценка:

$$\Delta_{CL} = \pm 1,96 \cdot \sigma_{CL}.$$

Показатель точности:

$$\Delta = \pm 1,96 \cdot \sqrt{\sigma_r^2 + \sigma_{cL}^2}.$$

Предел обнаружения и определения рассчитывали по уравнениям

$$c_{\min} = \frac{3S_0}{b}; c_{\lim} = 3c_{\min},$$

где S_0 – стандартное отклонение фонового сигнала, b – коэффициент чувствительности градуировочной зависимости [5]. Пределы обнаружения и определения имеют значения 0,002 и 0,007 мкг/мл соответственно. С учетом возможности концентрирования при осаждении с носителем предел может быть снижен более чем на порядок. В пересчете на твердые образцы предел обнаружения составляет 0,01 г на тонну.

Результаты экспериментов представлены в таблице, для сравнения приведены данные методики выполнения измерений (МВИ), входящей в состав документации к прибору «Спираль-17» [3].

Т а б л и ц а .

Показатели качества (повторяемости, правильности, воспроизводимости и точности) методики анализа методом ААС с предварительным выделением золота с носителем теллуром – при вероятности $P = 0,95$.

Диапазон измерений, мкг/мл	Показатель повторяемости $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости $\sigma_R, \%$	Показатель правильности $\pm \delta_c, \%$	Показатель точности $\pm \delta, \%$
<i>Методика с выделением золота экстракцией органическими сульфидами [3]</i>				
0,008 – 0,03	2	4	5	9
<i>Методика с выделением золота с носителем теллуром</i>				
0,006 – 0,2	3	3	3	7

Сравнение метрологических характеристик дает возможность утверждать, что изученная методика не уступает методу с экстракционным отделением. После отделения матрицы анализируемый раствор кроме золота(III) и тетрахлорида теллура может содержать элементы, соосаждаемые вместе с золотом, – платину, палладий, ртуть и серебро. Наличие этих элементов не оказывает влияния на аналитический сигнал из-за отсутствия прямых спектральных наложений. Методика соосаждения с носителем приводит к высокой воспроизводимости состава раствора, поступающего в спектрометр, а также незначительной его минерализации (не более 0,002%). Это приводит к низкому уровню и стабильности фонового сигнала. На результат не оказывает влияние наличие следов окислителя, а устойчивость растворов во времени повышается. Таким образом, не требуется тщательного упаривания проб с соляной кислотой для удаления следов оксидов азота.

Анализ содержания золота в осадках сточных вод г. Твери. С целью проверки предложенной методики был проведен анализ содержания золота в золе после прокаливания иловых осадков сточных вод (ИОСВ) очистных сооружений г. Твери. Образование и накопление ИОСВ происходит по следующей схеме: жилищно-коммунальные, ливневые и промышленные стоки поступают на станции биоочистки (станции аэрации), проходят ряд подготовительных стадий и подвергаются биологической очистке с помощью активного ила в аэротенках. Активный ил обезвоживается (до 70 – 60% влажности), подвергается термофильному сбраживанию в метантенках, перемещается на иловые поля и через несколько лет подлежит рекультивации. Предложено несколько способов утилизации ИОСВ: сжигание, пиролиз, получение биоорганических удобрений. Одним из экологически опасных свойств ИОСВ (кроме запаха и бактериального заражения) является наличие соединений тяжелых металлов (кадмия, марганца, меди, железа, никеля, свинца и цинка) в концентрациях, часто превышающих ПДК. При любых видах утилизации они попадают в конечный продукт, а в золе от сжигания существенно концентрируются. В то же время, из различных публикаций известно, что в ИОСВ обнаруживают благородные металлы, серебро и золото [6; 7]. Источником поступления этих элементов в сточные воды являются, главным образом, промышленные стоки (например, ювелирного производства), отработанные автомобильные катализаторы и в небольших количествах – продукты метаболизма человека.

Пробы ИОСВ были отобраны в летний период 2012 г. из илоуплотнителя №2 очистных сооружений г. Твери. Влажность исходного материала составляла 77,4%, зольность (в пересчете на сухое вещество) – 34,2%. Пробы для анализа готовят следующим образом: образцы ИОСВ высушивают при 105 – 110°C; навеску 10 г, измельченную до 200 меш, прокаливают в муфельной печи при 800 °C в течение 1,5 часов с доступом воздуха; нагревают с 20 мл царской водки; выпаривают до влажных солей. Выпаривание повторяют дважды с добавлением 5 мл концентрированной HCl. Полученный раствор разбавляют и фильтруют в мерную колбу на 100 мл. Отбирают аликвоту и выделяют золото с носителем теллуром по приведенной выше методике.

Результат определения содержания золота в остатке после прокаливания (при $P = 0,95$ и $n = 4$) составляет $17,2 \pm 6,7$ г/т или 1,3 г/т в пересчете на исходный ИОСВ. Это соответствует содержанию в некоторых видах руд 0,04 – 6,5 г/т [1]. В зарубежных публикациях и СМИ рассматриваются возможности промышленного извлечения золота и некоторых благородных металлов из ИОСВ крупных промышленных центров.

Список литературы

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 264с.
2. Бимиш, Ф. Аналитическая химия благородных металлов: в 2ч., М.: Мир, 1969. ч.2, 399с.
3. Методика выполнения измерений содержания золота, палладия в пробах минерального сырья, горных пород и технологических растворах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе «Спираль-17» : МВИ № 40-21/2005. Екатеринбург: ООО МПФ «Спектр», 2004. 16 с.
4. ГОСТ Р ИСО 5725. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. – Введ. 2002–11–01. М.: Изд-во стандартов, 2002. 32 с.
5. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии / под ред. Т.Н. Шеховцовой. М.: Изд. МГУ, 2005. 42 с.
6. Eriksson J. Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in soil and crops. – Stockholm: Swedish EPA. 2001. Report 5159. 15 p.
7. [Bernd G. Lottermoser](#). Gold and platinoids in sewage sludges // International Journal of Environmental Studies. 1994. [V. 46](#). I. 2–3. P. 167–171.

ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF GOLD IN ELECTROTHERMAL ATOMIZER AFTER SEPARATION BY COPRECIPITATION WITH TELLURIUM

Y.V. Chursanov, A.V. Starovoytov

Tver Technical University
Department of Chemistry

The technique of atomic absorption analysis of gold after coprecipitation with tellurium carrier has been studied; the gold content in samples of sewage sludge in wastewater of the city of Tver was determined.

Keywords: *Atomic absorption spectroscopy, gold, coprecipitation with tellurium, sewage sludge.*

Об авторах:

ЧУРСАНОВ Юрий Валентинович - кандидат химических наук, доцент кафедры химии Тверского государственного технического университета, *e-mail:* Yury.Chursanov@yandex.ru.

СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович - магистрант кафедры химии Тверского государственного технического университета, *e-mail:* hoplit7@yandex.ru

УДК 541.49

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКС ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕПАРИНА С ЦИНКОМ

**М.А. Феофанова, Ю.В. Францева, Н.В. Баранова,
В.В. Новикова, Л.Н. Толкачева**

Тверской государственной университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

Предложена методика синтеза, выделения и очистки гепарината цинка. Проведены физико-химические исследования (термический анализ, ИК-спектроскопическое исследование, элементный анализ) выделенного комплекса, установлен состав комплекса.

Ключевые слова: *гепарин, цинк, комплекс.*

Исследованию процессов комплексообразования гепарина с ионами s-, p-, d- и f- элементов посвящен ряд работ [1-5]. При этом физико-химические свойства гепаринатов изучены недостаточно.

Отсюда цель работы – выделение металлокомплекса высокомолекулярного гепарина с цинком и исследование физико-химическими методами анализа. Среди ионов 3-d переходных металлов цинк занимает особое место. Биологическая роль цинка связана с тем, что он находится в клетках в качестве компонента транскрипционных факторов и металлозависимых ферментов, выступает в качестве катализатора ряда реакций, участвует в белковом обмене, стабилизирует структуры РНК и ДНК, способствует поддержанию нормальной концентрации витамина Е в крови. Биологическая значимость цинка заключается в том, что ни один элемент не входит в состав такого количества ферментов (более 300) и не выполняет таких разнообразных физиологических функций [6].

В качестве исходного препарата, содержащего гепарин, использовали фармакологический раствор его тетранатриевой соли, упакованный во флаконы по 5 мл. Производитель – РУП «Белмедпрепараты», Республика Беларусь, г. Минск. Каждый миллилитр такого раствора содержал 5000 ЕД (1 ЕД = 0,0077 мг гепарина) или 38.5 мг соли.

Раствор хлорида цинка готовили растворением навески соли в бидистилляте с последующей стандартизацией при помощи комплексонометрического титрования. Квалификация соли – «ч.д.а.».

ИК-спектры снимали на Фурье-спектрофотометре. Образцы готовили в виде таблеток из смеси с бромистым калием.

Термические исследования проведены на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449F3.

Схема получения комплекса цинка с гепарином заключалась в следующем: рассчитанные количества реагентов (соотношение между концентрациями ионов металла и лиганда 1:1) помещали в микро стакан. Величину pH доводили до требуемого значения раствором гидроксида натрия. В качестве осадителя выбрали ацетон, так как этанол и изопропанол осадения не вызывали. При добавлении ацетона происходило образование хлопьевидного осадка, который отделяли от маточного раствора центрифугированием и высушивали в токе теплого воздуха. При этом происходило образование вязкого геля. По прошествии четырех-пяти часов гель высыхал с образованием бесцветных хрупких стеклообразных пластинок. Выход продукта составил порядка 90%. Далее определяли содержание металла в полученном комплексе.

Метод ИК-спектроскопии может быть применен для установления структуры и идентификации сложных органических веществ. В нашем случае выводы были сделаны на основании величин сдвига и положения, характеристических часто в спектрах комплекса и свободного лиганда.

Для определения гидратной воды, а также оценки температуры ее отщепления и разложения комплекса был проведен термический анализ образцов комплексов.

В результате эксперимента нами был получен твердый гепаринат цинка. Состав комплекса был подтвержден элементным анализом, а также анализом на содержание металла в образце.

Результаты определения содержания ионов цинка в выделенном образце были сопоставлены с рассчитанными и приведены в табл. 1. Содержание воды в синтезированном комплексе определяли на основании результатов дериватографического анализа [7]. На основании этих данных была предложена брутто-формула выделенного комплекса.

Выделенный комплекс $\text{Na}_2[\text{ZnHep}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является кристаллогидратом и содержит две молекулы воды. Содержание металла составило 8,2%.

Для подтверждения предполагаемого количественного состава гепарината цинка был проведен элементный анализ. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1
 Результаты элементного анализа комплекса цинка с
 высокомолекулярным гепарином

Ком- плекс	C		H		N		S		Me	
	пр.	теор.	пр.	теор.	пр.	теор.	пр.	теор.	пр.	теор.
Zn-Геп	119,65	119,73	33,88	22,60	22,02	11,92	99,43	110,15	88,20	88,33

Как видно из данных табл. 1., ожидаемые и найденные количества углерода, водорода, азота и серы находятся в хорошем соответствии между собой, что является подтверждением предложенной стехиометрии выделенного комплекса. Выделенный комплекс был исследован термическим методом.

На рис. 1 - 2 приведены результаты исследования полученного комплекса гепарина с цинком (исследование проводилось с помощью системы синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter).

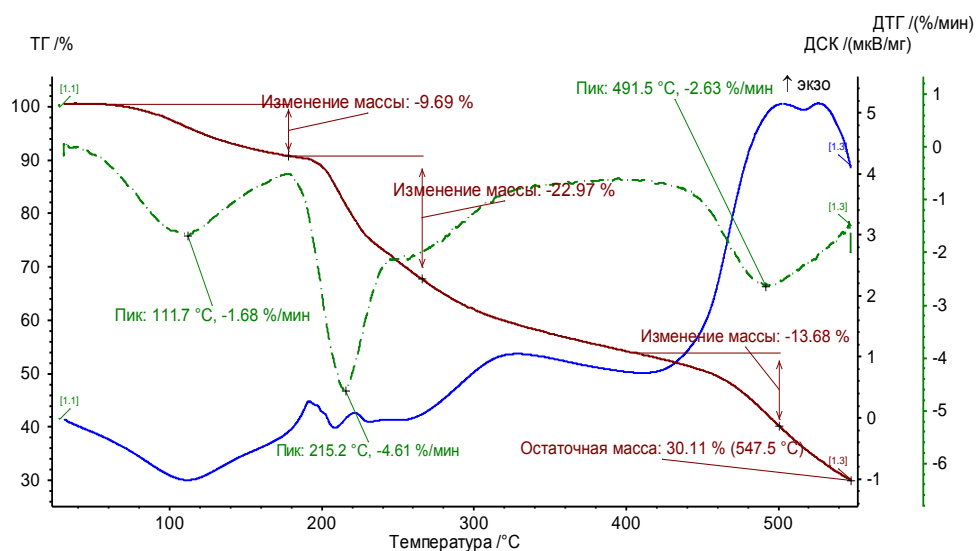


Рис. 1. Термограмма чистого гепарина

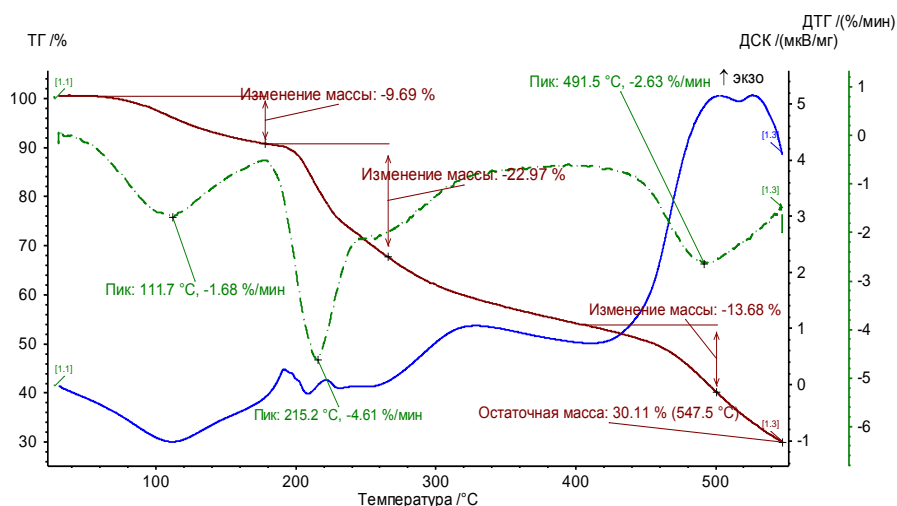


Рис. 2. Термограмма гепарината цинка (II)

Как видно из рис.1-2, термолит носит сложный многостадийный характер. Дериватографическое исследование образцов показало, что отщепление гидратной воды заканчивается до 100–110°C[8]. Было обнаружено, что потеря веса исследуемых комплексов при этих температурах соответствует отщеплению двух молекул воды. Термолит органической части молекулы сложен и имеет многостадийный характер, о чем говорят характерные изломы кривой TG.

Таблица 2

Данные термограмм

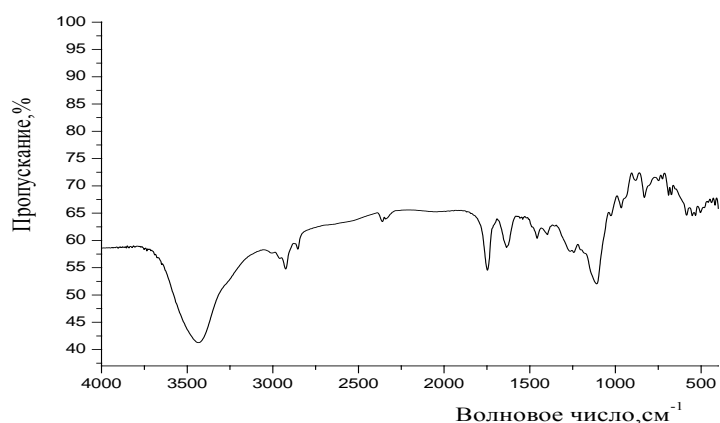
Формула	I порог температур, °C	nMe^{n+}/nH_2O	II порог температур, °C	nMe^{n+}/nH_2O
$Na_2 [ZnHep] \cdot 2H_2O$	110	1:2	-	-

Далее, для подтверждения структуры полученных комплексов, использовали ИК-спектроскопический метод анализа. ИК-спектры гепаринатов металлов и чистого гепарина могут дать ценную информацию о вероятной структуре комплекса. Кроме того, на основании данных ИК-спектроскопического исследования можно провести идентификацию органической части.

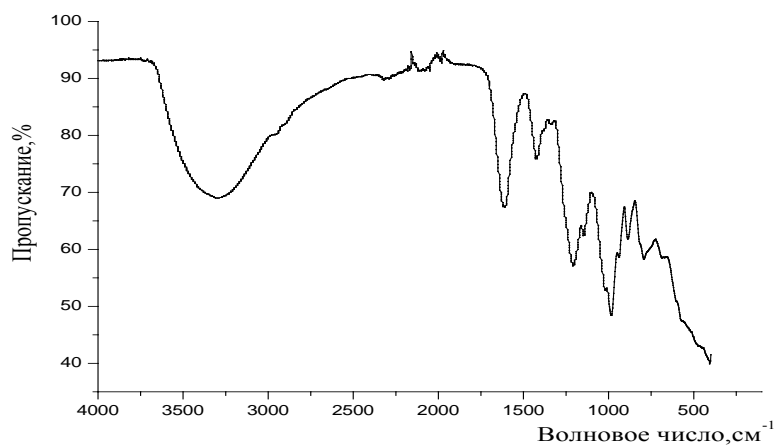
Таблица 3

Дериватографические характеристики

Система Me - Нер	T _{нач.проц.} , °C	T _{кон.проц.} , °C	Темп. знач-я основных пиков, °C	Нач. масса, %	Изменение массы, %	Остаточная масса, %
Чистый гепарин	29,9	548	97,9;239,1	101,89	4,41;8,98;14,8 3;10,26;23,22	40,10
Zn - Нер	30,4	547,5	111,7; 215,2; 491,5	100,47	9,69; 22,97; 13,68	30,11



Р и с . 3 . ИК-спектр чистого гепарина



Р и с . 4 . ИК-спектр комплекса цинка с гепарином

ИК-спектроскопические характеристики гепарина и гепарината цинка

Образец	Частота, см ⁻¹	Отнесение
Чистый гепарин	3500-3300	ν_{N-H}
	3400	ν_{O-H}
	3000-2840	ν_{C-H}
	1640	$\nu_{as CO} (в COO^-)$
	1550	$\nu_s CO (в COO^-)$
	1270	$\nu_{as S=O}$
	1230	$\nu_s S=O$
	1160-1075	$\nu_{as C-O-C}$
	1135	$\nu_s C-O-C$
Zn - Нер	3500-3300	ν_{N-H}
	3300	ν_{O-H}
	3000-2800	ν_{C-H}
	1600	$\nu_{as CO} (в COO^-)$
	1420	$\nu_s CO (в COO^-)$
	1210	$\nu_{as S=O}$
	1140	$\nu_s S=O$
	1150 - 1075	$\nu_{as C-O-C}$
	1120	$\nu_s C-O-C$

Для идентификации органической части комплексов сняли их ИК-спектры и спектр чистого гепарина, представленные на рис. 3-4. Во всех спектрах комплексов гепарина с металлом полоса в области 3300 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи О-Н[9-12]. Отчетливо разрешена полоса 1600 см⁻¹, соответствующая асимметричным валентным колебаниям связи С-О в карбоксилатной группе[10]. К симметричным колебаниям связи С-О внутри карбоксилатной группы отнесем полосу 1430 см⁻¹. Полосы поглощения сульфоновых групп имеют перегибы и разрешены недостаточно отчетливо (вероятно, это можно связать с идентичностью окружения). Поглощение в области 1210 см⁻¹, вероятно, следует приписать асимметричным колебаниям связей О=S=О внутри сульфатной группировки. Симметричные колебания- 1140 см⁻¹. Поглощение в области 1150-1085 см⁻¹ и 1125 см⁻¹ соответствует асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей С-О-С[9]. Неразрешенная полоса в области 3500-3300 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям связи N-H в монозамещенной сульфамидной группе и перекрывается с валентными колебаниями О-Н. Валентные колебания связи С-Н в

области 3000-2800 см⁻¹ также перекрываются с валентными колебаниями О-Н. В области с 1000 см⁻¹ начинается область отпечатков пальцев, где идентифицировать полосы становится труднее. В этой области мы можем выделить деформационные колебания связи N-H-800 см⁻¹ [10]. Что касается спектра чистого гепарина, то по сравнению со спектрами комплекса, все полосы смещены в высокочастотную область. Видимо в комплексе прослеживается действие металла. Но различия небольшие. Таким образом, исходя из результатов ИК-спектроскопического исследования можно полагать, что в комплексе с цинком гепарин сохраняет свою структурную целостность.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика синтеза, выделения и очистки твердого гепарината цинка.
2. Установлен состав полученного комплекса с помощью элементного анализа и определения содержания металла в комплексе.
3. Полученный комплекс был исследован термическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Авторы выражают благодарность за проведение термического анализа отделению физико-химического анализа ЦКП ТвГУ.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.» (соглашение № 14.132.21.1308, соглашение № 14.В37.21.1109).

Список литературы

1. Grant D., Long W.F., Williamson F.B. // *Biochem. Soc. Trans.* 1992. V. 20. № 2. P. 215.
2. Rabenstein D.L., Robert J.M., Peng J. // *Carbohydrate Res.* 1995. V. 278. P. 239.
3. Семенов А.Н., Николаева Л.С., Мамонтов М.Н и др. // *Журн. неорганической химии.* 2007. Т. 52. № 4. С. 706.
4. Николаева Л.С., Семенов А.Н. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2008. Т. 53. №5. С. 890
5. Феофанова М.А., Францева Ю.В., Лапшин С.В. // *Журн. Коорд. химия.* 2012. Т 38. № 5. С. 387.
6. Хьюз, М Неорганическая химия биологических процессов / М. Хьюз. М.: Мир. 1983..
7. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворе. М.: Мир, 1965. 364 с.

8. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М.: Мир, 1965. 216 с.
10. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кёртин Д., Моррил Т. Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983.
11. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-ИК-, ЯМР- и Масс-спектроскопии в органической химии. 2-е издание, переработанное и дополненное. Издательство Московского университета, 1979.
12. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.

METAL COMPLEX OF HIGH MOLECULAR WEIGHT HEPARIN WITH ZINC

**M.A. Feofanova, Y.V. Frantseva, N.V. Baranov, V.V. Novikova,
L.N. Tolkacheva**

Tver State University
Chair of Inorganic and Analytical Chemistry

The techniques of synthesis, isolation and purification of zinc heparinate have been proposed. The thermal analysis, the infrared spectroscopic examination and the elemental analysis of the isolated complex were carried out.

Keywords: *heparin, zinc, complex.*

Об авторах:

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент, зав. кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: m000371@tversu.ru

ФРАНЦЕВА Юлия Викторовна – ведущий инженер кафедры неорганической и аналитической химии, e-mail: juli_pavlova@mail.ru

БАРАНОВА Надежда Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии, e-mail: nbaranova78@mail.ru

НОВИКОВА Виктория Владимировна – студент 4 курса химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: novikovaviktori@yandex.ru

ТОЛКАЧЕВА Людмила Николаевна – ведущий инженер кафедры неорганической и аналитической химии, e-mail: innovation_support@tversu.ru

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ:
Ca²⁺-ГЕПАРИН-ОКСАЦИЛЛИН-H₂O-NaCl**

**М.А. Феофанова, Е.В. Журавлев, Н.В. Баранова,
Г.И. Мантров**

Тверской государственный университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

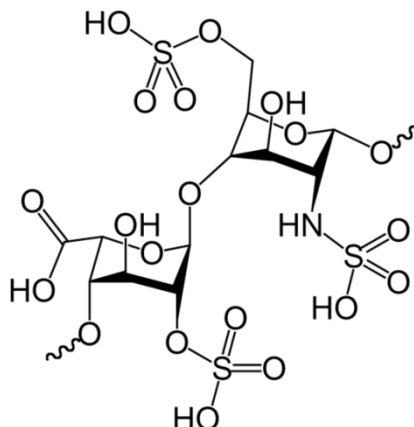
Методами рН-метрии и математического моделирования исследовано взаимодействие высокомолекулярного гепарина с оксациллином и ионами Ca²⁺ в водном растворе при 37 °С на фоне 0.15 М NaCl. Обнаружено образование комплексных форм различного состава и устойчивости. Определены константы устойчивости комплексов.

Ключевые слова: *константы равновесий, гепарин, оксациллин..*

Актуальным направлением является исследование возможного совместного использования в клинической медицине и терапии лекарственных веществ различной биологической направленности. Очевидно, изучая физико-химические взаимодействия в многокомпонентных модельных системах, включающих эти вещества, можно прогнозировать возможную биологическую активность композиций на их основе. Целью работы является исследование ионных равновесий с участием иона Ca²⁺, гепарина (Na₄Hep) и оксациллина (NaOxa) – антибиотика группы полусинтетических пенициллинов, которые часто применяются в комплексе.

Гепарин относится к семейству гликозаминогликанов. Его молекула представлена несколькими полисахаридными цепями, связанными с общим белковым ядром. Белковое ядро включает в свой состав в основном остатки двух аминокислот: серина и глицина. Приблизительно две трети сериновых остатков как раз и связывается с полисахаридными цепями. В основе последних лежит цепочка из повторяющихся дисахаридов - α-D-глюкозамин и уроновой кислоты, соединенные 1-4 гликозидными связями. Большинство остатков α-D-глюкозамина сульфатировано по amino- и гидроксильной группе; небольшая часть аминогрупп может быть ацелирована. Звенья уроновой кислоты представляют собой остатки L-идуруновой кислоты (~90%) или эпимерные остатки D-глюкуроновой кислоты (~10%). Благодаря наличию значительного количества отрицательно заряженных сульфатных и карбоксильных групп, молекула гепарина представляет собой сильный природный полианион, способный к образованию комплексов со многими белковыми и синтетическими

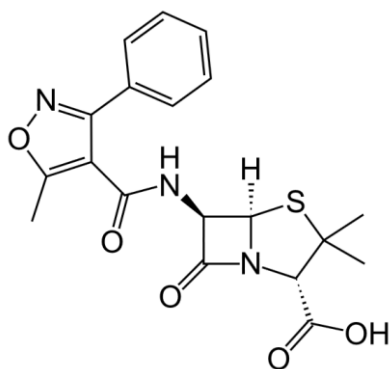
соединениями поликатионной природы, несущими суммарный положительный заряд [1-4].



Р и с . 1 . Структурная формула молекулы гепарина.

Оксациллин – антибактериальное бактерицидное кислотоустойчивое средство группы полусинтетических пенициллинов, относящееся к классу β-лактамных антибиотиков. Основным отличием полусинтетических пенициллинов от природных является защищенность β-лактамного кольца от действия пенициллиназ – ферментов, которые синтезируются некоторыми микроорганизмами, поэтому они применяются для борьбы с более широким спектром микроорганизмов – кокки, стафилококки, грамположительные и некоторые грамотрицательные бактерии [5].

Бета-лактамные антибиотики применяются часто и в относительно больших дозах. Согласно литературным данным многие антибиотики в молекулярной или ионной форме способны образовывать устойчивые комплексы, что оказывает существенное влияние на антимикробную активность, токсичность, фармакокинетику, устойчивость к гидролизу и другие биологические и химические свойства антибиотиков. Эти эффекты хорошо изучены для тетрациклиновых и хинолоновых антибиотиков. Кислотно-основные и лигандные свойства бета-лактамных антибиотиков пока изучены недостаточно, хотя все они являются органическими кислотами, содержат различные электронодонорные группы и потенциально способны к образованию донорно-акцепторных связей [6].



Р и с . 2 . Структурная формула молекулы оксациллина

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении эксперимента по исследованию процессов комплексообразования использовали образец препарата высокомолекулярного гепарина (12000 Да) в форме тетранатриевой соли (производство ФГУП «Московский эндокринный завод»), препарат натриевой соли оксациллина (производство ОАО «Биохимик»), раствор хлорида кальция, приготовленный растворением навески соли в бидистилляте с последующей стандартизацией при помощи комплексонометрического титрования. Раствор титранта HCl готовили из фиксанала и стандартизировали по тетраборнокислому натрию. Все исходные реактивы соответствовали квалификации «ч.д.а.».

В мерную колбу на 100 мл помещали аликвоты растворов исходных компонентов, добавляли рассчитанное количество 1.50M раствора хлорида натрия для поддержания постоянной ионной силы. Полученный раствор доводили до метки, после чего содержимое колбы термостатировалось 30 минут в ультратермостате UTU-2/77 при 37 °С. Заданная температура поддерживалась с точностью до 0.1 °С.

Измерения pH при pH-потенциометрическом титровании проводили с помощью цифрового иономера марки «Аквилон» pH410 с точностью измерения величин pH 0.01, а также комбинированного электрода марки Аквилон ЭСЛК-01.7. Калибровку иономера в режиме измерения величин pH проводили по стандартным буферным растворам со значениями pH, равными 1.65 и 9.18, делая поправку на температуру 37 °С. Содержимое колбы переносили в термостатированную ячейку и титровали из микробюретки стандартным раствором соляной кислоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованию системы $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaOxa} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ предшествовало изучение химических равновесий во всех составляющих подсистемах по независимым данным рН-метрии.

Исследованы равновесия в подсистемах: $\text{NaOxa} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. На рис. 3. представлены кривые рН-метрического титрования водных растворов $\text{NaOxa} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

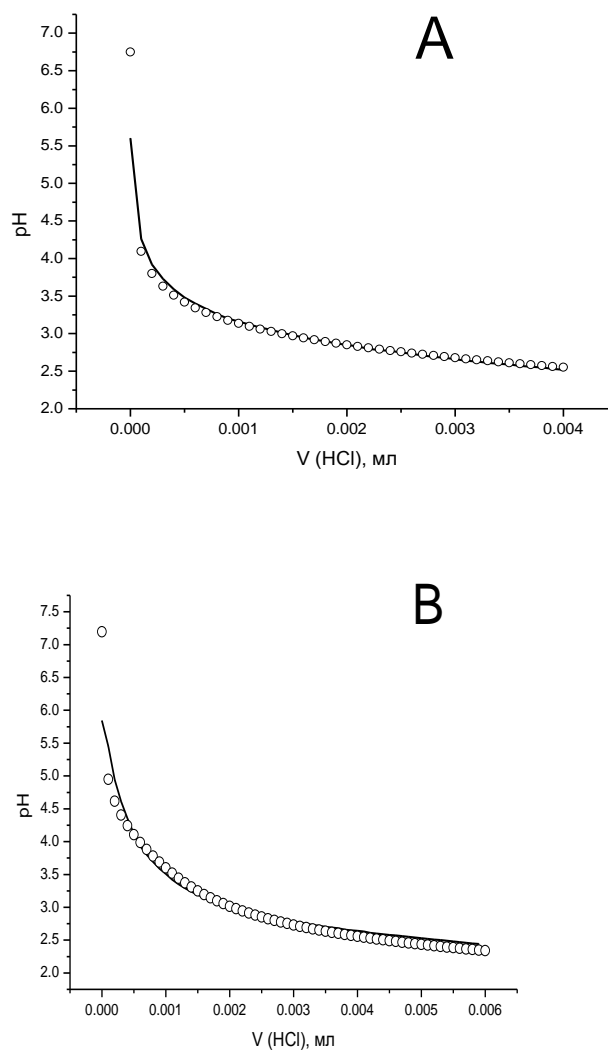


Рис. 3. Кривые рН-метрического титрования систем: А – $\text{NaOxa} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, В – $\text{Na}_4\text{Hep} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ раствором 0.102 М HCl при температуре 37 °С. Линии – эксперимент, точки – расчет

Все расчеты моделей равновесий производились по разработанным алгоритмам, реализованным в универсальной компьютерной программе New DALSFEK (КСМ Soft, 2000 г.). После обработки кривых титрования растворов были построены диаграммы (рис. 4) распределения протонированных форм оксациллина и гепарина, определены константы протонирования для оксациллина и гепарина (табл. 1).

Таблица 1
 Величины десятичных логарифмов констант протонирования NaOxa, Na₄Hep.

Форма	lgβ
HOxa	2.34 ± 0.420
H ₂ Oxa ⁺	5.10 ± 0.300
HHep ³⁻	3.87 ± 0.153

Взаимодействие гепарина с оксациллином исследовано по данным рН-метрического титрования раствора Na₄Hep – NaOxa – H₂O – NaCl в интервале 2.3 ≤ рН ≤ 8.0 при соотношении компонентов 1:1.

Распределение молекулярных форм в растворе Na₄Hep-NaOxa-H₂O-NaCl представлено концентрационной диаграммой на рис. 4.

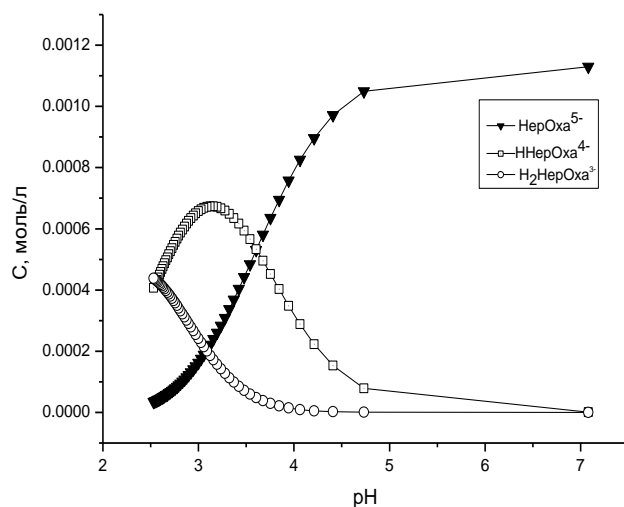


Рис. 4. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе NaOxa– Na₄Hep в зависимости от рН в присутствии 0.15 М NaCl и температуре 37 °С

В системе рассчитаны протонированные комплексы состава HHepOxa^{4-} , $\text{H}_2\text{HepOxa}^{3-}$ и средний комплекс состава HepOxa^{5-} , определены логарифмы констант образования комплексов (табл. 2).

Таблица 2

Логарифмы констант образования комплексных форм системы
 $\text{Na}_4\text{Hep}-\text{NaOxa}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$

Форма	$\lg\beta$
HepOxa^{5-}	6.11 ± 0.227
HHepOxa^{4-}	9.72 ± 0.259
$\text{H}_2\text{HepOxa}^{3-}$	12.28 ± 0.463

Взаимодействие системы Ca^{2+} – гепарин-оксациллин– $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ изучено по данным рН-метрического титрования. На рис. 5 представлена кривая рН-метрического титрования водного раствора $\text{Ca}^{2+}-\text{NaOxa}-\text{Na}_4\text{Hep}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$.

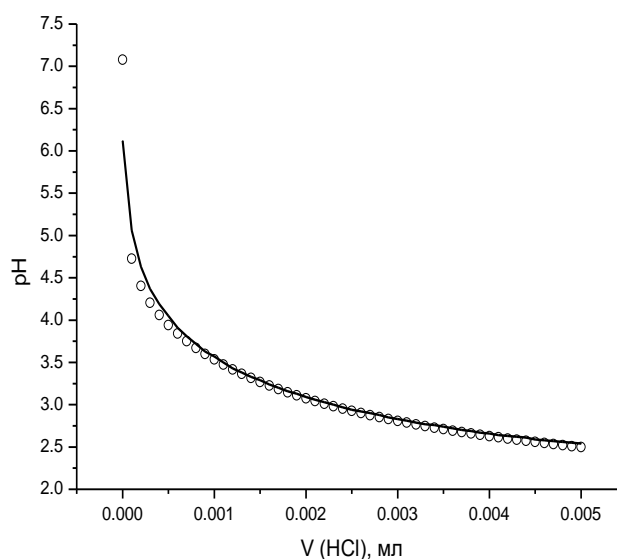
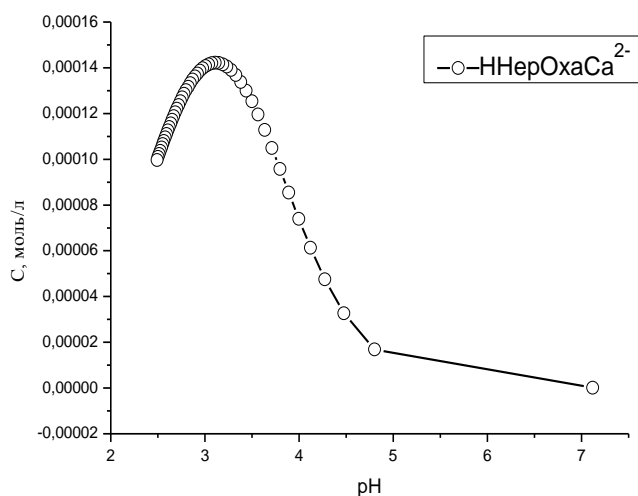


Рис. 5. Кривая рН-метрического титрования системы $\text{Ca}^{2+}-\text{NaOxa}-\text{Na}_4\text{Hep}$ раствором 0.102 М HCl в присутствии 0.15 М NaCl и температуре 37 °С. Линии – эксперимент, точки – расчет.

В системе рассчитана комплексная форма состава HНерОхсCa^{2-} , построена диаграмма распределения (рис. 6) и определен логарифм константы образования.



Р и с . 6 . Концентрационная диаграмма системы: Ca^{2+} - NaOxa - $\text{Na}_4\text{Нер}$ в зависимости от рН в присутствии 0.15 М NaCl и температуре 37 °С

Т а б л и ц а 3

Логарифм константы образования комплекса системы
 Ca^{2+} - NaOxa - $\text{Na}_4\text{Нер}$ - NaCl - H_2O

Форма	$\lg\beta$
HНерОхаCa^{2-}	11.77 ± 0.379

Итак, впервые в широком интервале рН исследованы равновесия в системах: гепарин–оксациллин, гепарин–оксациллин– Ca^{2+} . Во всех системах обнаружены протонированные комплексы различного состава, построены диаграммы распределения и определены логарифмы констант образования комплексных форм, обозначены области существования в интервале рН.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.».

Список литературы

1. Сапожников М.Ю. // Казан.мед. журн.. 2012. Т. 93. № 1. С. 23 – 25.
2. Diane R. Romas, Timothy E. Albertson // Clinics in Chest Medicine. 1999. V. 20. № 5. P. 385 – 399.
3. Rabenstein D.L. // Nat. Prod. Rep. 2002. V. 19. P. 312 – 331.
4. Matthew E. Falagasa, Konstantinos Z. Vardakasa, Stavros Athanasioud // European Journal of Pharmacology. 2007. V. 557. № 2–3. P. 93 – 98.
5. David Greenwood // Oxford University Press US. 2010. P. 124 – 127.
6. В. Г. Алексеев // Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов: Монография. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009, 104 с.

Complexation in the system: Ca^{2+} -HEPARIN-OXACILLIN- H_2O -NaCl

M. A. Feofanova, E. V. Zhuravlev, N.V. Baranova, G.I. Mantrov

Tver State University
Chair of Inorganic and Analytical Chemistry

Using both pH-metric titration and mathematical modelling the interaction of high-molecular heparin and oxacillin and Ca^{2+} ions in aqueous solution at 37 °C in the presence of electrolyte background of 0.15 M NaCl was investigated. The complex formation of various structure and stability has been revealed. The constants of stability of complexes were defined.

Keywords: *equilibrium constant, heparin, oxacillin.*

Об авторах:

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии ТвГУ. e-mail: m000371@tversu.ru

ЖУРАВЛЕВ Евгений Вячеславович – аспирант кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ. e-mail: evgen1y-zhuravlev@mail.ru

БАРАНОВА Надежда Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ. e-mail: nbaranova78@mail.ru

МАНТРОВ Геннадий Иванович – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ. e-mail: geman28@mail.ru

БИОХИМИЯ

УДК 631.41 (631.61)

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ЗАЛЕЖНЫХ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ

И.Н. Барановский, А.Е. Иванов

Тверская государственная сельскохозяйственная академия
Кафедра агрохимии, почвоведения и агроэкологии

Представлена информация о происходящем изменении структуры сельскохозяйственных угодий в земледелии Тверской области. Выведенные из пашни земли находятся под луговой травянистой растительностью и мелколесьем. Это приводит к заметному возрастанию в их перегнойных горизонтах гумуса и практически не изменяет количество зольных элементов и реакцию почвы.

Ключевые слова: *выведенная из оборота пашня, залежь, гумус, кислотность, зольные элементы.*

В настоящее время в РФ значительные площади пашни выведены из активного сельскохозяйственного оборота в связи с прекращением на ней антропогенного воздействия. По различным данным [6, 7, 12, 14], за последние 20 лет значительно сократилась площадь обрабатываемых земель в России. По сути, эти почвы выведены в залежь и трансформируются под влиянием естественных и антропогенных процессов: почвообразования, саморазвития почв, зарастания лесом, задернения, залужения, заболачивания и др.

Скорость и направление восстановительных постагрогенных сукцессий зависят от трех основных факторов: почвенно-климатических условий, начального состояния выводимых из оборота земель, антропогенного использования залежей. Развитие постагрогенных восстановительных процессов идет в направлении формирования зональных климаксных экосистем в соответствии с закономерностями демулационных сукцессий. Так, в зоне средней и южной тайги уже через 170–180 лет на залежах формируются типичные еловые леса, отличающиеся от ненарушенных более однородной возрастной структурой и меньшим числом редких видов. При этом почва восстанавливается значительно медленнее [1,4].

В Тверской области, из общей площади пашни в 1376,8 тыс. га, непосредственно под сельскохозяйственными культурами занято 570–580 тыс. га. Остальная часть не используется по своему прямому назначению. По сути, эти почвы выведены в залежь и трансформируются под влиянием естественных и антропогенных

процессов: почвообразования, саморазвития почв, зарастания лесом, задернения, залужения, заболачивания и др.

В подзоне южной тайги процесс деградации проявляется наиболее интенсивно, учитывая критический характер земледелия. Отсутствие обработки, изменение характера растительного покрова, прекращение в целом антропогенного воздействия приводят к существенным изменениям не только свойств и режимов почв, но и почвообразовательных процессов, причем изменяется не только интенсивность их протекания, но и их направленность [1].

Целью наших исследований является изучение основных закономерностей изменения гумусового состояния, морфологии, физико-химических свойств в легкосуглинистых дерново-подзолистых глееватых почвах, сформированных на различных почвообразующих породах лесных, луговых и пахотных угодий.

Мы исследовали дерново-подзолистые глееватые легкосуглинистые почвы, сформированные на разных почвообразующих породах и находящиеся в залежи 18–20 лет. Для сравнения использовали пахотные аналоги, расположенные от них в непосредственной близости. Определение возраста залежных почв проводилось на основе картографических материалов, опроса местного населения и личных наблюдений.

На каждом из выбранных массивов размечали пробные площадки размером 10 × 10 м, на них закладывали базовый почвенный разрез, вокруг которого делали дополнительно 5 прикопок. Анализы почв выполнялись в трехкратной повторности по стандартным для почвенно-агрохимических исследований методикам: гранулометрический состав по Качинскому, обменная кислотность (рН солевой) потенциометрически, гидролитическая кислотность по Каппену, сумма обменных оснований по Каппену–Гильковицу, подвижные соединения фосфора и калия по Кирсанову, гумус по Тюрину с фотоколориметрическим окончанием. Данные определений обрабатывались статистически.

Выбранные для исследований почвы изначально в течение длительного времени использовались в сельскохозяйственном производстве и входят в состав полевых севооборотов. Проводившиеся на них работы по окультуриванию способствовали образованию мощного (24–28 см) пахотного слоя с хорошо выраженной комковатой структурой и однородной темно-серой окраской. Признаки оподзоливания наблюдаются в горизонте А2В. Все почвы характеризуются слабо кислой или близкой к нейтральной величиной реакции (рН 6,3–6,7), высокой насыщенностью основаниями, низким и средним содержанием С гумуса (2,0–2,4 %). По содержанию подвижного фосфора согласно существующей классификации относятся к среднеобеспеченным (96–112 мг/кг). Почвы,

сформированные на покровных лессовидных и моренных суглинках, имеют низкую обеспеченность подвижным калием. В отличие от них пашня на маломощном двучлене относится к высоко обеспеченной данным элементом (227 мг/кг). По совокупности морфологических признаков, содержанию гумуса и элементов питания, обследованные пахотные почвы могут быть отнесены к категории среднекультурных (табл.1).

Таблица 1
Агрохимическая характеристика пахотных горизонтов дерново-подзолистых почв.

горизонт	глубина взятия	гумус, %	рН (KCl)	S	Н гид	V, %	P ₂ O ₅	K ₂ O
				мг-экв. на 100 г			мг/кг почвы	
Разрез № 1 пашня на покровных суглинках								
Апах	(0-28)	2,36	6,77	8,10	1,21	87,1	97	89
Разрез № 2 залежный луг на покровных суглинках								
A1	(5-21)	3,78	6,80	11,70	1,48	88,7	99	48,2
A2	(22-34)	2,06	6,85	10,95	2,02	84,4	110	54,5
Разрез № 3 молодой лес на покровных суглинках								
A1	(5-17)	3,07	6,78	11,70	1,30	90,0	55	68,5
A2	(18-30)	1,65	6,87	9,45	1,83	83,8	59	50,5
Разрез № 4 пашня на морене								
Апах	(0-24)	2,33	6,48	11,00	1,67	86,8	96	70
Разрез № 5 залежный луг на морене								
A1	(5-22)	2,45	6,26	11,80	1,95	85,8	62	52
A2	(23-36)	1,66	6,25	10,80	2,10	83,7	52	43,7
Разрез № 6 молодой лес на морене								
A1	(5-16)	2,40	6,38	13,10	1,95	87,1	49	75,5
A2	(17-30)	1,87	6,51	13,25	2,58	83,7	46	46,5
Разрез № 7 пашня на маломощном двучлене								
Апах	(0-26)	2,01	6,62	8,20	2,46	76,9	112	227
Разрез № 8 залежный луг на маломощном двучлене								
A1	(5-17)	2,22	5,91	9,85	2,58	79,1	121	207
A2	(17-38)	1,71	5,50	8,95	2,69	76,9	63	125
Разрез № 9 молодой лес на маломощном двучлене								
A1	(3-11)	2,19	5,71	9,7	2,69	78,3	86	213
A2	(12-31)	1,82	5,91	9,85	2,91	77,2	121	177

Нахождение почвы в залежи под луговой растительностью в течение 18–20 лет приводит к морфологическим изменениям пахотного горизонта. На поверхности выделяется слой плотной дернины (Ад 0-5 см) и происходит процесс расслоения бывшего пахотного слоя по

плотности, цвету и содержанию С гумуса. Мощность верхнего аккумулятивного подгоризонта составляет 16–17 см. Во всех вариантах в верхней части бывшего пахотного слоя идет накопление гумуса, его содержание увеличилось в 1,1–1,6 раза. В большей степени это наблюдается в почве на лессовидных суглинках, а меньше всего – на водно-ледниковых песках и супесях, подстилаемых мореной. Вместе с тем, в нижней части бывшего пахотного слоя наблюдается элювиирование, т.е. происходит интенсивный вынос из почвы гумуса, элементов питания и обменных оснований. За последние 18–20 лет содержание гумуса в этом слое уменьшилось в 1,1–1,4 раза, по сравнению с пахотным аналогом. В данном подгоризонте также возрастает величина гидролитической кислотности и снижается степень насыщенности почвы основаниями. В нем появляются микрозоны оподзоливания, охристые стяжения и железисто-марганцевые примазки. Кроме того, верхние слои луговых залежей хуже обеспечены подвижными формами фосфора и калия, в сравнении с пахотными аналогами. По-иному выглядит обеспеченность почвы подвижным калием. Его содержание в почвах луговой залежи уменьшилось на 60–85 %. Состав растительности представлен в основном рыхлокустовыми злаками: тимфеевкой луговой (*Phleum pratense*), вейником наземным (*Calamagrostis epigéjos*), мятликом луговым (*Poa praténsis*), ежой сборной (*Dactylis glomerata*). Из бобовых встречаются мышиный горошек (*Vicia stacca*) и клевер луговой (*Trifolium pratense*). Из сорняков – пырей ползучий (*Agropyron repens*) и бодяк полевой (*Cirsium arvense*).

Заращение залежи мелкоколесьем приводит к более выраженному расслоению бывшего пахотного слоя. Содержание гумуса и элементов питания в верхнем слое не очень заметно отличается от лугового аналога. Из нижнего подгоризонта вымываются органические соединения и элементы питания, снижается сумма обменных оснований. Количество подвижных форм фосфора в залежах под мелкоколесьем в верхних горизонтах почти в два раза меньше, чем на пашне, что говорит о более интенсивном выносе данного элемента питания. Исключением является залежь на маломощном двучлене, где снижение минимально. Также в нижней части бывшего пахотного слоя наблюдается уменьшение содержания подвижного калия на 28–76 %. В составе древесно-кустарниковой растительности присутствуют береза (*Bétula péndula*), осина (*Pópulus trémula*) и ива (*Salix alba*). Травяной покров представлен в основном ситником и рыхлокустовыми злаками. В подвергшихся залесению массивах происходит изменение почвенной структуры, появляются крупные агрегаты с элементами плитчатости, увеличиваются зоны элювиирования, хорошо различимые по более светлой окраске. Наблюдается образование железисто-марганцевых примазок. По-видимому, постагрогенная трансформация стремится привести строение профиля к исходному генетическому состоянию,

имевшему место в тот период, когда почва еще не была вовлечена в активное использование в сельскохозяйственном производстве в качестве пашни.

С учетом сложившихся финансово-материальных трудностей в большинстве хозяйств Нечерноземной зоны РФ в настоящее время полностью освоить вышедшую из оборота пашню не представляется возможным. По нашему мнению, на дальних полях, куда даже проезд затруднен, целесообразно проводить их залесение ценными породами (хвойно-еловыми) деревьев. На части пашни можно возделывать многолетние культурные травы с использованием получаемой биомассы для разведения травоядного скота (лошадей, овец, коз, крупного рогатого скота мясных пород). Большую роль в этом процессе могут сыграть органы местной власти, организовав разведение скота теми жителями, которые проживают в пределах их поселений. Оставшуюся часть пашни придется оставить в ее естественном состоянии, по возможности не допуская зарастания низкосортной древесиной.

Таким образом, на выведенных из активного сельскохозяйственного использования пахотных землях происходят существенные изменения их основных свойств. С учетом растущей потребности в продовольствии в мире, можно достаточно уверенно говорить о том, что такие земли в самое ближайшее время будут востребованы по своему прямому назначению. Положительным моментом в сложившейся ситуации следует считать лишь то, что уровень плодородия рассматриваемых земель от этого не всегда страдает. Поэтому, проведя комплекс необходимых мелиоративных мероприятий, на них можно будет получать в течение ряда лет весьма высокие урожаи сельскохозяйственных культур.

Список литературы

1. Воробьев В.А. // Гумус и почвообразование: Сб. научн. тр. С. –Пб., 2004. С. 169–171.
2. Добровольский Г.В. Задачи почвоведения в решении современных экологических проблем // Доклады Международного экологического форума «Сохраним планету Земля». Санкт-Петербург, 1–5 марта 2004г. С. –Пб., 2004. с. 15–18.
3. Литвинович А. В., Павлова О. Ю., Дричко В. Ф., Чернов Д. В., Фомина А. С. // Почвоведение. 2005. № 10. С. 1232–1239
4. Рожков В. А., Скворцова Е. Б. Изменение свойств почв пашни, выведенной из оборота // Мат-лы научной сессии по фундаментальному почвоведению. М., 2004. С. 96–98
5. Агроэкологическое состояние и перспективы использования земель России, выбывших из активного сельскохозяйственного оборота // министерство сельского хозяйства РФ Российская акад. с.-х. наук. М., 2008

6. Барановский И. Н., Иванов А. Е. Протекание химико-физических процессов в залежных почвах Тверской области // Вестник ТвГУ Серия «Химия», 2011. № 29. С. 271–276.

CHANGING THE CHEMICAL-PHYSICAL PROPERTIES IN BRED PLOUGHLANDS

I. Baranovskij, A. Ivanov

The Tver State Agricultural Academy
Chair of agrochemistry, soil science and agroecology

The article is devoted to the information of occurring change of structure of lands in agriculture of the Tver region. Bred ploughlands range under meadow grassy vegetation and small forests. It leads to appreciable increase in their repurulent horizons of a humus and practically doesn't change quantity of cindery elements and soil reaction.

Keywords: *bred ploughlands, a deposit, a humus, acidity, cindery elements*

Об авторах:

БАРАНОВСКИЙ Иван Никитич – доктор сельскохозяйственных наук, профессор, зав. кафедрой агрохимии, почвоведения и агроэкологии Тверской государственной сельскохозяйственной академии, e-mail: baranovskiy-i@mail.ru

ИВАНОВ Алексей Евгеньевич – ведущий агрохимик, ФГБУ ГЦАС «Тверской», e-mail: molbo@mail.ru

УДК: 541.49
ГРНТИ: 31.17.29

ДЕСТРУКЦИЯ КОМПЛЕКСОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

**Т.И. Смирнова¹, Я.М. Халяпина², В.М. Никольский³, С.Д. Хижняк⁴,
Т.В. Трофимова³, П.М. Пахомов⁴**

Тверская государственная сельскохозяйственная академия

¹*Кафедра агрохимии, почвоведения и агроэкологии*

Тверская государственная медицинская академия

²*Кафедра химии и биохимии*

Тверской государственной университет

³*Кафедра неорганической и аналитической химии*

⁴*Кафедра физической и коллоидной химии*

Исследована способность к деструкции под действием УФ излучения комплексонов, производных янтарной кислоты (КПЯК): этилендиаминдиантарной кислоты (ЭДДЯК) и иминодиантарной кислоты (ИДЯК), а также методами ИК спектроскопии и тонкослойной бумажной хроматографии – качественный состав продуктов их первичной деструкции. Показано, что КПЯК под воздействием УФ-излучения разлагаются значительно легче этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК), с образованием продуктов, подвергающихся в природных условиях биологической утилизации.

Ключевые слова: комплексоны, производные янтарной кислоты; фотодеструкция; биологическая утилизация.

Возрастающие масштабы применения комплексонов и комплексонатов в различных областях практической деятельности ведут к появлению этих веществ в окружающей среде и возникновению ряда экологических проблем [1–3]. Основной из них является нарушение экологического баланса почвенных и водных биоценозов из-за попадания в них загрязнителей, обладающих хелатирующим действием.

Широко используемый комплексон – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК) – характеризуется достаточно высокой химической устойчивостью. В природных условиях он долгое время сохраняет свою химическую структуру, однако под действием УФ лучей со временем может подвергаться разложению с образованием продуктов, также обладающих хелатирующим действием, например, этилендиаминтриуксусной, этилендиаминдиуксусной, аминоксусной кислот. Вопрос биологической утилизации ЭДТУК в естественных условиях остаётся на повестке дня, т.к. микроорганизмы,

разлагающие этот комплексон, в почве до последнего времени не были обнаружены [4].

Деструкция комплексонов под действием света в природных условиях является весьма актуальной проблемой. С одной стороны, необходимо решать вопросы угрожающего экологии накопления неразрушающихся комплексонов, типа ЭДТУК, а с другой стороны, нужен поиск альтернативных комплексообразователей, характеризующихся при высокой комплексообразующей способности экологической безопасностью.

К числу веществ, обладающих такими качествами, можно отнести комплексоны, производные янтарной кислоты (КПЯК): этилендиаминдиантарную кислоту (ЭДДЯК) и иминодиантарную кислоту (ИДЯК) [1; 5].

В процессе изучения биологической активности и экологической безопасности КПЯК, в лабораторных условиях было выполнено исследование уровня деструкции и качественного состава продуктов разложения этих комплексонов под действием УФ излучения.

Для сравнения в опыте также использовали структурные аналоги ЭДДЯК и ИДЯК, производные уксусной кислоты – ЭДТУК и иминодиуксусную кислоту (ИДУК).

Оборудование и реактивы

В эксперименте использованы: концентрированная азотная кислота (хч) и медь металлическая (осч) – для приготовления стандартного рабочего раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ЭДТУК и ИДУК (чда), бутанол-1, ледяная уксусная кислота, ацетон, 25% раствор аммиака (хч), ЭДДЯК и ИДЯК (синтезированы авторами по методике [6]). В качестве индикаторов применялись: 8-оксихинолин, реактив Несслера, мурексид, бромфеноловый синий, нингидрин. Как свидетели при хроматографировании и в спектроскопии использованы аминокислоты (аспарагиновая кислота, аспарагин, глицин, α -аланин, β -аланин), а также янтарная кислота (чда).

В работе использовано следующее оборудование: Фурье-ИК спектрометр «Equinox 55» фирмы «Bruker», весы аналитические AF – R 220SE, лампа ртутно-кварцевая ОББ – 92М 30 в-а (СЭМАЗ), шкаф сушильный ШС – 30, хроматографическая камера ($V = 2$ л.), хроматографическая бумага, чашки Петри.

Техника и методика эксперимента

Растворы ЭДДЯК, ИДЯК, ЭДТУК и ИДУК объёмом 50 мл с концентрацией $\sim 10^{-2}$ М помещали в чашки Петри и в течение 1 часа облучали светом ртутно-кварцевой лампы, установленной на

расстоянии 2 см от поверхности раствора. Анализ на наличие катионов аммония в образцах растворов ($V=2$ мл) после УФ облучения осуществляли с помощью реактива Несслера. Затем титриметрически, с использованием стандартного 10^{-2} М раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, аммонийного буфера ($\text{pH} = 9,5$) в присутствии мурексида определяли остаточную концентрацию комплексонов в исследуемых растворах.

Высушенные при 40°C продукты фотодеструкции и образцы комплексонов исследовали методом ИК спектроскопии. Спектры поглощения образцов в виде таблеток в бромиде калия записывали на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55» по стандартной методике в диапазоне частот $400\text{—}4000\text{см}^{-1}$.

Параллельно, методом одномерной восходящей хроматографии на бумаге с применением в качестве растворителя смеси бутанола–1, уксусной кислоты и воды в соотношении 4:1:1 в присутствии «свидетелей» определяли аминокислотный состав продуктов световой деструкции ЭДДЯК и ИДЯК.

Перед хроматографическим анализом бумагу последовательно обрабатывали ацетоновым раствором 8-оксихинолина и смешанным растворителем [7; 8]. Хроматограммы проявляли 0,2 % раствором нингидрина в этаноле и рассчитывали коэффициенты распределения R_f по формуле

$$R_f = \frac{l_i}{L},$$

где, L – путь, пройденный растворителем (см), l_i – путь, пройденный i -м компонентом анализируемой смеси (см).

Отдельно по стандартной методике путём одномерной восходящей хроматографии на бумаге с использованием смешанного растворителя (бутанол–1, муравьиная кислота и вода в соотношении 18:2:9) и янтарной кислотой в качестве «свидетеля» определяли присутствие [9] янтарной кислоты в продуктах деструкции ЭДДЯК и ИДЯК. Хроматограммы после высушивания проявляли путем опрыскивания 0,05 % этанольным раствором бромфенолового синего.

Результаты и их обсуждение

В образцах растворов всех четырех комплексонов пробы на присутствие катионов аммония дали положительный результат. Этот факт можно считать свидетельством протекающего дезаминирования всех взятых для опыта лигандов.

В табл. 1 приведены остаточные концентрации комплексонов (% от исходной величины).

Таблица 1

Деструкция комплексонов при экспозиции 60 мин в УФ излучении
($t^0 = 22 \pm 1^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,6$)

№	Комплексон	Концентрация комплексона (моль/л)	ω комплексона после УФ облучения в % от исходного количества
1.	ЭДТУК	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$99,56 \pm 0,03$
2.	ИДУК	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$84,38 \pm 0,05$
3.	ЭДДЯК	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$90,01 \pm 0,21$
4.	ИДЯК	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$82,60 \pm 0,20$

Как видно из данных табл. 1, в наибольшей степени деструкции подвержена ИДЯК.

Обнаруженное незначительное изменение концентрации ЭДТУК в результате УФ облучения свидетельствует лишь о том, что первичные продукты распада этого вещества (этилендиаминтриуксусная, этилендиаминдиуксусная кислоты) обладают также значительной хелатирующей способностью. В несколько меньшей степени это относится и к процессу деструкции ЭДДЯК и ИДЯК.

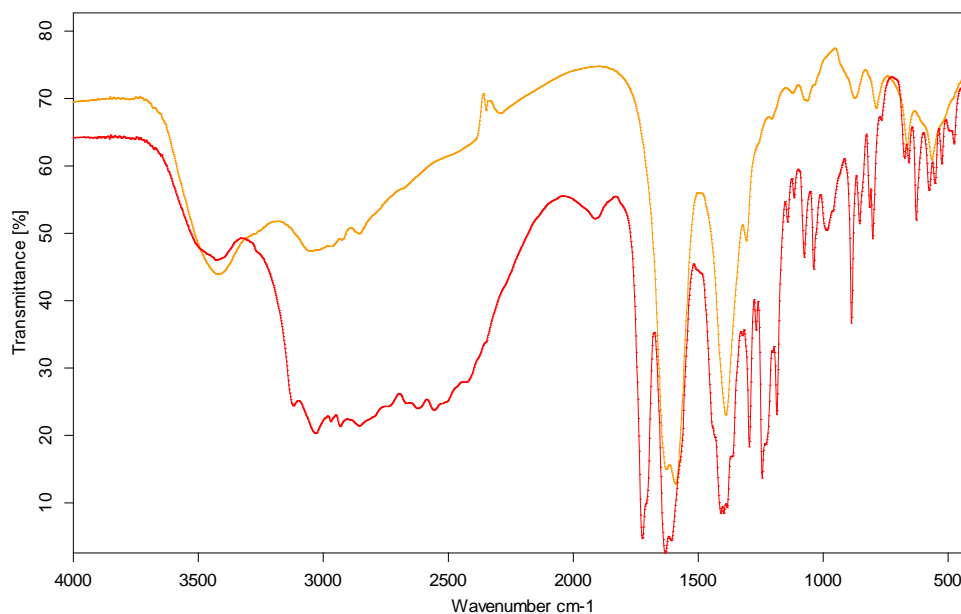


Рис. 1. ИК спектры пропускания ЭДДЯК (спектр 1) и продуктов её фотодеструкции (спектр 2)

Таким образом, методом титрования определена не остаточная концентрация одного конкретного комплексона, а итоговое содержание смеси лигандов, образовавшихся в результате частичной деструкции

исходного вещества. Частичную деструкцию КПЯК подтверждают и результаты ИК спектроскопического исследования (рис. 1, 2; табл. 2).

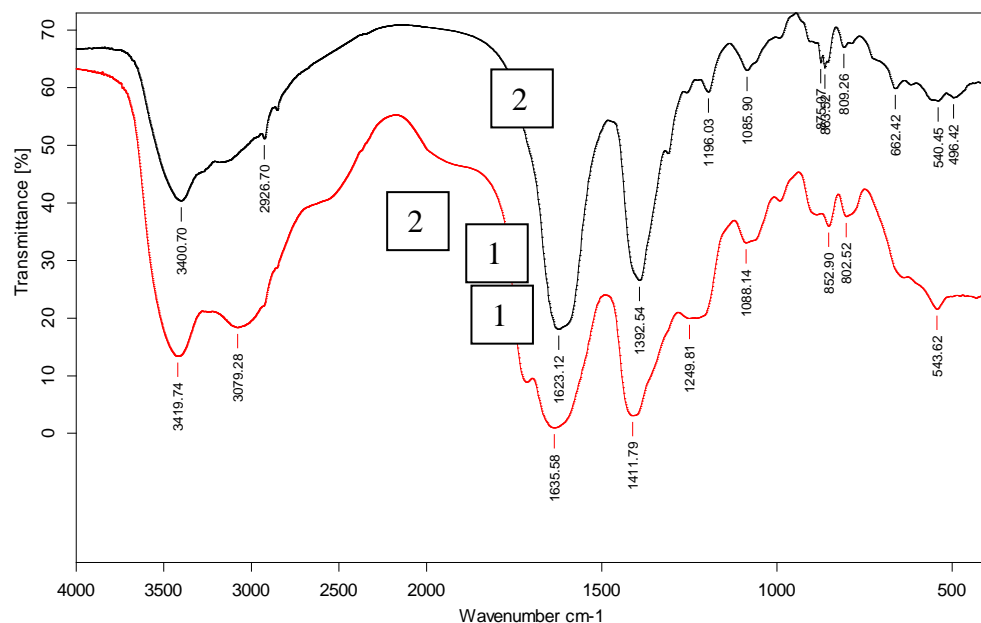


Рис. 2. ИК спектры пропускания ИДЯК (спектр 1) и продуктов её фотодеструкции (спектр 2)

Таблица 2
Некоторые характеристические полосы поглощения (cm^{-1}) в ИК спектрах ЭДДЯК, ИДЯК и продуктов их фотодеструкции, [10, 11]

№ п/п	Анализируемый продукт	ν (C=O)	ν_{as} (C-O)	ν_s (C-O)	δ (N-H)	ν (C-N)	δ (C-H)	ν (C-H)
1	ЭДДЯК	1724	1633	1410 1397 1385	1608	1076 1038	1244 1230 1202 1185	2970 2933 2857
2	Продукты деструкции ЭДДЯК	--	1628	1398	1591	1064	1208	2927 2856
3	ИДЯК	1714	1636	1412		1196	1312 1230 1126	3409 2963
4	Продукты деструкции ИДЯК	--	1623	1393		1088	1311 1258 1196	3401 3188 2927 2854

В ИК спектрах продуктов деструкции ЭДДЯК отсутствует полоса поглощения 1724см^{-1} , соответствующая протонированной карбоксильной группе [10]. Уменьшается интенсивность полос поглощения 1633 и 1608 см^{-1} , что также свидетельствует о протекающих под действием УФ излучения процессах декарбоксилирования и дезаминирования. В ИК спектре продуктов деструкции ЭДДЯК значительно снижается число полос поглощения в интервалах частот $1180 - 1440\text{ см}^{-1}$ и $2500 - 3400\text{ см}^{-1}$, отвечающих соответственно деформационным и валентным колебаниям связей группировок С–Н. По-видимому, синтезированная для данного исследования ЭДДЯК представляет собой смесь нескольких пространственных изомеров, содержащих атомы углерода с различной пространственной конфигурацией. В продуктах деструкции это разнообразие значительно сокращается за счёт упрощения структуры молекул.

При сравнении ИК спектров поглощения ИДЯК и продуктов ее деструкции обнаружено исчезновение полосы 1714 см^{-1} , которая характеризует протонированные карбоксильные группы, и уменьшение интенсивности полос с максимумами 1636 и 1412 см^{-1} , что также может служить свидетельством количественного уменьшения содержания карбоксильных и аминогрупп в продуктах фотодеструкции.

Идентификация некоторых основных продуктов деструкции была осуществлена методом одномерной бумажной хроматографии. Результаты качественного хроматографического определения аминокислотного состава продуктов деструкции исследованных КПЯК представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты хроматографического исследования аминокислотного состава продуктов световой деструкции ЭДДЯК и ИДЯК в системе: бутанол–1, уксусная кислота, вода (4:1:1) при $t^0 = 22 \pm 1^\circ\text{C}$

№	«Свидетели»			Продукты деструкции			
	аминокислота	R_f	Цвет пятна	ЭДДЯК		ИДЯК	
				R_f	Цвет пятна	R_f	Цвет пятна
1	аспарагин	0,42	темно-фиолетовый	-	-	-	-
2	аспарагиновая кислота	0,48	фиолетовый	0,46	фиолетовый	0,48	фиолетовый
3	глицин	0,51	сиреневый	-	-	-	-
4	серин	0,59	жёлтый	0,59	буровато-жёлтый	0,60	жёлтый
5	α -аланин	0,73	сиреневый	0,73	розовато-сиреневый	0,73	розовато-сиреневый
6	β -аланин	0,82	сиреневый	0,82	розовато-сиреневый	0,82	розовато-сиреневый

В отличие от данных, приведённых в работе [11], в составе продуктов деструкции нами не обнаружены следы глицина и аспарагина.

В составе продуктов распада ИДЯК и ЭДДЯК бумажная хроматография позволила также обнаружить янтарную кислоту (после проявления хроматограмм 0,05% этанольным раствором бромфенолового синего параллельно со «свидетелем» проявились желтые пятна).

Все обнаруженные продукты распада КПЯК могут успешно усваиваться зелёными растениями и микроорганизмами.

Катионы аммония представляют одну из форм «подвижного» азота в почве – источника азотного питания растений, почвенных грибов и микроорганизмов [12–14].

Аминокислоты большинством почвенных микроорганизмов и многими растениями могут поглощаться из почвенного раствора в неизменном виде и быть использованы для синтеза пептидов, белков или в других обменных процессах [15].

Янтарная кислота в одноклеточных и многоклеточных организмах выполняет функции универсального метаболита [14].

Следовательно, все обнаруженные продукты деструкции ЭДДЯК и ИДЯК при пропадании в почву или водную среду будут с различной скоростью подвергнуты полной биологической утилизации с сохранением химического состава среды и видового состава биоценоза.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013г.г. (Соглашение №14.В37.21.0653).

Список литературы

1. Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Попов К.И. // Комплексоны и комплексонаты металлов. М: Химия. 1988. С.439 – 506.
2. Мартыненко Л.И., Кузьмина Н.П. // Сб. «Химия комплексонов и их применение». Калинин: КГУ. 1986. С. 3 – 21.
3. Bucheli – Witshel M., Egli T. // FEMS Microbiol. Rev. 2001. V. 25, N1. P. 69 – 106.
4. Капаруллина Е.Н., Фёдоров Д.Н., Доронина Н.В., Троценко Ю.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. N4. С. 399 – 403.
5. Никольский В.М. Особенности физико-химических свойств новых комплексонов моноаминного типа и их комплексов. // дис... д-р. хим. наук. Тверь, 2005. С. 25.
6. Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М., Бабич В.А., Светогоров Ю.Е., Смирнова Т.И., Малахаев Е.Д., Козлов Ю.М., Капустников А.И. // Журн. общ. химии. 1979., Т. 49. N 3. С. 659.

7. Успенская Ж.В., Кретович В.Л. // Сб. «Методика количественной бумажной хроматографии сахаров, органических кислот и аминокислот у растений». М. – Л. Изд. АН СССР, 1962. С. 47.
8. Тихонов И.А., Соболева В.А., Макарова О.Б. // Провизор. 2000, Вып. 1, С. 48.
9. Солдатенков С.В., Мазурова Т.А.. // Сб. «Методика количественной бумажной хроматографии сахаров, органических кислот и аминокислот у растений». М. – Л.: Изд. АН СССР, 1962. С. 32 – 33.
10. Митрофанова Н.Д., Коллеганов М.Ю., Мартыненко Л.И. // Сб. «Проблемы химии комплексонов». Калинин. КГУ, 1985. С. 3 –7.
11. Ковалёва И.Б. Синтез, строение, свойства комплексонов – производных дикарбоновых кислот и биометаллов (Cu II, Ni II, Co II, Zn II, Mn II, Mg II, Fe III, Mo IV). дис... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 128 с.
12. Пильщикова Н.В. // Физиология растений с основами микробиологии. М. Мир. 2004 С. 142 – 145.
13. Нетрусов А.И., Котова И.Б. Микробиология. М. Академия. 2007. С. 220.
14. Веретенников А.В. Физиология растений, М., Академический Проект. 2006 . С. 286, 231
15. Кретович В.Л. Биохимия растений. М.: Высшая школа.1980. С. 351 – 358.

DESTRUCTION OF COMPLEXONES, DERIVATIVES OF SUCCINIC ACID, UNDER THE INFLUENCE OF UV-RADIATION

**T.I. Smirnova, Ya.M. Khalyapina, V.M. Nikolskiy,
S.D. Khizhnyak, T.V. Trofimova, P.M. Pakhomov**

Ability to destruction under the influence of the UV-radiation of complexones, derivatives of succinic acid (CDSA) (ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) and iminodisuccinic acid (IDS) have been investigated. The qualitative structure of products of primary destruction of complexons is determined by the IR-spectroscopy and chromatography methods. CDSA in UV- radiation decay easier than ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA).

Keywords: *chelators, derivatives of succinic acid, photodestruction, biological waste.*

Об авторах:

СМИРНОВА Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры агрохимии, почвоведения и агроэкологии ТГСХА, e-mail: tatsmi2013@mail.ru

ХАЛЯПИНА Янина Михайловна – ст. преподаватель кафедры химии и биохимии ТГМА; e-mail: janina13@rambler.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: p000797@tversu.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лабораторией спектроскопии ЦКП ТвГУ, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ТРОФИМОВА Татьяна Владимировна – студентка 1 курса магистратуры ТвГУ, tatyana-trofimova-1992@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, Pavel.Pakhomov@mail.ru

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.06:544:144

СИНТЕЗ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ТЕТРАБУТИЛАММОНИЙ-КАТИОНОМ

О.Е. Журавлев¹, Ю.А. Мельникова¹, В.М. Никольский²,
Л.И. Ворончихина¹

Тверской государственный университет

¹Кафедра органической химии

²Кафедра неорганической и аналитической химии

Синтезированы ионные жидкости с катионом тетрабутиламмония и анионами FeCl_4^- , PF_6^- , BF_4^- . Соединения охарактеризованы методом ИК-спектроскопии и элементного анализа. Проведены квантово-химические расчеты по оптимизации геометрии полученных соединений методом функционала плотности DFT библиотеки B3LYB с использованием базиса 6-311G(d,p). Рассчитаны колебательные спектры в сравнение с экспериментальными данными.

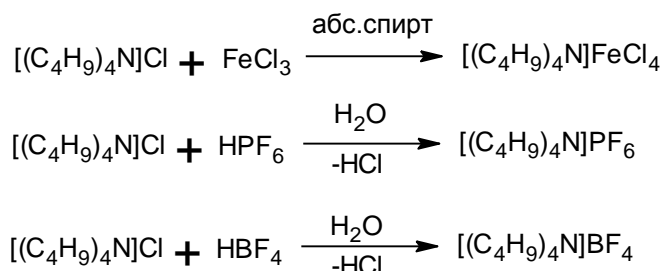
Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли аммония, тетрахлорферраты, квантово-химические расчеты.

Опубликовано много статей, обзоров, монографий по теме ионных жидкостей (ИЖ) [1 – 7]. Кроме того, ионные жидкости являются уникальными объектами для химических исследований в катализе, органическом синтезе и в других областях [8]. Ионные жидкости – это соли, полностью состоящие из ионов, жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. По-существу, это синоним расплава солей. В состав ионной жидкости входит объемный органический катион и моно- или полиатомные анионы типа Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , RSO_3^- , Al_2Cl_7^- и др.

Стоит отметить, что примерно половина всех опубликованных исследований посвящена изучению структуры, физико-химических свойств и применению ионных жидкостей на основе 1,3-диалкилимидазолия. Работ, посвященных теоретическому изучению структуры ионных жидкостей, не достаточно [9; 10], и в большинстве из них рассматриваются ионные жидкости на основе 1,3-диалкилимидазолия. Исследования по теоретическому изучению ионных жидкостей с тетраалкиламмоний-катионом практически отсутствуют [11]. Поэтому целью данной работы было теоретическое изучение нескольких ионных жидкостей с тетрабутиламмоний-катионом и различными неорганическими анионами (FeCl_4^- , PF_6^- , BF_4^-).

В работе синтезированы ионные жидкости: тетрахлорферрат, тетрафторборат и гексафторфосфат тетрабутиламмония. Все

соединения охарактеризованы данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. В качестве исходного соединения для синтеза ионных жидкостей выступал хлорид тетрабутиламмония. На схеме представлены уравнения реакций получения ионных жидкостей.



Для полученных соединений проведено теоретическое исследование путем оптимизации по всем параметрам на уровне B3LYP в базе 6-311G(d,p) с использованием программы GAMESS/Firefly [12; 13]. Для тетрахлорферрата тетрабутиламмония был использован комбинированный базис LANL2DZ & 6-311G(d,p).

Оптимизация геометрии всех изученных соединений приводилась без учета симметрии. Оптимизированные структуры катиона тетрабутиламмония и анионов представлены на рисунке.

Экспериментальные значения длин связей Fe-Cl, B-F и P-F в анионах достаточно хорошо воспроизводятся в квантово-химическом расчете (табл. 1).

Таблица 1

Длины связей в анионах, Å

Связь	Длина		Δ
	Расчет	Эксперимент	
Fe-Cl	2,268	2,191 [14]	0,077
B-F	1,413	1,398 [9]	0,015
P-F	1,640	1,593 [15]	0,047

Из анализа оптимизированных структур ионных жидкостей следует, что расстояния между атомами галогена и атомами водорода Hal...H при α-углеродных атомах в катионе меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Поэтому между такими парами атомов возможно межмолекулярное водородное связывание. Этот факт хорошо коррелируется с экспериментальными данными, показывающими, что в ионных жидкостях содержащих катион четвертичного аммония присутствует водородное связывание между атомами галогена и атомами водорода, находящимися у α-углеродного атома в катионе. Из полученных нами геометрических параметров также

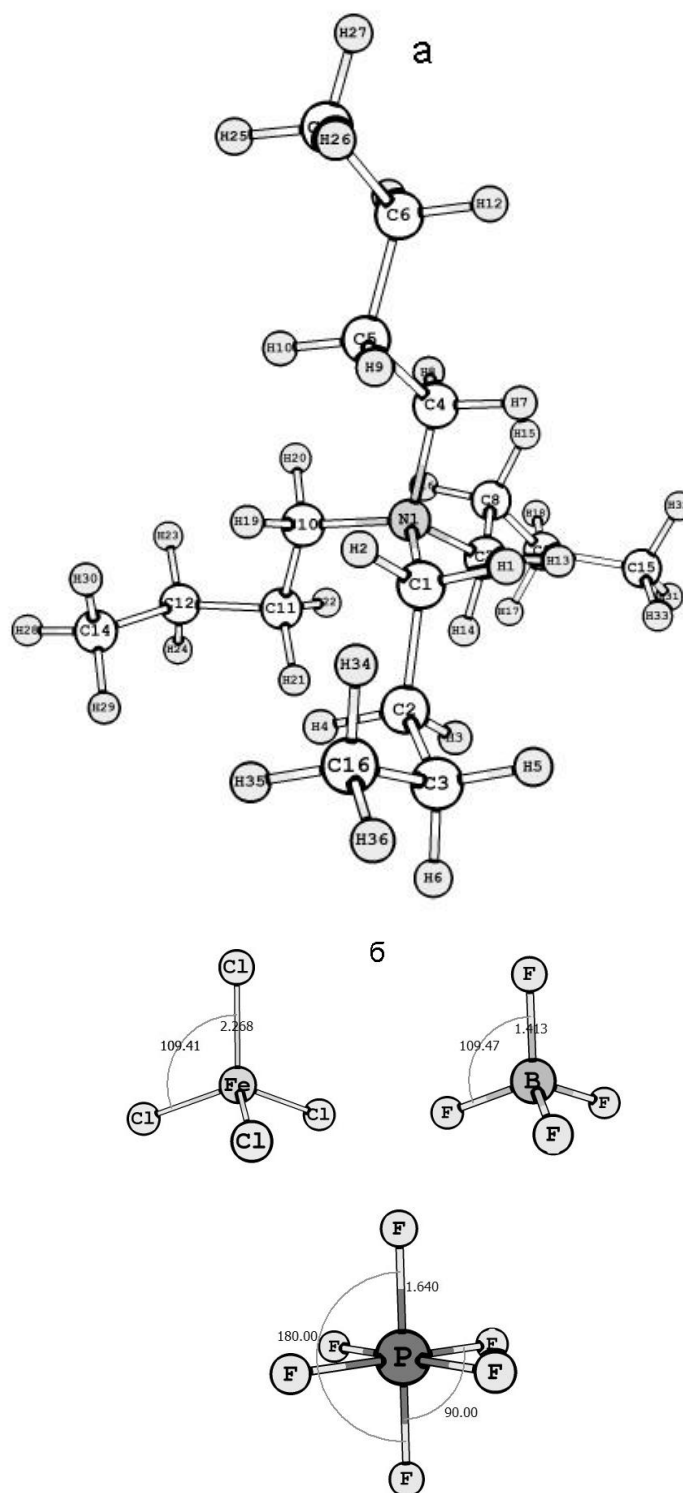


Рис. 1. Структуры органического катиона тетрабутиламмония (а) и неорганических анионов (б), полученные после оптимизации геометрии

следует, что в каждом из изученных соединений возможно как минимум две водородные связи между катионом и анионом. Таким образом, по средствам расчетов с использованием базиса 6-311G(d,p) с большой долей вероятности можно получать близкие к экспериментальным геометрические параметры ионных жидкостей с тетраалкиламмоний-катионом и анионами FeCl_4^- , PF_6^- , BF_4^- .

Параметры геометрии оптимизированных структур использовались для теоретического исследования колебательных спектров исследуемых соединений. В табл. 2 представлены значения полос поглощения анионов в ионных жидкостях и проведено сравнение с экспериментальными полученными нами данными.

Таблица 2
Значения характеристических полос поглощения для анионов, см^{-1}

Анион	Расчет	Эксперимент	Δ
FeCl_4^-	337	330	7
PF_6^-	871	841	30
BF_4^-	1075	1063	12

Исходя из данных табл. 2, можно заключить, что рассчитанные значения характеристических полос поглощения для анионов в ионных жидкостях незначительно отличаются от экспериментально полученных значений (исключение PF_6^- -анион). Для гексафторфосфат аниона существенное отклонение (30 см^{-1}) от экспериментального значения, вероятно, вызвано тем, что при наличии в своем составе шести атомов фтора данный анион реализует большее число контактов с катионом в ионной жидкости, и, как следствие, это приводит к смещению полосы поглощения в спектре. Помимо этого нужно учитывать и тот факт, что в реальной системе на каждый отдельно взятый катион оказывают влияние сразу несколько анионов и наоборот, а квантово-химические расчеты производятся для одной пары.

Таким образом, в работе получены ионные жидкости с тетрабутиламмоний-катионом и тетрахлорферрат, гексафторфосфат и тетрафторборат анионами. Все соединения охарактеризованы по данным ИК-спектров. Проведена оптимизация геометрии по всем параметрам на уровне V3LYP в базисе 6-311G(d,p) и рассчитаны колебательные спектры. Проведено сопоставление экспериментальных результатов с данными квантово-химических расчетов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на Фурье спектрометре Bruker Equinox 55 в таблетках KBr марки о.с.ч. Элементный анализ проводили на автоматическом приборе Hewlett-Packard 185, C, H, N – Analyser. Исходный тетрабутиламмоний хлорид – коммерческий продукт марки

ч.д.а. ($T_{пл}=104-106\text{ }^{\circ}\text{C}$) – использовался для синтеза ионных жидкостей без дополнительной очистки.

Синтез тетрабутиламмоний терахлорферрата.

В колбе смешивали горячие этанольные растворы хлорида железа (III) (0,05 моль) и хлорида тетрабутиламмония (0,05 моль). Смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение 10 – 15 минут. Этанол упаривали в вакууме. Промывали сухим холодным эфиром и сушили в вакууме над P_4O_{10} в течение суток. Продукт представляет собой зеленовато-желтое кристаллическое гидрофильное вещество; растворяется в воде (сильно гидролизует, т.к. анион FeCl_4^- не устойчив в водном растворе) и других полярных растворителях (дихлорметан, ацетон, ацетонитрил).

Выход – 95 %. $T_{пл} = 103-105^{\circ}\text{C}$. Элементный анализ $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NFeCl}_4, \%$: найдено С 43,3 Н 7,9 N 3,1, вычислено С 43,6 Н 8,2 N 3,2.

ИК см^{-1} , КВт: $\nu_{\text{C-Нал}}$. 2865, 2919, 2964, ν_{FeCl_4} 330.

Синтез тетрабутиламмоний гексафторфосфата.

Растворяли 0,05 моль хлорида тетрабутиламмония в 10 мл воды, к полученному раствору прибавляли по каплям при постоянном перемешивании 0,05 моль 60 % водного раствора гексафторофосфорной кислоты (HPF_6). Образовавшийся гексафторфосфат тетрабутиламмония представляет собой белую аморфную массу. Продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из метанола. Сушили в вакууме в течение 24 часов. Перекристаллизованный продукт реакции представляет собой прозрачные кристаллы, не растворимые в воде, но растворимые в полярных органических растворителях.

Выход 87 %. $T_{пл} = 250 - 252\text{ }^{\circ}\text{C}$

Элементный анализ $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPF}_6, \%$: найдено С 49,6 Н 9,4 N 3,5, вычислено С 49,9 Н 9,7 N 3,6.

ИК см^{-1} , КВт: $\nu_{\text{C-Нал}}$. 2968, 2949; ν_{PF_6} 841

Синтез тетрабутиламмоний тетрафторбората.

Растворяли 0,05 моль хлорида тетрабутиламмония в 10 мл воды, к полученному раствору прибавляли по каплям при постоянном перемешивании 0,05 моль 41 % водного раствора гексафторофосфорной кислоты (HBF_4). Образовавшийся тетрафторборат тетрабутиламмония представляет собой белую аморфную массу. Продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из метанола. Сушили в вакууме в течение 24 часов.

Выход 65 %. $T_{пл} = 158 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$

Элементный анализ $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBF}_4, \%$: найдено С 58,0 Н 10,8 N 4,2, вычислено С 58,4 Н 10,9 N 4,3.

ИК см^{-1} , КВт: $\nu_{\text{C-Нал}}$. 2869, 2927, 2961; ν_{BF_4} 1063

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. (проект № 14.В37.21.0653).

Список литературы

1. Welton T., Wasserscheid P. *Ionic liquids in synthesis* 2002. Willy-VCH, Weinheim.
2. Rogers R., Seddon K. *Ionic liquids: Industrial applications to Green chemistry* 2002 // Amer. Chem. Soc. Washington DC.
3. Wasserscheid P., Kelm W. // *Andrew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39(21). P. 3772.
4. Oliver-Bourbigou H., Magna L. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. P. 419.
5. Dupont J., Soares P. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 3667.
6. Игнатъев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48, № 6. С. 36 – 39.
7. Rogers R., Seddon K. // *Science* 2003. V. 302. P. 792.
8. Freemantle M. // *Chem. And Engineering News.* 2000. P.37.
9. Valencia Hubert, Kohyama Masanori, Tanaka Shingo, and Matsumoto Hajime // *J. of Chemical Physics.* 2009. V. 131. P. 244705.
10. Tian Guo-cai, Zhou Xue-jiao, Li Jian, Hua Yi-xin // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2009. V. 19. P. 1639 – 1644.
11. Ghamamy S., Mehrani K., Rostamzadehmansor S., Sahebalzamani H. // *Natural Science.* 2011. V. 3. P. 683 – 688.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347 – 1363.
13. Alex A. Granovsky, PC GAMESS/Firefly version 7.1.G, URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
14. Журавлев О.Е., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. // *Вестн. ТвГУ. Сер. «Химия».* 2012. № 8. С. 62 – 70.
15. Charles M. Gordon, John D. Holbrey, Alan R. Kennedy and Kenneth R. Seddon // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 2627 – 2636.

SYNTHESIS AND THEORETICAL STUDY OF IONIC LIQUIDS WITH TETRABUTYLAMMONIUM CATIONS

**O.E. Zhuravlev¹, Yu.A. Melnikova¹, V.M. Nikol'skii²,
L.I. Voronchikhina¹**

Tver state university

¹ Department of organic chemistry

² Department of inorganic and analytical chemistry

In work obtained ionic liquids with tetrabutylammonium-cation and FeCl_4^- , PF_6^- , BF_4^- -anions. Compounds was characterized by a method of IR-spectroscopy and the element analysis. Has been done ab-initio calculations on optimization geometry of the received compounds by method functional density DFT of library B3LYB with basis use 6-311Gdp. Theoretical spectra was calculated and spent comparisons with experimental data.

Keywords: *Ionic liquids, quaternary ammonium salts, tetrachloroferrates, quantum-chemical calculations.*

Об авторах:

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, pifchem@mail.ru

МЕЛЬНИКОВА Юлия Александровна – студентка 4 курса, химико-технологический факультет, ТвГУ.

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии химико-технологического факультета ТвГУ p000797@tversu.ru

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, katerina2410@mail.ru

УДК 547.022

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРФЕРАТОВ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ – ПАРАМАГНИТНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

**О.Е. Журавлев¹, А.А. Беляева¹, В.М. Никольский²,
Л.И. Ворончихина¹**

Тверской государственной университет

¹*Кафедра органической химии*

²*Кафедра неорганической и аналитической химии*

Получены парамагнитные ионные жидкости – тетрахлорферраты четвертичного аммония. Изучена плотность, электропроводность и термическая стабильность ионных жидкостей. Установлено, что наличие в катионе четвертичного аммония полярных заместителей в радикале приводит к снижению электропроводности и увеличению плотности изученных соединений. Показано, что исследованные ионные жидкости обладают высокой термической стабильностью.

Ключевые слова: *парамагнитные ионные жидкости, тетрахлорферраты, электропроводность.*

В настоящее время значительно возрос интерес к такому классу соединений, как ионные жидкости (ИЖ). Ионные жидкости – это соли, жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. В состав ионных жидкостей входит объемный органический катион: 1,3-диалкилимидазолий, алкиламмоний, алкилфосфоний, N-алкилпиридиний и другие, и неорганический или органический анион. Главные характеристики ИЖ – это высокая термическая стабильность, низкое давление паров, хорошая растворяющая способность, нетоксичность, негорючесть. В начале XXI в. ионные жидкости стали применяться как растворители, катализаторы, экстрагенты [1 – 4]; появились работы, в которых ионные жидкости использовались в качестве сред для суспензионной полимеризации [5; 6], а также для изучения реакций СН-кислот в присутствии ионных жидкостей [7]. В работах [8 – 10] ионные жидкости были использованы в качестве сред для получения наноматериаллов и нанообъектов, а также для модифицирования поверхности нанотрубок молекулами парамагнитной ионной жидкости на основе тетрахлорферратов четвертичного имидазолия путем хемосорбции. Работ, посвященных изучению физико-химических свойств ионных жидкостей с тетрахлорферрат-анионом, сравнительно мало [11; 12]. Целью данной работы было изучение физико-химических свойств (плотность, электропроводность и термическая стабильность) тетрахлорферратов четвертичного аммония с различной структурой радикалов в катионе.

Природа катиона оказывает большое влияние на свойства ИЖ – температуру плавления, вязкость, плотность и др. В зависимости от природы катиона и аниона ионные жидкости обладают различными физико-химическими свойствами.

Известно, что плотность ионных жидкостей увеличивается при уменьшении радиуса катиона, входящего в структуру ионной жидкости, и уменьшается при замене короткоцепочечных радикалов на длинноцепочечные, так как уменьшается плотность упаковки катионов и анионов из-за длинных боковых цепей радикалов в катионе [1].

Все изученные нами парамагнитные ионные жидкости обладают достаточно высокой плотностью от 1170 до 1520 кг/м³ (табл. 1). В ряду тетрахлорфerrатов четвертичного аммония наблюдаются значительные различия в плотности при варьировании заместителей у четвертичного атома азота. Соединения №1 и №2 обладают наибольшей плотностью из всех изученных тетрахлорфerrатов. Вероятнее всего, это связано с меньшим размером катиона по сравнению с остальными соединениями и более высокой симметрией. Напротив, соединение №5 обладает наименьшей плотностью из всех изученных соединений, что вызвано большим размером катиона и, как следствие, менее компактной упаковкой ионов в молекулярной структуре жидкости.

Ионные жидкости обладают ионной проводимостью, поскольку имеют в своем составе переносчики заряда – катионы и анионы. Благодаря ионной проводимости ионных жидкостей становится возможным их использование в электрохимических процессах и сенсорах [13]. Установление закономерностей влияния структуры парамагнитных ионных жидкостей на ионную проводимость позволит синтезировать ионные жидкости с узким интервалом ионной проводимости для использования в конкретных целях.

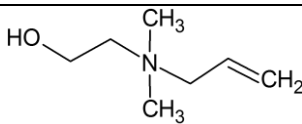
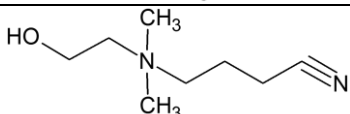
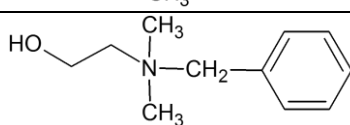
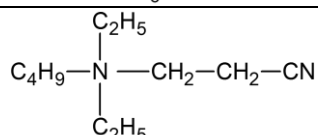
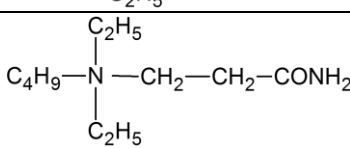
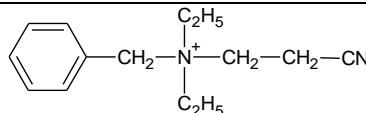
Электропроводность ионных жидкостей, как и многие другие физико-химические свойства, зависит от структуры катиона и аниона. На величину удельной электропроводности ИЖ главным образом влияют такие физико-химические параметры, как плотность, вязкость, молекулярная масса, радиусы катиона и аниона. Зачастую определяющими параметрами удельной электропроводности (при прочих близких свойствах ИЖ) являются размер катиона и молекулярная масса. Значительное влияние на величину проводимости в ионных жидкостях, помимо прочих факторов, будет оказывать наличие различных взаимодействий катион – анион. Данные по электропроводности изученных нами тетрахлорфerrатов представлены в табл. 1.

Практически все синтезированные нами парамагнитные ионные жидкости обладают относительно высокой электропроводностью. Ионная проводимость, как известно, зависит от подвижности ионов. Из данных табл. 1 следует, что соединения № 1 – 3 обладают низкой проводимостью

по сравнению с соединениями № 4 – 6. Вероятно, это обусловлено наличием водородного связывания между гидроксильными группами оксиэтильных радикалов в катионах соединений № 1 – 3, что приводит к упрочнению молекулярной структуры ионной жидкости и, как следствие, к снижению подвижности ионов. Кроме этого, соединения № 1 – 3 обладают высокой плотностью, что говорит о сравнительно компактной упаковке ионов в этих соединениях.

Таблица 1

Удельная электропроводность и плотность тетрачлорферратов четвертичного аммония и имидазолия общей формулы $K^+FeCl_4^-$

№	K^+	Удельная электропроводность, χ , Om^{-1}/cm^{-1} при $25^0C \pm$ погрешность, %	Плотность, $кг/м^3$, при $25^0C \pm 10 кг/м^3$
1		2,2±1,5	1480
2		0,5±5	1520
3		0,7±5	1460
4		3,8±1,5	1170
5		6,6±1,5	1200
6		4,0±1,5	1440

В структуре соединений № 4 – 6 отсутствуют гидроксильные группы в составе радикалов, более того, радикалы в этих соединениях малополярны. Вероятность образования контактов катион...катион и катион...анион снижается, вследствие чего увеличивается подвижность ионов и соответственно электропроводность.

Электропроводность изученных ионных жидкостей оказывается значительно ниже, чем электропроводность их растворов с концентрацией выше 0,05 моль/л. Вероятнее всего, это связано со снижением количества возможных носителей заряда из-за образования разного рода упорядоченных структур (доменов, агрегатов, ионных пар и др.) и снижением подвижности ионов.

Нами были проведены исследования электропроводности растворов ионных жидкостей различной концентрации в растворе ацетона. На рис. 1 представлена зависимость удельной электропроводности ионных жидкостей от концентрации.

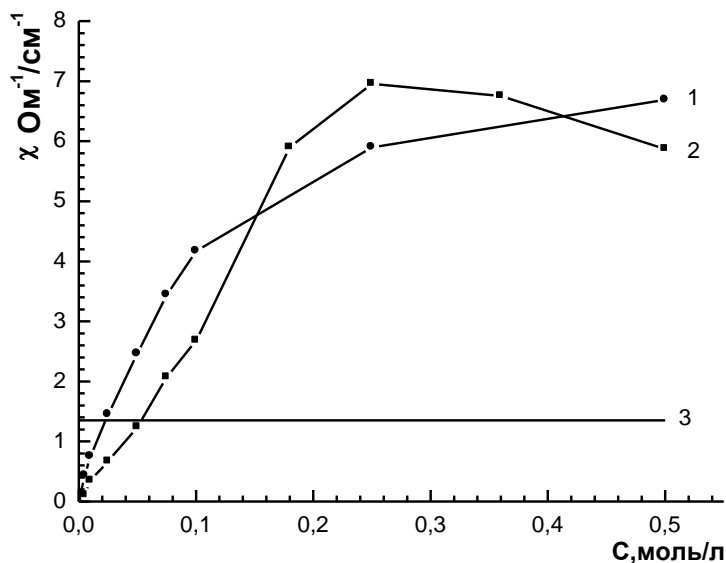


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности растворов парамагнитных ИЖ от концентрации: децилпиридиний тетрахлорферрата (1), гексадецилтриметиламмоний тетрахлорферрата (2) и электропроводность децилпиридиний тетрахлорферрата (без растворителя) (3)

Для парамагнитных ИЖ зависимость оказывается подобной зависимости для водных растворов сильных электролитов. Видно, что электропроводность растворов растет с увеличением концентрации ионной жидкости. Для гексадецилтриметиламмония тетрахлорферрата (2) достигается максимум проводимости раствора при концентрации 0,25 моль/л. В интервале концентраций 0,025 – 0,5 моль/л проводимость растворов оказывается выше, чем ионной жидкости без растворителя. Величину проводимости ионной жидкости без растворителя можно сравнить с проводимостью ее раствора с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Знание термической стабильности парамагнитных ионных жидкостей позволит определить тот температурный интервал, в

котором их можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности. Ранее нами была исследована термическая стабильность тетрахлорферратов 1,3-диалкилимидазолия [14]. В настоящей работе изучена термическая стабильность новых синтезированных ионных жидкостей с тетрахлорферрат-анионом и четвертичным аммонием в качестве противоиона. На рис. 2 и рис. 3. представлены результаты термического анализа для исходных соединений (рис. 2) и ионных жидкостей (рис. 3).

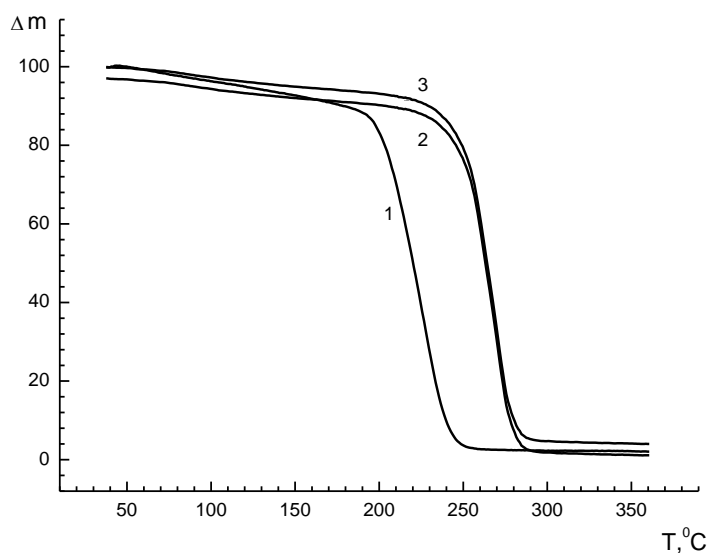
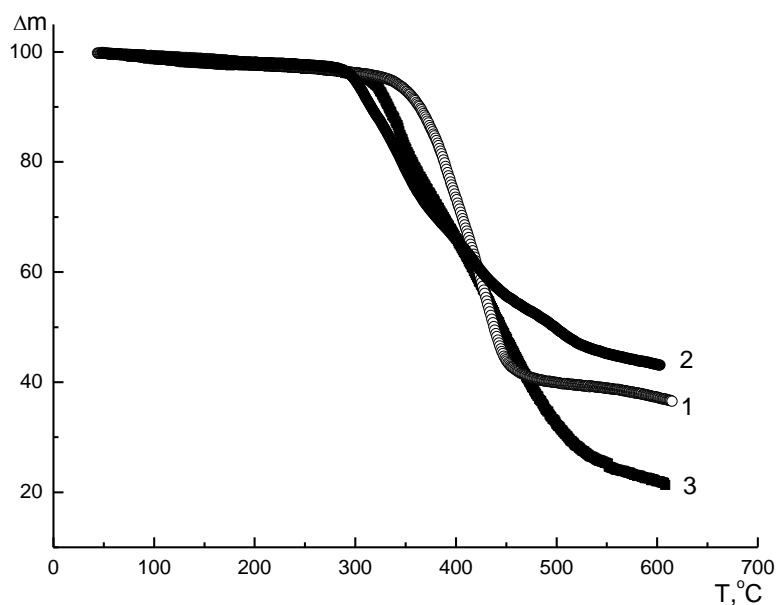


Рис. 2. Кривые потери массы исходных хлоридов четвертичного аммония (номера соединений по табл. 2)

Из общего рассмотрения потерь массы хлоридов четвертичного аммония (рис. 2) следует, что характер процессов протекающих при нагревании, подобен; до 150 – 170 $^\circ\text{C}$ практически все соли устойчивы и затем следует быстрая потеря массы. В области 200 – 240 $^\circ\text{C}$ наблюдается 50 % потеря массы; процесс разложения протекает в одну стадию с постоянной скоростью, и при температуре 250 – 270 $^\circ\text{C}$ наблюдается 100 % потеря массы.

В отличие от исходных четвертичных солей аммония их тетрахлорферраты отличаются значительно большей термостойкостью и процесс термического разложения является многостадийным (исключением является соединение № 1). В общем случае все исследованные тетрахлорферраты устойчивы до 350 – 400 $^\circ\text{C}$ и постепенно разлагаются в интервале 440 – 550 $^\circ\text{C}$, при этом во всех случаях наблюдали образования не разложившегося остатка, который в данном исследовании не идентифицировали.



Р и с . 3 . Кривые потери массы тетрахлорферратов четвертичного аммония (номера соединений по табл. 1)

Полученные результаты указывают на то, что органический катион в составе ионной жидкости участвует в формировании особой кристаллической структуры ИЖ, и в зависимости от его природы структура соли (домены, цепочки, решетки и т. д.) может быть различной, что и отражается, в частности, на термической стабильности.

Экспериментальная часть

Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3, температурный интервал 25 – 550 $^\circ\text{C}$, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха.

Электропроводность ионных жидкостей и их растворов измерена на кондуктометре Radelkis ОК-102 (Венгрия) при термостатировании. Для калибровки использовали раствор KCl ($C_N=0,01$ г-экв/л).

Плотность ионных жидкостей измеряли пикнометрическим методом при термостатировании.

Синтез N,N-диэтил-N-(β -цианоэтил)аминa, 2-(диэтиламино)пропанамидa и 2-(диэтиламино)пропаннитрила.

В колбе емкостью 100 мл смешивали эквимольные (0,1 моль) количества свежеперегнанного вторичного амина и акрилонитрила без растворителя. Реакционную смесь оставляли стоять в течение недели

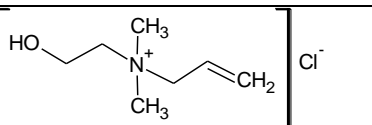
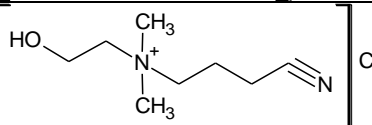
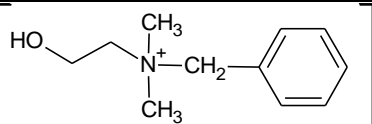
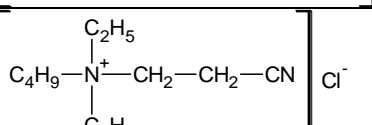
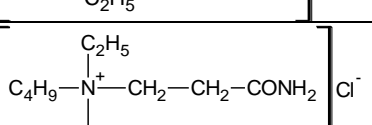
при комнатной температуре. Полученный третичный амин отгоняли в вакууме или при атмосферном давлении, затем повторно перегоняли.

Синтез четвертичных солей аммония.

В двухгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, вносили раствор третичного амина (0,5 моль) в 30 мл ацетона. Добавляли раствор кватернизирующего агента (0,5 моль) в 30 мл ацетона, затем смесь кипятили при постоянном перемешивании. В качестве кватернизирующих агентов использовали: бутилхлорид (№ 4, 5, табл. 2), аллилхлорид (№ 1, табл. 2), 4-хлорбутиронитрил (№ 2, табл. 2), бензилхлорид (№ 3, табл. 2). Время проведения синтеза составляло от 0,5 до 15 часов. Образовавшиеся кристаллы четвертичной соли отфильтровывали, промывали сухим холодным эфиром, перекристаллизовывали из смеси этиловый спирт – этилацетат 1:2 и сушили в вакууме. Выход и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выход и физико-химические константы четвертичных солей аммония

	Структурная формула	M, г/моль	выход, %	T _{пл.} , °C
1 1		165.5	90	55-57
1 2		192.5	83	105-107
1 3		215.6	88	80-82
1 4		218.8	45	125-127
4 5		236.8	35	228-230

Синтез тетрахлорферратов четвертичного аммония

Тетрахлорферраты получали путем смешения горячих этанольных растворов хлорида железа (III) (0,05 моль) и хлорида четвертичной соли (0,05 моль). Смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение 10 – 15 минут. Этанол упаривали в вакууме. Полученные

тетрахлорферраты промывали сухим холодным эфиром и сушили в вакууме над P_4O_{10} в течение суток. Полученные тетрахлорферраты представляют собой вязкие жидкости; являются гидрофильными веществами, растворяются в воде (сильно гидролизуются, так как анион $FeCl_4^-$ не устойчив в водном растворе) и других полярных растворителях (дихлорметан, ацетон, ацетонитрил).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. (проект №14.В37.21.0653).

Список литературы

1. Welton T, Wasserscheid P. Ionic liquids in synthesis 2002. Willy-VCH, Weinheim.
2. Hayashi S., Hamagushi H. Chem. Letters. 2004. V. 33. P. 1590.
3. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. Ионные жидкости в синтезе нанобъектов // Успехи химии. 2010. Т. 79. Вып. 6. С. 516 – 531.
4. Yong W., Hong Y. Synthesis of iron oxide nanorods and nanocubes in an imidazolium ionic liquid // Chem. Engineering J. 2009. V.147. P. 71 – 78.
5. Xiaowei Pei a, Ye Hai Yan a, Liangyu Yan et al. A magnetically responsive material of single-walled carbon nanotubes functionalized with magnetic ionic liquid // Carbon. 2010. V. 48. P. 2501 – 2505.
6. Wasserscheid P., Keim W. // Angew. Chem., Int. Ed. 2000. vol.39. P.3772.
7. Olivier-Bourbigou H., Magna L. // J. Mol. Catal. 2002. V. 182. P. 419.
8. Dong-Sheng Wang, Gui-Yun Li and Yan-Qing Peng // J. Chin. Chem. Soc. 2009. V. 56. № 4. P. 834 – 838.
9. Ning D., Min L., Lijie Z. et al. // J. of Hazardous Materials. 2011. V. 192. P. 1350 – 1357.
10. Liang Li, Yu Huang, Guoping Yan et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanospheres synthesized in magnetic ionic liquid // Materials Letters. 2009. V. 63. P. 8 – 10.
11. Songmin Shang, Liang Li, Xiaoming Yang et al. // J. of Colloid and Interface Science. 2009. V. 333. P. 415 – 418.
12. Daniel Kogelnig, Anja Stojanovic, Frank v.d. Kammer, Peter Terzieff et al // J. Inorg. Chem. Commun.. 2010. V. 13. P. 1485–1488.
13. Лебедева О.К., Култин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 6. С. 59 – 73.
14. Журавлев О.Е., Веролайн Н.В., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 7. С. 1086 – 1092.

**SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF
QUATERNARY AMMONIUM TETRACHLOROFERRATE -
PARAMAGNETIC IONIC LIQUIDS**

**O.E. Zhuravlev¹, A.A. Belyaeva¹, V.M. Nikol'skii²,
L. I. Voronchikhina¹**

Tver state university

¹Chair of organic chemistry

²Chair of inorganic and analytical chemistry

Obtainend the paramagnetic ionic liquids - tetrachloroferrate of quaternary ammonium. Studied the density, electrical conductivity and thermal stability of ionic liquids. That the presence of a quaternary ammonium cation polar substituents results in lower electrical conductivity and increase the density of the studied compounds. Shown that the investigated ionic liquids have a high thermal stability

Keywords: *paramagnetic ionic liquids, tetrachloroferrats, physicochemical properties.*

Об авторах:

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, pifchem@mail.ru

БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна – студентка 4 курса, химико-технологический факультет, Тв

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии химико-технологического факультета ТвГУ p000797@tversu.ru

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, katerina2410@mail.ru

**ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ – ТЕТРАХЛОРПАЛЛАДАТЫ
ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ И ПИРИДИНИЯ, КАК
АКТИВАТОРЫ ПОВЕРХНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ
МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлев, Ю.А. Орликова, Н.И. Кротова,
Н.В. Веролайн**

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии

Предложен новый метод прямого активирования в химической металлизации диэлектрических материалов с использованием ионных жидкостей, содержащих в качестве противоиона тетрахлорпалладат-анион, PdCl_4^{2-} . Получены ионные жидкости на основе четвертичных солей аммония и пиридиния реакцией метатезиса с Na_2PdCl_4 в спиртовом растворе, изучены их физико-химические, коллоидные свойства и термическая стабильность. Гетерогенизация комплексов палладия на поверхности диэлектрических материалов (стеклянные волокна, перлит, стеклоткани, синтетические материалы) проведена химической прививкой через органический катион. Представлены результаты химического никелирования стеклянных волокон (диаметр 7 – 10 мкм) с использованием тетрахлорпалладатов четвертичного аммония и пиридиния в качестве прямых активаторов поверхности.

Ключевые слова: *ионные жидкости, поверхностно-активные вещества, химическая металлизация.*

Металлизированные диэлектрические материалы, поверхность которых полностью или частично покрыта металлом, сочетают в себе полезные свойства диэлектрика и металла, обладают уникальными свойствами и находят широкое применение во многих областях [1; 2]. Особый интерес представляют материалы с тонкопленочными металлическими покрытиями, используемые в микроэлектронике, оптике, магнитной технике, а также в качестве наполнителей для проводящих композиционных материалов общего и специального назначения.

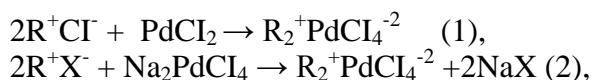
Среди всех известных способов нанесения покрытий химическая металлизация в растворе является наиболее доступным и удобным способом получения тонкого слоя металла на подложке и имеет ряд преимуществ перед механическими и физическими методами. Химическая металлизация в растворе включает в себя несколько операций: подготовку поверхности, активирование и непосредственно металлизацию – восстановление ионов металла на активированной

поверхности в присутствии восстановителя. Наиболее ответственной операцией в процессе металлизации является стадия активирования. Стандартно эта операция включает в себя предварительную сенсбилизацию солями олова (II) с последующей активацией хлоридом палладия (II) в концентрированной HCl.

Основные работы по упрощению технологии нанесения покрытий ведутся в направлении сокращения числа стадий и совмещения нескольких операций в одну.

С целью упрощения технологии нанесения покрытий, сокращения числа стадий, повышения экономичности процесса в целом и удешевления стоимости металлизированных материалов в настоящей работе предлагается метод прямого активирования диэлектрических материалов с использованием ионных жидкостей – комплексных солей, содержащих тетрахлорпалладат-анион, PdCl_4^{-2} .

Использование ионных жидкостей, содержащих PdCl_4^{-2} – анион, известно в металлокомплексном катализе [3; 4]. Ионные жидкости общей формулы R_2PdCl_4 получали двумя способами: твердофазным синтезом (1) и метатезисом между четвертичными солями аммония, пиридиния и тетрахлорпалладатом натрия, Na_2PdCl_4 в спиртовом растворе (2).



где R^+ : $\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$;
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NC}_5\text{H}_5$.
 X^- : Cl; Br; J.

Реакция метатезиса протекает при комнатной температуре в течение нескольких минут. Выходы количественные. Состав и строение продуктов реакции подтверждены элементным анализом и ИК-спектроскопией. Соединения хорошо растворимы в спирте, несколько хуже в ацетоне и воде. Согласно литературным данным [5] среди ионных жидкостей с металгалогенидным анионом (в случае переходного металла) только комплексы с FeCl_4^- – анионом являются жидкими при комнатной температуре.

Синтезированные комплексы палладия – ионные жидкости, имеющие в структуре катиона длинноцепочечные радикалы, представляют собой одновременно и катионные поверхностно-активные вещества со структурой комплексного аниона. Изучены их коллоидно-химические свойства, адсорбционная способность и термическая стабильность. Ввиду малой растворимости комплексов в воде, измерения коллоидно-химических свойств проводили при 40°C. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Физико-химические и коллоидные свойства четвертичных солей R^+X^- и комплексов общей формулы R_2PdCl_4

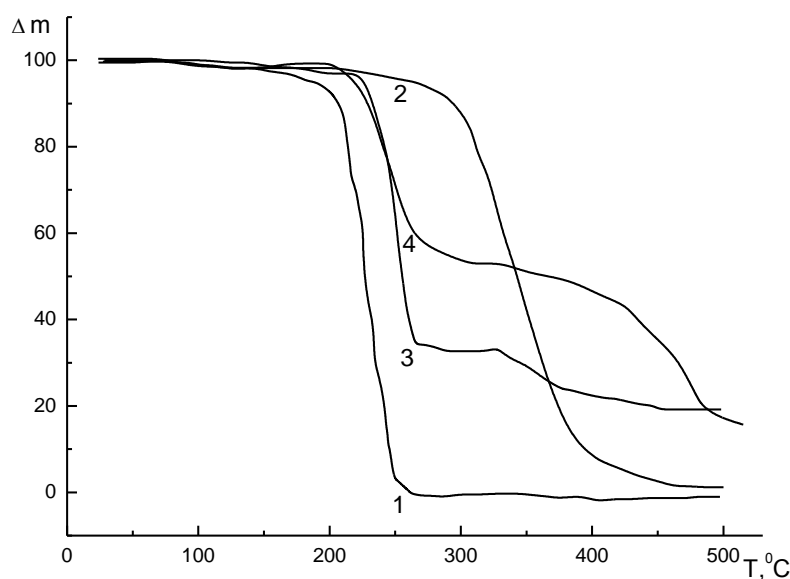
Таблица 1

№	R	X	T _{пл} , °C	σ _{ККМ} , мН/м	ККМ·10 ² , моль/л	R ⁺ X ⁻	
						ИК, см ⁻¹	
1	C ₁₀ H ₂₁ (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	Br	96-98	40	30	V _{OH} 3350, V _{C-H} 2950	
2	C ₁₁ H ₂₃ COO(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₃	J	90-92	38	16	V _{C=O} 1740, V _{C-O-C} 1240	
3	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	Br	104-106	30	10	V _{C-C ap} 1600, 1540; V _{C-H} 2940	
4	C ₁₀ H ₂₁ NC ₅ H ₅	Cl	58-60	46	26	V _{C-C ap} 1580, 1490; V _{C-H ap} 3080	
	R					R ₂ PdCl ₄	
5	C ₁₀ H ₂₁ (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OH		102-106	48	44	V _{OH} 3420, V _{C-H} 2980	
6	C ₁₁ H ₂₃ COO(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₃		99-102	42	24	V _{C=O} 1720, V _{C-O-C} 1210	
7	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅		110-112	38	18	V _{C-C ap} 1600, 1480; V _{C-H} 2890	
8	C ₁₀ H ₂₁ NC ₅ H ₅		98-100	52	34	V _{C-C ap} 1600, 1580; V _{C-H ap} 3095	

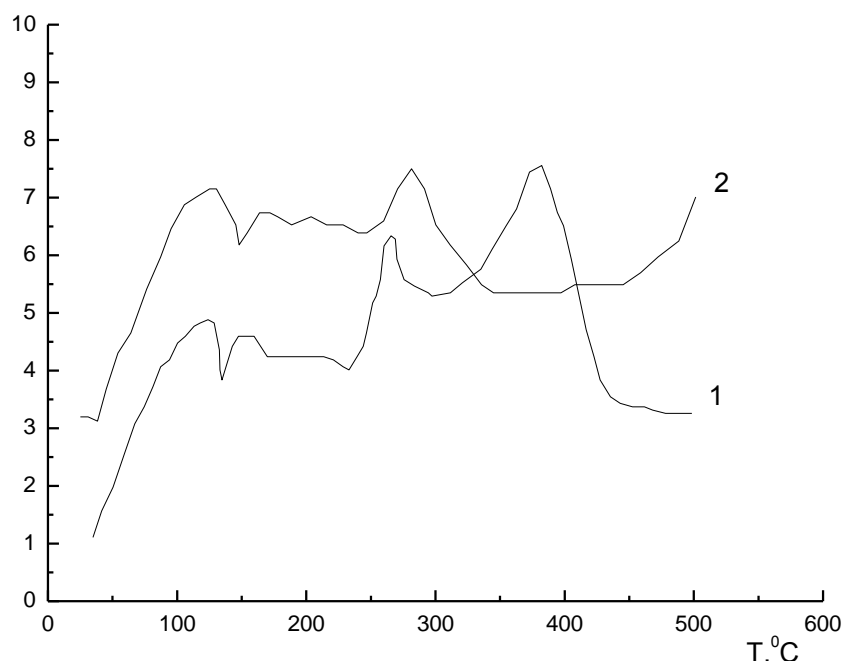
Термическое поведение исходных четвертичных солей и комплексов на их основе существенно различаются. Так, исходные соли устойчивы до 150 – 170°C (исключение-соединение №2) и разлагаются быстро в одну стадию с полной потерей массы. Для децилпиридиний хлорида в области 180 – 260°C наблюдается эндотермический эффект, а для 2-(ундецилкарбоксии)этилтриметиламмоний иодида (соединение № 2) экзотермический эффект с максимумом при 340°C.

Тетрахлорпалладаты устойчивы до 220°C и разлагаются в две стадии. Так, для децилпиридиний тетрахлорпалладата (соединение №8) наблюдается первая стадия разложения, быстрая в интервале 220 – 260°C с экзотермом при 250°C и потерей массы 75 %: эта стадия связана с разложением катиона; II стадия более медленная в интервале 330 – 460°C с экзотермическим эффектом при 400°C и потерей массы 22 %, и связана с разложением аниона. Для соединения № 6 первая стадия быстрая и протекает в области 200 – 270°C с потерей массы 50 % и экзотермом при 260°C; II – медленная, стадия протекает в интервале 330 – 500°C с потерей массы 42 % и экзотермом при 480°C. Кривые ДТА и массовых потерь исходных соединений и комплексов палладия приведены на рис.1. (2.).

Проведенные исследования комплексов палладия дают основания использовать их для активирования поверхности диэлектрических материалов в химической металлизации.



Р и с . 1 . Потери массы комплексов $C_{10}H_{21}NC_5H_5Cl$ (1), $C_{11}H_{23}COO(CH_2)_2N(CH_3)_3I$ (2), $[C_{10}H_{21}NC_5H_5]_2PdCl_4$ (3), $[C_{11}H_{23}COO(CH_2)_2N(CH_3)_3]_2PdCl_4$ (4)

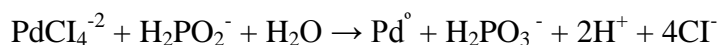


Р и с . 2 . Кривые ДТА комплексов $[C_{10}H_{21}NC_5H_5]_2PdCl_4$ (1), $[C_{11}H_{23}COO(CH_2)_2N(CH_3)_3]_2PdCl_4$ (2)

При нанесении катализатора на поверхность образцов (стеклянные волокна $d = 7 - 10$ мкм, стеклоткани, перлит, аэросил, синтетические ткани) использовали метод гетерогенизации комплексов палладия, описанный в органическом синтезе [6], и проводили гетерогенизацию химической прививкой через органический катион.

Образцы обрабатывали водным раствором четвертичной соли, а затем водным раствором Na_2PdCl_4 . Образование комплекса происходит на поверхности образца. При такой отдельной обработке четвертичные соли, адсорбированные на поверхности, выполняют роль поверхностных лигандов и связывают $PdCl_4^{-2}$ по типу координационной связи, что приводит к закреплению катализатора.

Восстановление комплекса происходит непосредственно в растворе металлизации либо при предварительной акселерации путем обработки 5 – 10 % раствором гипофосфита натрия:



С целью выбора наиболее оптимальных катионных веществ – солей аммония и пиридиния, необходимых для закрепления комплекса

палладия на поверхности образцов, изучена адсорбция катионных ПАВ из водных растворов на поверхности диэлектрических материалов. Как показали исследования, все изученные катионные ПАВ существенно отличаются по адсорбционной способности. Так, для всех типов соединений адсорбция незначительна, если в гидрофобном радикале менее 10 атомов углерода и адсорбция существенно зависит от природы гидрофильного центра; четвертичные соли пиридиния и бензилсодержащие соли аммония обладают большей адсорбционной способностью (рис. 3).

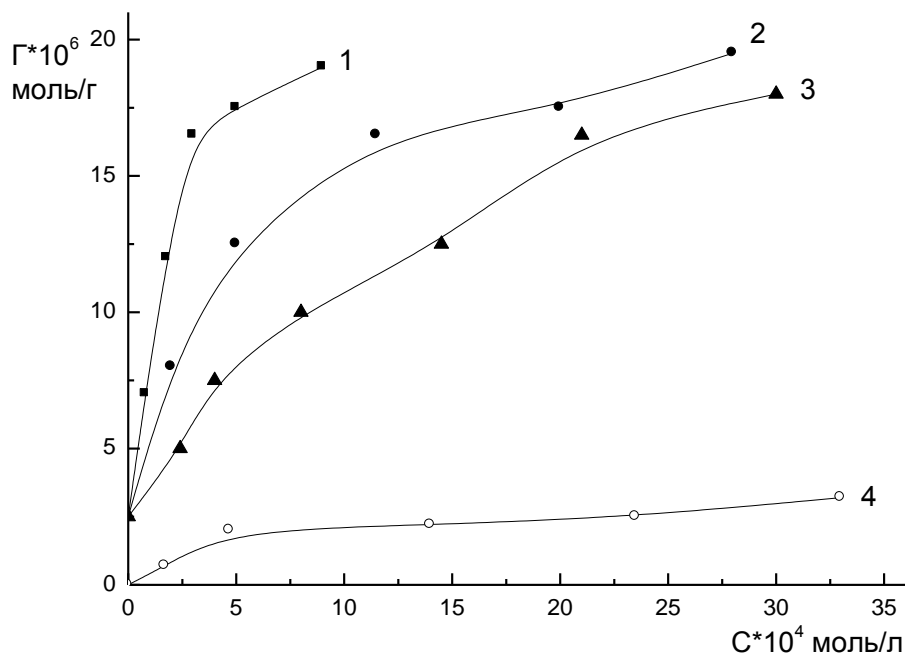


Рис. 3. Изотермы адсорбции $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5Br$ (1), $C_{11}H_{23}COO(CH_2)_2N(CH_3)_3J$ (2), $C_{10}H_{21}NC_5H_5Cl$ (3), $C_7H_{15}N(C_2H_5)_3Br$ (4) на стеклянных волокнах

Адсорбцию Na_2PdCl_4 на модифицированных образцах проводили из водных растворов и оценивали по убыли концентрации соли в растворе спектрофотометрически при длине волны $\lambda = 423$ нм (рис. 4).

Изучение десорбции образовавшегося на поверхности комплекса палладия указывает на достаточно прочную связь $PdCl_4^{-2}$ – ионов на поверхности образцов, предварительно обработанных поверхностно-активными веществами; после 2 часов экстракции водным раствором на поверхности образца оставалось 95 % комплекса, что указывает на прочное закрепление $PdCl_4^{-2}$ на поверхности образца. В том случае, если прямое активирование поверхности проводили только раствором

Na_2PdCl_4 либо кислым раствором PdCl_2 , прочного закрепления катализатора не наблюдалось; при десорбции практически 50 % адсорбированного PdCl_4^{2-} – иона смывалось в воду.

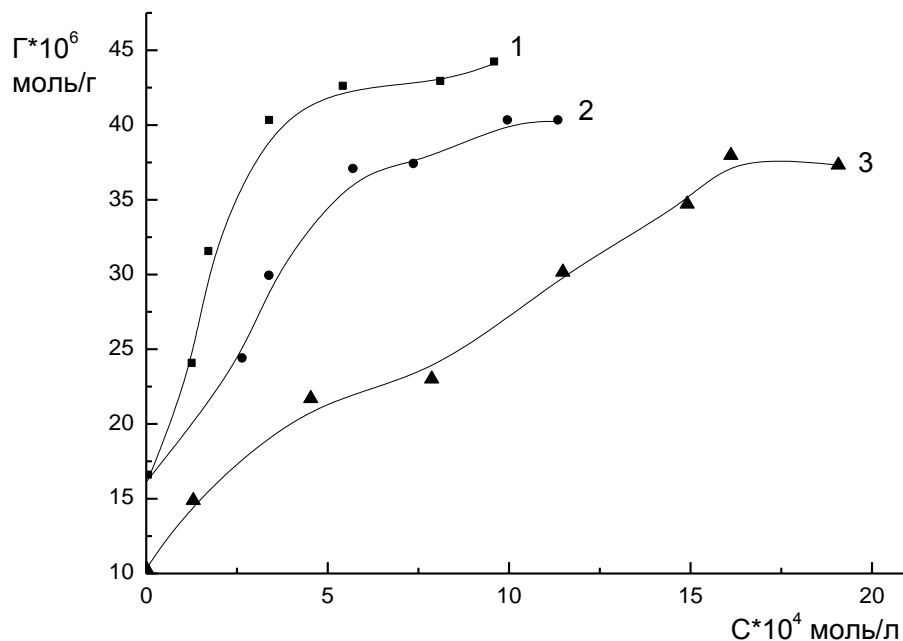
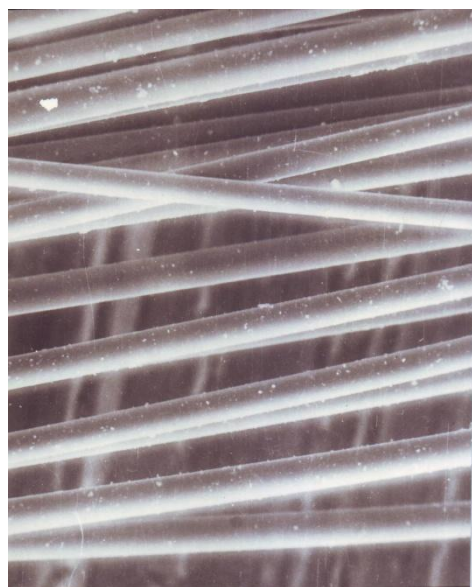


Рис. 4. Изотермы адсорбции Na_2PdCl_4 на модифицированных стекловолокнах: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (1), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$ (2), $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ (3)

Результаты химической металлизации диэлектрических материалов с использованием ионных жидкостей – комплексных солей палладия в качестве активаторов в работе приведены на примере химического никелирования как наиболее широко распространенного метода получения металлических покрытий.

Представлены результаты химического никелирования стеклянных волокон из цитратных растворов состава, г/л: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 45, NH_4Cl и NH_4OH до pH 8 – 8,5, температура 80 – 85°C, время металлизации 5 – 7 минут. Металлизированные волокна имели блестящее светло-серое металлическое покрытие. На рис. 5 (а, б, в) представлены фрагменты структуры никелированных стеклянных волокон, полученные во вторичных электронах на электронном микроскопе BS-301. Как видно, никелированные стекловолокна полученные с предварительной прямой активацией ионными жидкостями с тетрахлорпалладат – анионом (5, а)

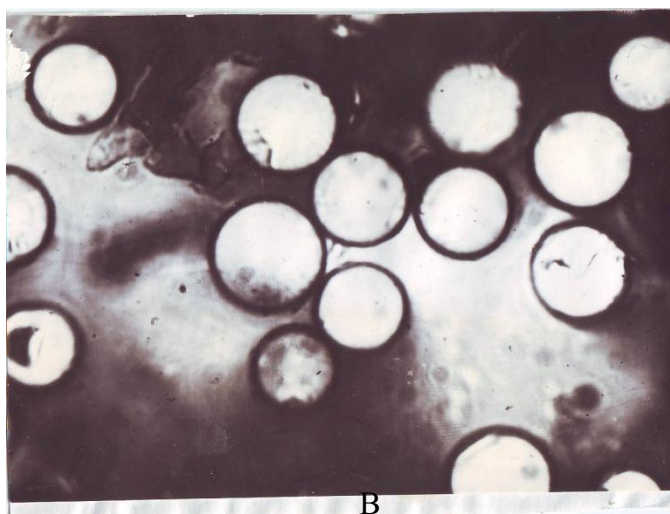
имели гладкое мелкозернистое бездефектное покрытие в отличие от волокон, полученных прямым активированием в кислом растворе PdCl_2 (5, б).



а



б



в

Рис. 5. Микрофотографии никелированных стекловолокон ($\times 500$): а – активирование $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NC}_5\text{H}_5]_2\text{PdCl}_4$; б – активирование PdCl_2 в конц. HCl ; в – поперечные срезы волокон ($\times 1200$)

Для изучения микроструктуры металлического слоя и выяснения характера распределения металлического покрытия на поверхности

волокон исследованы поперечные срезы металлизированных стекловолокон (5, в). Микрофотографии получены на микроскопе МБИ-6 с общим увеличением 1200. Анализ фотографий показывает, что никель достаточно равномерно распределен по всей поверхности волокон. Покрытие имеет кольцеобразный характер с углом охвата волокна 360°; толщина покрытия составляла 0,6 – 1,2 мкм (в зависимости от времени металлизации). По данным рентгенофлуоресцентного анализа покрытие содержит 5 – 6 % фосфора и является ферромагнитным.

Удельная электропроводность никель-фосфорного покрытия на единичных волокнах составляла 2,0 – 1,2 Ом·м в зависимости от толщины покрытия.

Таким образом, применение ионных жидкостей, содержащих PdCl_4^{2-} – анион, в качестве прямых активаторов в химической металлизации диэлектрических материалов, имеет как технологические, так и экономические преимущества: сокращается стадия сенсibilизации, удешевляется процесс и снижается стоимость изделий. Растворы металлизации довольно стабильны, так как прививка комплекса на поверхности обеспечивает преимущественное осаждение металла на подложке, а не в растворе.

Список литературы

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985.
2. А.С. кл. СОЗС 25/04 №№1515619 (1989), 1370103 (1987), 283231 (1988), 275556 (1988), 265042 (1987).
3. Christine J. Bradaric, Andrew Downaid, Christine Kennedy et al. // Green Chem. 2003. V. 5. P. 143 – 152.
4. Кустов Я. М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48, №6, С. 13 – 35.
5. Rico E. Del Sesto, T. Mark Mc Cleskey, Anthony K. Burell et al. // Chem. Commun. 2008. P. 447 – 449.
6. Jyothi T. M., Kaliya M. L. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2001. V. 40. P. 281.

IONIC LIQUIDS – TETRACHLORPALLADAT OF QUARTERNARY AMMONIUM AND PIRIDINIUM, AS SURFACE ACTIVATORS IN CHEMICAL METALLIZATION OF DIELECTRIC MATERIALS

**L. I. Voronchikhina, O.E. Zhuravlev, U.A. Orlikova, N.I. Krotova
N.V. Verolainen**

Tver state university
Department of organic chemistry

The new method of direct activation in chemical metallization of dielectric materials with use of the ionic liquids tetrachlorpalladat-anion, PdCl_4^{-2} was proposed. Ionic compounds have been prepared by metathesis reaction between Na_2PdCl_4 and quaternary ammonium and pyridinium salts, their physical and chemical, colloidal properties and thermal stability. Heterogenization of complexes of palladium on a surface of dielectric materials (glass fibers, perlite, fiber glass fabrics, synthetic materials) was carried out by a chemical fastening through an organic cation. Results of chemical nickel plating of glass fibers (diameter of 7 – 10 microns) with use ionic compounds as direct activators of a surface are presented.

Keywords: *ionic liquids, surface-active substances, chemical metallization*

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химического факультета ТвГУ, katerina2410@mail.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химического факультета ТвГУ, pifchem@mail.ru

ОРЛИКОВА Юлия Алексеевна – студентка третьего курса кафедры органической химии ТвГУ

КРОТОВА Наталия Ивановна – студентка третьего курса кафедры органической химии ТвГУ

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химического факультета ТвГУ, nataliverolainen@mail.ru

УДК 544.722
ГРНТИ 31.15.35

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ХЛОРИДА ГОЛЬМИЯ

В.В. Филиппенко, Н.В. Веролайнен, И.Ю. Егорова

Тверской государственной университет
Кафедра органической химии

Статья посвящена поэтапному получению тетрахлоргольматов N-децил- и N-додецилпиридиния. Строение синтезированных комплексных солей подтверждены данными инфракрасной спектроскопии, также определены их температуры плавления.

Ключевые слова: *пиридиниевые соли, лантаноиды, комплексные соли, металлоорганические соединения.*

В химии металлоорганических соединений лантаноидов, плодотворно развивающейся на протяжении нескольких десятилетий, в настоящее время наметился ряд перспективных направлений, которые привлекают внимание исследователей различных областей науки.

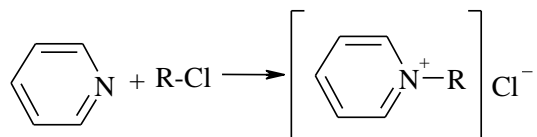
Наличие частично заполненного и в то же время свободного 4f - подуровня в атомах лантаноидов, большие ионные радиусы, а также широкий диапазон координационных возможностей предполагают многовариантные типы координационных взаимодействий f -элементов в комплексах с π -, σ - связанными и π -донорными лигандами. К настоящему моменту для органолантаноидов получены практически все классы соединений, известные в металлоорганической химии. Однако особенности строения и нередко уникальность свойств производных лантаноидов обуславливают интерес к синтезу новых классов этих соединений.

С другой стороны, многообразие каталитических свойств металлоорганических соединений лантаноидов в различных химических превращениях, как, например, активации малых молекул (H_2 , N_2 , CO, CO_2) или процессах, сопровождающихся образованием C-C связей (реакции Михаэля, Микаяма, Дильса-Альдера), а также в реакциях гидрирования, гидросилилирования, гидроборирования, изомеризации и циклизации олефинов, открывает новые горизонты их использования в тонком органическом синтезе. Кроме этого, гидридные и алкильные производные лантаноидов проявляют каталитическую активность в полимеризации алкенов, подобно своим электронным аналогам - катионным комплексам подгруппы титана, новому поколению катализаторов Циглера – Натта. На основе последних созданы

современные промышленные катализаторы полимеризации, которые, однако, эффективны лишь в присутствии сокатализаторов [1].

Данная работа посвящена поэтапному получению металлорганических соединений лантаноидов - тетрахлоргольматов N-децил- и N-додецилпиридиния.

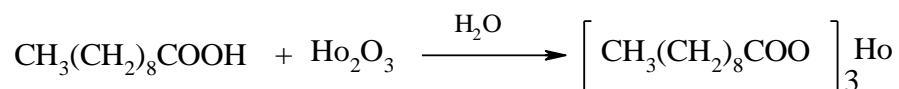
На первоначальном этапе синтеза реакцией кватернизации пиридина галоидными алкилами были получены соли пиридиния – N-децил- и N-додецилпиридиний хлориды по следующей схеме [2; 3]:



где R = C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅.

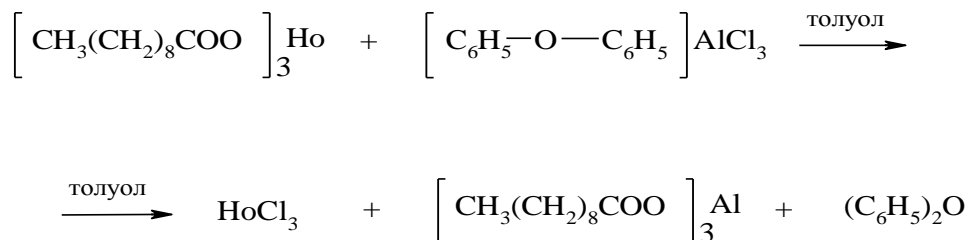
Полученные соли пиридиния представляли собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, этаноле, ацетоне и нерастворимые в диэтиловом эфире, гексане, хлороформе. Синтезированные соли многократно перекристаллизовывали из смеси этанол – этилацетат до постоянной температуры плавления, строение подтверждали с помощью качественной реакции на катионные ПАВ с бромфеноловым синим.

Следующим этапом синтеза было получение хлорида гольмия. Первоначально путем взаимодействия оксида гольмия и каприновой кислоты получен капринат гольмия (III) [4] по схеме:



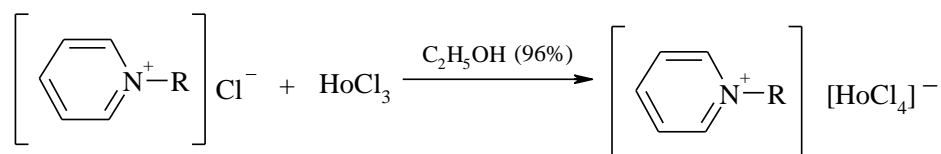
Полученный продукт представлял собой плохо отстаивающуюся суспензию. Выход каприната гольмия, по содержанию гадолиния в растворе, выделенном из реакционной смеси методом центрифугирования, составил 72 % при молярном соотношении C₉H₁₉COO – Ho, равном 4:1 [4].

Далее проводили обработку каприната гольмия (III) комплексом хлорида алюминия с дифениловым эфиром [5; 6]:



Синтезированный хлорид гольмия (III) представлял собой желтые гигроскопичные кристаллы.

На завершающем этапе синтеза провели реакцию взаимодействия солей пиридиния и хлорида гольмия по схеме [7; 8]:



где R = C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅.

Выход и физические константы тетрахлоргольматов N-децил- и N-додecilпиридиния

Формула и название соединения	T _{пл} , °C	Выход, %	Данные ИК-спектроскопии, см ⁻¹
 Тетрахлоргольмат N-децилпиридиния	138-140	78	νC-H пиридина 3060; ν _{ас} CH ₂ 2940; ν _с CH ₂ 2850; νC=C _{ар.} , νC-N _{ар.} 1640-1480; νC-H и δCH пиридина 1210-1190, 700; νHo-Cl 795.
 Тетрахлоргольмат N-додecilпиридиния	213-215	80	νC-H пиридина 3060; ν _{ас} CH ₂ 2920; ν _с CH ₂ 2830; νC=C _{ар.} , νC-N _{ар.} 1640-1470; νC-H и δCH пиридина 1290-1190, 700; νHo-Cl 800, 720.

Взаимодействием спиртовых растворов хлоридов гольмия, N-децил- и N-додецилпиридиния получены комплексные соли тетрахлоргольмата N-децил- и N-додецилпиридиния. Выход, температура плавления и данные ИК-спектроскопии представлены в таблице.

Полученные комплексные соли представляли собой желтые кристаллы, растворимые в этаноле, пиридине и в смеси спирта с хлороформом, нерастворимы в ацетоне, хлороформе, диэтиловом эфире, толуоле. Диссоциируют на ионы при взаимодействии с водой. Наличие четвертичного пиридиния в комплексной соли подтверждено качественными реакциями с бромфеноловым синим. Строение тетрахлоргольматов N-алкилпиридиния подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Как видно из данных, представленных в таблице, характеристические полосы поглощения $\nu_{C=C_{ар}}$ и $\nu_{C-N_{ар}}$. 1590, 1490, 1400 cm^{-1} указывают на наличие кольца пиридина; наличие валентных колебаний в области 800-720 cm^{-1} говорит о присутствии связи гольмий – хлор. Следовательно, полученные соли, вероятно, являются тетрахлоргольматами N-алкилпиридиния.

Список литературы

1. Бочкарев М.Н. // Успехи химии . 2000. Т. 69. С. 856 – 868.
2. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И. // Успехи современного естествознания. 2008 . №8. С. 122.
3. ПАВ: синтез, свойства, анализ, применение/ Кр. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия, 2007. 240 с.
4. Пат. 2382760 Российская Федерация МПК С07С51/41, С07С53/126, С07С53/128, С01F17/00. Способ получения карбоксилатов РЗЭ / Насыров И.Ш., Баженов Ю. П., Петрунина А. В., Ильин В. М; патентообладатель(и): ОАО Синтез-Каучук . № 2008120075/04; заявл. 21.10.1993; опубл. 27.02.2010.
5. Пат. 2059431 Российская Федерация МПК В01J37/04, В01J21/00, В01J27/10, В01J27/10, В01J105:92. Способ приготовления катализаторного комплекса для получения олигоолефинов/ Гаршин А.П.; Сидоров С.Л.; Шаповалова Н.Н.; Аксенова Н.Г.; Молодыха А.В.; Привалов В.А.; Кузьменко В.В.; Ковтуненко А.В.; патентообладатель (и): ОАО Воронежсинтезкаучук. № 3048849/04; заявл. 20.05.2008; опубл. 10.05.1996.
6. Пат. 2139833 Российская Федерация МПК С01F17/00. Способ получения безводных галогенидов лантаноидов / Кормер В.А., Бубнова С.В., Маркова В.В., Пассова С.С. Патентообладатель(и): науч.-исслед. ин-т синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева. № 98110887/12; заявл. 08.06.1998; опубл. 20.10.1999.

7. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И. Вестн. ТвГУ. Серия: Химия. 2008. №8. С. 92 – 98.
8. Гарновский А.Д., Панюшкин В.Т., Гриценко Т.В. // Координационная химия. 1981. Т.7. №4. С. 483 – 515.

RESULTING COMPLEX COMPOUNDS BASED ON PYRIDINIUM SALTS AND CHLORIDE HOLMIUM

V.V. Filippenko, N.V. Verolainen, I.U. Egorova

Tver State University

Department of Organic Chemistry

The article is devoted to obtaining phase tetrahalorgolmatov N-decyl- and N-dodetsilpiridiniya. The structure of the synthesized complex salts corroborated by infrared spectrometry and identified by their melting points.

Keywords: *pyridinium salts, lanthanides, complex salts, organometallic compounds.*

Об авторах:

ФИЛИППЕНКО Вера Васильевна – студентка первого курса магистратуры кафедры органической химии ТвГУ

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии ТвГУ, nataliverolainen@mail.ru

ЕГОРОВА Ирина Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии ТвГУ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.163.2:54.024

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ. АЦИЛ- РАДИКАЛЫ

Е.М. Чернова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹Тверской государственный университет, г. Тверь
Кафедра общей физики

²Тверская государственная медицинская академия, г. Тверь

Методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) найдено равновесное строение и в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) проведено исследование распределения электронной плотности в свободных радикалах вида $RC^{\bullet}O$, где R – n-алкил. Показано, что свободная валентность локализована на карбоксильной группе и ее ближайшем окружении, рассмотрено влияние $C^{\bullet}O$ на изменение электронных характеристик углеводородной цепи (индуктивный эффект).

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле, распределение электронной плотности, индуктивный эффект, спиновая плотность, формилрадикалы, соотношения «строение – свойство».

Органические свободные радикалы играют важную роль во многих химических процессах – горении и детонации, старении и стабилизации полимеров, действии лекарственных препаратов, метаболизме живых клеток, обмене веществ, в атмосферных процессах. Детальное описание кинетики и механизмов реакций часто требует знания физико-химических свойств активных интермедиатов, в особенности свободных радикалов. Изучение этих соединений стандартными методами, такими, как калориметрия, как правило, невозможно в связи с их чрезвычайно высокой химической активностью. Поэтому использование теоретических расчетов остается едва ли не единственным способом определения свойств свободных радикалов.

Неэмпирические расчеты с точностью, близкой к экспериментальной, на данный момент реализованы для небольших молекул, состоящих из не более чем 10 атомов углерода и 5 – 7 атомных радикалов. Увеличение количества атомов углерода и/или включение в молекулу атомов других периодов таблицы Менделеева резко снижает прогностическую способность квантовых методов. В ближайшее время использование подобных расчетов для массовой оценки

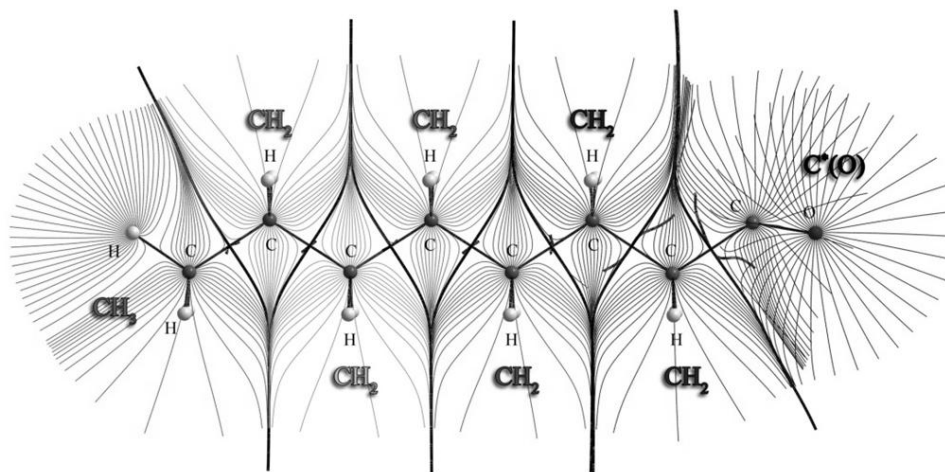
термодинамических свойств не представляется возможным, но с их помощью можно выявлять закономерности «строение – свойство», являющиеся основой феноменологических моделей.

Нами для изучения взаимосвязей «строение – свойство» выбрана «квантовая теория атомов в молекуле» (QТАИМ) Р. Бейдера [1]. В QТАИМ электронную плотность молекулы $\rho(\mathbf{r})$ можно разбить в реальном пространстве на «топологические» атомы (Ω) и, применяя основные законы квантовой механики, вычислить их физические свойства. Границы Ω в молекулах определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [1]. На рисунке приведено поле градиента электронной плотности свободного радикала $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}^\bullet(\text{O})$. Обозначены ядра, связевые пути и линии градиента электронной плотности, изображены границы отдельных групп. Линии градиента электронной плотности, берущие своё начало в бесконечности и оканчивающиеся на атомных аттракторах, представлены в проекции на плоскость углеводородного скелета. Подобное определение Ω позволяет применить к ним основные положения классической теории химического строения.

Классическая теория строения для качественного и количественного описания взаимовлияния атомов и атомных групп использует понятия «индуктивный эффект» и «электроотрицательность» [2; 3]. Электроотрицательность – способность атома или атомной группы стягивать на себя электроны с соседних фрагментов. Смещение электронной плотности в молекулярной цепи, обусловленное различиями в электроотрицательностях атомов, есть индуктивный эффект.

Использование QТАИМ для анализа распределения электронной плотности соединений различных гомологических рядов проводилось нами ранее [4 – 12]. В представленной работе нами изучено электронное строение альдегидов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$ и их радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet(\text{O})$, где $n = 0 \div 9$, и в рамках QТАИМ рассмотрено влияние свободной валентности на параметры распределения $\rho(\mathbf{r})$.

Оптимизация геометрии соединений была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [13] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Характеристики атомов Ω : заряд $q(\Omega)$, спиновая плотность неспаренного электрона $\sigma(\Omega)$, полная энергия $E(\Omega)$ и объем $V(\Omega)$ были рассчитаны с помощью программы AIMALL [14]. Величины отдельных атомов были отнесены к атомным группам $R = \text{CH}_3$, CH_2 , $\text{C}(\text{O})\text{H}$ и $\text{C}^\bullet(\text{O})$ (табл. 1 – 7). Все размерности даны в атомной системе единиц: 1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии = 2625,4999 кДж/моль, 1 а.е. объёма = 0,08926 см³/моль.



Р и с . Диаграмма векторного поля градиента электронной плотности
 $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}^*(\text{O})$

Наиболее показательной интегральной электронной характеристикой атомной группы является ее заряд $q(R)$. Исследуя его изменение в соединениях с различной длиной углеводородной цепи и разными концевыми заместителями, можно количественно описать влияние этих фрагментов. В табл. 1 и 2 представлены групповые заряды молекул гомологических рядов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^*(\text{O})$, с $n = 0 \div 9$. Для удобства значения $q(R)$ скомпонованы в зависимости от их расположения относительно концевых групп.

Таблица 1

Заряд атомных групп $q(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}(\text{O})\text{H}$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{C}(\text{O})\text{H}$
0	0.081										-0.081
1	0.035	0.063									-0.099
2	0.013	0.041								0.047	-0.101
3	-0.000	0.030							0.026	0.046	-0.102
4	-0.006	0.021						0.015	0.025	0.046	-0.102
5	-0.009	0.019					0.006	0.015	0.025	0.046	-0.102
6	-0.011	0.018			0.004	0.006	0.015	0.025	0.046		-0.102
7	-0.012	0.016		0.003	0.003	0.006	0.015	0.025	0.045		-0.102
8	-0.013	0.016		0.002	0.002	0.004	0.006	0.015	0.025	0.046	-0.103
9	-0.014	0.016	0.001	0.001	0.003	0.004	0.006	0.015	0.025	0.046	-0.103

Сравнение зарядов $q(R)$ (см. табл.1 – 2) показало, что индуктивный эффект $\text{C}(\text{O})\text{H}$ и $\text{C}^*(\text{O})$ распространяется на 3 ближайшие группы CH_2 , а образование свободной валентности существенно увеличивает электроотрицательность концевой кислородсодержащей группы.

Таблица 2

Заряд атомных групп $q(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^*(\text{O})$, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*(\text{O})$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{C}(\text{O})^*$
0	0.151										-0.150
1	0.057									0.108	-0.166
2	0.010	0.064								0.093	-0.168
3	0.002	0.026							0.049	0.091	-0.168
4	-0.006	0.024						0.010	0.048	0.092	-0.169
5	-0.008	0.018					0.009	0.010	0.049	0.092	-0.169
6	-0.010	0.017				0.003	0.008	0.010	0.047	0.089	-0.165
7	-0.012	0.016			0.003	0.003	0.009	0.010	0.049	0.092	-0.169
8	-0.013	0.016	0.002		0.003	0.004	0.008	0.010	0.048	0.092	-0.169
9	-0.014	0.016	0.002	0.001	0.003	0.003	0.008	0.010	0.048	0.092	-0.169

Это сказывается на заряде возмущенных ею фрагментов: $q(\text{CH}_2)$ двух ближайших групп увеличился в два раза, а у последующей уменьшился на 0,005 а.е. Значения $q(R)$ углеводородного «хвоста», не подверженного влиянию функциональной концевой группы, совпадают с зарядами n -алканов [1; 5].

По определению, наиболее электроотрицательными являются группы, имеющие наибольший отрицательный заряд. Поэтому, исходя из $q(R)$ альдегидов и их производных ацил-радикалов, представленных в табл. 1 – 2, можно предложить следующую качественную шкалу электроотрицательностей:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}(\text{O})\text{H}) < \chi(\text{C}^*(\text{O})),$$

где $\chi(\text{CH}_2)$ – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной группы CH_2 [1; 5].

Распределение $\rho(r)$ в радикале тесно связано с делокализацией свободной валентности, мерой чего является распределение спиновой плотности (электронной плотности неспаренного электрона) $\sigma(R)$ представленное в табл. 3.

Таблица 3

Распределение спиновой плотности неспаренного электрона $\sigma(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^*(\text{O})$, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*(\text{O})$ ($\sigma(R)$ нормирована на единицу).

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{C}(\text{O})^*$
0	0.027										0.924
1	0.009									0.154	0.838
2	0.003							0.007	0.150	0.834	
3	0.0001							0.002	0.007	0.150	0.840
4	0.000						0.001	0.002	0.007	0.150	0.840
5	0.000					0.000	0.001	0.002	0.007	0.150	0.840
6	0.000				0.000	0.000	0.001	0.002	0.007	0.150	0.840
7	0.000			0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.007	0.150	0.840
8	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.007	0.150	0.840
9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.007	0.150	0.840

Из данных табл. 3 можно сделать вывод о связи распределения свободной валентности в радикале с её влиянием на ближайшее окружение.

Другой важной электронной характеристикой при анализе внутримолекулярных взаимодействий является полная энергия атомных групп $E(R)$. В табл. 4 и 5 представлено распределение $E(R)$ в альдегидах и соответствующих ацил-радикалах.

Таблица 4

Полная энергия атомных групп $-E(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}(\text{O})\text{H}$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{C}(\text{O})\text{H}$
0	39.877										114.019
1	39.898									39.290	114.062
2	39.892	39.269								39.313	114.078
3	39.901	39.284							39.289	39.316	114.089
4	39.905	39.290						39.303	39.292	39.319	114.098
5	39.909	39.293					39.309	39.305	39.294	39.322	114.105
6	39.911	39.295				39.311	39.310	39.307	39.296	39.323	114.111
7	39.913	39.297			39.313	39.312	39.311	39.308	39.297	39.325	114.115
8	39.914	39.299		39.315	39.314	39.313	39.313	39.309	39.298	39.326	114.118
9	39.916	39.300	39.316	39.315	39.314	39.314	39.314	39.311	39.300	39.327	114.122

Таблица 5

Полная энергия атомных групп $-E(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^*(\text{O})$, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*(\text{O})$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{C}(\text{O})^*$
0	39.825										113.421
1	39.865	39.243									113.466
2	39.889	39.262								39.267	113.485
3	39.896	39.282							39.282	39.272	113.498
4	39.902	39.286						39.302	39.285	39.274	113.508
5	39.906	39.290					39.305	39.304	39.288	39.278	113.516
6	39.902	39.290				39.305	39.303	39.302	39.287	39.279	113.538
7	39.911	39.295	39.311			39.310	39.308	39.307	39.292	39.281	113.527
8	39.912	39.297	39.313		39.312	39.311	39.310	39.309	39.293	39.283	113.531
9	39.914	39.298	39.314	39.313	39.312	39.312	39.311	39.310	39.294	39.284	113.535

Рассмотрение $E(R)$ показывает, что возмущение группы $\text{C}^*(\text{O})$, так же как и $\text{C}(\text{O})\text{H}$, наиболее сильно сказывается на энергиях двух ближайших фрагментов CH_2 . В то же время характер изменений в $\rho(r)$ у соединений с замкнутой оболочкой и радикалов разный. В $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{H}$ энергия ближайшей группы CH_2 ниже, а у следующей возмущенной группы выше, чем стандартное значение CH_2 фрагмента (в данном случае $E(\text{CH}_{2,\text{станд}}) \approx -39,314$ а.е. и зависит от вириального отношения). В $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^*(\text{O})$ обе возмущенные группы выше по полной энергии, чем стандартное значение CH_2 фрагмента (принятое здесь $E(\text{CH}_{2,\text{станд}}) \approx -39,312$ а.е.). Разброс в $E(\text{CH}_{2,\text{станд}})$ связан с

точностью расчета полной энергии, характеризуемой вириальным отношением, зависящим сложным образом от длины углеводородной цепи [15].

В табл. 6 и 7 сведены объемы $V(R)$ атомных групп альдегидов и их радикалов.

Таблица 6

Объём атомных групп $V(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C(O)H}$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C(O)H}$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C(O)H
0	220.6										246.4
1	220.9	158.8									245.7
2	221.8	158.8								158.1	245.8
3	222.5	158.9							158.0	158.0	245.8
4	222.9	159.3						158.1	158.0	158.0	245.8
5	223.1	159.6					158.4	158.0	157.9	158.0	245.8
6	223.3	159.6				158.6	158.4	158.0	158.0	158.0	245.8
7	223.3	159.7			158.7	158.6	158.4	158.0	158.0	158.0	245.8
8	223.5	159.7		158.8	158.7	158.6	158.4	158.0	157.9	158.0	245.8
9	223.5	159.8	158.8	158.8	158.6	158.6	158.4	158.0	157.9	158.0	245.8

Таблица 7.

Объём атомных групп $V(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^*(\text{O})$, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*(\text{O})$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C(O)^*
0	218.8										227.5
1	220.6	159.2									226.5
2	222.3	158.9								158.1	226.6
3	222.4	159.2							157.5	158.1	226.5
4	222.9	159.2						158.4	157.5	158.1	226.6
5	223.1	159.6					158.3	158.3	157.5	158.0	226.6
6	223.2	159.6				158.6	158.2	158.2	157.5	158.0	226.9
7	223.4	159.7			158.7	158.6	158.2	158.3	157.5	158.0	226.6
8	223.5	159.7		158.8	158.7	158.6	158.2	158.3	157.5	158.0	226.6
9	223.5	159.8	158.8	158.8	158.6	158.6	158.3	158.3	157.5	158.0	226.6

Отметим, что значения объемов $V(\text{CH}_2)$, возмущенных C(O)H и C(O)^* , одинаковы, в независимости от наличия или отсутствия неспаренного электрона.

Выводы

1. Группы C(O)H и C(O)^* оказывают влияние на три ближайшие CH_2 группы (дальность распространения индуктивного эффекта).
2. Сопоставление электронных параметров показало более сильное действие C(O)^* , в сравнении с C(O)H .
3. Наличие свободной валентности в C(O)^* не влияет на объемы возмущенных CH_2 групп.

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
2. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М: Наука, 1987. 326 с.
3. Черкасов А.П., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 5. С. 423 – 441.
4. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Русакова Н.П. // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2007. № 3. С. 210 – 213.
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 2. С. 313–321.
6. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, № 6. С. 1074–1080.
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010, Т. 84, № 7, С.1296 – 1303.
8. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2010, № 36. С. 96.
9. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2011. № 11. С. 27 – 31
10. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2011, № 11. С. 32 – 35
11. Чернова Е.М., Коробейников П.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2011. № 11. С. 36 – 40
12. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 7. С. 1188–1193.
13. Gaussian 03. Revision E.01. /M.J.Frisch et.al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
14. AIMALL (Version 11.12.19, Professional), Todd A. Keith 2011 (aim.tkgristmill.com).
15. Mandado M., Vila A., Grana A.M., Mosquera R.A., Cioslowski J. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 371, № 5 – 6. P. 739 – 743.

THE ELECTRONIC STRUCTURE STUDY OF ORGANIC FREE RADICALS WITHIN THE QUANTUM THEORY OF ATOMS IN MOLECULES. FORMYL RADICALS

E. M. Chernova¹, V. V. Turovtsev^{1,2}, Yu. D. Orlov¹

¹Tver state university

²Tver state medical academy

Both the geometry optimization (at DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) level of theory) and the electron density distribution study (in the framework of the Quantum theory of atoms in molecules (QTAIM)) of RC[□]O free radicals, where R is n-alkyl were carried out. It was shown that the free valence is localized at C[□]O group and its nearest environment. The effect of C[□]O group on the electron density distribution in hydrocarbon chain was analyzed.

Keywords: quantum theory of atoms in molecule, the electron density distribution, inductive effect, charges at atoms, spin density, QSPR, formyl radicals.

Об авторах:

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер кафедры общей физики Тверского государственного университета.

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета.

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации, зав. кафедрой общей физики Тверского государственного университета, e-mail: IT@tversu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАМКАХ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ. *n*-АЛКИНЫ

В.Н. Ситников¹, Е.М. Чернова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹Тверской государственной университет, г. Тверь
Кафедра общей физики

²Тверская государственная медицинская академия, г. Тверь

В рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QТАИМ) проведено изучение распределения электронной плотности в *n*-алкинах вида ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$ при $n = 0\div 9$. Рассмотрено распространение влияния π -электронного облака группы $\text{HC}\equiv\text{C}$ - вдоль углеводородной цепи алкильного фрагмента.

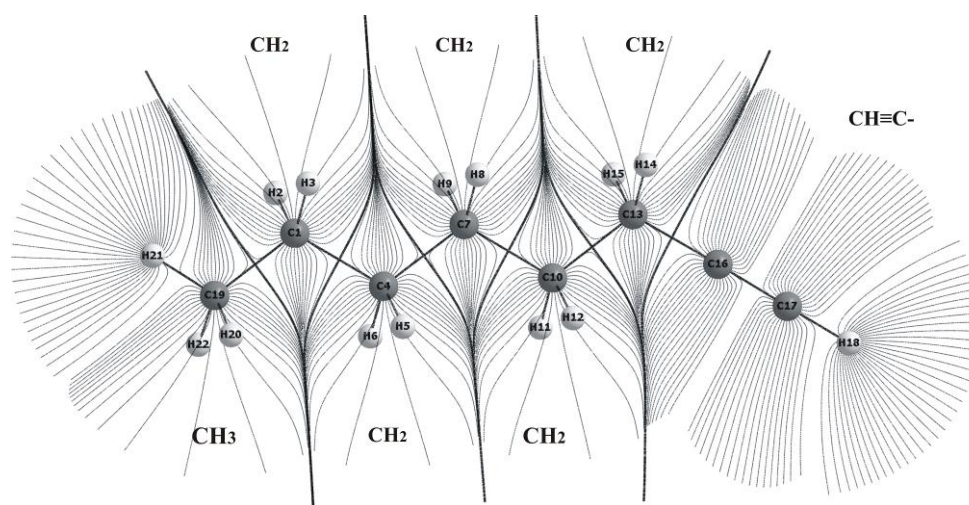
Ключевые слова: алкины, квантовая теория атомов в молекуле (QТАИМ), распределение электронной плотности, заряды на атомах, индуктивный эффект, электроотрицательность.

Свойства вещества определяются его электронным и ядерным составом, их движением и взаимодействием между собой. Наиболее полную информацию о химическом соединении содержит электронная плотность ($\rho(r)$), а одним из самых удобных инструментов ее изучения является «Квантовая теория атомов в молекулах» (QТАИМ) Р. Бейдера [1]. Модель QТАИМ позволяет разбить $\rho(r)$ на «эффективные топологические» атомы (Ω), границы которых определяются поверхностями нулевого потока вектора градиента электронной плотности, отнести каждому атому Ω такие физические свойства, как заряд атома (q), его объем (V) и полная энергия (E), а также определить их изменения под действием окружения. Подобное определение атомов в молекуле позволяет применить к ним положения классической теории химического строения. Нами на протяжении ряда лет производится систематическое изучение электронного строения и свойств соединений различных гомологических рядов [2 – 11].

Влияние групп друг на друга и происходящие при этом изменения в характеристиках электронной плотности описываются в терминах «индуктивный эффект» и «электроотрицательность». Электроотрицательность (χ) – способность атома или группы атомов «стягивать» на себя электронную плотность ближайшего окружения. В свою очередь, смещение электронной плотности вдоль молекулярной цепи, обусловленное различиями в электроотрицательностях атомов и групп, есть индуктивный эффект [12; 13].

В представленной работе в рамках QТАИМ исследуются закономерности в электронном строении молекул гомологического ряда $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$, где $n = 0\div 9$. Оптимизация геометрических

параметров была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian'03 методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-311++G(3df, 3pd) [14]. Характеристики атомов заряд $q(\Omega)$, энергия $E(\Omega)$ и объем $V(\Omega)$ были рассчитаны с помощью программы AIMALL [15]. Все величины были отнесены к атомным группам CH_3 , CH_2 , $\text{CH}\equiv\text{C}$ и представлены в табл. 1 – 3. На рисунке приведено поле градиента электронной плотности *n*-октанила ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$). Обозначены ядра атомов, связевые пути и линии градиента электронной плотности, а также изображены границы атомных групп. Линии градиента электронной плотности, берущие своё начало в бесконечности и оканчивающиеся на атомных аттракторах, представлены в проекции на плоскость углеводородного скелета.



Р и с . Векторное поле градиента электронной плотности *n*-октанила

Наиболее показательной интегральной характеристикой их электронной плотности является заряд атома $q(\Omega)$ или группы атомов $q(R)$. Табл. 1 содержит значения $q(R)$ для $R = \text{CH}_3$, CH_2 и $\text{CH}\equiv\text{C}$, все $q(R)$ указаны в атомных единицах: $1\text{a.e.} = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл, в столбце *n* указано количество CH_2 групп в молекуле. Заряды групп CH_2 каждого гомолога в строках табл. 1 распределены по столбцам в зависимости от их величин. Подобное расположение дает представление о дальности распространения индуктивного эффекта концевых группировок CH_3 и $\text{CH}\equiv\text{C}$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$.

Таблица 1

Распределение заряда $q(R)$ по группам в n -алкинах.

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH≡C
0	0.219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.219
1	0.046	0.188	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.234
2	0.000	0.063	-	-	-	-	-	-	-	-	0.173	-0.236
3	-0.003	0.019	-	-	-	-	-	-	-	0.048	0.172	-0.236
4	-0.010	0.022	-	-	-	-	-	0.005	0.047	0.173	0.173	-0.236
5	-0.011	0.017	-	-	-	-	0.008	0.004	0.048	0.173	0.173	-0.237
6	-0.013	0.017	-	-	-	0.003	0.007	0.005	0.047	0.173	0.173	-0.237
7	-0.014	0.016	0.003	-	-	0.002	0.008	0.004	0.047	0.173	0.173	-0.237
8	-0.014	0.016	0.001	-	0.002	0.002	0.007	0.004	0.047	0.173	0.173	-0.237
9	-0.015	0.015	0.001	0.001	0.003	0.002	0.007	0.004	0.047	0.173	0.173	-0.237

Анализ показывает, что индуктивный эффект концевой группы CH₃ распространяется на ближайшую CH₂, а влияние HC≡C распространяется на две соседние CH₂ группы. Исходя из параметров, представленных в табл. 1, нами была составлена качественная шкала групповых электроотрицательностей для изученных молекул:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{HC}\equiv\text{C})$$

Сравнение характеристик CH₂ групп, подверженных влиянию CH₃ и HC≡C, с «невозмущенными» («стандартными») CH₂, для которых $q(\text{CH}_2) = 0.000$ а.е., выявило следующую закономерность: заряд «возмущенной» группы CH₂ под действием CH₃ и HC≡C повышается.

Табл. 2 содержит значения полных энергий $E(R)$ для $R = \text{CH}_3$, CH₂, CH≡C в молекулах рассмотренного гомологического ряда. Значения $E(R)$ представлены в атомных единицах: 1 а.е. = 2625.4999 кДж/моль, в столбце n указано количество CH₂ групп в молекуле.

Таблица 2

Распределение энергии $E(R)$ по группам в n -алкинах, а.е.

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH≡C
0	-39.806	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-76.898
1	-39.900	-39.210	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-76.921
2	-39.918	-39.289	-	-	-	-	-	-	-	-39.229	-39.229	-76.924
3	-39.919	-39.306	-	-	-	-	-	-	-	-39.306	-39.229	-76.926
4	-39.923	-39.305	-	-	-	-	-	-	-39.323	-39.306	-39.230	-76.928
5	-39.924	-39.308	-	-	-	-	-39.322	-39.323	-39.307	-39.231	-39.231	-76.930
6	-39.925	-39.308	-	-	-	-39.324	-39.322	-39.324	-39.307	-39.231	-39.231	-76.930
7	-39.925	-39.309	-39.325	-	-	-39.324	-39.322	-39.324	-39.308	-39.231	-39.231	-76.931
8	-39.926	-39.309	-39.326	-	-39.324	-39.324	-39.323	-39.324	-39.308	-39.232	-39.232	-76.932
9	-39.926	-39.310	-39.326	-39.325	-39.324	-39.325	-39.323	-39.325	-39.308	-39.232	-39.232	-76.932

Исходя из данных табл. 2, можно отметить, что фрагмент $\text{HC}\equiv\text{C}$ увеличивает энергию двух ближайших к нему групп CH_2 . При этом отклонение полных энергий CH_2 групп, находящихся на значительном расстоянии от возмущающих центров, от «стандартных» величин можно объяснить процедурной ошибкой, связанной с расчетом вирального коэффициента [16].

В табл. 3 содержатся объемы $V(R)$, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{HC}\equiv\text{C}$, молекул гомологического ряда n -алкинов. Значения $V(R)$ представлены в атомных единицах: $1 \text{ а.е.} = 0,08926 \text{ см}^3/\text{моль}$. В столбце n указано количество CH_2 групп в молекуле.

Таблица 3

Распределение объема $V(R)$ по группам в n -алкинах, а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{HC}\equiv\text{C}$
0	216.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	288.6
1	221.2	156.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	287.4
2	222.4	158.3	-	-	-	-	-	-	-	-	155.4	287.3
3	222.8	159.4	-	-	-	-	-	-	157.6	155.3	-	287.3
4	223.2	159.3	-	-	-	-	-	158.4	157.5	155.2	-	287.2
5	223.3	159.6	-	-	-	-	158.4	158.3	157.5	155.3	-	287.2
6	223.5	159.6	-	-	-	158.7	158.3	158.3	157.5	155.3	-	287.2
7	223.5	159.8	158.7	-	-	158.6	158.3	158.3	157.5	155.3	-	287.2
8	223.5	159.7	158.8	-	158.6	158.6	158.3	158.3	157.5	155.2	-	287.2
9	223.6	159.8	158.8	158.7	158.6	158.6	158.3	158.3	157.5	155.2	-	287.2

Сравнение $V(R)$ из табл. 3 позволяет сказать, что группа CH_3 вызывает изменение объема одной ближайшей CH_2 , а фрагмент $\text{HC}\equiv\text{C}$ двух групп CH_2 и оказывает слабое влияние на последующие две CH_2 группы. Причем $V(\text{CH}_2)$, находящейся под влиянием CH_3 , выше, а объемы четырех CH_2 , на которые воздействует фрагмент $\text{HC}\equiv\text{C}$, ниже объема стандартной группы CH_2 (для «стандартной» CH_2 объем принят равным 158.6 а.е.).

Значения зарядов стандартных групп CH_3 и CH_2 не отличаются от значений аналогичных групп в алканах (в рамках расчетной погрешности метода, равной ± 0.003 а.е.). Поэтому группы CH_2 , удаленные на две $\text{C}-\text{C}$ связи от группы $\text{HC}\equiv\text{C}$ и на одну от CH_3 практически совпадают по параметрам и электронной плотности с таковыми в алканах, т.е. являются переносимыми. Вклады в свойства концевых групп $\text{HC}\equiv\text{C}$ и CH_3 являются переносимыми для группы n -алкинов при условии, что их заряды в разных гомологах равны $q(\text{HC}\equiv\text{C}) = -0.237$ а.е. и $q(\text{CH}_3) = -0.014$ а.е.

Рассмотрение табл. 1 – 3 показывает, что линейность изменения физико-химических свойств $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{CH}$, где $n = 0 \div 9$, имеет место, начиная с $n = 3$. Следовательно, для расчетов свойств более

длинных молекул можно взять за основу $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{CH}$ с $n \geq 3$ и, добавляя вклад «невозмущенной» CH_2 группы, получать для последующих гомологов требуемые величины.

Выводы

1. Найдены значения характеристик переносимого («стандартного») фрагмента $\text{HC}\equiv\text{C}$: заряд $q(\text{HC}\equiv\text{C}) = -0.237$ а.е. и объем $V(\text{HC}\equiv\text{C}) = 287.2$ а.е.
2. Показано, что индуктивное влияние группы $\text{HC}\equiv\text{C}$ распространяется на две соседние CH_2 группы.
3. Группы CH_3 и CH_2 являются переносимыми в гомологическом ряду $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{CH}$ при $n \geq 3$ и совпадают по свойствам с таковыми в алканах.

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528с.
2. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Русакова Н.П. // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2007, № 3. С. 210 – 213.
3. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. 2009, Т. 83, № 2. С. 313–321.
4. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010, Т. 84, № 6. С. 1074–1080.
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010, Т. 84, № 7. С. 1296 – 1303.
6. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2010, №36. 96.
7. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия», 2011, №11. 27 – 31.
8. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2011, № 11. 32 – 35.
9. Чернова Е.М., Коробейников П.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2011, № 11. 36 – 40.
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. прикладной химии, 2011, Т. 84, № 9 С. 1578 – 1580.
11. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 7. С. 1188–1193.
12. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М: Наука, 1987. 326 с.
13. А.Р. Черкасов, В.И. Галкин, Е.М. Зуева, Р.А. Черкасов // Успехи химии Т.67, № 5. 1998. С. 423-441.
14. Gaussian 03. Revision E.1./M.J. Frisch et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
15. AIMALL (version 12.11.09), Todd A. Keith 2012 (aim.tkgristmill.com)

16. Mandado M., Vila A., Grana A.M., Mosquera R.A., Cioslowski J. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 371, № 5 – 6. P. 739 – 743.

**THE ELECTRONIC STRUCTURE STUDY WITHIN THE
QUANTUM THEORY OF ATOMS IN MOLECULES. ALKYNES**

V.N. Sitnikov¹, E. M. Chernova¹, V.V. Turovtsev^{1,2}, Yu. D. Orlov¹

¹Tver state university, Tver

²Tver state medical academy, Tver

Within the context of the Quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), the study of electron density distribution in alkynes of homologous series $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$, where $n = 0-9$ was performed. The influence of π -electron cloud spreading of $\text{HC}\equiv\text{C}$ - group along the alkyl backbone was considered.

Keywords: quantum theory of atoms in molecule, the electron density distribution, inductive effect, charges at atoms, spin density, QSPR, formyl radicals.

Об авторах:

СИТНИКОВ Виталий Николаевич – аспирант кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: VitalySitnikovN@yandex.ru.

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер кафедры общей физики.

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета.

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации, заведующий кафедрой общей физики ТвГУ, e-mail: IT@tversu.ru.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КАТИОНА N-БУТИЛПИРИДИНИЯ

Н.И. Белоцерковец

Тверской государственный университет, г. Тверь
Кафедра физической химии

По результатам квантово-химических расчетов на теоретическом уровне MP2/6-31G(d,p) найдены шесть устойчивых гош-транс конформационных состояний катиона N-бутилпиридиния, соответствующих локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии. Для этих конформаций проведена полная оптимизация геометрии, рассчитаны геометрические параметры, полная энергия, парциальные заряды атомов, дипольные моменты, энергия граничных молекулярных орбиталей.

Ключевые слова: *N-бутилпиридиний, оптимизация геометрии, конформации, барьер вращения, полная энергия, парциальные заряды атомов, дипольный момент, ВЗМО, НСМО, неэмпирические методы расчета.*

Соли, содержащие катион N-бутилпиридиния, широко исследуются в качестве ионных жидкостей [1; 2; 3]. Структура катиона существенно влияет на свойства ионных жидкостей и возможности их использования для различных целей. Тем не менее опубликованные результаты квантово-химических расчетов электронной структуры катиона N-бутилпиридиния немногочисленны и часто трудно сопоставимы, так как получены разными методами. Без учета электронной корреляции методом HF/6-31G(d) проведены квантово-химические расчеты геометрических параметров хлорида N-бутилпиридиния [4; 5]. В работе [6] проведено комплексное экспериментальное, в том числе кристаллографическое, исследование структуры N-бутилпиридиниевых солей с инертными кластерными анионами карборанов.

В настоящей работе с целью систематического изучения взаимосвязи структуры и свойств соединений N-алкилпиридиния в рамках теории возмущения Меллера – Плессе второго порядка в приближении MP2/6-31G(d,p) проведены оптимизация геометрии, расчет полной энергии, дипольных моментов, парциальных зарядов атомов, гармонических частот колебаний различных поворотных изомеров катиона N-бутилпиридиния:

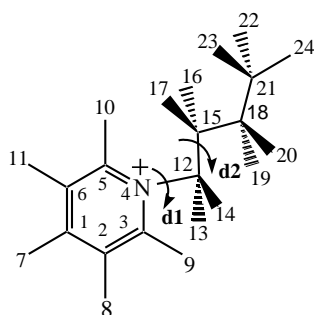


Методы расчета. Расчеты энергии и полная оптимизация геометрии всех изученных изолированных структур в основном состоянии в вакууме проводилась с помощью программного комплекса Firefly (PC GAMESS) версия 7.1.G [7] в рамках теории возмущения Мёллера – Плессе второго порядка в валентно-расщепленном базисе 6-31G, расширенном поляризационными d-функциями для неводородных атомов и p-функциями для атомов водорода (приближение MP2/6-31G(d,p)). Процедура самосогласования проводилась ограниченным методом Хартри – Фока (RHF). По достижении самосогласованного решения программа рассчитывает энергетические и физические характеристики молекулярной системы. Соответствие найденных геометрических параметров локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии подтверждалось расчетом частот гармонических колебаний на том же вычислительном уровне и отсутствием мнимых частот. Визуализация результатов расчетов проводилась с помощью программы Chemcraft [8].

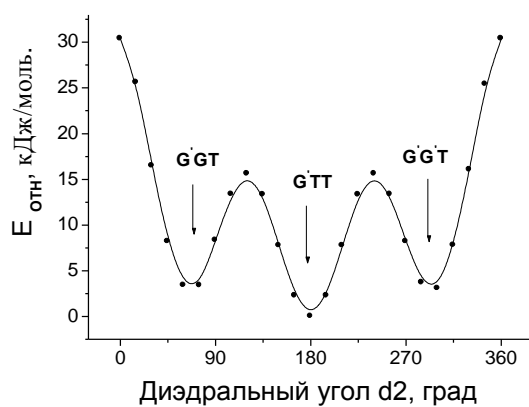
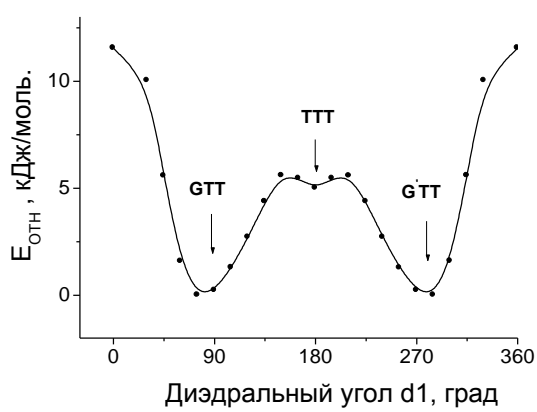
Результаты и их обсуждение. Известно, что азотсодержащие катионы, имеющие алкильный заместитель, могут существовать в виде равновесной смеси различных конформеров, среди которых преобладают либо полностью трансoidные (ТТ) формы углеводородной цепи заместителей (плоский зигзаг), либо гош-транс (GT) конформеры [9; 10]. Для катиона N-гексадецилпиридиния методом атом-атомных потенциалов ранее показано [11], что наиболее энергетически выгодной является конформация, в которой двугранный угол между плоскостью пиридиниевого кольца и алифатическим радикалом соответствует 71° , а все атомы углерода в углеводородном заместителе находятся в транс-форме (двугранные углы C-C-C равны 180°). На примере катиона N-бутилпиридиния (4Py^+) нами изучена зависимость полной энергии от значения угла вращения по связям N4-C12 (двугранный угол d1) и C12-C15 (двугранный угол d2). Двугранный угол d3(C12-C15-C18-C21) в н-бутильном радикале задавали равным 180° . Нумерация атомов приведена на рис.1. При сканировании расчет полной энергии E_{TOTAL} (без оптимизации геометрии) проводили для изолированных структур с определенными значениями двугранных углов d1(C3-N4-C12-C15) и d2(N4-C12-C15-C18), последовательно изменяя значение угла с шагом 15 градусов в интервале от -180° до $+180^\circ$. В качестве стартовой использовали полностью оптимизированную трансoidную конформацию н-бутильного заместителя. Всего исследовано 48 конформаций катиона N-бутилпиридиния.

Результаты сканирования по углу d1, характеризующему положение углеводородной цепи заместителя по отношению к плоскости пиридиниевого кольца, выявили три стационарные точки на кривой потенциальной энергии (ППЭ) в области $+87^\circ$, 180° и -88° (272°), что соответствует двум гош-транс-транс формам (GTT и G'TT) и

плоской транс-транс-транс форме (ТТТ) заместителя в катионе N-бутилпиридиния (рис. 2).



Р и с . 1 . Нумерация атомов в катионе N-бутилпиридиния (4Рy+); d1 и d2 – соответствующие диэдральные углы



Р и с . 2 . Потенциальные функции внутреннего вращения катиона N-бутилпиридиния по связи N4-C12 (двугранный угол d₁) и связи C12-C15 (двугранный угол d₂), полученные в приближении MP2/6-31G(d,p)

В случае плоской ТТТ формы все углеродные атомы заместителя находятся в плоскости пиридиниевого кольца и в транс-конформации по всем углерод-углеродным связям, когда двугранные углы $d1$, $d2$ и $d3$ в *n*-бутильном заместителе равны 180° (рис. 3).

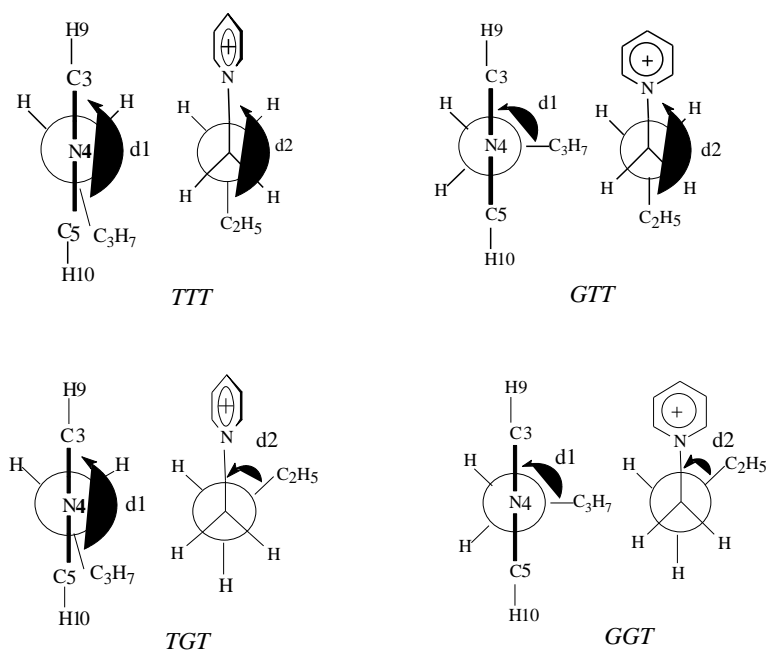


Рис. 3. Исследованные конформации катиона *N*-бутилпиридиния.

В состояниях GTT и G'TT углеводородный заместитель находится в скошенной конформации по отношению к плоскости пиридиниевого кольца (двугранный угол $d1$ равен $+87^\circ$ или -88°) и в транс-конформации по всем остальным углерод-углеродным связям (двугранные углы $d2$ и $d3$ равны 180°). Полная оптимизация геометрии и расчеты частот гармонических колебаний катиона $4py^+$ в указанных стационарных точках показали, что только скошенно-трансoidные формы GTT и G'TT соответствуют локальному минимуму на ППЭ. В случае плоской трансoidной ТТТ формы имеется одна мнимая частота колебаний, из чего следует, что эта структура не является энергетически устойчивой. Значения относительной энергии различных конформационных состояний катиона *N*-бутилпиридиния, полученные в результате полной оптимизации геометрии, приведены в табл. 1. Барьер внутреннего вращения по связи N4-C12 составляет 9,14 кДж/моль.

Для структуры с минимальным значением полной энергии G'TT (двугранный угол $d1 = -88^\circ$) проведено аналогичное сканирование по двугранному углу $d2$. С учетом полной оптимизации геометрии в

области найденных минимумов на ППЭ энергетический барьер внутреннего вращения по связи C12-C15 составляет 19,0 кДж/моль.

Таблица 1

Относительная энергия $E_{отн}$ катиона N-бутилпиридиния в зависимости от значения двугранного угла $d1$ для оптимизированных в приближении MP2/6-31G(d,p) структур

Параметры	Двугранный угол $d1$, градусы			
	0	87	180	-88 (272)
$E_{отн}$, кДж/моль	9,14	0,0074	9,14	0
Конформация	T'TT	GTT	TTT	G'TT

Полная оптимизация двадцати семи различных конформационных структур катиона N-бутилпиридиния в области стационарных точек на потенциальной кривой (рис. 2) выявила еще четыре устойчивых гош-гош-транс состояния: GGT, G'G'T, GG'T и G'GT (рис. 3). К одному из этих конформационных состояний приводит также полная оптимизация геометрии исходных TGT (транс-гош-транс) структур. Характеристика найденных в данной работе конформационных состояний катиона N-бутилпиридиния, отвечающих локальным минимумам на ППЭ, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Двугранные углы ($d1$, $d2$, $d3$), дипольные моменты (μ), полная энергия (E_{TOTAL}), энергия граничных орбиталей ($E_{ВЗМО}$, $E_{НСМО}$) для устойчивых конформационных состояний катиона N-бутилпиридиния*, оптимизированных в приближении MP2/6-31G(d,p)

Структура катиона $4py^+$	Двугранный угол, градусы			$-E_{TOTAL}$, а.е.	$-E_{ВЗМО}$, eV	$-E_{НСМО}$, eV	μ , D
	$d1$	$d2$	$d3$				
G'TT	-87,3	-179,7	-179,9	404,636141	14,62	2,61	12,5
GTT	87,4	179,8	179,7	404,636140	14,62	2,61	13,2
GGT	76,8	60,7	175,9	404,636669	14,61	2,61	14,0
G'G'T	-77,8	-60,8	-175,5	404,636672	14,61	2,60	13,2
G'GT	-99,5	60,9	176,4	404,636672	14,61	2,61	12,8
GG'T	99,5	-60,9	-175,7	404,636672	14,61	2,61	13,4

*Приведены усредненные значения результатов полной оптимизации геометрии из различных исходных структур.

Пиридиниевый цикл сохраняет свои геометрические параметры во всех исследованных структурах. Оптимизированные длины связей и валентные углы практически одинаковы для всех гош-транс-транс (GTT, G'TT) конформеров, но в случае всех дважды скошенных (GGT,

G'G'T, G'GT, GG'T) структур наблюдаются небольшие изменения ССН валентных углов в бутильном заместителе (различия до 1-3 градусов), а также валентного угла C₁₂-C₁₅-C₁₈ (114,1° вместо 111,3° у GTT, G'TT) и углов C₃-N₄-C₁₂ и C₅-N₄-C₁₂ (118,6° и 120,0° вместо 119,2°).

Парциальные атомные заряды в катионах 4Ru⁺ получены из анализа заселенностей по Малликену. Положительный заряд в исследованных структурах локализован на всех водородных атомах и на орто-углеродах C₃, C₅ пиридиниевого цикла. Максимальный положительный заряд имеют ароматические атомы водорода (от 0,211 до 0,221 а.е.) и водороды ближайшей к азоту α-метиленовой группы углеводородного заместителя (от 0,178 до 0,188 а.е.). Отрицательный заряд распределен на азоте и всех углеродных атомах, кроме C₃, C₅, причем максимальный отрицательный заряд имеют азот N₄ (от -0,407 до -0,419 а.е.) и углерод C₂₁ концевой метильной группы углеводородного заместителя (от -0,337 до -0,340 а.е.). Наиболее чувствительным к изменению конформационного состояния катиона N-бутилпиридиния является атом азота: у всех GGT конформаций заряд атома азота уменьшается на 0,011-0,012 а.е. по сравнению со всеми GTT конформациями. Наблюдаемый нами характер распределения зарядов в целом аналогичен данным работы [12], полученным для катиона N-этилпиридиния в газовой фазе путем анализа заселенностей натуральных порядков связей (NBO) в рамках теории функционала плотности методом B3LYP/6-31+G(d,p), а также очень близок к литературным данным для катиона N-метилпиридиния, полученным в приближении MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) с использованием программного пакета GAMESS-US [13].

Энергия и состав граничных молекулярных орбиталей (высшей занятой ВЗМО и низшей свободной НСМО) имеют большое значение для оценки реакционной способности, сил межмолекулярного взаимодействия и физических свойств веществ [14]. Полученные нами в приближении MP2/6-31G(d,p) результаты показывают, что энергия ВЗМО и НСМО практически не зависит от конформационного состояния катиона N-бутилпиридиния (табл. 2). Все молекулярные орбитали катиона N-бутилпиридиния в различных конформациях симметричны относительно поворотов вокруг главной оси. Структура ВЗМО сформирована главным образом p-орбиталями углеродных атомов C₂, C₃, C₅, C₆ пиридиниевого цикла. Основной вклад в состав НСМО вносят p-орбитали атомов азота и углерода пиридиниевого цикла, s-орбитали атомов водорода H₁₃, H₁₄ ближайшей α-метиленовой группы и p-орбиталь β-углерода C₁₅.

Выводы. В результате проведенных квантово-химических расчетов на теоретическом уровне MP2/6-31G(d,p) выявлены шесть устойчивых скошенно-трансоидных конформационных состояний GTT, G'TT, GGT, G'G'T, GG'T и G'GT катиона N-бутилпиридиния, соответствующих

локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии. Для этих конформаций проведена полная оптимизация геометрии, рассчитаны геометрические и энергетические параметры, парциальные атомные заряды по Малликену, дипольные моменты, частоты гармонических колебаний. Установлено, что геометрические параметры пиридиниевого цикла не зависят от конформационного состояния углеводородного заместителя у атома азота катиона 4py^+ , однако наблюдаются различия в величинах некоторых валентных углов в углеводородной цепи этого заместителя (углы CCH, CCC, CNC). Положительный заряд в исследованных структурах локализован на всех водородных атомах и двух орто-углеродах пиридиниевого цикла. Отрицательный заряд распределен на остальных углеродных атомах и атоме азота. Наиболее чувствительным к влиянию конформационной структуры *n*-бутильного заместителя является атом азота пиридиниевого цикла.

Список литературы

1. Dymon J., Wibby R., Kleingardner J. et al. // Dalton Trans. – 2008. – P. 2999.
2. Freire M.G., Neves C.N.S.S., Shimizu K. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – 114. – P. 15925.
3. Bandrés I., Royo F.M., Gascón I. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – 114. – P. 3601.
4. Сашина Е.С., Каширский Д.А., Мартынова Е.В. // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 4. – С. 643. [Sashina E.S., Kashirskii D.A., Martynova E.V. // Russ. J Gen. Chem. – 2012. – Т. 82, №4. – P. 729.]
5. Canongia Lopes J.N., Padua A.A.H. // J. Phys. Chem. B. - 2004. – V. 108. – P. 16893.
6. Dymon J., Wibby R., Kleingardner J. et al. // Dalton Trans. – 2008. – P. 2999.
7. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
8. Zhurko G., Zhurko D. <http://www.chemcraftprog.com>.
9. Eudo T., Kato T., Tozaki K., Nishikawa K. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V. 114. – P. 407.
10. Umebayashi Y., Hamano H., Tsuzuki S. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V. 114. – P. 11715.
11. Мустафин Д.И., Грибов Л.А., Сиванова О.В. // Журн. структур. химии. – 1980. – 21, № 3. – С. 62.
12. Wang X.-L., Wan H., Guan G.-F. // Acta Phys.-Chim. Sin. – 2008. – 24, № 11. - P. 2077.
13. Scott R.H., Whyment A.D., Foster A. et al. // J. Membrane Biol. – 2000. – 176. – P. 119.
14. Buijs W., Witkamp G.-J., Kroon M.C. // International J. of Electrochemistry. – 2012. – 2012. - Article ID 589050 - 6 pages. – DOI: 10.1155/2012/58905.

QUANTUM CHEMICAL STUDY MOLECULAR STRUCTURE AND PROPERTIES OF N-BUTYLPYRIDINIUM CATION

N.I. Belotserkovets

Tver State University
Department of Physical Chemistry

According to the results of quantum chemical calculations on the theoretical level MP2/6-31G(d,p) six stable gauche-trans conformational states of the cation N-butylpyridinium corresponding to the local minima on the potential energy surface were found. For these conformations after full geometry optimization the total energy, the partial atomic charges, dipole moments, the energy of frontier molecular orbitals were calculated.

Keywords: *N-butylpyridinium, geometry optimization, conformations, barrier to rotation, total energy, partial atomic charges, dipole moment, HOMO, LUMO, ab initio quantum chemical calculations.*

Об авторах:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: n-belotserkovets@mail.ru.

УДК 544.163.2:54.024

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ
КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ.
ЦИКЛОАЛКИЛЫ**

П.А. Коробейников¹, Е.М. Чернова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹Тверской государственной университет

Кафедра общей физики

²Тверская государственная медицинская академия

В рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QТАИМ) проведено изучение распределения электронной плотности в циклоалкильных радикалах. Рассчитанные характеристики сопоставлены с соответствующими для молекул циклоалканов.

Ключевые слова: *квантовая теория атомов в молекуле, распределение электронной плотности, заряды на атомах, циклоалканы, циклоалкилы.*

Циклоалканы относятся к ряду важных классов органических соединений, широко используемых в промышленном производстве. Многие из процессов превращения циклоалканов протекают с участием циклоалкильных радикалов. Задачи детального исследования кинетики и механизмов таких процессов диктуют потребность подробного изучения электронного строения указанных радикалов. Это связано с тем, что свойства веществ определяются их электронным строением (распределением электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$).

Экспериментальное определение большинства характеристик свободных радикалов осложнено их высокой химической активностью, при этом результаты проведенных исследований зачастую дают неполную и противоречивую информацию. Поэтому видится интересным изучение электронного строения с помощью теоретических методов, в первую очередь в рамках различных квантово-механических моделей.

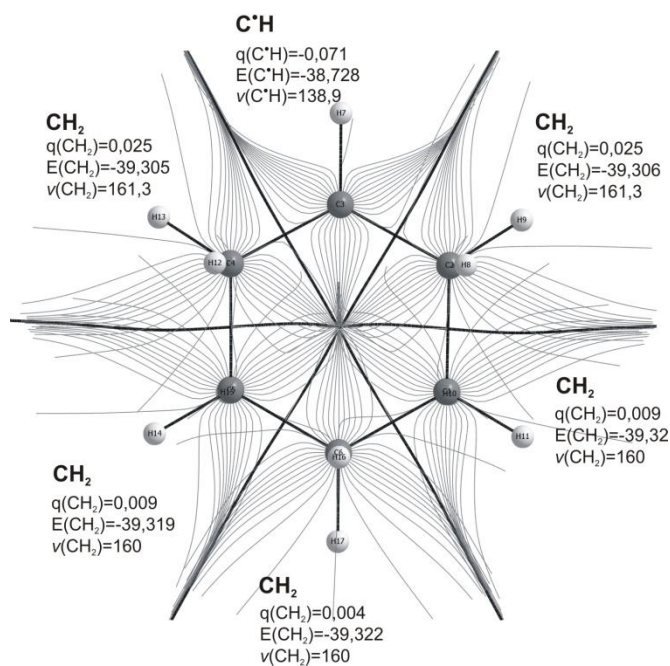
В последнее время при исследовании электронного строения стала популярна «квантовая теория атомов в молекуле» Р. Бейдера [1]. Данная модель позволяет разбить электронную плотность молекулы $\rho(\mathbf{r})$ на «топологические» атомы (Ω) в реальном пространстве и, применяя законы квантовой механики, вычислить их электронные параметры. Границы Ω находятся из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности. Подобное определение атомов позволяет связать квантово-механическое описание молекул (и радикалов) с их описанием на языке классической теории химического строения.

Однозначное разбиение $\rho(\mathbf{r})$ на функциональные группы предполагает аддитивность их электронных плотностей, из чего непосредственно вытекает аддитивность свойств. Таким образом, большое количество молекулярных характеристик может быть найдено суммированием вкладов, соотнесенных к определенным фрагментам электронной плотности (классическим атомным группам). Важным понятием модели аддитивности свойств является переносимость вкладов. Согласно QTAIM две одинаковые атомные группы R_1 и R_2 обладают одинаковыми парциальными долями свойства $P(R_1) = P(R_2)$, тогда и только тогда, когда они имеют одинаковое распределение электронной плотности $\rho_{R_1}(\mathbf{r}) = \rho_{R_2}(\mathbf{r})$.

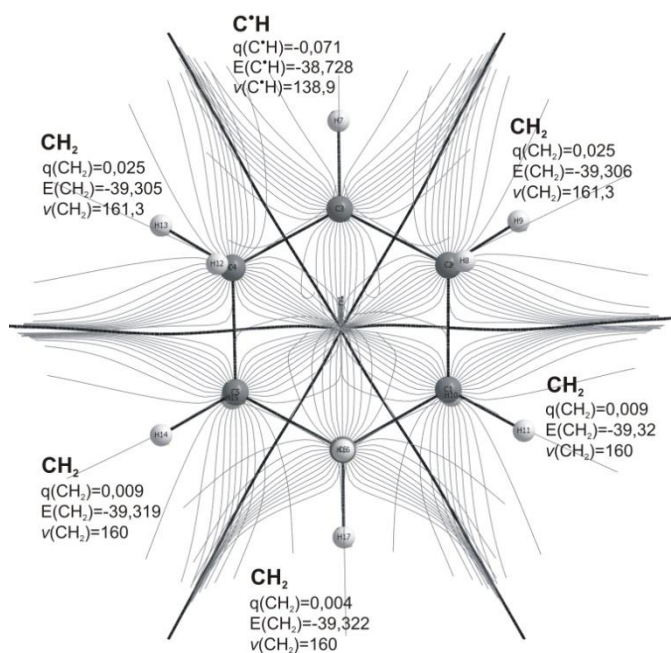
В течение длительного времени нами [2 – 12] проводится систематическое изучение взаимосвязей «строение-свойство» на основе «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) Р. Бейдера [1] для различных гомологических рядов.

В представленной работе проведено исследование влияния свободной валентности, локализованной на функциональной группе С*Н, на изменение электронного строения циклоалкилов. Был рассмотрен гомологический ряд из пяти радикалов от циклопропила до циклогептила. Оптимизация геометрии этих радикалов произведена при помощи пакета прикладных программ Gaussian'03 [13] методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(3df, 3pd). Далее, с использованием программы AIMALL [14], были рассчитаны: заряды $q(\Omega)$, полные энергии $E(\Omega)$, объемы $V(\Omega)$ топологических атомов Ω и распределение спиновой плотности неспаренного электрона σ . Значения характеристик атомных групп СН₂ и С*Н были найдены суммированием соответствующих величин Ω . Все значения представлены в атомных единицах (а.е.) (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии = 2625,4999 кДж/моль, 1 а.е. объема = $0,08926 \text{ см}^3/\text{моль}$) и сведены в табл. 1 – 7.

Распределение градиента электронной плотности циклогексильного радикала в конформации кресло дано на рис. 1 и 2. Изображены линии градиента $\rho(\mathbf{r})$, начинающиеся на бесконечности и заканчивающиеся на ядерных аттракторах, указаны границы атомных групп, обозначены атомы и связевые пути. На рис. 1 плоскость сечения проходит через атомы С₂-С₃-С₄, на рис. 2 – через атомы С₂-С₄-С₅.



Р и с . 1 . Распределение электронной плотности циклогексильного радикала в плоскости атомов C₂-C₃-C₄ в конформации кресло



Р и с . 2 . Распределение электронной плотности циклогексильного радикала в плоскости атомов C₂-C₄-C₅ в конформации кресло

В циклоалканах в силу определенной симметрии все $q(\text{CH}_2)$ одинаковы и равны $0,000 \pm 0,003$ а.е. [9]. Присутствие неспаренного

электрона нарушает эту симметрию. Сравнение $q(\text{CH}_2)$ в циклоалкильных радикалах показывает, что влияние свободной валентности распространяется на ближайшие две группы одинаково по обе стороны от C^\bulletH (табл. 1), группы, более удаленные от радикального центра, имеют заряд, близкий к $q(\text{CH}_2)$ в молекуле (в пределах погрешности). Основываясь на зарядах атомных групп, можно предложить следующее соотношение для электроотрицательностей:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}),$$

где $\chi(\text{CH}_2)$ – электроотрицательность «стандартной», или невозмущенной, группы CH_2 .

Таблица 1

Заряды групп в циклоалкилах $q(R)$, в а.е.

Молекула/группа	CH_2	CH_2	CH_2	C^\bulletH	CH_2	CH_2	CH_2
C_3H_5			0,027	-0,054	0,027		
C_4H_7			0,023	-0,063	0,023	0,017	
C_5H_9		0,010	0,026	-0,073	0,026	0,010	
C_6H_{11} - ванна		0,005	0,028	-0,076	0,026	0,009	0,007
C_6H_{11} - кресло		0,009	0,025	-0,071	0,025	0,009	0,004
C_7H_{13}	0,003	0,006	0,031	-0,081	0,029	0,008	0,004

Значительная часть электронной плотности неспаренного электрона концентрируется на группе C^\bulletH , оставшаяся часть симметрично распределена по ближайшему окружению. Группы, удаленные на две С-С связи от C^\bulletH , практически не обладают долей свободной валентности (неспаренного электрона) $\sigma(R)$ (табл. 2), что отражается на их зарядах.

Таблица 2

Распределение спиновой плотности в циклоалкилах $\sigma(R)$.

Молекула/группа	CH_2	CH_2	CH_2	C^\bulletH	CH_2	CH_2	CH_2
C_3H_5			0,072	0,857	0,072		
C_4H_7			0,078	0,840	0,078	0,003	
C_5H_9		0,006	0,079	0,830	0,079	0,005	
C_6H_{11} - ванна		0,032	0,061	0,821	0,080	0,002	0,004
C_6H_{11} - кресло		0,026	0,060	0,826	0,060	0,026	0,002
C_7H_{13}	0,001	0,054	0,036	0,824	0,079	0,003	0,002

Энергия $E(\text{CH}_2)$ всех групп в циклопропане, циклобутане и циклогексане в конформации кресло одинакова в пределах $\pm 0,003$ а.е. (табл. 3). $E(\text{CH}_2)$ в циклопентане, циклогексане в конформации ванна и циклогептане различается на 0,01 а.е., что превышает расчетную погрешность. Это связано с особенностями численной оптимизации при расчетах энергий молекулярных структур – величина вириального

отношения оказывается зависимой от размера молекулы и числа базисных функций.

В циклоалкилах влияние свободной валентности группы C•H вызывает повышение энергии ближайших двух фрагментов CH₂

(табл. 4). В более отдаленных группах происходит незначительное повышение энергии $E(\text{CH}_2)$, превышающее погрешность. Это говорит о влиянии свободной валентности на всю молекулу в целом.

Таблица 3

Энергия групп в циклоалканах $E(R)$, в а.е.

Молекула/группа	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂
C ₃ H ₆			-39,314	-39,314	-39,314		
C ₄ H ₈			-39,318	-39,318	-39,318	-39,318	
C ₅ H ₁₀		-39,320	-39,327	-39,331	-39,330	-39,322	
C ₆ H ₁₂ - ванна		-39,328	-39,322	-39,329	-39,328	-39,322	-39,328
C ₆ H ₁₂ - кресло		-39,328	-39,328	-39,328	-39,328	-39,328	-39,328
C ₇ H ₁₄	-39,323	-39,328	-39,328	-39,323	-39,329	-39,323	-39,329

Таблица 4

Энергия групп в циклоалкилах $E(R)$, в а.е.

Молекула/группа	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C•H	CH ₂	CH ₂	CH ₂
C ₃ H ₅			-39,284	-38,692	-39,284		
C ₄ H ₇			-39,294	-38,718	-39,294	-39,298	
C ₅ H ₉		-39,318	-39,301	-38,730	-39,301	-39,318	
C ₆ H ₁₁ - ванна		-39,313	-39,302	-38,730	-39,304	-39,323	-39,320
C ₆ H ₁₁ - кресло		-39,319	-39,305	-38,728	-39,306	-39,320	-39,322
C ₇ H ₁₃	-39,323	-39,319	-39,303	-38,733	-39,304	-39,322	-39,320

Значение $V(\text{CH}_2)$ в циклогексане конформация кресло и циклогептане (табл. 5) соответствует стандартному [3]. В циклоалкилах (табл. 6) свободная валентность практически не влияет на изменение объема как ближайших, так и дальних групп. Сравнение $V(\text{C}\cdot\text{H})$ и $V(\text{CH}_2)$ (табл. 5 и 6) показывает, что их значения уменьшаются с увеличением размера цикла и стремятся к некоторому постоянному значению (в циклогексане и циклогептане). Группы как бы «сжимаются» в отсутствие водорода, при этом сам атом углерода C• увеличивается в объеме (табл. 7), занимая освободившееся место в группе, при этом второй атом водорода практически не изменяется в объеме.

Таблица 5

Объемы групп в циклоалканах $V(R)$, в а.е.

Молекула/группа	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂
C ₃ H ₆			175,0	175,0	175,0		
C ₄ H ₈			167,6	167,6	167,6	167,6	
C ₅ H ₁₀		162,8	162,2	162,4	162,2	162,6	
C ₆ H ₁₂ - ванна		158,9	160,4	158,8	158,9	160,4	158,8
C ₆ H ₁₂ - кресло		159,9	159,9	159,9	159,9	159,9	159,9
C ₇ H ₁₄	158,6	158,3	158,4	158,5	157,4	159,6	157,3

Таблица 6

Объемы групп в циклоалкилах $V(R)$, в а.е.

Молекула/группа	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C'H	CH ₂	CH ₂	CH ₂
C ₃ H ₅			176,1	155,0	176,1		
C ₄ H ₇			168,7	146,5	168,7	167,1	
C ₅ H ₉		162,2	163,7	141,3	163,7	162,2	
C ₆ H ₁₁ - ванна		160,6	159,9	138,7	161,1	158,7	159,3
C ₆ H ₁₁ - кресло		160,0	161,3	138,9	161,3	160,0	159,9
C ₇ H ₁₃	158,4	159,9	158,4	137,8	160,1	157,3	158,9

Таблица 7

Объемы атомов углерода в циклоалкилах $V(R)$, в а.е.

Молекула/группа	C	C	C	C'	C	C	C
C ₃ H ₅			76,0	106,0	76,0		
C ₄ H ₇			65,1	94,7	65,1	64,5	
C ₅ H ₉		59,0	60,3	89,4	60,3	59,0	
C ₆ H ₁₁ - ванна		58,1	57,8	86,6	57,9	56,2	56,7
C ₆ H ₁₁ - кресло		56,5	57,8	87,0	57,8	56,5	56,2
C ₇ H ₁₃	55,5	56,4	56,8	85,6	57,3	55,6	56,0

Выводы

1. Индуктивный эффект группы C'H распространяется на две ближайшие группы CH₂ (в обе стороны от радикального центра).
2. Появление свободной валентности повышает энергию групп ближайшего окружения (на две группы CH₂ с одной стороны и с другой).
3. Свободная валентность в циклоалкильных радикалах не сказывается на изменении объема групп CH₂.

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
2. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Русакова Н.П. // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2007, № 3. С. 210 – 213.
3. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. 2009, Т. 83, № 2, С. 313–321.

4. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010, Т. 84, № 6, С. 1074–1080.
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2010, Т. 84, № 7, С.1296 – 1303.
6. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2010, № 9. С. 96 – 101.
7. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2011. № 11. С. 27 – 31.
8. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2011. № 11. С. 32 – 35.
9. Чернова Е.М., Коробейников П.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2011. № 11. С. 36 – 40.
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. прикладной химии. 2011, Т. 84, № 9. С. 1578 – 1580.
11. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 7. С. 1188–1193.
12. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2012 [в печати].
13. Gaussian 03. Revision E.1./M.J.Frisch *et.al*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
14. AIMALL (version 12.11.09), Todd A.Keith 2012 (aim.tkgristmill.com).

THE ELECTRONIC STRUCTURE STUDY OF ORGANIC FREE RADICALS WITHIN THE QUANTUM THEORY OF ATOMS IN MOLECULES. CYCLOALKYL RADICALS

P.A. Korobeynikov¹, E. M. Chernova¹, V.V. Turovtsev^{1,2}, Yu. D. Orlov¹

¹Tver state university

²Tver state medical academy

Within the framework of the Quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), the study of electron density distribution in cycloalkyl radicals was performed. The calculated quantities were compared to the corresponding characteristics of cycloalkanes.

Keywords: *quantum theory of atoms in molecule, electron density, charges at atoms, cycloalkyl radical.*

Об авторах:

КОРОБЕЙНИКОВ Павел Александрович – аспирант кафедры общей физики ТвГУ, e-mail: darkраха@yandex.ru.

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер кафедры общей физики.

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики, доцент кафедры физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета.

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, e-mail: IT@tversu.ru.

УДК 541.64

МЕЗОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ

А.М. Супрун¹, П.В. Комаров^{1,2}, С.Д. Хижняк¹, П.М. Пахомов¹

¹Тверской государственной университет

²ИНЭОС, РАН, Москва

Рассмотрены вопросы построения крупномасштабной модели формирования гель-сетки в водном растворе цистеина и нитрата серебра на основе метода диссипативной динамики частиц.

Ключевые слова: гидрогель, цистеин-серебряный раствор, супрамолекулярный гель.

Гели представляют собой микрогетерогенные дисперсные (коллоидные) системы [1; 2]. Особый класс гелей образуют супрамолекулярные полимеры (СМП). К ним относят полимерные агрегаты/нити/сетки, состоящие из мономерных единиц, которые удерживаются вместе за счет слабых обратимых межмолекулярных связей, таких, как водородные, ионные, монопольные и гидрофобные. В результате у мономерных единиц проявляются полимерные свойства, как в непрерывной фазе, так и в растворенном состоянии. Заметим, что мономерные частицы супрамолекулярных полимеров в отдельности не являются, повторяющимися химическими фрагментами. Направленность и сила супрамолекулярного связывания – это свойства данных систем, представляющие наибольший интерес [3]. Такие вещества могут стать основой уникальных материалов, потому что они сочетают в себе множество полезных свойств, присущих полимерам, а также демонстрируют особое поведение, связанное с обратимостью связей между мономерными звеньями. Структурные и динамические параметры, определяющие свойства полимера, такие, как степень полимеризации, долговечность и особенности морфологии функционально, зависимы от силы нековалентных взаимодействий, способных разрываться и рекомбинировать. Благодаря этому СМП могут реагировать на внешние воздействия так, как на это не способны обычные макромолекулярные соединения. При этом возможности комбинирования макромолекул, основанные на теоретических знаниях о СМП, несут в себе огромный потенциал для контролируемого видоизменения свойств материалов на их основе.

Биосовместимые гели занимают особое место среди прочих коллоидных систем. Биосовместимость – свойство, которое может проявляться в тех случаях, когда в основе геля лежит биосовместимое

соединение, например аминокислота. Изучаемая в данной работе система на основе L-цистеина и ионов серебра может формировать физические гели при добавлении инициаторов гелеобразования, в качестве которых выступают соли некоторых металлов. Характерной особенностью гидрогеля на основе L-цистеина и серебра (ЦСР) является процесс самосборки при низком содержании дисперсной фазы (~ 0.01%) в водном растворе, тиксотропное поведение и наличие в системе биоактивных веществ. Серебро представляет собой хороший антисептик, а цистеин – одна из аминокислот в составе белков, играющих важную роль в обмене веществ и выполняющих защитную функцию при связывании токсичных тяжелых металлов в живом организме.

В силу простоты получения и строения исходных компонентов низко концентрированные водные растворы на основе L-цистеина и нитрата серебра и гидрогели на их основе являются, во-первых, удобной модельной системой для изучения процессов самоорганизации и гелеобразования, во-вторых, могут служить матрицей для создания новых биоактивных веществ и различных медицинских препаратов. Для того чтобы эффективно использовать уникальные свойства присущие, как ЦСР, так и другим гидрогелям, необходимо детальное изучение механизмов, регулирующих процессы образования геле-сетки в таких системах. В частности, рассмотрение вопроса о том, какие именно функциональные группы взаимодействуют с ионами серебра в молекуле цистеина, что при этом происходит и, наконец, что лежит в основе процесса самосборки пространственной структуры гидрогелей на основе ЦСР.

Для лучшего понимания процессов гелеобразования на основе ЦСР, рассмотрим общие факторы, управляющие поведением подобных систем. Механизмы, лежащие в основе формирования гидрогелей в растворах аминокислот и других низкомолекулярных соединений, были подробно описаны в публикациях многих авторов. Так, например, в работе [4] был представлен детальный анализ процесса формирования гидрогеля в системе аденин – трикарбоксибензойная кислота (ТКБК). Особое внимание в данной статье уделяется вопросу о том, какой именно из трех изомеров ТКБК проявляет большую способность к гелеобразованию: 1,2,3- трикарбоксибензойная кислота, 1,2,4- ТКБК или 1,3,5-ТКБК? Выводы о морфологии геле-сетки в данном случае были сделаны на основе анализа данных ИК-спектроскопии. Полосы поглощения, соответствовавшие не задействованным в формировании водородных связях карбоксильным группам в спектре чистой кислоты (1722 см^{-1}), появились в спектре сухого геля в диапазоне 1704 см^{-1} . Данные спектрального анализа также показали наличие водородного связывания у аминогрупп. Это свойство делает гель на основе аденина и ТКБК похожим на гель на основе L-цистеина и серебра, поскольку

самосборка гель-сетки за счет перекрестного водородного связывания карбоксильных и amino-групп также имеет место и в ЦСР [5; 6].

Изучение механизмов формирования гель-сетки предполагает также детальное изучение процессов, которые лежат в основе взаимодействия металла и аминокислоты. Взаимодействие цистеина и серебра было детально рассмотрено в исследованиях, связанных с покрытыми цистеином коллоидными наночастицами (НЧ) серебра. В работе [5] был изучен не только механизм взаимодействия коллоидного серебра и цистеина, но и причины агрегации покрытых цистеином частиц. При сопоставлении спектров чистого цистеина и покрытых цистеином наночастиц серебра можно проследить исчезновение полосы поглощения в районе 2555 см^{-1} (связь $-\text{S}-\text{H}$), что свидетельствует о том, что серебро связывается с цистеином посредством тиольной группировки. Спектроскопические исследования в данной работе свидетельствуют также о том, что существует вероятность связывания цистеина и коллоидных частиц серебра через карбоксильную группировку. Данные просвечивающей электронной микроскопии, УФ, и Рамановской спектроскопии в приведенной выше работе свидетельствуют о наличии перекрестного водородного связывания у покрытых цистеином наночастиц серебра. В образовании водородных связей участвуют положительно заряженные аминогруппы ($-\text{NH}_3^+$) и отрицательно заряженные карбоксильные группы ($-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$). Процесс агрегации покрытых цистеином наночастиц серебра в этом отношении проявляет сходство с процессами самосборки в ЦСР.

Процесс гелеобразования для ЦСР в ходе экспериментальных исследований был изучен в зависимости от содержания компонентов в растворе, температуры и времени стояния раствора [7]. Температура раствора изменялась в диапазоне $10 - 50\text{ C}^\circ$, а время стояния раствора – от нескольких минут до нескольких часов [8]. При изучении структурообразования в ЦСР особое внимание уделялось механическим свойствам, потому что они являются структурно-чувствительными величинами, а именно зависят от наличия пространственной сетки, образованной частицами дисперсной фазы. Именно непрерывный каркас слабосвязанных частиц дисперсной фазы, армирующий весь объем дисперсионной среды, является носителем прочности системы. Поэтому о наличии пространственной сетки в данной системе можно судить по изменению механических свойств и проще всего – по картине развития деформации тела под действием постоянной силы.

После сливания растворов цистеина и нитрата серебра в системе также могут протекать различные физико-химические процессы, обусловленные химической природой реагентов и их концентрацией. Аминокислота цистеин присутствует в нейтральных растворах в виде частично ионизированной формы (цвиттериона) и содержит три функциональные группы $-\text{NH}_2$; $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и $-\text{SH}$. Тиольная группа

обладает сильными нуклеофильными свойствами. Ион Ag^+ имеет электронную конфигурацию d^{10} и образует комплексные соединения с электронодонорными лигандами с координационным числом 2, причем наиболее вероятно линейное расположение связей.

При умеренных концентрациях реагентов ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выше) и соотношениях концентраций цистеина и нитрата серебра 1:1 серебро образует с цистеином нерастворимый осадок меркаптида серебра $\text{AgS-CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Однако в области небольших концентраций реагентов при небольшом избытке Ag^+ (например, 3,08 и 3,85 ммоль/л) после созревания раствора и введения некоторых электролитов (например, Na_2SO_4), происходит формирование прозрачного нетекучего геля. При этом также образуется меркаптимид серебра и выделяются ионы H^+ , т.е. раствор подкисляется. Подкисление раствора сразу же после сливания реагентов было экспериментально зарегистрировано с помощью pH-метра. На образование $-\text{S-Ag}$ связи косвенно указывает также отсутствие в ИК спектре геля полосы валентных колебаний S-H группы при 2544 см^{-1} , которая наблюдается в цистеине (рис. 1).

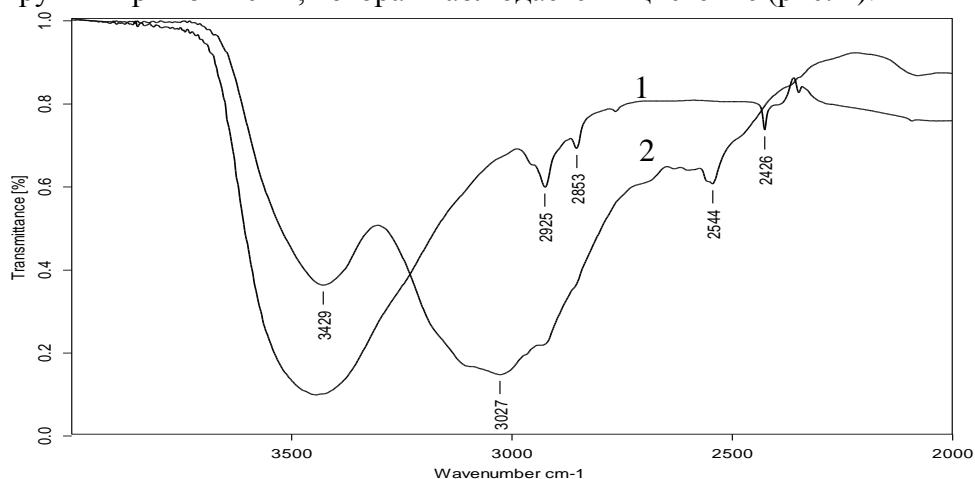


Рис. 1. ИК - спектр поглощения геля (1) и цистеина (2) в области $4000\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$

В ходе экспериментальных исследований также было установлено влияние других ионов (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) на процесс формирования гидрогеля. Была получена информация о взаимодействиях, которые лежат в основе формирования гелевой сетки. Перечисленные ионы являются более сильными комплексообразователями с группами $-\text{NH}_2$ и $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, чем ион Ag^+ , поэтому при их введении в систему образовывался осадок меркаптида серебра. Подкисление системы серной и хлорной кислотой также приводило к выпадению меркаптида серебра. Эти результаты косвенно указывают на то, что процесс гелеобразования в системе реализуется посредством перекрестного связывания образующихся частиц через

амино- и карбоксильные группы. Действительно, введение конкурирующих ионов сильно снижает количество свободных $-NH_2$ групп, так как эти ионы блокируют $-NH_2$ группы, образуя с ними хелатные комплексы. Подкисление раствора приводит к образованию положительно заряженных $-NH_3^+$ групп, которые в силу кулоновского отталкивания не могут взаимодействовать с положительно заряженным ионом Ag^+ .

Анализ данных, полученных методом ДСР, позволил проанализировать влияние времени стояния раствора t на структуру раствора. В $W(D)$ наблюдаются два пика. Первый пик (отвечающий гидродинамическому радиусу частиц $R_h=1,5$ нм) при $t = 14$ мин (рис. 2а)

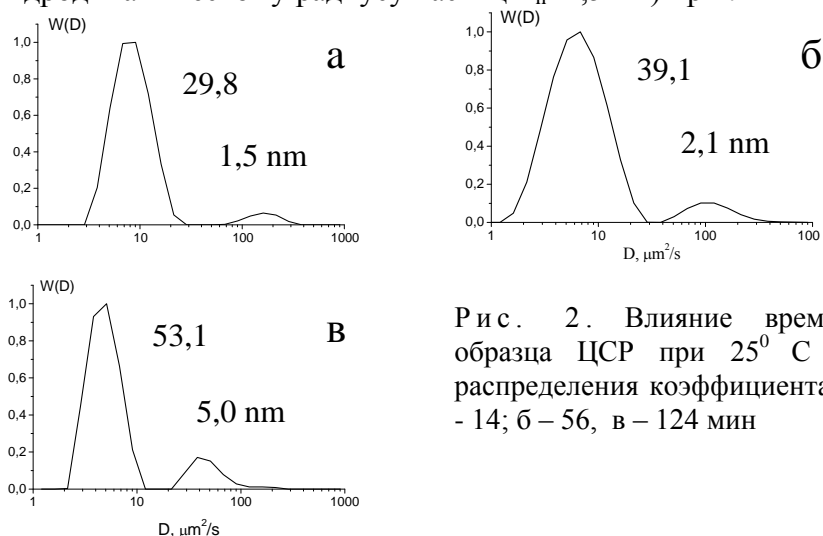


Рис. 2. Влияние времени стояния образца ЦСР при 25^0 С на характер распределения коэффициента диффузии: а - 14; б - 56, в - 124 мин

примерно соответствует размеру диаметра цистеина, образующегося с участием ионов Ag^+ [8]. Второй пик ($R_h=29,8$ нм) соответствует фрактальному кластеру, который смог вырасти до указанных размеров за время $t = 14$ мин. С увеличением стояния до $t = 56$ мин (рис. 2 б) растут размеры обеих рассеивающих областей. При этом обе группы частиц медленно (в масштабе времен диффузионных процессов) эволюционируют, что выражается в постепенном, но не монотонном увеличении размеров частиц. Через 2 ч после наблюдения (рис. 2 в) в группе малых частиц исчезают области с $R_h=1,5$ нм и наблюдаются частицы с $R_h \sim 5$ нм, а размер крупных частиц достигает 50 нм.

На основе полученных данных можно предположить, что в системе образуются две группы частиц, резко различающихся по R_h . Многочисленные эксперименты также показали, что размер фрактальных кластеров с течением времени стояния существенно возрастает, а количество зародышевых кластеров в растворе практически не изменяется. При достижении определенной концентрации крупных кластеров процесс их объединения приводит к снижению концентрации рассеивающих центров, уменьшению их

подвижности и, как следствие, уменьшению интенсивности светорассеяния.

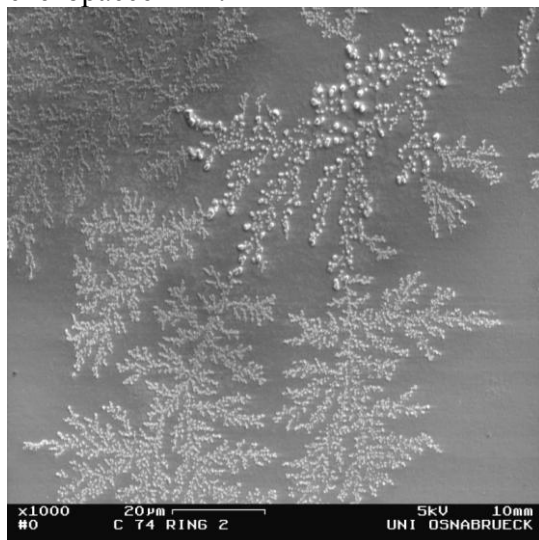


Рис. 3. Микрофотография высушенного ЦСГ

Дальнейший рост кластеров приводит к их взаимодействию по поверхности раздела и взаимному слиянию [9], т.е. образованию одного большого кластера, заполняющего весь объем раствора (иными словами, образуется гель (рис. 3). Формирование сплошной гель-сетки наблюдалось при значительных временах стояния раствора (~18 ч), о чем свидетельствовало резкое увеличение вязкости системы (раствор в пробирке превращался в сплошной

студнеобразный комок).

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований была установлена роль различных функциональных групп цистеина в процессе гелеобразования и удалось выделить основные этапы гелеобразования в системе:

I этап – образуются зародышевые кластеры – прекурсоры фрактальных кластеров;

II этап – наблюдается формирование и рост фрактальных кластеров;

III этап – происходит коалесценция фрактальных кластеров, и образование пространственной гель-сетки.

Однако вопрос о том, как именно фрактальные кластеры из МС будут взаимодействовать между собой и какую форму будут принимать структуры в результате этого взаимодействия, остается открытым.

В ходе наших теоретических исследований ЦСР было сформулировано три модели процесса гелеобразования в системе: квантово-механическая, атомистическая и мезоскопическая [10 – 13]. Квантово-механические расчеты, выполненные в работе [11], показали принципиальную возможность формирования супрамолекулярных агрегатов из молекул меркаптида серебра за счет связей с участием трех функциональных групп $-S-Ag$, $-C(O)H$ и $-NH_2$. Однако данный уровень моделирования не позволяет выполнить изучение стабильности выявленных агрегатов в условиях водного раствора, т.е. с учетом влияния теплового движения молекул воды и взаимодействия с низкомолекулярными ионами, присутствующими в ЦСР. Атомистическая модель ЦСР [11; 12] позволила выявить возможный

молекулярный механизм формирования гель-сетки. Суть этого механизма состоит в следующем:

- 1) возникновение связей сера – серебро между соседними цвиттерионами приводит к образованию устойчивых кластеров МС;
- 2) на поверхности образующихся кластеров располагаются протонированные аминогруппы и диссоциированные карбоксильные группы;
- 3) взаимодействие соседних кластеров МС посредством $-\text{NH}_3^+$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ групп позволяет им формировать нитеобразные агрегаты.

Построенная в работе [13] мезоскопическая модель (на основе метода Монте-Карло) позволила проследить ход эволюции в ЦСР, которая характеризуется постепенным ростом числа агрегатов в растворе и постепенным увеличением их длины.

Целью данной работы является построение адекватной мезоскопической модели для изучения процесса формирования фрактальных кластеров и влияния строения кластеров МС на морфологию образующейся гель-сетки. Для теоретического изучения подобных систем целесообразно использовать мезоскопические методы моделирования [14; 17]. К ним относятся такие методы, как метод броуновской динамики, мезоскопической динамики и метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ). Они позволяют изучать системы на необходимых масштабах на продолжительных интервалах времени 1 – 1000 мкс. Этого удается достичь за счет отказа от атомистической детализации посредством перехода к более крупным масштабам посредством использования коллективных переменных.

Для моделирования ЦСР был выбран метод ДДЧ, который был изначально разработан для моделирования структурно связанных жидкостей, но впоследствии стал применяться и для полимеров, эмульсий и других сложных систем [14]. Метод ДДЧ во многом схож с классическими методами молекулярной динамики (МД), но в отличие от них в нем применяется термостат Ланжевена. В методе ДДЧ используются мягкие межчастичные потенциалы, что позволяет использовать достаточно большие значения для шага интегрирования по времени при интегрировании уравнений движения, чем в методах молекулярной или броуновской динамики. Благодаря этому преимуществу в методе ДДЧ можно изучать достаточно большие системы из нескольких сотен тысяч частиц, что обычно недоступно для классических методов молекулярной динамики из-за огромного объема вычислений.

Модель молекулярной системы в ДДЧ состоит из точечных частиц, которые взаимодействуют друг с другом при помощи набора заданных сил. С точки зрения физики каждая диссипативная частица рассматривается не как набор молекул или атомов, а как сферический

силовой центр. Молекула с точки зрения ДДЧ – набор связанных между собой сфер. Существуют несколько концепций мезоскопических частиц, например модель жидких частиц Вороного или плавная модель ДДЧ.

Фактически ДДЧ может быть рассмотрена как мезоскопический вариант традиционной молекулярной динамики, если принять во внимание, что эволюция системы во времени осуществляется посредством решения уравнений движения Ньютона

$$dp_i(t)/dt = f_i(t), \quad (1)$$

где p_i и f_i - моменты сферы i и силы, действующие на нее. Отличие от атомистической молекулярной динамики состоит в том, что в ДДЧ частицы рассматриваются как мягкие сферы, соединенные друг с другом посредством пружин. Все внимание в данном случае сфокусировано на центре масс крупнозернистых частиц, в то время как их внутренняя степень свободы остается неучтенной. Вместо вычисления межатомных сил силы, действующие на частицу i в ДДЧ, делятся на четыре типа: консервативная сила $F^{(C)}$, диссипативная сила $F^{(D)}$, которая направлена на то, чтобы устранить разницу в скоростях между частицами и стохастическая (случайная) сила $F^{(R)}$, направленная вдоль связи, соединяющие центры тяжести, и, наконец $F_{ij}^{Spr} F_{ij}^D$ - силы, описывающие деформации валентных связей. Для простоты масса каждой частицы принимается за единицу, поэтому значение равнодействующих сил f_i равно ускорению частиц. Единица времени определяется следующим выражением: $\sigma\sqrt{1/k_B T}$ (k_B – постоянная Больцмана, T – средняя температура). Амплитуда f_i состоит из четырех групп попарно аддитивных слагаемых

$$f_i = \sum_{j=1} (F_{ij}^{Spr} + F^{(C)} + F^{(R)} + F^{(D)}) \quad (2)$$

Суммирование в выражении (2) ведется по всем частицам, находящимся внутри области, ограниченной радиусом обрезки взаимодействия $r_c = \sigma$. Штрих в обозначении сил деформации валентных связей означает, что при вычислении F_{ij}^{Spr} учитываются только частицы, входящие в состав одного кластера, их амплитуда дается выражением

$$F_{ij}^{Spr} = C|r_{ij} - \sigma|\hat{r}_{ij}, \quad (3)$$

где коэффициент жесткости $C = 4k_B T/\sigma$. Эти силы регулируются весовой функцией, которая определяет порядок взаимодействия между диссипативными частицами. Посредством изменения консервативного взаимодействия между частицами можно осуществить построение

полимера, коллоидного раствора, амфифильной молекулы или смеси. В частности, моделирование линейных или разветвленных полимеров может быть произведено при помощи последовательного соединения шариков пружинами, которые обычно характеризуются гармонической силой f^H . Консервативная сила также отвечает за мягкие парные взаимодействия притяжения и отталкивания, которые для полимеров определяются на основании параметра взаимодействия Флори–Хаггинса χ .

Стандартная форма потенциала взаимодействия представляет собой перевернутую параболу

$$u(r_{ij}) = \frac{1}{2} a_{ij} (1 - r_{ij})^2, \quad (4)$$

где a_{ij} - сила взаимодействия. Это дает приращение консервативной силы, которое принимает вид

$$F_{ij}^{(c)} = \begin{cases} a_{ij} (1 - r_{ij}/r_c) \hat{r}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (5)$$

где a_{ij} – амплитуда максимального отталкивания силовых центров i и j , $\hat{r}_{ij} = (r_i - r_j)/r_{ij}$ - единичный вектор, проведенный от частицы j к частице i . Сила равна нулю, когда расстояние между частицами i и j равно $r_{ij} > r_c$ и подразумевается, что все шарики фактически имеют единичный диаметр r_c . Мягкость частиц и взаимодействия между ними, которые проявляются на малых расстояниях, позволяют создать корректную модель крупных доменов на более длинных временных масштабах. При использовании малых радиусов обрезки r_c для консервативной силы результативность программы ДДЧ возрастает, что позволяет получать достаточно длинные траектории и, как следствие, производить более точные вычисления термодинамических свойств системы. Кроме того, поскольку в методе ДДЧ диссипативные силы определены как линейные функции расстояния между взаимодействующими центрами, различные силовые центры могут занимать одну и ту же область пространства, что означает отсутствие исключенного объема. Это ускоряет диффузию и фазовое разделение в системе.

Парная диссипативная (тормозящая) сила определяется посредством проецирования относительных скоростей на оси между частицами:

$$F_{ij}^{(D)} = -\gamma \omega^D(r_{ij}) [(v_i - v_j) \hat{r}_{ij}] \hat{r}_{ij}, \quad (6)$$

где $\gamma = 4,5 \tau^{-1}$ – коэффициент трения, $\omega^D(r_{ij})$ – весовая функция, она описывает гидродинамическое трение, уменьшающее энергию частиц.

И, наконец, стохастическая сила, которая действует на частицы, также парная по своей природе, принимает следующую форму:

$$F_{ij}^{(R)} = \xi \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{r}_{ij}, \quad (7)$$

где параметр ξ характеризует силу теплового шума, а θ_{ij} – случайная величина, имеющая нормальное распределение, ее среднее значение равно нулю, а дисперсия - $\gamma k_B T / \tau$ (τ – время корреляции). Как и диссипативная сила, она является центральной. Эта сила возвращает энергию в систему, компенсируя действие диссипативной силы, т.е. обеспечивает выполнение законов сохранения. Эспаньол и Уорнер [18] показали, что моделируемая система представляет собой канонический ансамбль и подчиняется флуктуационно-диссипативной теореме, это обеспечивает переход системы в хорошо выраженное равновесное состояние. В работе [18] показано, что одна из двух весовых функций, входящих в уравнение (6) и (7), может быть выбрана произвольно, и этот выбор определяет вторую весовую функцию. Для простоты весовые функции обычно задаются в следующей форме:

$$(\omega^R(r_{ij}))^2 = \omega^D(r_{ij}) = \begin{cases} (r_c - r_{ij})^2, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (8)$$

Функция $\omega^R(r_{ij})$ определяет направление действия силы между частицами. Существует также взаимосвязь между константами γ и ξ , $\xi^2 = 2 \gamma k_B T$, обеспечивающая отклик моделируемой системы на изменение энергии или температуры. Все силы являются парными и короткодействующими по отношению к взаимодействию между частицами, их сумма равна нулю, кроме того, линейные и угловые моменты сохранены, гидродинамика жидкости удовлетворяет уравнению Навье – Стокса. Уравнения движения интегрируются различными способами, схожими с теми, что применяются в МД.

Интегрирование системы уравнений движения (1) осуществляется с помощью модифицированного метода скоростей Верле [19] с шагом $\Delta t = 0.05\tau$.

Для того чтобы определить силовые константы a_{ij} , необходимо рассчитать параметр Флори – Хаггинса χ_{ij} для компонент i и j . Значения a_{ij} связаны с χ_{ij} простым соотношением [20]

$$a_{ij} = 25 + 3.497 \chi_{ij} k_B T, \quad (9)$$

Когда $a_{ij} \sim 25$, это означает хорошую смешиваемость частиц i и j , т.к. $\chi_{ij} \sim 0$. Чем больше значение a_{ij} , тем больше термодинамическая несовместимость двух компонент.

Оценка значений χ_{ij} была выполнена с помощью расширенной теории Флори – Хаггинса, разработанной Бланко и Фаном [21; 22].

При построении модели ЦСР для моделирования методом ДЧ предполагается, что образование частиц меркаптида серебра и кластеров на их основе уже завершено. На поверхности кластеров располагаются функциональные группы $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, $-\text{NH}^{3+}$. Модель ЦСР включает в себя две подсистемы – кластеры МС и молекулы растворителя. Использование ДДЧ предполагает, что все компоненты модели должны быть построены из сферических силовых центров одинакового диаметра σ , значение которого является единицей масштаба моделируемой системы. В методе ДДЧ полагается, что $\sigma = 3$. При построении модели ЦСР в качестве значения σ , был выбран средний размер функциональных групп и молекулы воды. Кластеры из частиц МС были построены из N силовых центров, соединенных друг с другом постоянными связями. Деформация связей описывается законом Гука. Число частиц в составе кластера и характер их соединения выбран таким образом, чтобы придать кластеру форму, близкую к сферической. Предполагается, что каждый кластер содержит три вида термодинамически несовместимых звеньев: гидрофильные $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ (подсистема A), $-\text{NH}^{3+}$ (B) и гидрофобные $-\text{CH}_n-$ (C). Молекулы растворителя образуют подсистему (D). Наличие низкомолекулярных ионов учитывается посредством введения в состав кластеров различного числа функциональных групп. Это подразумевает, что часть функциональных групп связана с ионами противоположного заряда. Размер кластера МС, число функциональных групп на поверхности, процент активных силовых групп и характер их распределения по поверхности являются главными параметрами новой модели.

Изучение эволюции смеси кластеров МС и воды производится в кубической ячейке моделирования с длиной ребра L при наложенных периодических граничных условиях. Общее число силовых центров в модели равно $3L^3$, что соответствует среднечисленной плотности $\rho = 3$. Такой выбор ρ необходим для корректного описания гидродинамического переноса вещества внутри системы [20].

Для проведения конкретных расчетов была использована модифицированная авторами версия программы DPD_Chem [23]. Чтобы проверить работоспособность разработанной модели ЦСР, мы построили несколько вариантов начальных состояний системы со случайным распределением силовых центров в кубической ячейке с длиной ребра $L = 16\sigma$. В этом случае общее число частиц составляет 12288. Объемная доля силовых центров в составе кластеров МС была выбрана равной 5% от общего числа частиц системы. Размер кластеров варьировался от 14 до 20 силовых центров, из которых 2 – 4 силовых центра в пропорции 1:1 соответствовало подсистемам A и B

(моделирующим функциональные группы). Примеры построенных вариантов модельных кластеров МС показаны на рис. 4.

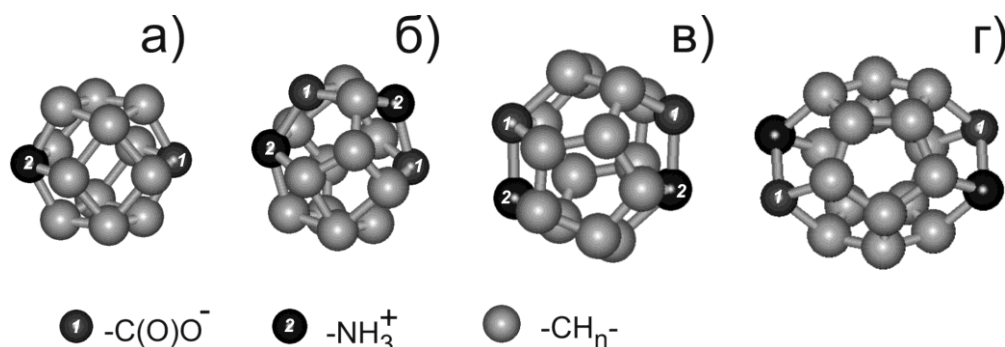


Рис. 4. Примеры использованных моделей кластеров МС с общим числом частиц: а – $N = 14$, б – $N = 16$, в – $N = 18$, г – $N = 20$

Влияние неучтенных особенностей начального распределения устранялось посредством проведения серии из трех независимых расчетов со статистически независимых начальных состояний. Переход системы в равновесное состояние контролировался с помощью расчета структурных факторов $S(q)$ по стабилизации положений максимумов, отвечающих масштабам формирующихся структур.

Общее время моделирования составляет $1 \times 10^6 \Delta t$. Для наглядности все частицы растворителя удалены с данных изображений. Варианты ячеек моделирования (а) и (б) отличаются начальным размещением мезоскопических частиц.

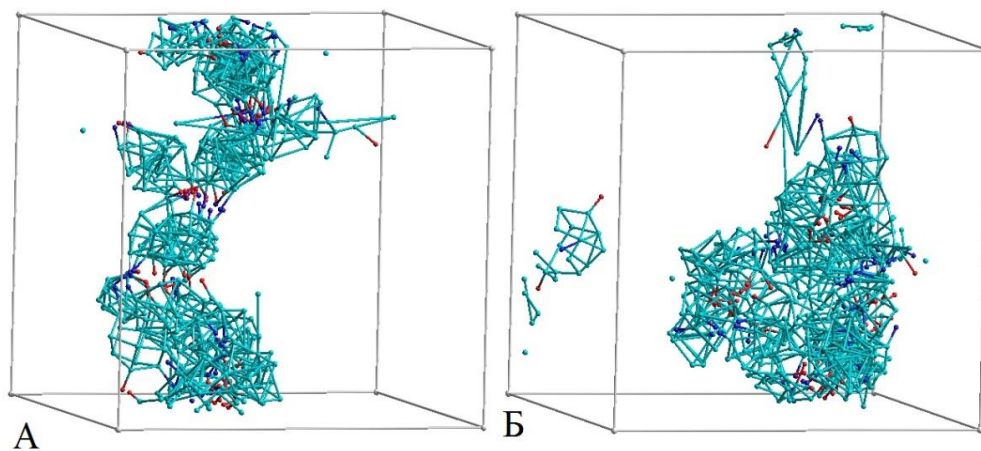


Рис. 5. Примеры конечных состояний ячеек моделирования, полученные при использовании кластеров МС, содержащих $N = 16$ силовых центров. Суммарное число силовых центров типа А и В (включенных в состав кластера в равной пропорции) равно 4

В ходе выполненных расчетов удалось проследить постепенное формирование и укрупнение агрегатов из кластеров меркаптида

серебра. Начиная с некоторого момента времени, они замыкаются сами на себя через периодические граничные условия. Таким образом, в ходе тестовых расчетов нам удалось пронаблюдать возникновение волокон гель-сетки из кластеров МС.

Построенная модель будет использована для исследования процесса формирования гель-сетки и факторов, влияющих на развитие ее топологических особенностей. Размеры кластеров, количество функциональных групп и особенности их распределения по поверхности кластеров будут основными параметрами расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках двух государственных заданий ТвГУ на выполнение НИР «Наноструктурированные супрамолекулярные гидрогели из биоактивных веществ для медицинского применения» (Проект № 3.18.41.2011) и «Разработка и освоение гелетехнологий нового типа как основа создания сверхвысокопрочных волокон и лекарственных препаратов» (Приказ № 2596 от 3.11.2011 г.). Авторы также выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100k.

Список литературы

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Лань, 2010. 416 с.
2. Maity G.C. // J. of Physical Sciences. 2007. V. 11, № 1. P. 156 – 171.
3. Brunsveld L., Folmer B. J. B., Meijerand E. W. R. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P.4071 – 4097.
4. Pradip K. S., Sudip M. // Soft Matter. 2011. V.7, № 9. P. 4234-4241.
5. Mandal S., Gole A., Lala N. // Langmuir. 2001. V. 17, №20. P. 6262-6268.
6. П. В. Комаров, А. Н. Супрун, П. М. Пахомов // Физико-химия полимеров. 2013. № 18. С. 152-160.
7. Комаров П.В., Пахомов П.М., Овчинников М.М. Супрамолекулярные гели. Тверь.: Тверской государственный университет. 2011. 272 с.
8. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 1. С.75 – 79.
9. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д. Изучение процесса гелеобразования в водных растворах цистеина и нитрата серебра // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 1. С. 75.
10. Комаров П.В., Санников И.П., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 11 – 12. С. 82 – 87.
11. Комаров П.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 1-2. С. 5-13.
12. Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Коллоид. журн. 2011. Т. 73, № 4. С. 470 – 482.
13. Комаров П.В., Михайлов И.В., Алексеев В.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журн. структурной химии. 2012. Т. 53, № 5. С.1006 – 1023.

14. Khalatur P.G. // Polymer Science: A Comprehensive Reference. 2012. V. 1. P. 417–460. Amsterdam: Elsevier BV.
15. Fraaije J. G. E. M. J. Chem. Phys. 1993, 99, 9202.
16. Moller-Plathe F. // Soft Materials 2002 V. 1, №1. P. 1.
17. Lyubartsev A.P., Karttunen M., Vattulainen I., Laaksonen A. // Soft Materials. 2003. V 1, № 1. P. 121.
18. Español, P., Warren, P. B. // Europhysics Letters. 1995, V. 30, № 4. P. 191 – 196.
19. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, UK. 1987.
20. Groot R.D., Warren P.B. // J. of Chemical Physics. 1997. V. 107, № 11. P. 4423.
21. Blanco M.J. Molecular silverware. I. // Comput. Chem. 1991. V. 12, № 2. P. 237.
22. Fan C.F., Olafson B.D., Blanco M., Hsu S.L. // Macromolecules. 1992. V. 25, № 14. P. 3667.
23. DPD_Chem, http://polymer.physik.uni-ulm.de/~khalatur/exchange/DPD_Chem/team.htm

MESOSCOPIC MODEL OF GELATION IN SOLUTION OF L-CYSTEINE AND SILVER NITRATE

A.M. Suprun¹, P.V. Комаров^{1,2}, S.D. Khiznyak¹, P.M. Pakhomov¹

¹Tver State University

²INEOS RAS, Moscow

Issues of construction of a large-scale model of the formation of the gel network in an aqueous solution of cysteine and silver nitrate by the method of dissipative particle dynamics have been considered.

Keywords: hydrogel, cysteine-silver solution a supramolecular gel.

Об авторах:

СУПРУН Анастасия Михайловна – студентка IV курса Тверского государственного университета.

КОМАРОВ Павел Вячеславович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ИНЭОС РАН, доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лабораторией, Тверской государственный университет, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета

УДК 542.943-92+542.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРМЕНТМАГНИТНЫХ
НАНОЧАСТИЦ В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

**О.В. Матвеева¹, Н.В. Лакина¹, Ю.Ю. Косивцов¹, В.Г. Матвеева¹,
Е.И. Шиманская¹, Л.М. Бронштейн^{2,3}**

¹Тверской государственной технической университет

²Indiana University, USA

³King Abdulaziz University, Saudi Arabia

Проведены исследования активности ферментмагнитных наночастиц в синтезе полупродукта витамина Е. Полученные результаты, показывают высокую активность биокаталитической системы при рН=6-7, температуре синтеза 50^oС, стабильность действующего биокатализатора составила десять рабочих циклов. Таким образом, применение ферментмагнитных наночастиц в тонком органическом синтезе является перспективным направлением в биотехнологии.

Ключевые слова: ферментмагнитные наночастицы, синтез триметилгидрохинона, витамин Е, каталитическое окисление.

В настоящее время промышленное использование ферментов является актуальным в связи с их высокой специфичностью. Однако их высокая неустойчивость к воздействию повышенных температур и к действию различного рода растворителей, характерных для ведения процесса тонкого органического синтеза, значительно невелирует масштабы возможного применения высокоспецифичных ферментов. Одним из решений этой проблемы является иммобилизация ферментов на различные неорганические и органические носители. В настоящее время достигнуты значительные успехи в технологии иммобилизации ферментов, что позволяет многократно использовать дорогостоящие ферменты. Но традиционные методы разделения гетерогенных систем (фильтрование и центрифугирование) способствуют значительной дезактивации иммобилизованного фермента [1, с. 1889, 2, с. 440].

Магнитовосприимчивые наночастицы представляют собой перспективную альтернативу традиционным носителям для иммобилизации ферментов. Магнитное отделение иммобилизованных ферментов позволяет не только увеличить устойчивость ферментов, но и сократить ряд химико-технологических стадий процессов отделения (фильтрование или центрифугирование) [3].

В настоящей работе проведены исследования активности фермента пероксидазы (КФ 1.11.07), иммобилизованной на магнитные наночастицы γ -оксида железа. Предварительно синтезированные и стабилизированные ферментмагнитные частицы γ -оксида железа по методике [4] изучались в процессе синтеза полупродукта витамина Е – триметилгидрохинона. Изучено влияние рН, температуры на скорость

реакции окисления триметилфенола до триметилгидрохинона и стабильность полученных ферментмагнитных наночастиц.

Материалы и методы

Материалы

В качестве субстрата использовался триметилфенол чда (Sigma 99,9 %), пероксид водорода чда – 30 %. Для приготовления биокатализатора применялись: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH, очищенная пероксидаза корня хрена с активностью 150 ед/мг (Великобритания), в качестве стандартного вещества для хроматографического анализа использовался триметилгидрохинон чда (Sigma 99,9 %).

Синтез биокатализатора

Наночастицы магнетита были синтезированы путем осаждения Fe^{2+} и Fe^{3+} в щелочных условиях в атмосфере азота при 25 °С. Кислый раствор (25 мл) соли железа (2,8 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 5,2 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) добавляют по каплям к NaOH (250 мл, 1,5 М) при постоянном перемешивании. Мгновенный черный осадок Fe_3O_4 улавливали неодимовым магнитом, промывали, нейтрализовали и хранили в дистиллированной воде для дальнейшего использования.

Для стабилизации магнитных наночастиц использовался 0,1 М раствор цитрата натрия. Затем магнетитовые суспензии обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин и смешивали с раствором HRP от $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Смесь перемешивали при температуре 4 °С в течение 6 часов.

Методика проведения процесса окисления триметилфенола

Реакция окисления проводилась в стеклянном реакторе (рис. 1), который обеспечивает независимый контроль над параметрами, такими, как концентрация субстрата и концентрация перекиси водорода, концентрация биокатализатора, температура и скорость перемешивания. Суспензия катализатора и раствор субстрата (30 мл) в растворе этанола были помещены в реактор. В течение всей реакции дискретно добавляют пероксид водорода, в количестве, эквивалентном содержанию субстрата, для предотвращения субстратного ингибирования. pH среды поддерживались с помощью фосфатных буферов. Высокая скорость перемешивания гарантирует хорошее смешивание без ограничения диффузии. Образцы реакционной смеси периодически извлекались для анализа с помощью метода жидкостной хроматографии. В конце каждого эксперимента катализатор был отделен фильтрацией.

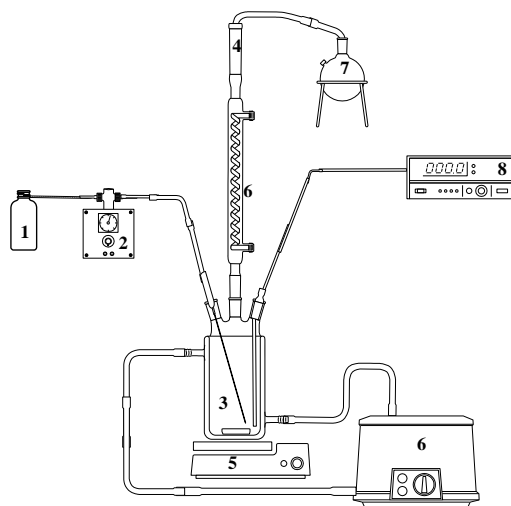


Рис. 1. Схема установки для проведения процесса окисления триметилфенола: 1 – Магнитное перемешивающее устройство; 2 – стеклянный реактор (ячейка); 3 – термостат; 4 – емкость с перекисью водорода; 5 – HPLC-насос; 6 – холодильник; 7 – pH-метр; 8 – сборник для конденсата

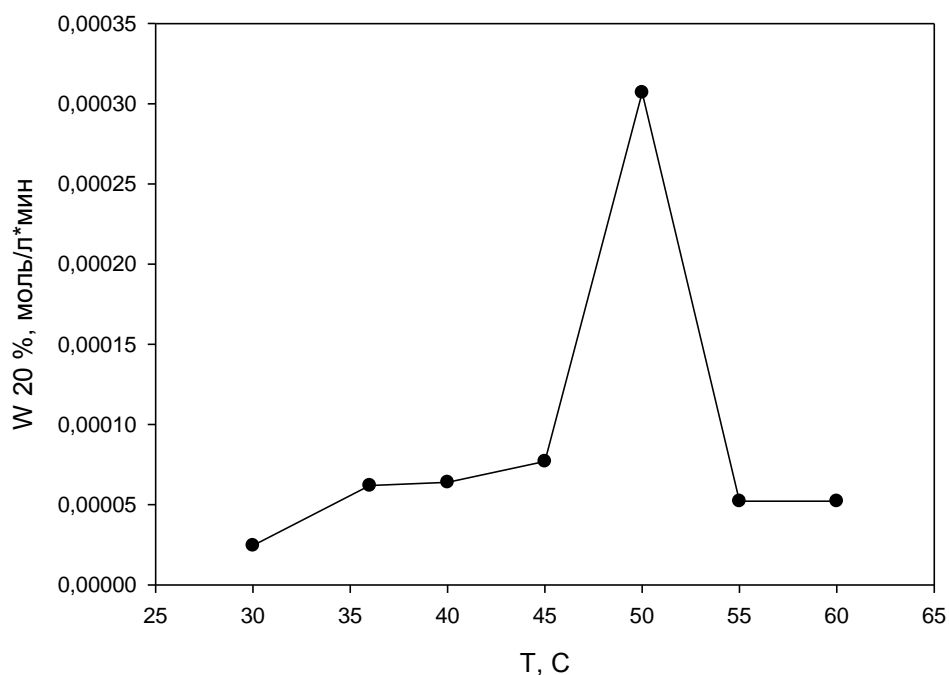
Методика анализа реакционной смеси методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Хроматографический анализ проводился методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В ходе анализа была использована ВЭЖХ Ultimate 3000 (Dionex), оборудованная ультрафиолетовым датчиком и массовым спектрометром – API-2000. Использовалась аналитическая колонка из вольфрама колонка на 25 см, характеризующаяся теоретическим числом пластины 45000. Luna C18 (7 μm) служил в качестве неподвижной фазы, тогда как растворы ацетонитрила/воды использовались в качестве мобильной фазы. Расход был постоянным 2 мл/мин при 70 барах и 30 °С. Ультрафиолетовая длина волны датчика поддерживалась при 254 нм.

Результаты

Способ получения ферментмагнитных частиц является простым. Размер полученных частиц был определен с помощью метода лазерного светорассеяния. Рассчитанный средний размер частиц 90 нм.

В ходе экспериментов было исследовано влияние температуры на скорость окисления триметилфенола до триметилгидрохинона с помощью полученного биокатализатора. Влияние данного параметра было исследовано при изменении температуры реакции окисления от 30 до 60 °С (рис. 2). Опыт проводился при $\text{pH} = 6,5$, $c_0(\text{ТМФ}) = 0,0018$ моль/л.



Р и с . 2 . - Влияние температуры на окисление субстрата при 20% конверсии триметилфенола

Данный график показывает влияние температуры на скорость окисления субстрата (триметилфенол) при 20 % конверсии.

Рис. 2. показывает, что температура 50 °С является оптимальной.

Влияние концентрации субстрата было исследовано при изменении концентрации триметилфенола. Температура реакции была 50 °С, рН =6,5. Кривая представлена на рис. 3.

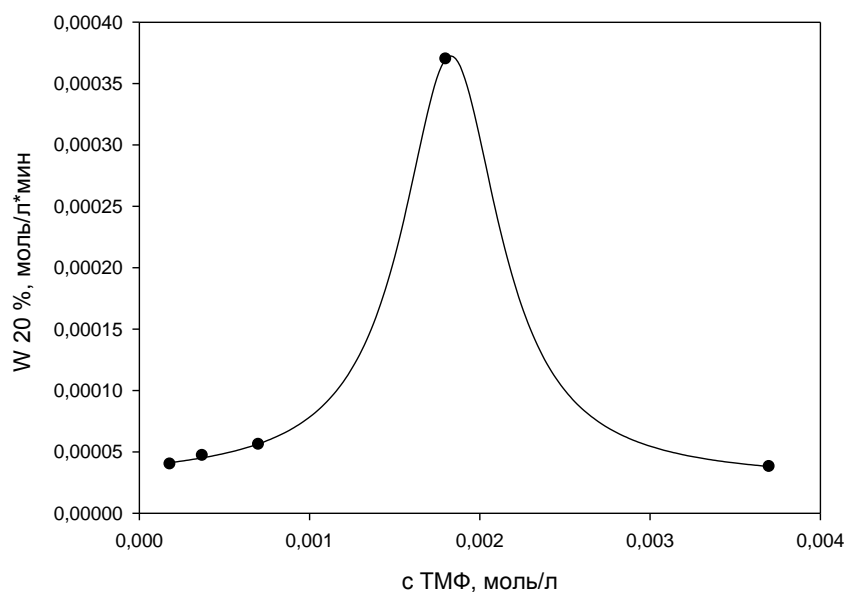


Рис. 3. Влияние концентрации триметилфенола на скорость окисления

Рис. 3. показывает, что скорость реакции увеличивалась до определенной концентрации триметилфенола, что может быть объяснено дезактивацией пероксидазы высокой концентрацией субстрата.

Чтобы исследовать влияние рН на скорость окисления триметилфенола, реакция проводилась при различных рН от 4,5 до 9,5, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_0(\text{ТМФ}) = 0,0018\text{ моль/л}$ (рис. 4).

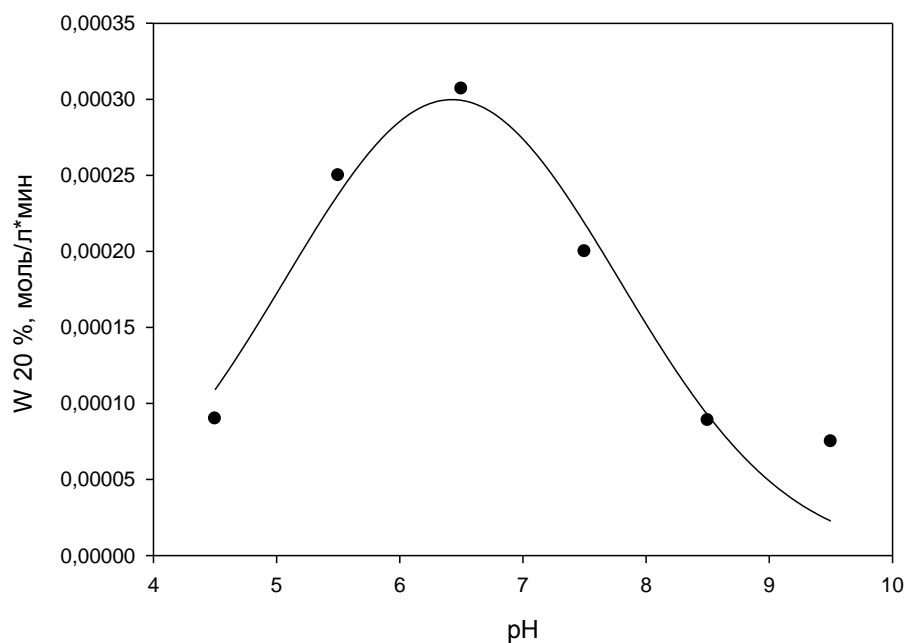


Рис. 4. Влияние рН на окисление субстрата при 20 % конверсии триметилфенола

Максимальная селективность наблюдается, когда реакция выполнена при рН 6,5 (рис. 4). При рН ниже, чем 6, и выше, чем 8, сильно уменьшается скорость окисления.

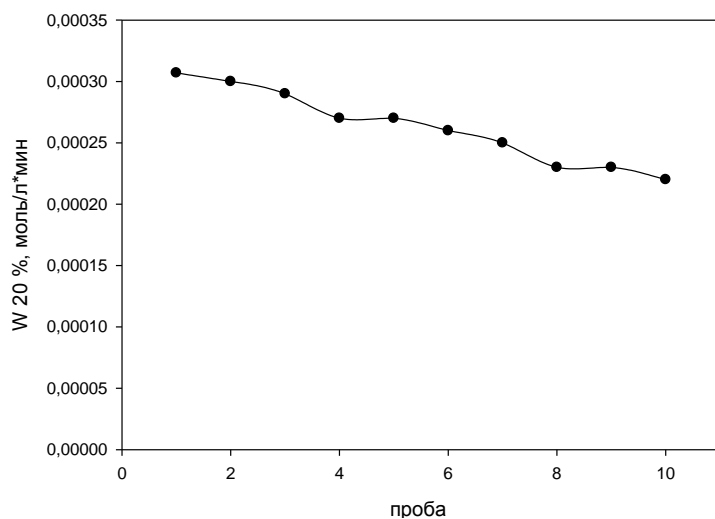


Рис. 5. Определение стабильности активности ферментмагнитных наночастиц

Для оценки стабильности синтезируемых биокатализаторов были выполнены 10 последовательных экспериментов окисления с теми же самыми образцами (рис. 5).

При повторных экспериментах можно заметить сильную дезактивацию ферментмагнитных наночастиц.

Часто результатом иммобилизации фермента является изменение нативной структуры. Вследствие этого, иммобилизация путем адсорбции, комплексообразования или ковалентной связи часто сопровождается потерей каталитической активности, но метод адсорбции пероксидазы на магнитные наночастицы в нашем случае показал хорошие результаты. Биокатализатор на основе магнетита и пероксидазы может быть легко восстановлен и использован повторно. Таким образом, биокатализатор на основе магнетита и пероксидазы является перспективным в процессе окисления триметилфенола до триметилгидрохинона.

Благодарим за финансовую поддержку Министерство образования и науки РФ, а также Российский фонд фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Thais F. Schmidt, Luciano Caseli, David S. dos Santos Jr., Osvaldo N. Olivera Jr. // *Materials Science and Engineering C*. 2009. P. 1889–1892.
2. Raffaella Perazzini, Raffaele Saladino, Melissa Guazzaroni, Claudia Crestini. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2011. V.19. P. 440–447.
3. Stephane C. Corgie , Patarawan Kahawong , Xiaonan Duan , Daniel Bowser , Joseph B. Edward , Larry P. Walker and Emmanuel P. // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 1940–1951.
4. Faquan Yu., Yongzhuo Huang, Adam J. Cole, victor C. Yang // *Biomaterials* 2009. V. 30. P. 4716 – 4722.

INVESTIGATION OF ENZYMEMAGNETIC NANOPARTICLES IN FINE ORGANIC SYNTHESIS

O.V. Matveeva¹, N.V. Lakina¹, Yu.Yu. Kosivtsov¹, V.G. Matveeva¹, E.I. Shimanskaya¹, L.M. Bronshtejn^{2,3}

¹Tver State Technical University, Tver

²Indiana University, USA

³King Abdulaziz University, Saudi Arabia

The research of activity of enzymemagnetic nanoparticles in the synthesis vitamin E intermediate was conducted. The results show high biocatalyst system activity at pH 6-7, the process temperature is 50 ° C, the stability of the active biocatalyst is ten cycles. Thus, the use of enzymemagnetic nanoparticles in fine organic synthesis is promising for biotechnology.

Keywords: *enzymemagnetic nanoparticle, trimethylhydroquinone synthesis, vitamin E, catalytic oxidation.*

Об авторах:

МАТВЕЕВА Ольга Валентиновна – аспирант, ассистент кафедры БТиХ ТвГТУ, olechkamatveeva@mail.ru

ЛАКИНА Наталия Валерьевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры БТиХ ТвГТУ, lakina@yandex.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры БТиХ ТвГТУ, kosivtsov@science.tver.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры БТиХ ТвГТУ, matveeva@science.tver.ru

ШИМАНСКАЯ Елена игоревна – аспирант, старший преподаватель кафедры БТиХ ТвГТУ, shimanskaya-tstu@yandex.ru

БРОНШТЕЙН Людмила Михайловна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Университета штата Индиана, США, lybronst@idiana.edu

ОБЗОР НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА 2-МЕТИЛ-1,4-НАФТОХИНОНА

**Е.И. Шиманская, В.Ю. Долуда, О.В. Матвеева,
М.Г. Сульман, Э.М. Сульман**

Тверской государственной технической университет

Витамин К₃ является синтетическим аналогом природных витаминов К, но не уступает им в активности. Он необходим для нормальной свертываемости крови, регулирует и поддерживает нормальное образование протромбина. В настоящем обзоре представлены основные существующие методы синтеза витамина К₃ из различных субстратов. 2-метил-1-нафтол является более подходящим субстратом с точки зрения селективности, однако процесс его синтеза достаточно трудоемок, в связи с этим промышленный интерес представляет в качестве субстрата 2-метилнафталин, который гораздо дешевле по сравнению с 2-метил-1-нафтолом и извлекается из каменноугольной смолы.

Ключевые слова: 2-метилнафталин, 2-метил-1-нафтол, 2-метил-1,4-нафтохинон, некаталитическое окисление, каталитическое окисление, викасол.

Витамины группы К применяют при кровоточивости и геморрагических диатезах, их назначают при геморрагической болезни новорожденных, гепатитах, циррозе печени, язвенной болезни желудка, при маточных кровотечениях, а также при болезни Боткина и хронических поражениях кишечника. Большие количества витамина К находятся в растениях (шпинате, капусте, тыкве и др.), а также в продуктах животного происхождения, печени. Интенсивно синтезируют витамины К микроорганизмы толстого кишечника. Витамины группы К обладают стимулирующим влиянием на синтез в печени протромбина и других факторов свертывания крови, он благоприятствует синтезу АТФ, ряда ферментов. При его недостаточности наблюдается снижение содержания в крови протромбина и других факторов свертывания крови [1].

Витамин К₃ является единственным синтетическим витамином группы К, однако его активность не уступает активности природных витаминов.

Витамин К₃. Субстраты для его синтеза

Витамин К₃ относится к веществам, которые улучшают свертываемость крови и косвенно влияют на кальцификацию костной ткани и скорлупы. Он участвует в клеточном метаболизме, в процессах

коагуляции крови, регулируя и поддерживая нормальное образование протромбина. Недостаток витамина К₃ приводит к снижению содержания протромбина в крови и нарушению процессов свертываемости крови [2]. Плохая растворимость 2-метилнафталина (менадиона) в воде заставила ряд исследователей искать пути его превращения в водорастворимый витамин К₃ путем введения в его молекулу сульфогруппы. Это достигалось действием на 2-метилнафталин сульфита или бисульфита щелочного металла. Реакция получения сернистой кислоты протекает по следующей схеме (рис. 1):

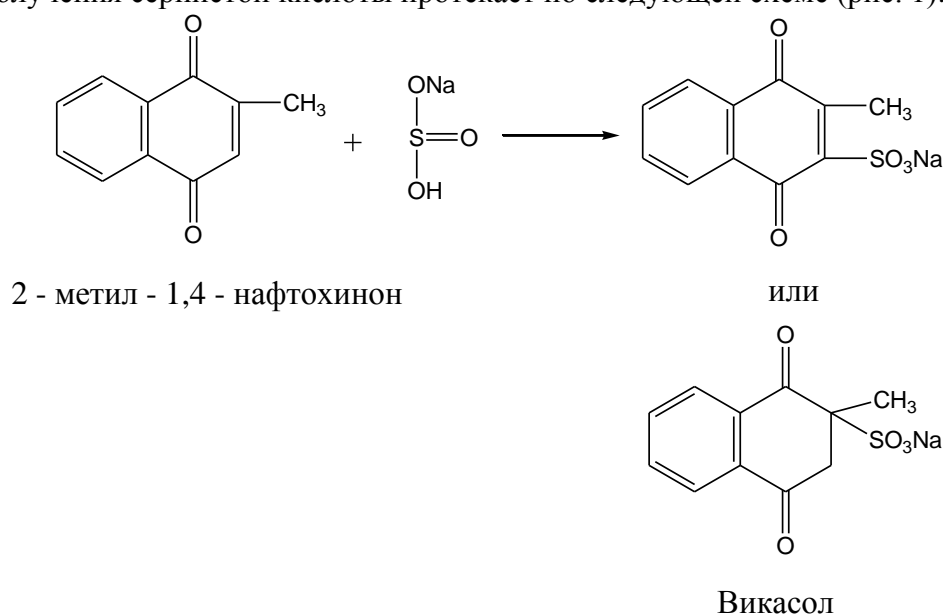


Рис. 1. Получение водорастворимого витамина К₃

Получаемое бисульфитное производное – витамин К₃ – названо викасолом.

Викасол – натриевая соль бисульфитного производного 2-метил-1,4-нафтохинона, 2-метил-1,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидро-2-нафталинсульфонат натрия - бесцветные кристаллы с температурой плавления 154 – 157 °С; имеет горький вкус. Он хорошо растворим в воде, трудно в спирте, почти нерастворим в эфире, малотоксичен и поэтому имеет большие преимущества для терапевтического применения; по активности равнозначен менадиону.

Для синтеза витамина К₃ в качестве субстратов чаще всего используют 2-метилнафталин и 2-метил-1-нафтол. 2-метилнафталин содержится в каменноугольной смоле и нефти. В промышленности их получают фракционной перегонкой каменноугольной смолы. Из фракции, выкипающей при 230 – 250 °С, 2-метилнафталин выделяют вымораживанием. 2-метилнафталин синтезируют каталитическим

восстановлением (Zn в HCl, никель Ренея) хлорметильных производных нафталина (выход 70 – 90 %).

2-метил-1-нафтол является ценным соединением-предшественником, используемым в различных органических синтезах. Так, из него получают красители, средства защиты растений, стабилизаторы в производстве эластомеров, душистые вещества и т.д. [3]. Исходный материал, 2-метил-1-нафтол, стоит дороже, чем 2-метилнафталин. В настоящее время 2-метил-1-нафтол получают путем реакции Фриделя – Крафтса, используя AlCl₃ в качестве кислотного катализатора Льюиса из 1-нафтола и хлористого метила. Синтез 2-метил-1-нафтола проводят путем селективного метилирования 1-нафтола в газовой фазе с метанолом, в качестве алкилирующего агента, а также в присутствии каталитической системы в виде смешанных оксидов Mg-Fe [4].

Окисление 2-метилнафталина

Некаталитическое окисление 2-метилнафталина

Основным способом промышленного получения 2-метил-1,4-нафтохинона является некаталитическое окисление 2-метилнафталина хромовой смесью [2]. Производство витамина К₃ по этой технологии неэкологично вследствие обилия сточных вод, содержащих токсичные соединения хрома, смолы и кислоты. Такое производство неэкономично, поскольку избирательность целевой реакции не превышает 40 % (рис 2).

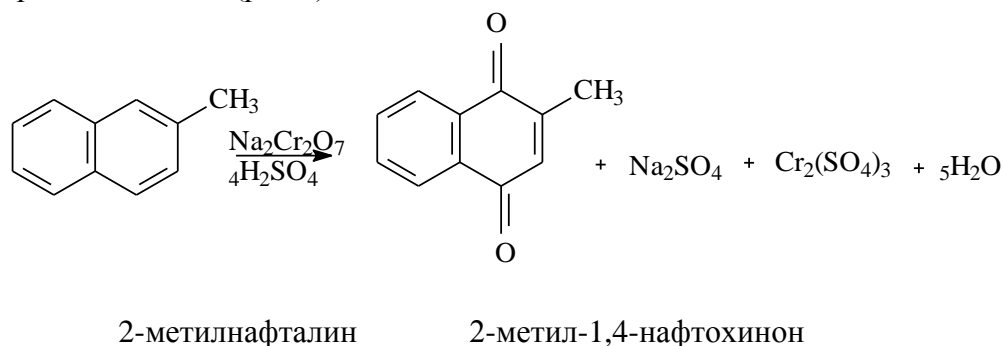


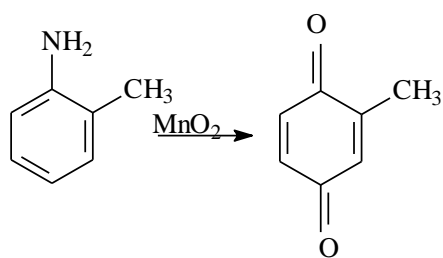
Рис. 2. Промышленный метод синтеза 2-метил-1,4-нафтохинона

Исходное сырье – 2-метилнафталин – получают путем перегонки каменноугольной смолы.

Другой путь промышленного синтеза витамина К₃ - конденсация толухинона с бутадиеном и окисление продукта конденсации хромпиком с выходом около 30% на ортолуидин. Последний является

исходным сырьем для получения толухинона путем окисления MnO_2 [5].

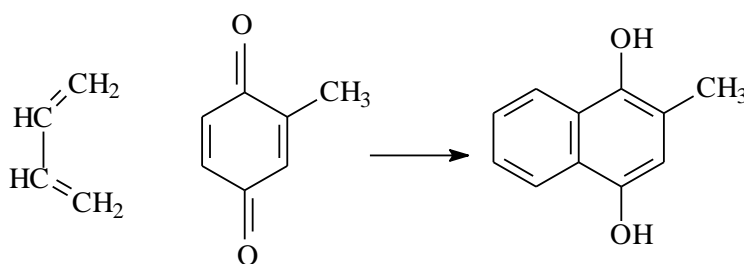
Получение толухинона:



Орто-толуидин

Толухинон

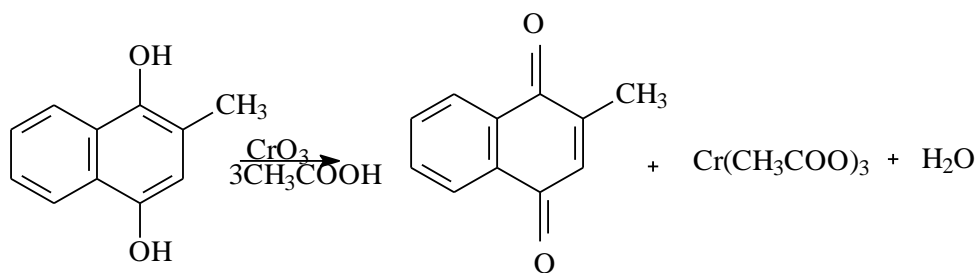
Конденсация толухинона и бутадиена:



Бутадиен

2-метил-1,4-нафтогидрохинон

Окисление промежуточного продукта:



2-метил-1,4-нафтохинон

Рис. 3. Получение 2-метил-1,4-нафтохинона конденсацией толухинона и бутадиена

Этот метод синтеза витамина K_3 имеет лишь одно преимущество – доступность сырья (бутадиен получают на заводах синтетического каучука), но сам синтез довольно сложен, и выход практически не превышает 30 – 35 %.

Более эффективным методом синтеза витамина K_3 является получение его в одну стадию из 2-метилнафталина с выходом 40 %

вместо трех стадий синтеза при получении витамина K_3 из *o*-толуидина с выходом 30 – 35 %. Однако производство витамина K_3 по этой технологии неэкологично вследствие обилия сточных вод, содержащих токсичные соединения хрома, смолы и кислоты. Данная технология нуждается в усовершенствовании. Многие исследователи ищут пути увеличения выхода основного продукта и уменьшения отходов.

Авторами [6] была предложена модификация существующего метода. В качестве окислителя использовался оксид хрома, авторы варьировали соотношения окислитель/субстрат/растворитель и смогли достичь выхода 56 %. Эти же авторы [7] в качестве окислителя использовали водные отходы электролитических производств, содержащих шестивалентный хром, концентрацией 150 г/л в пересчете на CrO_3 , смешанный с 30 мл серной кислоты. В данном случае выход целевого продукта достигает 68 %, однако авторы ни в первом, ни во втором случае не решают проблему токсичных отходов.

Некаталитическое окисление 2-метилнафталина 30 %-ным раствором пероксида водорода в уксусной кислоте позволяет получить 2-метил-1,4-нафтохинон с выходом 30 % [8]. Авторы предполагают, что окисление протекает через образование надуксусной кислоты.

Авторы Х. Орита, М. Шимицу и др. [9] вместо уксусной кислоты использовали муравьиную кислоту в качестве растворителя. Они также предполагают, что в качестве переносчика кислорода выступает образующаяся в процессе реакции $HC(O)OOH$. Максимальный выход продукта в данном процессе не превышает 22%.

Используя сульфат марганца (III) в качестве окислителя, М. Перисами и М. Батт [10] получили 2-метил-1,4-нафтохинон с выходом 55%.

Точно так же 2-метилнафталин может быть успешно окислен комбинацией окислителей $Ce(CH_3SO_3)_4$ и CrO_3 с образованием двух изомерных нафтохинонов. Максимальный выход в данном процессе достигает 63% [11].

Авторы [12] проводили окисление 2-метилнафталина озоном в уксусной кислоте. Основными продуктами этой реакции являются гидроперекиси, и лишь в незначительном количестве образуется 2-метил-1,4-нафтохинон.

Авторы [13] при окислении достигли практически 80 % выхода. Окисляли пероксидом с использованием сильной минеральной кислоты в качестве окислителя (активация пероксида Бренстедовской кислотой). Использовали уксусную кислоту в качестве растворителя с добавлением 96 % серной кислоты, также в раствор добавляли уксусный ангидрид. Окисление проводили пероксидом водорода. Полученный в результате реакции раствор помещали в смесь 200 мл $CHCl_3$ и 200 мл холодной

воды. Продукт экстрагировался с органической фазой. Региоизомер можно исключить повторной кристаллизацией из этилацетата/гексана.

Некаталитическое окисление 2-метилнафталина дает невысокий выход основного продукта вследствие образования большого количества побочных соединений, для повышения выхода продукта требуются сильные окислители. Таким образом, для повышения селективности требуется использование различных каталитических систем, которые позволяют использовать более мягкие условия проведения процесса.

Каталитическое окисление 2-метилнафталина

В присутствии матрицы Pd(II)-полистиролсульфоновой кислоты в качестве гетерогенного катализатора удалось получить 2-метил-1,4-нафтохинон с выходом 59 %, однако в данном случае используется 60 %-ный раствор H_2O_2 . И процесс длится 8 часов [14].

Металлоорганические (CH_3ReO_3) и неорганические оксиды рения (ReO_3 , Re_2O_7) также могут участвовать в гомогенной каталитической активации H_2O_2 [15]. При этом с использованием окисляющей системы, состоящей из рениевого катализатора и H_2O_2 в качестве стехиометрического окислителя, могут осуществляться различные интересные органические преобразования [16; 17]. Наилучшие результаты были достигнуты в этой области с катализатором окисления метилтриоксением (CH_3ReO_3 , МТО). Применяя $[CH_3ReO_3]$ для активации высококонцентрированного раствора H_2O_2 в ледяной уксусной кислоте, была получена эффективная окислительная система, которая позволила получить 2-метил-1,4-нафтохинон с выходом 47% [18].

Авторы [19] предложили использовать металлопорфириновые катализаторы MnTPPS, FeTMPS и FeTMPSAc. В качестве окислителя они использовали моноперсульфат калия. Максимальный выход 2-метил-1,4-нафтохинона составляет 46 %.

Авторы [20] окисляли 2-метилнафталин 30 % пероксидом водорода с использованием Ti- и Fe-содержащих цеолитов. С цеолитов вымывается железо, этот процесс сильно зависит от pH среды. Процесс идет до 20 часов, максимальная конверсия – 22 %, максимальная селективность – 45 %.

Авторами [21] витамин K_3 был синтезирован селективным окислением 2-метилнафталина пероксидом водорода, использующий Zr-MCM-41 катализатор. Катализатор Zr-MCM-41 показал растущую каталитическую активность внутри пор на поверхности кремния за счет полного ионного обмена. Окисление 2-метилнафталина проводилось в присутствии H_2O_2 с мольным соотношением 1:10 в ацетонитриле. Максимальный выход 2-метил-1,4-нафтохинона достигает 83,6 %. Авторы предположили, что реакция окисления

пероксидом водорода приводит к образованию и передвижению электрофильного кислорода на металлических частицах.

Авторы [22] в качестве катализатора предложили MCM-41. В качестве окислителя использовали третбутилгидропероксид. Максимальный выход 2-метил-1,4-нафтохинона составил 34%.

Авторы [23] изучали окисление 2-метилнафталина до 2-метил-1,4-нафтохинона с использованием в качестве окислителя H_2O_2 на различных катализаторах. Самая высокая конверсия при максимальной селективности была получена при использовании SeMCM-41 (Si/Se = 30). Также варьировались различные растворители для данной реакции: уксусная кислота, метанол, ацетонитрил, хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, изопропанол, ацетон, гексан и вода. Самые высокие конверсия (85 %) и селективность (68 %) были получены в среде уксусной кислоты при 100 °С, по сравнению с другими растворителями (реакции проводились при температуре кипения). В случае с другими растворителями конверсия была ничтожно мала. Это можно объяснить тем, что в присутствии H_2O_2 , уксусная кислота образует надуксусную кислоту, которая является более сильным окислителем, чем H_2O_2 , и эффективнее окисляет 2-метилнафталин в 2-метил-1,4-нафтохинон.

Авторы [24 – 26] использовали различные комплексы, содержащие медь, рутений и палладий в качестве катализатора, в качестве окислителя использовался пероксид водорода. Также к смеси добавляли кислоту, так как она помогает транспорту кислорода к ароматическому ядру. Комплексы не показали ни высокой активности, ни высокой селективности.

Каталитическое окисление 2-метилнафталина повышает выход 2-метил-1,4-нафтохинона, однако незначительно. Основным побочным продуктом является 6-метил-1,4-нафтохинон. Поэтому многие исследователи в качестве субстрата предлагают использовать 2-метил-1-нафтол, который позволяет избежать образования этого побочного продукта.

Некаталитическое окисление 2-метил-1-нафтола

Авторы [27] проводили процесс окисления 2-метил-1-нафтола в 2-метил-1,4-нафтохинон в отсутствие катализатора в среде органического растворителя или в расплаве 2-метил-1-нафтола при давлении (Р) кислорода или кислородсодержащего газа 3 атм и температуре не менее 20 °С. В качестве органических растворителей использовали толуол, CCl_4 , циклогексан, хлороформ, уксусную кислоту, циклогексанон, ацетонитрил и этиловый спирт. Самая высокая селективность 80 % при конверсии 76 % была достигнута при использовании в качестве растворителя толуола, при использовании CCl_4 была также достигнута 80 % селективность при 58 % конверсии. В полярных растворителях селективность и конверсия не превышали 20%.

Селективность некаталитического окисления 2-метил-1-нафтола больше на 30 % по сравнению с некаталитическим окислением 2-метилнафталина.

Каталитическое окисление 2-метил-1-нафтола

Авторами [28] был исследован процесс синтеза 2-метил-1,4-нафтохинона из 2-метил-1-нафтола с применением каталитических систем TiSBA-15 и TiMCM-41 (мезопористый кремнеземный сорбент SBA-15 был приготовлен с использованием трехблочного сополимера Pluronic P123 в качестве структурирующего агента в сильноокислых гидротермальных условиях). В качестве окисляющего агента использовали пероксид водорода. Для определения подходящего растворителя были проварьированы следующие вещества: ацетонитрил, этилацетат, уксусная кислота, надуксусная кислота, метанол и этанол. Самая высокая селективность при 100 % конверсии была достигнута при использовании ацетонитрила.

Авторы [29] предложили способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона путем каталитического окисления 2-метил-1-нафтола или его смеси с 2,4-диметил-1-нафтолом в двухфазной системе, в которой окисляемое вещество вводили в реакцию в растворе не смешивающегося с водой органического растворителя, предпочтительно трихлорэтилена. В качестве катализатора использовали водный раствор молибдованадофосфорной гетерополикислоты или ее кислой соли (ГПК-п), содержащей 10 – 20 объемных процентов уксусной кислоты.

Авторы [30] в качестве катализатора окисления 2-метил-1-нафтола предложили систему $Nb_2O_5-SiO_2$, полученную золь-гель методом. В качестве окислителя использовали пероксид водорода концентрацией 3,5 или 35 %. При использовании 3,5 % пероксида водорода конверсия и селективность без катализатора были незначительны, а катализатор увеличивал их на 10 – 15 %. При использовании 35 % пероксида водорода реакция шла и в отсутствие катализатора. После 100 минут реакции катализатор перестает работать по причине дезактивации, в то время как продолжается переокисление 2-метил-1,4-нафтохинона. Уменьшение температуры приводит к замедлению реакции, и очень сильно влияет на селективность процесса, она падает до 5 %.

Также в данном процессе применялся катализатор Ti-МММ [31]. Окисление проводили пероксидом водорода. В отсутствие катализатора конверсия 2-метил-1-нафтола составляет около 50 %, однако селективность по 2-метил-1,4-нафтохинону не превышает 3 %. Часть окислителя непродуктивно разлагается на катализаторе, для достижения полной конверсии субстрата необходим избыток окислителя. Стехиометрическое количество пероксида, необходимое для окисления 2-метил-1-нафтола в 2-метил-1,4-нафтохинон, равно 2. Селективность

по 2-метил-1,4-нафтохинону значительно увеличивается с уменьшением начальной концентрации 2-метил-1-нафтола при постоянном мольном отношении $[H_2O_2]/[2\text{-метил-1-нафтол}]/[Ti]$ и достигает 58 % при $[2\text{-метил-1-нафтол}] = 0,025$ М. Постепенное добавление раствора 2-метил-1-нафтола в реакционную смесь позволяет увеличить выход 2-метил-1,4-нафтохиона до 75 %. В качестве оптимального растворителя авторами был выбран ацетонитрил. Эти же авторы в качестве катализатора использовали $FePcS/SiO_2$. Для этого катализатора лучшим растворителем является дихлорэтан, а окислителем трет-бутилгидропероксид. В данном процессе образуется большое количество побочных продуктов.

Таким образом, окисление 2-метил-1-нафтола является более селективным методом получения 2-метил-1,4-нафтохиона, однако данный субстрат является дорогостоящим вследствие сложности его синтеза, поэтому он не является привлекательным для промышленного применения.

Основными субстратами, используемыми в синтезе витамина К₃, являются 2-метил-1-нафто и 2-метилнафталина. 2-метил-1-нафтол позволяет вести процесс более селективно. Он легко окисляется и в отсутствие катализатора, а введение каталитической системы позволяет повысить селективность на 10 – 15 %. 2-метилнафталин при окислении дает большое количество побочных продуктов. Применение катализаторов позволяет довольно значительно повысить селективность процесса, однако она все равно ниже по сравнению с окислением 2-метил-1-нафтола. Несмотря на это, 2-метилнафталин является более дешевым субстратом, его получают из каменноугольной смолы, что является привлекательным с точки зрения промышленного применения.

Обзор литературных данных показал, что в настоящее время все существующие методы синтеза 2-метил-1,4-нафтохиона имеют ряд недостатков, таких, как сложность процесса, неэкологичность, большая концентрация окислителя, инактивация катализатора в процессе реакции и др. Таким образом, необходимо подобрать катализатор, который позволил бы добиться высокой селективности процесса, не загрязняя продукт и позволяя работать с более мягкими окислителями.

Благодарим за финансовую поддержку Министерство образования и науки РФ, а также Российский фонд фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Коротченкова, Н. В., Самаренко, В. Я. Витамины алициклического ряда. Структура, свойства, синтез, химическая технология: текст лекций / СПб.: Изд-во СПХФА. 2001. 68с
2. Шнайдман, Л.О. Производство витаминов / Л.О. Шнайдман. - М.: Пищевая промышленность, 1973. 439 с
3. Доналдсон Н., Химия и технология соединений нафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963, с. 571–74
4. Catalytic liquid- and gas-phase oxidations for the synthesis of intermediates and specialty chemicals: some examples of industrial relevance. Tesi di Dottorato di Ricerca. Dott.ssa Stefania Guidetti. 2010
5. Вредные химические вещества: Углеводороды, галогенпроизводные углеводородов. Справочник". Л.: Химия, 1990. С. 226–227
6. Optimization of Conditions for Preparing Vitamin K₃ by Oxidation of 2-Methylnaphthalene with Chromium Trioxide in Acid Solutions D.V. Eremin and L.A. Petrov. 2009
7. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона. Патент РФ RU 2365576 C1. Петров Л.А., Еремин Д.В. и др, 2009
8. R. T. Arnold, R. Larson, J. Org. Chem. 1940, 5, 250–252
9. H. Orita, M. Shimizu, T. Hayakawa, K. Takehira, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989, 62, 1652–1657
10. M. Periasamy, M. V. Bhatt, Tetrah edron Lett. 1978, 46, 4561–4562
11. R. P. Kreh, R. M. Spotnitz, J. T. Lundquist, J. Org. Chem. 1989, 54, 1526–1531
12. Oxidation of 2-methylnaphthalene with ozone, A.V. Mamchur, G.A. Galstyan. Russian journal of Organic Chemistry, Vol 40, №12, 2004
13. A New Metal-Free Access to Vitamin K₃ Anne Bohle, Anett Schubert, Yu Sun, and Werner R. Thiel 2006, p. 1011–1015
14. S. Yamaguchi, M. Inoue, S. Enomoto, Chem. Lett. 1985, 827–828
15. W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 1995, 500, 149–174
16. W. A. Herrmann, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, J. Mol. Cat. 1994, 94, 213–223
17. J. Jacob, J. H. Espenson, Inorg. Chim. Acta 1998, 270, 55–59
18. W. A. Herrmann, W. Adam, R. W. Fischer, J. Lin, C. R. Saha-Moller, J. D. G. Correia, EP 665.209, 1994; DE 4.402.333, 1994 (Hoechst AG)
19. Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of 2-Methylnaphthalene to Vitamin K₃ and 6-Methyl-1,4-naphthoquinone by Potassium Monopersulfate in Aqueous Solution. Rita Song, Alexander Sorokin, Jean Bernadou, and Bernard Meunier. J. Org. Chem. 1997, 62, 673–678
20. Synthesis of menadione over selective oxidation zeolites. Oscar A. Anunziata, Liliana B. Pierella, Andrea R. Beltramone. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 149, 1999. 255–261
21. Preparation of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (vitamin K₃) by catalytic oxidation of 2-methyl-1-naphthol in the presence of iron phthalocyanine supported catalyst Olga V. Zalomaeva, Oxana A. Kholdeeva, Alexander B. Sorokin. Comptes Rendus, 2007, 10, 598–603
22. Synthesis of Vitamin K₃ over mesoporous Zr-MCM-41 molecular sieves. M. Selvaraj, J. Kim and T.G. Lee. Elsevier, 2005. 867–872.

23. Synthesis, characterization and catalytic properties of SeMCM-41 molecular sieves: oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone N. Narender, K. Suresh Kumar Reddy, K. V. V. Krishna Mohan, S. J. Kulkarni, Angela Koeckritrz, K. V. Raghavan Published online: 4 June 2010, Springer Science+Business Media, LLC 2010
24. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 40:613–620, 2010
25. Synthesis and Catalytic Activities of Copper(I) Complexes of Bis(diphenylphosphinomethyl)amino Ligand and its Silica-supported Form. Serhan Urus,, Mustafa Keles,, and Osman Serinda и Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 185, 1416–1424, 2010
26. Catalytic synthesis of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (Vitamin K₃) over silica supported aminomethyl phosphine-Ru(II), Pd(II), and Co(II) complexes. Serhan Urus, Mustafa Keles, and Osman Serinda
27. WO2006/104411 A1. Холдеева О.А. 2006
28. Highly selective synthesis of vitamin K₃ over mesostructured titanium catalysts M. Selvaraj, M. Kandaswamyb, D.W. Park, C.S. Ha
29. Получение витамина К₃ по реакции диенового синтеза в растворах Мо-V-фосфорных гетерополикислот. М.В. Симонова, Е.Г. Жижина. Химия в интересах устойчивого развития 13 (2005) 479–482
30. The oxidation of 2-methyl-1-naphthol to menadione with H₂O₂, catalyzed by Nb-based heterogeneous systems G. Strukul, F. Sommaa, N. Ballarini, F. Cavani, A. Frattini, S. Guidetti, D. Morselli. Catal. A: General 356, 31 2009
31. Gonzalez L.M., Villa de P.A.L., Montes de C.C., Sorokin A.B. Tetrahedron Lett., 2006, v. 47, p. 6465–6468

REVIEW OF NONCATALYTIC AND CATALYTIC METHODS FOR THE SYNTHESIS OF 2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE

**E.I. Shimanskaya, V.Yu. Doluda, O.V. Matveeva, M.G. Sulman,
E.M. Sulman**

Tver State Technical University

Vitamin K₃ is a synthetic analogue of natural vitamin K, but has a same activity. This vitamin is necessary for normal blood clotting, regulates and supports the normal formation of prothrombin.

This review presents the main existing methods of the synthesis of vitamin K₃ from various substrates. 2-methyl-1-naphthol is more suitable substrate in terms of selectivity, but the process of its synthesis is very laborious, , 2-methylnaphthalene, which is much cheaper compared to the 2-methyl-1-naphthol and extracted from coal tar is of great interest for industrial production.

Keywords: 2-methylnaphthalene, 2-methyl-1-naphthol, 2-methyl-1,4-naphthoquinone, non-catalytic oxidation, catalytic oxidation, menadione.

Об авторах:

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – аспирант, старший преподаватель каф.БТиХ ТвГТУ, *e-mail*: shimanskaya-tstu@yandex.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры БТиХ ТвГТУ, *e-mail*: doludav@mail.ru

МАТВЕЕВА Ольга Валентиновна – аспирант, ассистент кафедры БТиХ ТвГТУ, *e-mail*: olechkamatveeva@mail.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор каф.БТиХ ТвГТУ, *e-mail*: science@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры БТиХ ТвГТУ, *e-mail*: sulman@online.tver.ru

УДК 544.478, 661.728

ПЕРЕРАБОТКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СЫРЬЁ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ И ТОПЛИВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**О.Ю. Макеева, А.Е. Филатова, О.В. Манаенков, М.Г. Сульман,
А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева, О.В. Кислица**

Тверской государственный технический университет, г.Тверь

Предложен метод конверсии целлюлозы в сырьё для производства химикатов и биотоплива второго поколения, в основе которого лежит процесс гидролитического гидрирования целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе свехсшитого полистирола (СПС). Изучено влияние технологических параметров процесса на конверсию целлюлозы и выход продуктов реакции, произведен расчет материального баланса и составлена технологическая схема процесса.

Ключевые слова: *целлюлоза, субкритическая вода, гидролитическое гидрирование, гетерогенный катализ, свехсшитый полистирол, полиолы, биотопливо второго поколения.*

В настоящее время всё отчетливее проявляется перспектива энергетического кризиса, связанного с истощением запасов невозобновляемых полезных ископаемых, которые на данный момент являются основным сырьем для химической промышленности. Увеличение количества парниковых газов (например, диоксида углерода) в результате использования ископаемых топлив приводит к глобальным климатическим изменениям [10]. В связи с этим большое внимание научного сообщества уделяется разработке эффективных и экологичных технологий получения химикатов и топлив из природного сырья, не представляющего пищевой ценности для человека. Целлюлоза является крупнейшим в мире источником органического сырья. В то время как природа обновляет 40 млрд тонн целлюлозы в год, не более 200 млн тонн этой непищевой биомассы обрабатываются, в основном в качестве сырья для производства бумаги и упаковки [9]. Россия в развитии биоэнергетики отстает от западных стран. Однако, по мнению ряда специалистов, именно для России биотопливо второго поколения может стать удачным решением для удаленных регионов, не располагающих централизованными источниками энергоснабжения. Кроме того, Россия обладает большими ресурсами лесной и сельскохозяйственной биомассы для энергетического использования [5].

Наличие в составе целлюлозы большого количества гидроксильных групп обуславливает наиболее оптимальный путь её конверсии – конверсию в полиолы [7]. Для этого целлюлозу подвергают

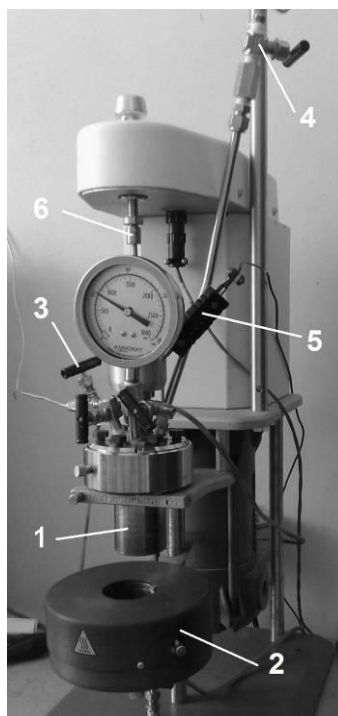
каталитическому или некаталитическому гидролизу до глюкозы, которая затем под давлением водорода > 20 атм и в присутствии катализатора гидрируется с образованием сорбитола, маннитола и некоторого количества полиолов $C_5 - C_1$. Начало исследований совместного проведения процессов гидролиза и гидрирования было положено ещё в СССР Баландиным А.А. с сотрудниками, которые подвергали целлюлозу гидролитическому гидрированию в присутствии фосфорной и серной кислот и Ru, Pd, и Pt-содержащих катализаторов [4]. Однако использование в качестве катализаторов гидролиза минеральных кислот осложняется проблемами коррозии оборудования, необходимостью их утилизации и неэкологичностью процесса. Высокая цена и невозможность регенерации ограничивают применение с этой целью ферментных систем [8].

В 2000-х гг. появились работы, в которых указывалось на возможность проведения процесса гидролитического гидрирования целлюлозы без использования кислот, в среде субкритической воды. Концентрация H^+ и OH^- в субкритической воде выше, что характеризует её как эффективную среду для проведения кислотно- и основнокатализируемых реакций. В данном случае это позволяет решить вопрос экологичности процесса конверсии целлюлозы, поскольку отсутствуют проблемы, связанные с утилизацией кислот и коррозией оборудования [7]. Другим достоинством такой среды является повышенная растворимость большинства газов. Это явление способствует их диффузии (кислорода или водорода) из газовой фазы к поверхности катализатора, ускоряя, таким образом, процесс каталитического окисления или гидрогенолиза целлюлозы. В последнее время основными путями конверсии целлюлозы в суб- и сверхкритической воде были признаны гидролиз, ретроальдольная конденсация, кето-енольная таутомерия и дегидратация [6; 11]. Важной задачей при этом является выбор оптимального катализатора. В процессах прямой конверсии целлюлозы в полиолы наиболее эффективны катализаторы, содержащие рутений. Однако вопрос об оптимальном носителе пока остаётся открытым. Наиболее часто для стабилизации наночастиц Ru используют активированный уголь (Ru/AC), который дешёв, но обеспечивает сравнительно невысокий выход гекситолов. Перспективными носителями являются углеродные нанотрубки (Ru/CNT) и нановолокна (Ni/CNF), однако указанные виды носителей достаточно дороги и пока не могут применяться в промышленных масштабах [2].

Цель работы – разработка метода переработки целлюлозы в полиолы посредством гидролитического гидрирования последней в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащих полимерных катализаторов нового типа на основе сверхсшитого полистирола (СПС).

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 объемом 50 см³ (рис. 1). В реактор загружали микрокристаллическую целлюлозу, катализатор и дистиллированную воду. Реактор продували водородом под давлением 60 атм, после чего включали нагрев и перемешивание ≈ 100 об/мин. После достижения 205 °С обороты мешалки повышали до 600 об/мин. Этот момент служил началом отсчёта времени эксперимента. По окончании опыта катализатор и негидролизованную целлюлозу отделяли фильтрованием.



Р и с . 1 . Реактор PARR 4843 (Parr Instrument, USA):

1 – металлическая колба; 2 – электронагреватель; 3 – вентиль для подвода водорода; 4 – вентиль сброса водорода; 5 – термопара; 6 – мешалка

В работе использовался Ru-содержащий полимерный катализатор нового типа на основе сверхсшитого полистирола (СПС). Данный тип катализаторов проявляет высокую активность в процессах гидрирования; обладает развитой удельной поверхностью, а наночастицы активной фазы монодисперсны и имеют средний диаметр $1,4 \pm 0,3$ нм [10; 11].

Конверсия целлюлозы (X) рассчитывалась по формуле

$$X = (1 - m/m_0) * 100\% ,$$

где m – масса негидролизованной целлюлозы (г); m_0 – начальная масса целлюлозы (г).

В жидкой фазе методом ВЭЖХ определялись концентрации основных продуктов реакции. На основе полученных значений рассчитывалось значение селективности – как отношение массы образованного продукта к массе гидролизованной целлюлозы.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлена типичная хроматограмма анализа реакционной смеси после проведения эксперимента. Основными продуктами являются сорбитол (С), маннитол (М), 1,4-сорбитан (1,4-С), ксилитол (К), эритритол (Э), глицерол (Г), целлобиоза (Ц), глюкоза (Гл), пропиленгликоль (ПГ), этиленгликоль (ЭГ).

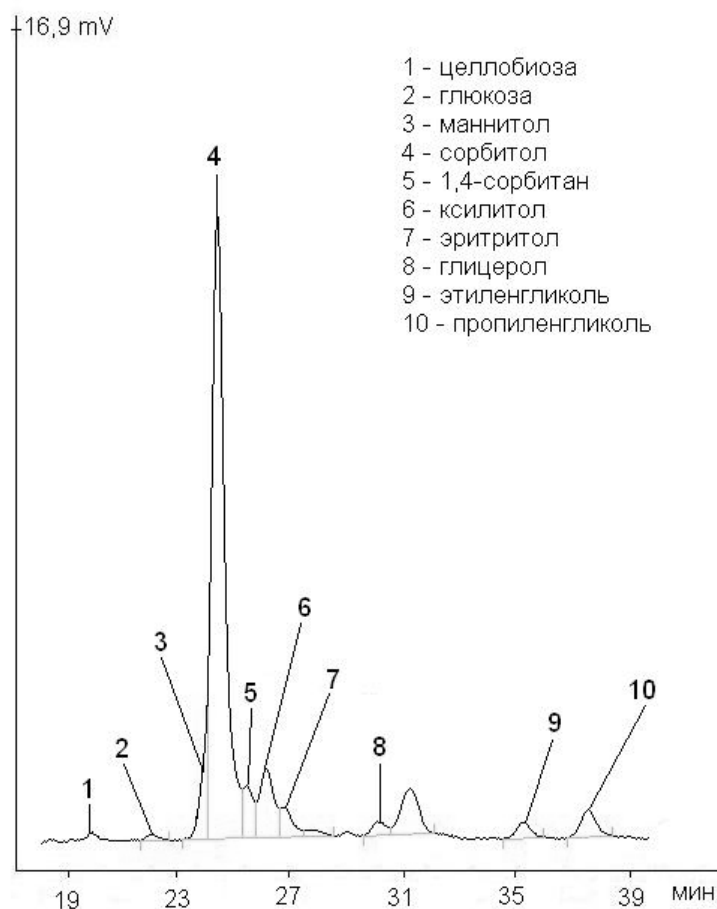
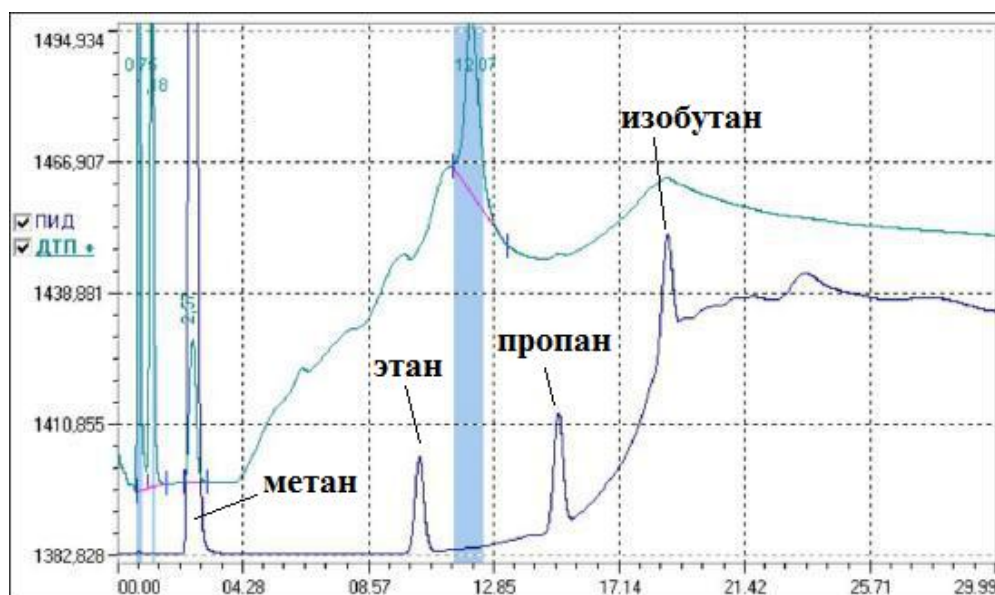


Рис. 2. Хроматограмма анализа продуктов конверсии целлюлозы. Условия процесса: 205 °С, давление Н₂ 60 атм, перемешивание 600 об/мин, время процесса 60 мин, катализатор 3,0 % Ru/СПС MN270

Анализ газовой фазы показал, что в ходе процесса также образуется метан (Мн) и незначительные количества этана, пропана и изобутана (рисунок 3).



Р и с . 3 . Хроматограмма анализа газовой фазы.

Условия процесса: 205 °С, давление H₂ 60 атм, перемешивание 600 об/мин, время процесса 60 мин, катализатор 3,0 % Ru/СПС MN270

В работе использовались катализаторы на основе СПС марки MN 270 с различным содержанием рутения. Эксперименты показали, что наибольшей эффективностью действия обладают катализаторы, содержащие 3,0 масс. % металла. В ходе исследования были определены оптимальные значения следующих параметров процесса. Температура – 205 °С. При более высокой температуре возрастала скорость процесса гидронолиза глюкозы и сорбитола, что вызывало увеличение выхода низших полиолов и снижение выхода целевого продукта. Уменьшение температуры нецелесообразно вследствие снижения скорости гидролиза целлюлозы вплоть до его полной остановки. Парциальное давление водорода – 60 атм. При большем давлении выход гекситолов возрастал незначительно. В связи с этим использование давлений > 60 атм является также нецелесообразным. При давлениях < 60 атм скорость гидрирования глюкозы до сорбита падает, и в жидкой фазе наблюдаются окрашенные продукты её распада. Максимальный выход гекситолов наблюдался при времени процесса 1 ч. Меньшее время не обеспечивало достаточной степени конверсии целлюлозы. Увеличение времени процесса вызывало закономерное снижение селективности по гекситолам вследствие их гидронолиза. Наилучший режим перемешивания среды в реакторе

соответствовал 600 оборотам пропеллерной мешалки в минуту. Оптимальное соотношение целлюлоза/катализатор составило 1/0,14 (3,0 % Ru/СПС MN 270).

В указанных условиях конверсия целлюлозы составляет порядка 50 – 55 %, а суммарный выход гекситолов (сорбитола и маннитола) – 50 – 58 %.

Было показано, что трёхкратное использование катализаторов не приводит к сколько-либо заметному снижению их активности. Анализ жидкой фазы методом атомно-абсорбционной спектроскопии показал, что вымывания частиц активной фазы катализатора не происходит.

С учётом выбранных условий процесса был составлен материальный баланс на один производственный цикл из расчета 0,14 кг катализатора на 1 кг микрокристаллической целлюлозы и предложена технологическая схема (рис. 4).

В табл. 1 приведены расчетные значения селективностей по основным продуктам реакции.

Таблица 1
Значения селективностей по основным продуктам реакции

X, %	Селективность, %										
	Ц	Гл	С	М	1,4-С	К	Э	Г	ПГ	ЭГ	Мн
49,5	0,2	0,25	58,4	6,4	4,4	8,3	1,9	0,02	1,2	0,4	5,3
Условия процесса: 205 °С, давление H ₂ 60 атм, перемешивание 600 об/мин, время процесса 60 мин, катализатор 3.0 % Ru/СПС MN270											

В табл. 2 приведены результаты расчетов материального баланса. К числу остальных продуктов гидролитического гидрирования относятся трудноидентифицируемые вещества (приблизительно 30 – 40 наименований), наличие следовых количеств которых подтверждается результатами хроматомасс-спектрометрического анализа. Это, в частности, целлобитол, гексан-1,2,5,6-тетрол, гексан-1,2,6-триол, гексан-1,2,3,4,5-пентол, гексан-1,2,3,5,6-пентол, 3-метилбутан-1,2-диол и др.

На рис. 4 показана предложенная технологическая схема процесса переработки целлюлозы в сырьё для химического синтеза в среде субкритической воды. Схема заключается в следующем. В реактор периодического действия Р загружаются расчётные количества целлюлозы, катализатора и дистиллированной воды. Реактор трижды продувается водородом под давлением 60 атм, после чего включается нагрев и перемешивание, необходимое для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. По достижении температуры 205 °С обороты мешалки увеличивают до оптимального значения. Процесс гидролитического гидрирования ведут в течение 1 ч, контролируя температуру и давление водорода в реакторе. По окончании процесса

реактор охлаждают, а реакционную смесь (1) подают на фильтр Ф. Твёрдый остаток, содержащий негидролизованную целлюлозу и катализатор, направляют в следующий цикл (2). Водный раствор полиолов (3) направляют на разделение в хроматографическую колонку (ХК), заполненную ионообменной смолой. На колонке отделяют фракции, содержащие гекситолы (4), которые в дальнейшем идут на химический синтез (например, на производство аскорбиновой кислоты) или на конверсию (6). Водный раствор остальных полиолов (сорбитана, ксилита, эритрита, низших полиолов) может быть напрямую использован в процессах риформинга (5) для получения водорода – биотоплива второго поколения.

Таблица 2

Материальный баланс процесса конверсии целлюлозы

Израсходовано		Получено	
Наименование сырья	Значение, кг	Наименование конечного продукта, отходов	Значение, кг
1. Вода дистиллированная	60	1. Вода дистиллированная	60
2. Катализатор 3% Ru/СПС MN-270	0,14	2. Катализатор 2% Ru/СПС MN-270	0,14
3. Микрористаллическая целлюлоза	1	3. Негидролизованная целлюлоза	0,505
		4. Сорбитол	0,2891
		5. Маннитол	0,03168
		6. Глюкоза	0,00124
		7. Ксилитол	0,04108
		8. Глицерол	0,00010
		9. Эритритол	0,00940
		10. Пропиленгликоль	0,00594
		11. Этиленгликоль	0,00198
		12. 1,4-сорбитан	0,02178
		13. Целлюбиоза	0,00099
		14. Метан	0,02623
		15. Этан	0,00223
		16. Пропан	0,00193
17. Изобутан	0,00168		
18. Остальные продукты	0,05964		
Итого:	61,14	Итого	61,14

Газовая фаза (7), содержащая до 10 – 11 масс. % алканов, в дальнейшем может быть разделена на водород, направляемый в рецикл, и углеводороды, которые можно использовать, например, для получения синтез-газа.

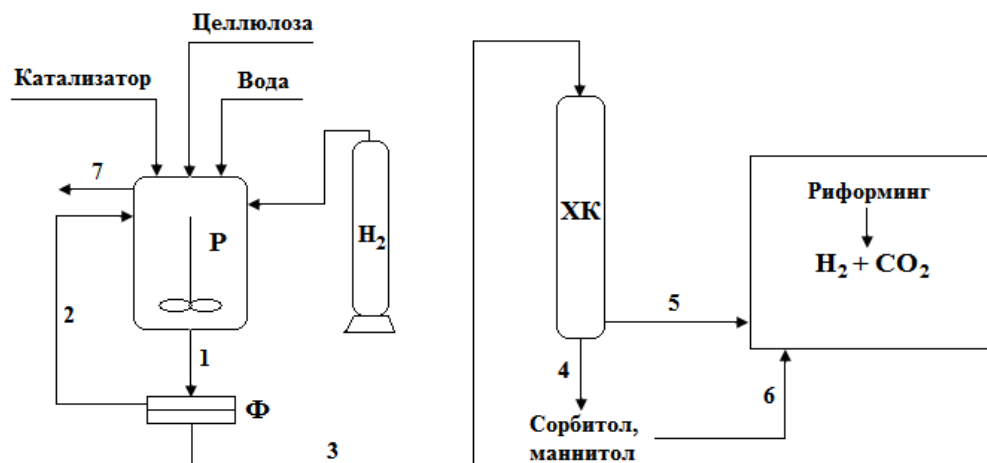


Рис. 4. Технологическая схема процесса переработки целлюлозы

Таким образом, предложенный метод переработки целлюлозы, основанный на её гидролитическом гидрировании в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащих гетерогенных катализаторов нового типа на основе СПС, характеризуется высоким выходом гекситолов, сравнительно небольшой длительностью процесса, экологичностью и может расцениваться как перспективный вариант переработки целлюлозосодержащей биомассы в ценные химические продукты и биотопливо.

Работа выполнена в рамках проектов, финансируемых РФФИ (гранты № 12-03-31568, № 12-08-33072, № 13-08-00126).

Список литературы

1. Григорьев М.Е., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, № 1. С. 54 – 57.
2. Манаенков О.В., Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Торозова А.С., Кислица О.В. // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 5. С. 59 – 63.
3. Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Филатова А.Е., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Быков А.В., Матвеева В.Г., Григорьев М.Е., Сульман Э.М. // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 6. С. 54 – 58.
4. Мурзин Д.Ю., Симакова И.Л. // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 8 – 40.
5. Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Киселева С.В. // Вестник Российской академии естественных наук. 2010. № 1. С. 54 – 60.
6. Ehara K., Saka S. A. // Cellulose. 2002. № 9. P. 301 – 311.
7. Luo C., Wang S., Liu H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. № 46. P. 7636 – 7639.
8. Rinaldi R., Engel P., Büchs J., Spiess A.C., // ChemSusChem. 2010. V. 3. P. 1151 – 1153.

9. Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F. // Chem. Cat. Chem. 2011. V. 3, P. 82–94.
10. Yang P., Kobayashi H., Fukuoka A. Recent // Chinese Journal of Catalysis. 2011. V. 32, № 5. P. 716 – 722.
11. Wang H., Zhang C., He H., Wang L. // Journal of Environmental Sciences. 2012. V. 24, № 3. P. 473 – 478.

CONVERSION INTO RAW MATERIALS FOR CHEMICAL AND FUEL INDUSTRIES

**O.Yu. Makeeva, A.E Filatova, O.V. Manaenkov, M.G. Sulman,
A.I. Sidorov, V.G. Matveeva, O.V. Kislitza**

Tver State Technical University

This study includes results of cellulose hydrolytic hydrogenation process in subcritical water in presence of Ru-containing catalyst - hypercrosslinked polystyrene (HPS). The study investigated the effects of process parameters on cellulose conversion rate and yield of reaction products, the mass balance was calculated and the flow sheet of cellulose hydrolytic hydrogenation process was drawn up.

Keywords: *cellulose, subcritical water, hydrolytic hydrogenation, heterogeneous catalysis, hypercrosslinked polystyrene, polyols, second generation biofuels.*

Об авторах:

МАКЕЕВА Ольга Юрьевна – аспирант Тверского государственного технического университета, факультет информационных технологий. e-mail: makeeva_o@mail.ru,

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – аспирант кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: afilatowa@mail.ru.

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: ovman@yandex.ru.

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор кафедры автоматизации технологических процессов Тверского государственного технического университета, e-mail: sulman@online.tver.ru.

СИДОРОВ Александр Иванович – кандидат химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: sidorov@bio.tstu.tver.ru.

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: science@science.tver.ru.

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: kislitza@yandex.ru.

ПРОИЗВОДСТВО БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ ПУТЕМ ГИДРОДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.А. Степачёва, Л.Ж. Никошвили, Э.М. Сульман

Тверской государственной технической университет

Данная работа посвящена производству биодизельного топлива второго поколения путем каталитического гидродеоксигенирования жирных кислот. Было проведено исследование палладий-содержащих катализаторов в процессе гидродеоксигенирования стеариновой кислоты. Было выявлено, что каталитическая система 1%-Pd/СПС является наиболее активной, селективной и стабильной в изучаемом процессе.

Ключевые слова: катализатор, гидродеоксигенирование, биодизель.

По мере истощения нефтяных запасов вопрос энергетической безопасности приобретает все большую значимость и способствует развитию биотопливной индустрии. В настоящее время существует несколько видов топлив на основе биомассы [1]:

- жидкое топливо (биоэтанол, биометанол, биодизель);
- твердое топливо (дрова, солома);
- газообразное топливо (биогаз, водород).

Биодизельное топливо (БДТ) является одним из наиболее востребованных и перспективных источников энергии. Сырьем для производства служат, в основном, липиды масличных растений. Кроме того, в качестве источников получения БДТ используются животные жиры, микроорганизмы, а также отработанные и неликвидные масла и фритюрные жиры. Для получения БДТ I поколения в форме метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) используется реакция метанолиза/переэтерификации триглицеридов (ТГ).

На данный момент методы получения МЭЖК сводятся к использованию трёх основных способов, различающихся природой катализаторов:

- метанолиз ТГ в присутствии гомогенного катализатора щелочного типа [2];
- метанолиз ТГ в присутствии гомогенного катализатора кислотного типа [3; 4];
- метанолиз ТГ в присутствии гетерогенного катализатора [2; 4].

Кроме того, существуют методы энзиматической переэтерификации [3] и переэтерификации в сверхкритическом метаноле [4 – 8].

Несмотря на многочисленные преимущества, существенным недостатком БДТ является наличие в его составе кислородсодержащих соединений, что значительно снижает стабильность и сроки хранения биодизеля. Таким образом, в настоящее время актуально создание топлива из растительного сырья, близкого по составу и физико-химическим характеристикам к нефтяному дизелю. Одним из направлений решения данной проблемы стала разработка технологии синтеза БДТ II поколения или Грин-дизеля.

БДТ II поколения представляет собой смесь линейных насыщенных углеводородов с числом углеродных атомов от 15 до 22, полученных из растительного сырья. В отличие от МЭЖК, топливные свойства которых зависят от происхождения сырья и его химического состава, Грин-дизель является продуктом абсолютно независимым от вида сырья и, благодаря своему составу, легко смешивается с обычным дизельным топливом (ДТ). Помимо прочего, БДТ II поколения имеет более высокие топливные характеристики, по сравнению с классическим биодизелем [9].

Одним из возможных методов получения Грин-дизеля является гидродеоксигенирование (ГДО) жирных кислот (ЖК) и их производных. Суть процесса ГДО состоит в удалении кислорода карбоксильной группы ЖК, входящих в состав ТГ, под действием водорода. В результате образуются насыщенные углеводороды. В качестве катализаторов ГДО можно использовать металлы и их оксиды например, платиновую чернь, никель Ренея, катализатор Линдлара, катализатор Розенмунда, катализатор Адамса [10]. Каталитическое ГДО ЖК и их производных проводят, как правило, при температуре 200 – 500 °С и давлении 0,1 – 6 МПа. В зависимости от состава исходного сырья процесс ГДО длится от 60 до 400 минут. В качестве растворителя, как правило, используются компоненты нефтяного ДТ. В зависимости от условий проведения процесса, а также используемого растворителя основными продуктами реакции являются насыщенные углеводороды с числом атомов углерода от 8 до 18.

Процесс ГДО жирных кислот был изучен на примере стеариновой кислоты (СК). В качестве растворителя был использован *n*-додекан, являющийся одним из компонентов ДТ. Процесс проводился в стальном реакторе полупериодического действия PARR – 4307 (PARR Instrument, США). Анализ проб жидкой фазы осуществлялся методом газовой хроматомасс-спектрометрии с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Для выбора оптимального катализатора для процесса ГДО ЖК были проведены эксперименты при следующих условиях: субстрат – стеариновая кислота; растворитель – додекан; концентрация раствора субстрата – 0,1 моль/л; масса катализатора – 0,1 г; давление водорода –

0,6 МПа; температура – 255 °С; скорость перемешивания – 700 оборотов мешалки в минуту.

Для выбора наиболее эффективной каталитической системы было проведено сравнение скорости ГДО при 20 % конверсии субстрата, рассчитанной по формуле 1, а также селективности катализаторов по целевому продукту реакции – *n*-гептадекану.

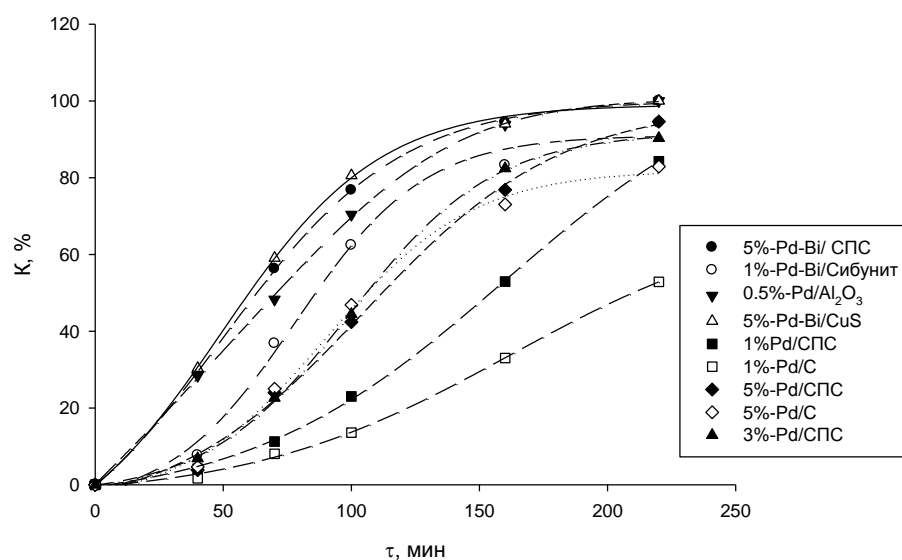
$$W_{при20\%} = \frac{V_{суб}}{V_{Me} \cdot \tau}, \text{ где} \quad (1)$$

$V_{суб}$ – количество субстрата, пошедшее на реакцию к 20% конверсии, моль;

V_{Me} – количество металла – катализатора, моль;

τ - время процесса к моменту 20% конверсии, с.

На рисунке представлены кривые зависимости конверсии субстрата от времени протекания реакции для моно- и биметаллических палладий – содержащих катализаторов.



Кривые зависимости конверсии стеариновой кислоты от времени для различных катализаторов

Данные расчета приведенной скорости процесса при 20% конверсии субстрата и селективности катализаторов после 220 минут эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Скорость гидродеоксигенирования при 20% конверсии стеариновой кислоты и селективность по *n*-гептадекану для различных катализаторов

Катализатор	$W_{прив\ 20\%}$, моль СК/(моль Pd·с)	$S_{n-C_{17}}$ (конверсия), %
1%-Pd/C	0,009	98,2 (53,4)
5%-Pd/C	0,003	96,7 (82,9)
0,5%-Pd/Al ₂ O ₃	0,073	89,8 (100,0)
1%-Pd/СПС	0,011	98,9 (84,3)
3%-Pd/СПС	0,005	98,5 (90,3)
5%-Pd/СПС	0,003	96,2 (94,6)
5%-Pd-Bi/СПС	0,007	91,5 (100,0)
1%-Pd-Bi/Сибунит	0,020	91,7 (94,3)
5%-Pd-Bi/CuS	0,008	86,0 (100,0)

Как видно из представленных данных, наиболее активными и эффективными для реакций гидродеоксигенирования жирных кислот являются частицы палладия, нанесенные на графит и полимерную матрицу сверхсшитого полистирола, с массовой долей палладия 1 %.

Катализаторы 0,5 %-Pd/Al₂O₃ и 1 %-Pd-Bi/Сибунит показали достаточно высокую активность, однако довольно низкую селективность по *n*-гептадекану.

Таблица 2

Активность и селективность катализаторов при многократном использовании

Цикл	$W_{прив\ 20\%}$, моль СК/(моль Pd·с)	Конверсия, % ($\tau = 280$ мин)	Селективность, % ($\tau = 280$ мин)
1	2	3	4
1%-Pd/СПС			
1	0,013	100,0	98,8
2	0,013	100,0	97,8
3	0,013	100,0	98,8
4	0,013	100,0	98,8
1%-Pd/C			
1	0,011	100,0	97,5
2	0,011	100,0	97,5
3	0,009	84,6	97,2
4	0,007	69,1	96,7

Дальнейшие исследования процесса ГДО СК проводились с использованием катализаторов 1%-Pd/СПС и 1%-Pd/С. При указанных выше параметрах проводилось изучение стабильности работы выбранных катализаторов. Данные по многократному использованию катализаторов в процессе ГДО СК представлены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, при многократном использовании катализатора 1%-Pd/СПС его активность и селективность не изменяются, тогда как активность и селективность катализатора 1%-Pd/С снижаются уже после третьего использования.

На основании изложенных выше данных можно сделать вывод о том, что каталитическая система 1 %-Pd/СПС является наиболее активной, селективной и стабильной в реакции ГДО СК.

Таким образом, палладий содержащие полимерстабилизированные наноструктурированные катализаторы являются перспективными для технологического использования в синтезе БДТ второго поколения.

Список литературы

1. *Фортон В.В.* Глобальная энергетическая безопасность: проблемы и пути решения // Вестник Российской академии наук. 2007. Т. 77. С. 99–114.
2. *Lee S.Y.* Biodiesel from wood pulping // BioResources. 2006. V. 1(1). P. 150–171.
3. *Abigor R.D.* Lipaze-catalyzed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils // Biochem. Soc. 2000. V. 28. P. 979–981.
4. *Demibras A.* Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods // Progress in Energy and Combustion Scienc. 2005. № 31. P. 466–487.
5. *Imahara H.* Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition // Fuel. 2006. № 85. P. 1666–16670.
6. *Warabi Y.* Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols // Bioresource Technology. 2004. V. 91, Issue 3. P. 283–287.
7. *Kusdiana D.* Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol // Fuel. 2001. V. 80, Issue 5. P. 693–698.
8. *Kalnes, T.* Green diesel: a second generation biofuel // International J. of Chemical Reactor Engineering. 2007. V. 5. Article A48. P. 9.
9. *Дядченко В.П.* Синтетические методы органической химии. М.: МГУ, 2004. 148 с.

SECOND GENERATION BIODIESEL PRODUCTION VIA FATTY ACIDS HYDRODEOXYGENATION USING Pd-CONTAINING CATALYSTS

A.A. Stepacheva, L.Zh. Nikoshvili, E.M. Sulman

Tver state technical university

This work is devoted to second generation biodiesel production through catalytic hydrodeoxygenation of fatty acids. The investigation of influence of palladium-containing catalysts on the stearic acid hydrodeoxygenation process was conducted. It was found, that the catalytic system 1%-Pd/СПС was the most activity, selective and stable.

Keywords: *Catalyst, hydrodeoxygenation, biodiesel*

Об авторах:

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна—аспирант, ассистент кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail:a.a.stepacheva@mail.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна—кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail:nlinda@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна—доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail:sulman@online.tver.ru

УДК 544.344

МЕТОД РЕГИОНАЛЬНЫХ СКОРОСТЕЙ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Д.А. Прозоров, М.В. Лукин

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, г. Иваново

Предложен метод определения констант скоростей реакции жидкофазной гидрогенизации с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода. Определены параметры реакционной способности форм адсорбированного водорода в реакции гидрогенизации двойной связи.

Ключевые слова: *реакционная способность, жидкофазная гидрогенизация, каталитическая активности, каталитические яды, адсорбция.*

В процессах жидкофазной гидрогенизации основным участником, во многом определяющим скорость и селективность таких реакций, является водород, связанный активными центрами катализатора. Известно, что на поверхности гетерогенных катализаторов реакций гидрогенизации присутствуют индивидуальные формы адсорбированного водорода, обладающие различной реакционной способностью по отношению к органическим соединениям [1; 2]. На поверхности скелетного никеля при атмосферном давлении водорода наиболее вероятно существование трех индивидуальных форм [1]: молекулярной α -формы $\text{H}_2^{\delta+}$ и двух атомарных γ -формы $\text{H}^{\delta+}$ и β -формы $\text{H}^{\sigma-}$. В этом случае наблюдаемая скорость гидрогенизационного процесса будет определяться как параметрами реакционной способности таких форм, так и их поверхностной концентрацией каждого адсорбционного состояния. Однако характеристики реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации в литературе практически отсутствуют, а подходы к оценке таких параметров крайне ограничены [1 – 3]. В первую очередь это связано с тем, что химическая реакция протекает на всех активных центрах поверхности одновременно, с участием каждой формы адсорбированного водорода. Поэтому определение реакционной способности таких индивидуальных состояний адсорбированного водорода в исследуемых процессах позволит не только объяснить особенности гидрогенизационных механизмов различных соединений, но и станет основой для предвидения воздействия различных катализаторов в процессах жидкофазной гидрогенизации и создания оптимальных каталитических систем.

Для описания химических превращений в большинстве моделей гетерогенно-каталитических процессов используются два известных кинетических механизма: Лэнгмюра – Хиншельвуда и Ридиела – Или. Наиболее часто для описания жидкофазных гидрогенизационных процессов используется адсорбционная модель Лэнгмюра – Хиншельвуда, так как протекание химического акта реакции на поверхности путем удара частицы водорода в присутствии большого количества адсорбированного водорода представляется маловероятным. Раствор органического субстрата чаще всего уже заполняет все пористое пространство катализатора и поэтому в рамках теории объемного заполнения микропор тоже может считаться адсорбированным [4]. Тем не менее в обоих механизмах скорость реакции будет всегда зависеть от поверхностных концентраций индивидуальных форм адсорбированного водорода. Подобный факт существенно затрудняет математическое описание кинетических закономерностей реакций, поэтому большинство авторов при объяснении закономерностей протекания гидрогенизационных процессов и составлении кинетических моделей используют приближение об активности в реакции гидрогенизации только одной, строго определенной формы адсорбированного водорода.

Цель данной работы – расчет констант скоростей реакций гидрогенизации малеата натрия каждой индивидуальной формой адсорбированного водорода в 0,1М растворе гидроксида натрия.

Для достижения поставленной цели предложено использовать метод региональных скоростей [5], согласно которому выведен ряд кинетических уравнений для расчета констант скорости реакции гидрогенизации, учитывающих вклад каждой индивидуальной формы адсорбированного водорода в общую скорость реакции гидрогенизации. Проведенный математический анализ полученных уравнений показал, что адекватно описать кинетику химического акта на поверхности можно только уравнением (1), которое выведено при реализации механизма Лэнгмюра – Хиншельвуда в условиях лимитирования реакции стадией образования полугидрированной формы гидрируемого соединения:

$$r = \sum r_i = k_{\alpha} a_{H_2} a_R + k_{\beta} a_{H_i}^2 a_R + k_{\gamma} a_{H_i}^2 a_R, \quad (1)$$

где: r – общая скорость реакции; r_i – скорость реакции с участием i -й формы адсорбированного водорода; k_{α} , k_{β} и k_{γ} – константы скорости реакции с участием i -й формы адсорбированного водорода; $a_{H_i}^2$ – величина адсорбции i -й формы адсорбированного водорода; a_R – величина адсорбции гидрируемого соединения на поверхности катализатора в ходе реакции.

Таким образом, имея определенный массив значений поверхностных концентраций индивидуальных форм адсорбированного водорода и варьируя их внешним воздействием, можно получить зависимость скорости реакции с участием *i*-й формы адсорбированного водорода от поверхностной концентрации конкретной формы водорода и определить константы ее реакционной способности. Поставленная в работе задача может быть решена на основании экспериментальных данных комплекса кинетических и адсорбционно-калориметрических исследований активности катализатора и термодинамических характеристик индивидуальных форм адсорбированного водорода. Для получения набора однотипных катализаторов с различными значениями активности и поверхностных концентраций адсорбированного водорода предложено использовать целенаправленную частичную дезактивацию скелетного никеля сульфидом серы [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава, со средним радиусом частиц 4,8 мкм, гидроксидом натрия по известной методике [7]. Активный катализатор имел удельную поверхность 90 ± 2 м²/г и пористость $0,5 \pm 0,05$ см³/см³ Ni.

Наблюдаемые скорость и константа скорости реакций гидрогенизации определялись при атмосферном давлении в водных растворах гидроксида натрия. Реакцию проводили статическим методом в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы, исключая влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. Конструкция жидкостного реактора описана в [8] и позволяет измерять скорость реакции гидрогенизации по объему поглощенного водорода.

Для измерения термохимических характеристик процесса адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе и определения количества каждой формы адсорбированного водорода использован адсорбционно-калориметрический метод [1; 9]. Исследования проводили в калориметре с изотермической оболочкой, предназначенном для измерения тепловых эффектов жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов. Условия проведения кинетических и адсорбционных измерений были идентичны по гидродинамическому режиму.

Выбор малеата натрия в качестве объекта исследования обусловлен тем, что кинетика гидрогенизации малеата натрия достаточно хорошо изучена в различных условиях и не сопровождается образованием побочных и промежуточных продуктов, с этой точки зрения ее можно отнести к модельным реакциям восстановления двойной связи.

Контролируемую дезактивацию скелетного никелевого катализатора проводили по разработанной ранее методике [6; 10] добавлением в объемную фазу каталитической системы строго определенных количеств 0,05М раствора сульфида натрия, рН которого соответствовал водородному показателю реакционной среды. Остаточную концентрацию сульфида натрия в растворе определяли с помощью ионоселективного электрода после каждого цикла дезактивации. Как было показано ранее, методика дезактивации катализатора, использованная в работе, позволяет регулировать каталитическую активность скелетного никелевого катализатора в широких пределах, не меняя количество существующих форм адсорбированного водорода [10]. Все опыты проводили при атмосферном давлении водорода и температуре 303 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных исследований влияния дезактивации скелетного никелевого катализатора на кинетические характеристики реакций гидрогенизации малеата натрия и величины поверхностных концентраций индивидуальных форм водорода a_{\max} , связанных поверхностью скелетного никеля, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции гидрогенизации малеата натрия и величины поверхностных концентраций индивидуальных форм водорода, связанных частично дезактивированной поверхностью скелетного никеля, в 0,1 М водном растворе гидроксида натрия

Количество введенного Na_2S , ммоль/г кат.	r_s $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{мин}$ г.кат	k_s	a_{\max}^{α} см^3	a_{\max}^{β} см^3	a_{\max}^{γ} см^3
0,000	661±66	3286±329	1,6±0,1	6,9±0,7	7,6±0,9
0,025	569±57	2829±283	2,6±0,2	4,5±0,5	8±0,7
0,05	457±46	2272±227	2,7±0,3	5,5±0,5	5±0,5
0,1	252±25	1254±125	3,2±0,3	3,5±0,3	2,3±0,2
0,15	122±12	606±60	1,9±0,2	1,4±0,1	2,7±0,3

Примечание: r_s , k_s – скорость и константа скорости реакции на поверхности катализатора [8]; a_{\max}^i – величина адсорбции i -й формы водорода.

Совокупность полученных кинетических и калориметрических данных позволяет утверждать, что природа химического взаимодействия при дезактивации катализатора остается неизменной, а кинетические зависимости реакций жидкофазной гидрогенизации малеата натрия достаточно корректно описываются в рамках модели Лэнгмюра – Хиншельвуда с независимой адсорбцией водорода и органического соединения.

Полученные в работе экспериментальные данные, а также подходы и уравнения, предложенные в работах [1; 3; 4; 10], позволяют рассчитать константы скорости реакций гидрогенизации с участием отдельных форм адсорбированного водорода. В результате расчета получены значения констант скорости реакции гидрогенизации малеата натрия, в 0,1М водном растворе гидроксида натрия с участием α , β и γ форм водорода, которые составили соответственно $4,8 \pm 0,7$ [мин⁻¹], $3 \pm 0,4$ [г/см³мин⁻¹] и $1,5 \pm 0,2$ [г/см³мин⁻¹]. Это подтверждает данные литературы о большей реакционной способности молекулярной α -формы при гидрировании двойной связи [1; 2]. Однако реакции с участием различных форм адсорбированного водорода имеют различные порядки, что не дает возможности проводить корректный сравнительный анализ полученных констант. Поэтому в качестве адекватных параметров реакционной способности, на наш взгляд, следует принять парциальные начальные скорости реакций гидрогенизации двойной связи каждым индивидуальным состоянием водорода на поверхности металла, представленные в табл. 2 и характеризующие вклад определенных форм адсорбированного водорода в общую скорость процесса гидрогенизации.

Таблица 2

Парциальные скорости реакций гидрогенизации малеата натрия в 0,1 М водном растворе гидроксида натрия с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода

Кол-во введенного Na ₂ S, ммоль/г кат.	$\Gamma_{\text{экспер}}$	$\Gamma_{\text{расчет}}$	Γ_{α}	Γ_{γ}	Γ_{β}
0,000	661±33	644±64	73±7	281±28	289±29
0,025	569±28	536±57	119±12	119±11	296±30
0,050	457±22	419±42	124±12	178±17	115±11
0,100	252±13	244±24	147±15	72±7	24±2
0,150	122±6	132±13	87±9	11±1	33±3

Примечание. Γ_i – скорость гидрогенизации малеата натрия i -й формой адсорбированного водорода, [см³(H₂)/мин г.кат].

Таким образом, в работе впервые апробирован метод определения параметров реакционной способности индивидуальных форм адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации и рассчитаны парциальные скорости и константы скорости исследуемых процессов с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода. Кроме этого в работе показано, что экспериментальные данные комплекса кинетических и адсорбционно-калориметрических исследований реакций жидкофазной гидрогенизации могут служить основой для формулирования научно обоснованных подходов к созданию каталитической системы с

заданными параметрами активности и селективности путем целенаправленного изменения адсорбционных свойств поверхности металла-катализатора.

Список литературы

1. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции /под ред. О.И. Койфмана, М.В. Улитина; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2009. 256 с.
2. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
3. Коростелева П.О., Лукин М.В., Улитин М.В., Филиппов Д.В. // Журн. физ. химии. 2009. Т.83, № 10. С. 1911–1914.
4. Улитин М.В., Трунов А.А., Лефедова О.В., Барбов А.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т.72, № 12. С. 2207–2210.
5. Yoneda Y. // J. Catal. 1967. V. 9. № 1. P. 51–56.
6. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т.53, №9. С. 18–21.
7. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.// Журн. прикл. химии. 1993. Т.66, № 3. С. 497–505.
8. Гостикин В.П., Таланова В.А., Белоногов К.Н. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1978. Т.21, №3. С. 387–390.
9. Барбов А.В., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т.6, № 11. С. 2041–2043.
10. Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т.53, № 2. С. 125–128.

METHODS OF REGIONAL VELOCITIES IN LIQUID PHASE HYDROGENATION REACTION KINETICS

D.A. Prozorov, M.V. Lukin

Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "Ivanovo
State University of Chemical Technology", Ivanovo
Institute of Thermodynamics and kinetics of chemical processes, Ivanovo

A method for determining the rate constants of reactions involving the liquid phase hydrogenation of individual forms of adsorbed hydrogen. The parameters of the reactivity of the forms of adsorbed hydrogen in the hydrogenation reaction of the double bond.

Keywords: *reactivity, the liquid-phase hydrogenation, catalytic activity, catalyst poisons, adsorption.*

Об авторах:

ПРОЗОРОВ Дмитрий Алексеевич—кандидат химических наук, научный сотрудник, ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, e-mail: prozorovda@mail.ru

ЛУКИН Михаил Викторович— кандидат химических наук доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии, ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, e-mail: luckmv@mail.ru

УДК 541.134

СТАЦИОНАРНЫЕ ТЕЧЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ КАПЕЛЬ МАСЛА ИССОПА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВНЕШНЕГО ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ.

Г. И. Мантров¹, М. Г. Иванов², М.А. Феофанова¹

Тверской государственной университет
¹*Кафедра неорганической и аналитической химии*
Новгородский государственный университет
Им. Ярослава Мудрого (*Великий Новгород*)
²*Кафедра растениеводства*

Экспериментально исследованы стационарные течения жидкости, возникающие в окрестности капель эмульсии масла иссопа, стабилизированной додецилсульфатом натрия, под действием внешнего переменного электрического поля. Получена картина пространственного распределения течений вблизи капель; установлены зависимости скорости течения жидкости от параметров внешнего электрического поля. Величина эффекта пропорциональна квадрату амплитуды напряженности электрического поля.

Ключевые слова: эмульсия, переменное поле, течения, напряженность электрического поля.

Действие внешнего электрического поля на дисперсные системы типа эмульсий и суспензий многообразно по своим проявлениям. Одним из таких проявлений является возникновение течений жидкости в окрестности частиц дисперсной фазы. Наличие подобных течений способно существенно изменить свойства таких дисперсных систем. Это может быть связано, например, с изменением скорости различных массообменных процессов между частицами и окружающей их средой или с изменением характера взаимодействия между собой частиц дисперсной фазы.

В настоящее время существование приповерхностных течений жидкости установлено для различных по своей природе частиц. Согласно имеющимся экспериментальным данным, такие течения могут возникать как в окрестности проводящих капель [1; 2], так и вблизи твердых проводящих [3] и диэлектрических [4] частиц. Исследование течений, индуцируемых постоянным и переменным электрическими полями вблизи частиц ионитов, описано в [5; 6]. Наличие течений в окрестности проводящих капель и ионитов поставило задачу о проверке возможности возникновения течений в окрестности непроводящих в объеме капель с зарядом на поверхности. Цель данной работы –

экспериментальное исследование стационарных течений, индуцируемых внешним переменным электрическим полем в окрестности капли масла иссопа, стабилизированной додецилсульфатом натрия.

При стабилизации капли масла в воде с помощью додецилсульфата натрия поверхность капли приобретает отрицательный заряд, что должно моделировать систему, аналогичную системе катионит – вода. То есть можно ожидать возникновения течений в окрестности капли иссопа, стабилизированной додецилсульфатом натрия, под действием переменного электрического поля, аналогичных течениям в окрестности катионита.

Как и в работе [2], для исследования течений использовали плоскую закрытую кювету глубиной 1 мм. Дно и крышка кюветы были изготовлены из стекла для наблюдения за происходящими внутри нее процессами в проходящем свете с помощью микроскопа. Каплю масла вводили в кювету с помощью медицинского шприца через отверстие в торцевой стенке. Электрическое поле создавали с помощью электродов из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм, расположенных внутри кюветы параллельно, на расстоянии 6 мм друг от друга. Объем кюветы заполняли дистиллированной водой, в которую предварительно добавляли кварцевый порошок со средним размером частиц 1 – 3 мкм. Наличие в воде взвешенных частиц было необходимо для визуализации ее течений в окрестности частиц эмульсии при наложении электрического поля.

Фотография типичной картины течений, возникающих в окрестности капли масла под действием внешнего переменного электрического поля приведена на рис. 1.

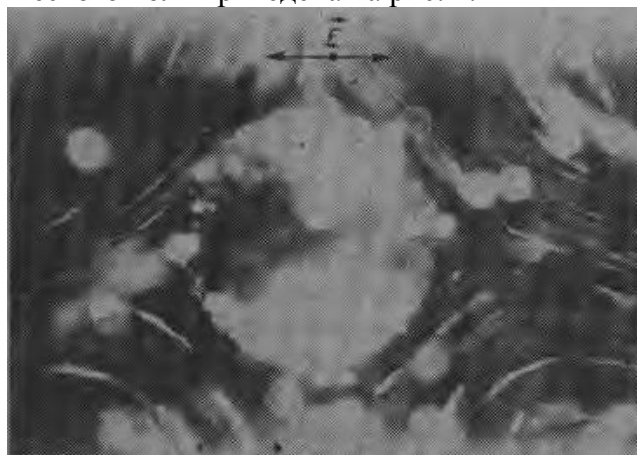


Рис. 1. Фотография стационарных течений, индуцируемых переменным электрическим полем в окрестности капли масла, стабилизированной додецилсульфатом натрия. $E_0 = 80$ В/см; $d = 280$ мкм; $f = 80$ Гц

Фотография получена для частицы масла диаметром 280 мкм в электрическом поле с напряженностью 80 В/см и частотой 80 Гц. Стрелками на фотографии показано направление вектора напряженности электрического поля. Вблизи полюсов частицы движение жидкости происходит параллельно вектору напряженности электрического поля к поверхности частицы, а в экваториальной плоскости частицы жидкости движутся в перпендикулярном этому вектору направлении от поверхности частицы.

Для установления количественных закономерностей, характеризующих исследуемые процессы, необходимо указать точки пространства, в которых производятся соответствующие измерения. Выбор этих точек может быть произвольным. Однако если в качестве параметра, характеризующего исследуемые течения, выбрана скорость жидкости, то эти измерения удобно проводить, например, в точках, расположенных на прямой, проходящей через центр частицы под углом, близким к 45° относительно направления вектора напряженности внешнего электрического поля. Это связано с тем, что для этих направлений небольшие отрезки траекторий движения частиц можно аппроксимировать отрезком прямой линии. Скорость жидкости в пределах выбранного таким образом участка траектории изменяется незначительно. Это позволяет за величину скорости в выбранных точках принимать значение средней скорости на соответствующих им участках траекторий частиц.

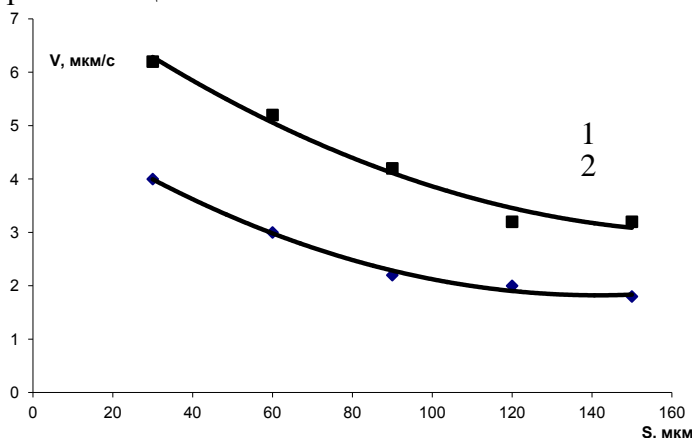


Рис. 2. Зависимость скорости движения жидкости V от расстояния s до поверхности капли масла. $d = 180$ мкм, $E_0 = 35$ В/см, $f = 100$ Гц (1); $d = 145$ мкм, $E_0 = 60$ В/см, $f = 80$ Гц (2)

На рис. 2 представлены полученные таким образом экспериментальные зависимости скорости движения жидкости V от расстояния s до поверхности капли масла.

Согласно представленным кривым, характер изменения скорости движения жидкости в окрестности капли масла аналогичен результатам,

полученным для катионита, и заключается в монотонном убывании модуля скорости по мере удаления от частицы.

За скорость движения жидкости в экспериментах принимали скорость движения взвешенных в ней мелкодисперсных частиц кварца. Эту величину рассчитывали как отношение перемещения частиц к интервалу времени, за который перемещение произошло. Перемещение определяли с помощью микроскопа, а время измеряли секундомером.

Зависимости скорости движения жидкости от амплитуды напряженности при разных значениях частоты внешнего электрического поля представлены на рис. 3.

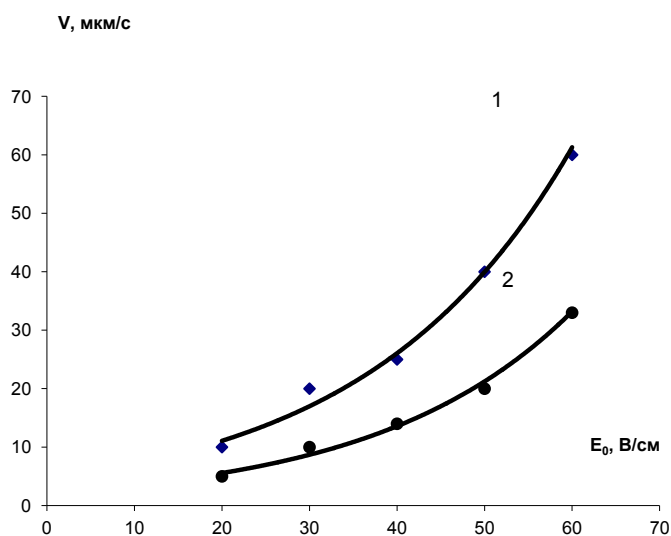


Рис. 3. Зависимость скорости движения жидкости в окрестности капли масла от амплитуды напряженности переменного электрического поля. $d = 180$ мкм, $s = 160$ мкм, $f = 60$ Гц (1); $d = 145$ мкм, $s = 160$ мкм, $f = 100$ Гц (2)

Согласно проведенному анализу, полученные кривые практически соответствуют квадратичной зависимости скорости течения жидкости от амплитуды напряженности электрического поля. Так, например, в результате аппроксимации (по методу наименьших квадратов) экспериментальных кривых 1 – 2 на рис. 3 соотношением типа $V \sim E_0^k$ для показателя степени k были получены значения 1,95.

Исследование зависимости скорости течений в окрестности капли масла от частоты внешнего переменного электрического поля представлены на рис. 4.

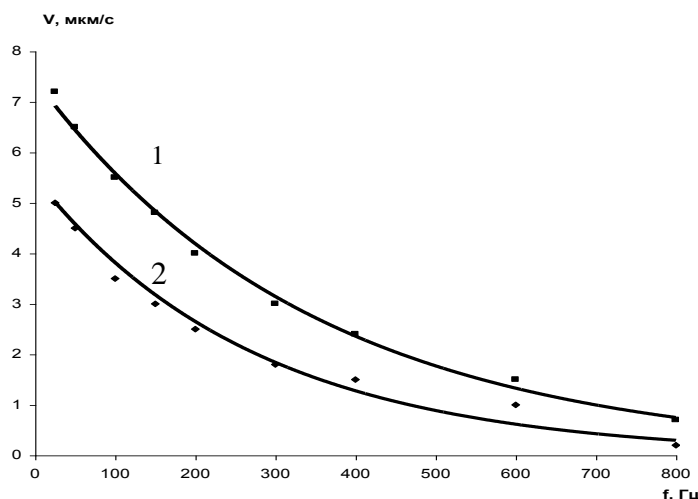


Рис. 4. Зависимость скорости течения жидкости в окрестности частиц масла от частоты электрического поля. $d = 180$ мкм, $s = 60$ мкм, $E_0 = 90$ В/см (1); $d = 145$ мкм, $s = 100$ мкм, $E_0 = 90$ В/см (2)

Монотонное затухание течений при увеличении частоты электрического поля характерно для подобного рода процессов вблизи различных по своей природе частиц. Так, например, это имеет место для проводящих [2; 3] и диэлектрических [4] частиц, причем у проводящих частиц указанная особенность сохраняется как для частиц, через которые протекает электрический ток, так и для идеально поляризуемых частиц.

В заключение можно отметить следующие наиболее важные результаты проведенного исследования. Воздействие внешнего электрического поля на капли эмульсии приводит к возникновению в их окрестности течений окружающей жидкости. Характер возникающих течений и их интенсивность определяются параметрами внешнего электрического поля и свойствами самих капель эмульсии.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.».

Список литературы

1. Taylir G. // Proc. Soc. Lond. 1966. V. A 291. P. 159.
2. Мурцовкин В. А., Мантров Г. И. // Коллоид. журн. 1991. Т. 53, № 2. 278.
3. Гамаюнов Н. И., Мантров Г. И., Мурцовкин В. А. // Коллоид. журн. 1992. Т. 54, № 1. 168.
4. Мурцовкин В. А. Формирование двумерных дисперсных структур в переменном электрическом поле: дис. ... канд. физ. – мат. наук. Л.: ЛГУ, 1983. 172 с.

5. Духин С. С., Пономарев М. И., Радченко Ю. М., Шендрик О. Р. // Доклад АН УССР. Сер. Б. 1989. № 12. С. 29.
6. Dukhin S.S. // Sci. 1991. V. 35. P.173 Adv. Colloid Interface.

**STATIONARY FLOWS IN THE VICINITY OF HYSSOPS OIL
DROPS UNDER
EXTERNAL ALTERNATING ELECTRIC FIELD INFLUENCE**

G. I. Mantrov¹, M. G. Ivanov², M.A. Feofanova¹

Tver State University

¹Chair of inorganic and analytical chemistry
Novgorod State University named after Yaroslav Wise²

²Chair of plant growing

An experimental study of flows arising in the vicinity of a hyssops oil drop stabilized dodecylsulfate sodium in distilled water under the influence of external alternating electric field has been carried out. It was found out that the character of flows depends on electric field parameters. The magnitude of the effect is proportional to the square of amplitude of the intensity of electric field.

Keywords: *emulsion, alternating electric field, flows, the intensity of electric field*

Об авторах:

МАНТРОВ Геннадий Иванович – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии, Тверской государственный университет, geman28@mail.ru

ИВАНОВ Михаил Григорьевич – кандидат сельхоз. наук, ст. преподаватель, кафедра растениеводства, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, mike19@rambler.ru

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент, зав. кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: m000371@tversu.ru

–

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В АМИНАХ И АЛКЕНАХ

М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, Г.С. Куликов, М.Б. Султанов

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

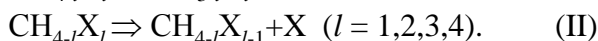
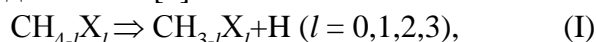
Приведены численные расчеты энергий разрыва связей в аминах и алкенах. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

Ключевые слова: энергия разрыва связи, взаимодействия атомов, численные расчёты.

Энергия химической связи – основная количественная характеристика связи, необходимая для решения многих задач теоретической и прикладной химии. Экспериментальные сведения по энергиям связей в различных классах органических (и иных) соединений весьма скудны и порой разноречивы. Поэтому важное значение имеет развитие расчетных методов их определения и предсказания, получение с помощью этих методов новой (ранее недоступной) информации.

Энергия разрыва связи (D) определяется как тепловой эффект реакции гомолитического (гетеролитического) распада по данной связи.

Так, для энергий разрыва связи в соединениях вида $\text{CН}_{4-l}\text{X}_l$ ($\text{X} = \text{D, F, Cl, Br, ...}$) будем иметь [1]:



Определяя энергии разрыва связей через тепловые эффекты реакций (I) и (II), найдем [1; 2]:

$$-D\text{C}^l\text{-H} = \Delta_f H^0 \text{CН}_{4-l}\text{X}_l - \Delta_f H^0 \text{CН}_{3-l}\text{X}_l - \Delta_f H^0 \text{H} \quad (l = 0, 1, 2, 3),$$

$$-D\text{C}^l\text{-X} = \Delta_f H^0 \text{CН}_{4-l}\text{X}_l - \Delta_f H^0 \text{CН}_{4-l}\text{X}_{l-1} - \Delta_f H^0 \text{X} \quad (l = 1, 2, 3, 4).$$

Записывая энтальпии образования молекул и свободных радикалов через парные атом-атомные взаимодействия и собирая свободные от индексов l члены и члены перед l и l^2 , получим [1-3]:

$$-D\text{C}^l\text{-H} = d_0 + d_1 l + d_2 l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \quad (1)$$

$$-D\text{C}^l\text{-X} = \bar{d}_0 + \bar{d}_1 l + \bar{d}_2 l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4). \quad (2)$$

Здесь $d_0, d_1, d_2, \bar{d}_0, \bar{d}_1, \bar{d}_2$ – параметры, выражающиеся через валентные и невалентные взаимодействия атомов (см. [1]).

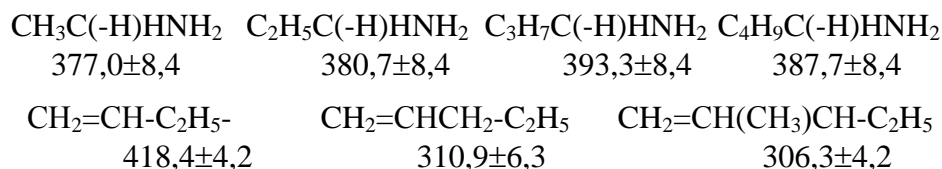
Энергии разрыва связей (1) и (2) являются квадратичными функциями чисел замещения l . Параметры d_2 и \bar{d}_2 исчезают, если выполняется допущение о среднем арифметическом для невалентных взаимодействий: $\eta_{\text{HX}} = (1/2)(\eta_{\text{HH}} + \eta_{\text{XX}})$. В этом случае энергии разрыва связей (1) и (2) становятся линейными функциями l . [1]. При учете

тройных взаимодействий несвязанных атомов появляются члены с кубическими степенями l [1; 2].

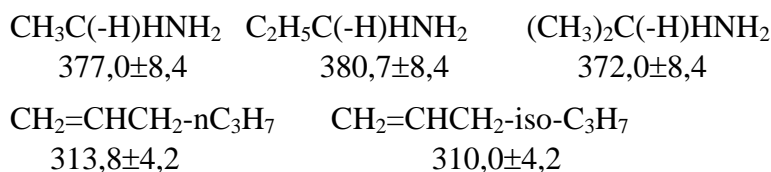
Подобные соотношения можно получить для энергий гетеролитического разрыва связей.

Анализ числовых данных по энергиям разрыва связей в аминах, их сопоставление и упорядочение по рядам сходных молекул позволяют выявить определенные закономерности (ср. [1–3].)

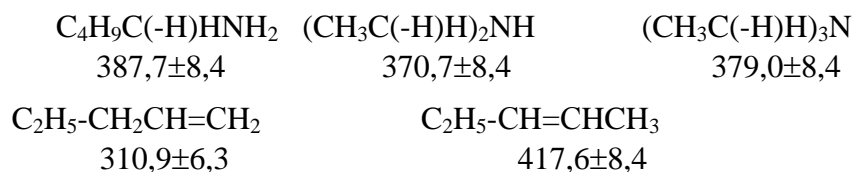
1. В рассматриваемых соединениях с увеличением длины цепи энергия разрыва связей D_{298} колеблется около некоторого среднего значения. Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:



2. В ряде случаев значения D_{298} слабо зависят от строения алкильной группы. Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:



3. Энергия разрыва связей D_{298} зависит от положения в молекуле атома азота и двойной связи. Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:

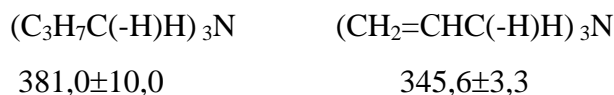


4. Величины D_{298} в аминах увеличиваются при появлении в α -положении (к отрываемой группе) фенильной группы.

Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:



5. Величины D_{298} в аминах уменьшаются при появлении в α -положении (к отрываемой группе) двойной связи. Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:



6. Величины D_{298} уменьшаются с ростом степени замещения. Ср.

D_{298} (в кДж/моль) [4]:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{E}-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$\text{Z}-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCH}_3$
728,4±6,3	426,3±6,3	425,1±8,4	429,3±8,4
$\text{CH}_3\text{NH}-\text{H}$		$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{H}$	
425,1±8,4		395,8±8,4	
$\text{CH}_2(-\text{H})\text{NH}_2$	$(\text{CH}_2(-\text{H}))_2\text{NH}$	$(\text{CH}_2(-\text{H}))_3\text{N}$	
392,9±8,4	370,7±8,4	389,8	

Численные расчеты (там, где можно сделать сопоставления) согласуются с экспериментом.

В таблице показаны результаты расчета энергий разрыва С-С связей для молекул вида $(\text{CH}_3)_l\text{CH}_{3-l}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Необходимые параметры (в кДж/моль) найдены МНК следующими:

d_0	d_1	d_2
425,53	-5,60	
426,30	-10,20	2,30

Показатели расчёта – средняя абсолютная ошибка ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{\max}) – в линейном приближении соответственно составляют: $|\bar{\varepsilon}| = 1,0$; $\varepsilon_{\max} = 1,5$. Как видно, рассчитанные величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными.

Т а б л и ц а

Энергии разрыва связей С-С в молекулах $(\text{CH}_3)_l\text{CH}_{3-l}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Молекула	D_{298} (кДж/моль)		
	Опыт [4]	Расчет	
		в линейном приближении	В квадратичном приближении
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	426,3±6,3	425,5	426,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	418,4±4,2	419,9	418,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	415,1±6,3	414,3	415,1
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	---	408,7	416,4

Полезны также графические зависимости энергий разрыва связей от степени замещения l . В общем случае такие зависимости нелинейные и позволяют оценить влияние вида и числа разных заместителей на энергию разрыва связей.

* Для некоторого свойства P эти показатели определяются

$$|\bar{\varepsilon}| = \sum_{k=1}^N |\varepsilon_k|, \text{ где } \varepsilon_k = P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}}; \varepsilon_{\max} = (P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}})_{\max}.$$

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении / Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.

2. Папулов, Ю.Г., Папулова Д.Р. Структура молекул и физические свойства /Тверь: ТвГУ, 2010. 280 с.
3. Папулова Д.Р. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 1. С. 151 – 157.
4. Luo Yu-Ran. Comprehensive handbook of chemical bond energies / CRC Press. 2007. 1687 p.

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN AMINES AND ALKENES

M.G. Vinogradova, Yu.G.Papulov, G. S. Kulikov, M.B.Sultanov

Tver State University
Department of physical chemistry

Numerical calculations of the energies of bond breaking in amines and alkenes. The predictions are done. The calculation results are in accord with experiment. Revealed a definite patterns .

Keywords: *bond dissociation energy, interaction of atoms, numerical calculations.*

Об авторах :

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета ГУ, e-mail: mgvinog@mail.ru

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – заведующий кафедры физической химии Тверского государственного университета, доктор химических наук, профессор, e-mail: papulov_yu@mail.ru

КУЛИКОВ Глеб Сергеевич – студент кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: Kylikov1992@mail.ru

СУЛТАНОВ Максат Баханович – студент кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: im-KunЭhe@gmail.com

УДК 541.64:593.199

ТЕРМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

*Тверской государственной университет, Тверь
Кафедра физической химии*

Известно, что свойства термотропных полимеров зависят от микроструктуры, концентрации и размеров жидкокристаллических доменов. Предпринята попытка применить ИК спектроскопический подход, разработанный для оценки размеров пор, частиц в композитах и наполненных материалах, чтобы исследовать микроструктуру термотропного полимера.

Идея метода состоит в анализе рассеяния возникающего в ИК спектре образца, если выполняются определенные условия: размер рассеивающих частиц должен быть в диапазоне 1,4–25,0 мкм, и должна быть разница между показателями преломления полимерной матрицы и частиц наполнителя, пор или жидкокристаллических доменов в данном эксперименте.

Формирование доменной структуры в пленке термотропного полимера поли-3,3'-бифенилен-(субероил-ди-4-оксибензоата) было изучено в ходе процедуры «нагрев-охлаждение» с помощью ИК спектроскопии и оптической микроскопии.

Установлено, что при нагреве и последующем охлаждении пленки термотропного полимера наблюдается постепенное увеличение рассеяния, что обусловлено ростом концентрации жидкокристаллических доменов в образце. Рассеяние происходит на отдельных кристаллах, образующих жидкокристаллический домен, размеры которых находятся в диапазоне 2-5 мкм, как это определяется из микроскопических данных.

Ключевые слова: *термотропный полимер, ИК-спектроскопия, доменная структура.*

Область физики и химии высокомолекулярных соединений, связанная с синтезом и изучением свойств полимерных жидких кристаллов (ЖК), еще сравнительно молода – ей всего около 40 лет [1]. Большой интерес, проявляемый к системам на основе ЖК, связан, очевидно, с успехами в изучении их структуры и свойств и практическим применением в различных областях науки и техники, а также с природой и спецификой ЖК-состояния как особого состояния вещества.

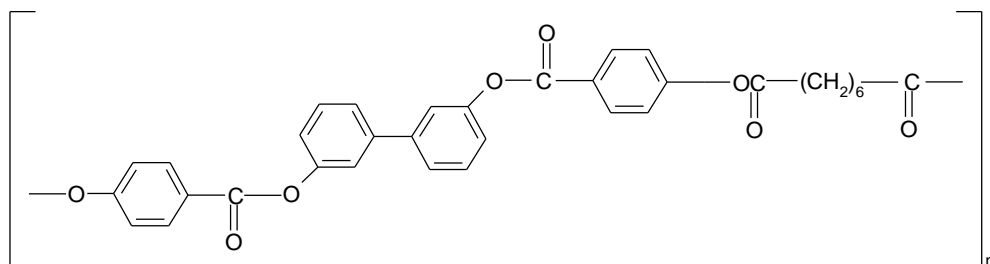
Активные исследования полимерных ЖК-систем охватывают в настоящее время не только «чистые» ЖК-полимеры, но и композиционные материалы, включающие ЖК-компоненты, а именно дисперсии ЖК в полимерных матрицах (электрооптические композиты), капсулированные холестерические ЖК (холестерические пленки), смеси

аморфных полимеров с малыми добавками низкомолекулярных ЖК и многие другие более сложные композиты [2]. Таким образом, научный и практический интерес к термотропным низкомолекулярным и полимерным ЖК обусловлен возможностью создания на их основе новых типов конструкционных и функциональных полимерных материалов, удачно сочетающих уникальные свойства ЖК и полимера.

Для того, чтобы осуществлять прогноз поведения и управлять свойствами термотропного полимера или полимерного композита с ЖК при повышенных температурах, необходимо контролировать образование ЖК-доменов и их размеры в объеме полимерной матрицы. Появление ЖК-доменов и их размеры на поверхности пленки можно изучать с помощью методов электронной и оптической микроскопии, но в объеме образца такой анализ затруднен.

Поэтому в настоящей работе для характеристики ЖК-доменов в объеме термотропного полимера предлагается использовать метод ИК-спектроскопии. Данный ИК-спектроскопический подход разработан и успешно применен для анализа пористых и наполненных полимерных материалов (для оценки общей пористости или степени наполнения, среднего размера пор или частиц наполнителя, а также распределения пор или частиц по размерам) [3–8].

Экспериментальная часть. В настоящей работе исследованы пленки термотропного полимера (ТП) поли-3,3'-бифенилен-(субероил-ди-4-оксибензоата):



Температура стеклования для данного полимера составляет 76°C, структурные превращения внутри ЖК-фазы происходят при температурах 120 и 150°C [9].

Изотропные пленки ТП получали из 1% раствора полимера в хлороформе путем нанесения раствора полимера на предметное стекло и последующей сушки при комнатной температуре до полного испарения растворителя из пленки. Толщина пленки составляла 9 мкм. Пленку помещали между двумя окнами из КВг в термокювету и регистрировали ИК-спектры в режиме нагревания от 20 до 190°C и последующего естественного охлаждения до комнатной температуры.

ИК-спектры пленок записывали на ИК-фурье спектрометре "Equinox 55" фирмы "Bruker" в диапазоне частот 400-7000 см⁻¹. Спектральные данные анализировали в соответствии с методикой,

представленной в работах [3–8]. Если размеры (d) рассеивающих частиц совпадают с длиной волны (λ) падающего излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате в ИК-спектре наблюдается характерный “перегиб”. Выделяя из ИК-спектра компоненту, связанную с рассеянием на рассеивающих частицах, путем вычитания из спектра исходной изотропной пленки ТП спектр образца с рассеивающими частицами, и дифференцируя эту компоненту (спектр вычитания) по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), можно получить распределение рассеивающих частиц по размерам [7]. При этом положение максимума на кривой распределения будет соответствовать среднему размеру рассеивающих частиц, а высота максимума или интегральная площадь под кривой рассеяния будут пропорциональны их концентрации. Следует также отметить, что для хорошего проявления эффекта рассеяния в ИК-спектре образца необходимо, чтобы выполнялись следующие условия

$$|\rho_M - \rho_H| \gg 0, \quad |n_M - n_H| \gg 0,$$

где ρ_M , n_M и ρ_H , n_H – соответственно плотность и показатель преломления вещества матрицы или наполнителя [3–8]. В нашем случае плотность ЖК-доменов выше плотности окружающей аморфной фазы, т.е. должно выполняться выше приведенное условие.

Анализ спектральных данных по оценке распределения рассеивающих частиц по размерам в пленке ТП проводили с помощью программы «Origin».

Формирование доменов и их размеры в ЖК-полимере также независимо контролировали с помощью оптического микроскопа «Neophot 30».

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены ИК-спектры пропускания ТП при его нагревании с шагом в 20°C. Из рисунка видно, что в полимерной пленке при комнатной температуре рассеивающий эффект практически отсутствует. В то же время уже при температуре 40°C эффект рассеяния, обусловленный, по-видимому, формированием доменной структуры проявляется и с ростом температуры этот эффект проявляется все сильнее. При температурах 160 и 180°C точка «перегиба» в ИК-спектре сдвигается в сторону больших длин волн, что можно объяснить структурными изменениями внутри жидкокристаллической фазы. Это может быть, например, связано с процессом разрушения мезоморфной структуры, характеризующейся наличием очень слабо выраженного слоевого упорядочения и переходом в нематик [9].

Из рис. 2 видно, что эффект рассеяния сохраняется и при обратном процессе – постепенном охлаждении ТП до комнатной температуры. Однако, в отличие от нагрева, при охлаждении характер рассеяния практически мало меняется, что может свидетельствовать о сохранении

доменной структуры в ТП, сформировавшейся в результате высокотемпературного нагрева образца.

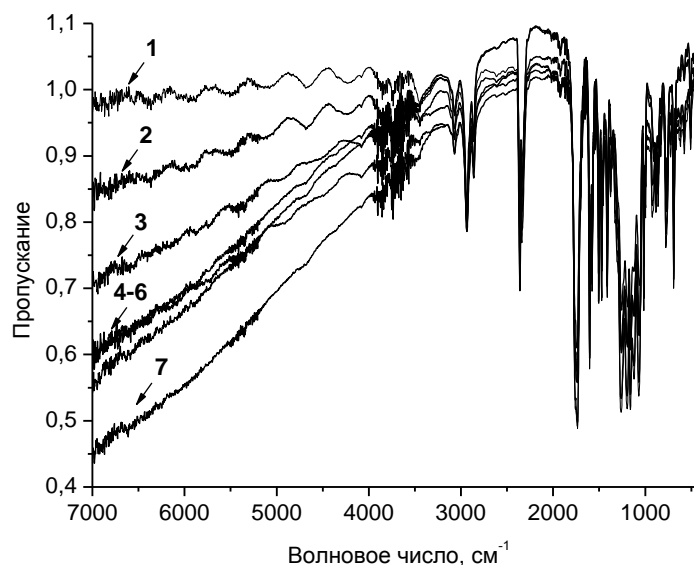


Рис. 1. ИК спектры пропускания ТП при нагревании от 22 до 190°C: – T=20 (1); 40 (2), 80 (3), 120 – 180 (4-6); 190 (7)

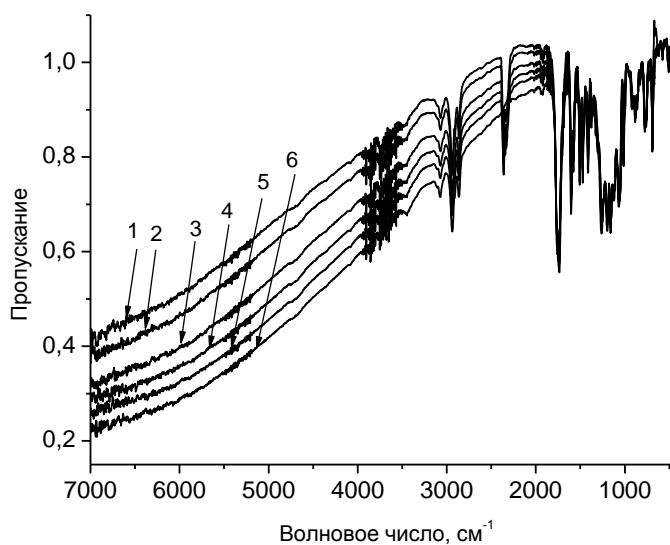


Рис. 2. ИК спектры пропускания ТП при его охлаждении от 190 до 22°C

На рис. 3 (а, б) показано распределение рассеивающих частиц по размерам, рассчитанное из ИК-спектров по методике [3–8]. Из

приведенных графиков видно, что при комнатной температуре в свежеприготовленной пленке ТП рассеивающие центры отсутствуют.

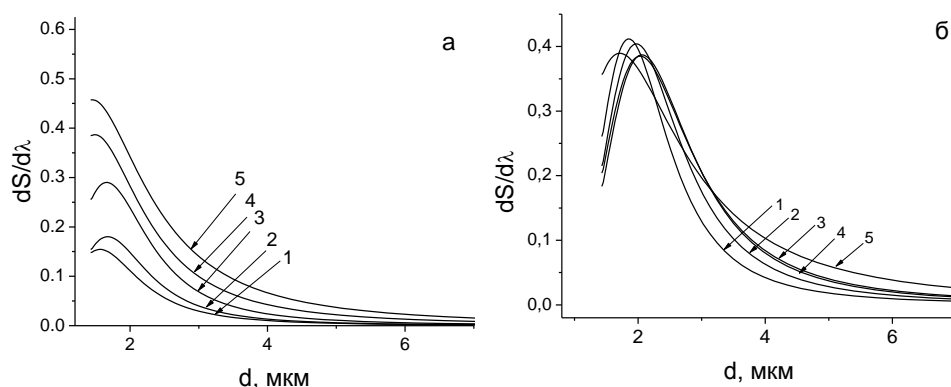


Рис. 3. Распределение кристаллитов в ЖК-домене в ТП: а - при нагревании от 22 до 190°C (1–5); б - при охлаждении от 190 до 22°C (1–5)

Методом оптической микроскопии рассеивающих агрегатов на поверхности пленки также не было обнаружено. Однако при нагревании уже до 40 °С в пленке ТП появляются центры рассеяния, причем далее с повышением температуры их средний размер, которому соответствует максимум на кривых распределения частиц по размерам, изменяется незначительно (рис. 4а). Средний размер рассеивающих частиц при нагреве ТП выше 40 °С и последующем охлаждении до комнатной температуры практически не изменяется и лежит в узком диапазоне 1.4–2.0 мкм.

Рис. 4б иллюстрирует значительный рост концентрации рассеивающих центров с повышением температуры. При охлаждении ТП концентрация рассеивающих центров, появившихся в процессе нагрева пленки, практически не изменялась.

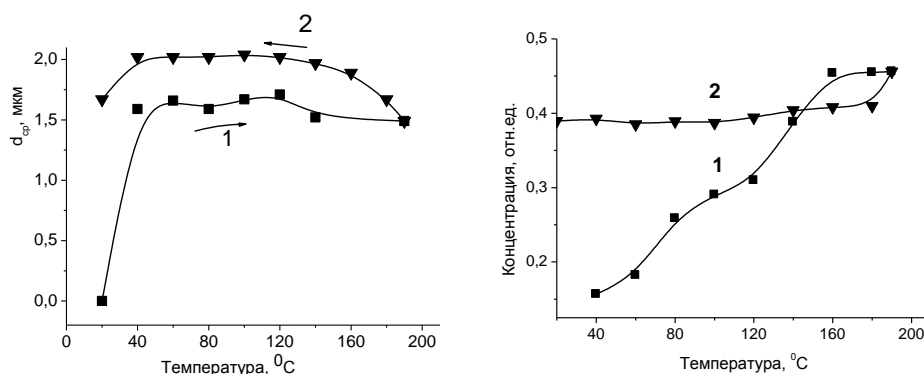


Рис. 4. а – Изменение среднего размера кристаллитов в ЖК-домене при нагревании (1) и последующем естественном охлаждении ТП(2).

б – Изменение концентрации кристаллических частиц при нагревании (1) и последующем естественном охлаждении ТП(2)

На микроснимках ТП, представленных на рис. 5, хорошо проявляются ЖК-домены, которые состоят из более мелких кристаллических образований. При этом условный диаметр ЖК-домена составляет около 80 мкм. Чтобы наблюдать эффект рассеяния на столь больших агрегатах, в соответствии с разработанной нами методикой, необходимо использовать ИК-спектрометры для дальней ИК-области. Возможности нашего прибора ограничены определением размеров рассеивающих частиц в 25 мкм (400 см^{-1}). Рассеяние, которое обнаружено в настоящей работе, скорее всего, происходит не на ЖК-доменах, а на отдельных кристаллитах, образующих этот домен, и которые, как следует из микроскопических снимков, имеют средние размеры 2–5 мкм. Поскольку рассеивающие частицы имеют форму «снежинки», то в пересчете на сферу получается, что средние размеры этих «снежинок» неплохо совпадают со средним диаметром рассеивающих частиц, определенным по эффекту рассеяния из ИК-данных.

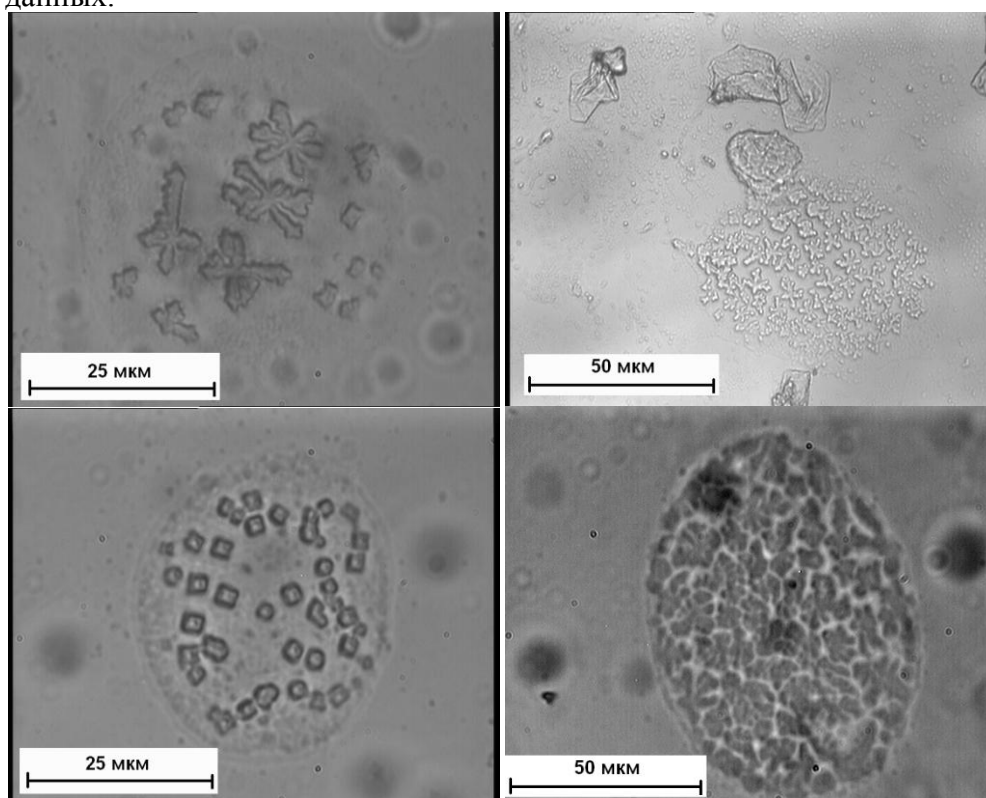


Рис. 5. Микроскопические снимки ТП при 40 (а), 80 (б), 120 (в) и 180°C (г)

Таким образом, ИК-спектроскопический подход, неплохо зарекомендовавший себя при определении размеров пор и рассеивающих частиц наполнителя, позволил установить факт

формирования доменной структуры и оценить средний размер, распределение по размерам и концентрацию кристаллических частиц, составляющих ЖК-домены в ТП.

В заключение выражаем благодарность проф. А.В. Теньковцеву за любезно предоставленные образцы термотропного полимера.

Список литературы

15. Пахомов П.М. Высокопрочные полимерные волокна. Тверь. 1993. С.50.
16. Шибаев В.П. // Соросовский образовательный журнал. 1997. №6. С.40.
17. Pakhomov P.M., Kruglova E.V., Khizhnyak S.D. // *Polymer Science. Series B.* 2000. V. 42. №5-6. P. 169–174.
18. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // Заводская лаборатория: Диагностика материалов. 2002. Т. 68. №5. С. 31.
19. Pakhomov P.M., Malanin M.N., Khizhnyak S.D. // *Polymer Science. Series B.* 2005. V. 47. №5-6. P. 194–199.
20. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn K.-J., Пахомов П.М. // *Высокомолек. соед.* 2008. Т.50 Б. №6. С. 1116.
21. Пат. 2393458 РФ.2008.
22. Пат. 2310188 РФ.2010.
23. Теньковцев А.В. Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: ИВС РАН, 1998.

THERMO OPTICAL PROPERTIES OF LIQUID-CRYSTALLINE POLYMER

V.E. Sitnikova, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

*Tver State University, Tver
Department of Physical Chemistry*

It is known that properties of thermo-tropic polymers depend on microstructure, concentrations and sizes of liquid crystal domains. Attempt to apply IR spectroscopic approach developed for estimating the sizes of pores, particles in composites and filled materials is done to investigate microstructure of the thermotropic polymer. The idea of the method consists in the analysis of scattering appeared in IR spectrum of the sample, if definite conditions are performed: size of the scatter-ing particles should be in a range of ~ 1,4–25,0 μm , and there is some difference between refraction indices of the polymeric matrix and filler particles, pores or liquid crystal domains in this experiment. Formation of domen structure in films of thermotropic polymer poly-3,3'-biphenylen-suberoil-di-4-oxibenzoate) has been studied during "heating-cooling" procedure by means of FTIR spectroscopy and light microscopy.

It is established that during heating and subsequent cooling of the thermo-tropic polymeric film a gradual increase of scattering is observed, that is caused by a

rise of liquid crystal domains concentration in the sample. The scattering occurs on the individual crystals forming the liquid crystal domains, which sizes are in the range of 2-5 μm as it is determined from the microscopic data.

Keywords: thermotropic polymer, IR spectroscopy, domen structure

Об авторах:

СИТНИКОВА Вера Евгеньевна – аспирантка кафедры физической химии, e-mail: kresenka@gmail.com

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лабораторией, Тверской государственный университет, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА И БЕТА-ЛАКТАМНЫХ АНТИБИОТИКОВ КАК ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГЕЛЕЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Е.П. Алексеева¹, М.А. Феофанова², Ю.Г. Папулов¹

Тверской государственный университет

¹Кафедра физической химии

²Кафедра неорганической и аналитической химии

Синтезированы комплексы на основе серебра и бета-лактамных антибиотиков. Представлены ИК-спектры полученных систем и натриевых солей антибиотиков, полосы поглощения которых свидетельствуют об образовании связей между катионами серебра и анионами пенициллиновых и цефалоспориновых антибиотиков. Методом динамического светорассеяния установлены размеры частиц в водных растворах комплексов при мольных соотношениях 1,75; 5:1; 7:1; 9:1 серебра и антибиотика соответственно, также измерен ζ -потенциал каждой из систем. На основании полученных данных методом ДСР можно предположить, что гелеобразование в оксациллин-серебряной системе происходит из-за того, что ζ -потенциал значительно меньше, чем в других системах. Рентгеноструктурный анализ натриевых солей антибиотиков и их производных с серебром показал смещение углов, присущих чистым антибиотикам, что говорит о различной структуре образования комплексов. Методом УФ - спектроскопии была изучена кинетика процесса гелеобразования в оксациллин-серебряном геле в течение часа. Показана линейная зависимость интенсивности от времени в максимуме поглощения (длины волны в 322 nm), что говорит о нулевом порядке реакции. Зависимость интенсивности от длины волны УФ-спектров оксациллин-серебряного геля при различных мольных соотношениях антибиотика и серебра показывает немонотонное изменение. Соотношение 7:1 имеет самую высокую интенсивность, что соответствует данным ДСР.

Ключевые слова: комплексы серебра с бета-лактамными антибиотиками, ИК-, УФ - спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, динамическое светорассеяние.

В настоящий момент очень актуальна проблема создания новых антибактериальных препаратов, механизм действия которых отличался бы от механизма действия чистых антибиотиков и которые дополнительно обладали бы противовирусной активностью [1]. Одним из перспективных направлений в фармакологической химии является создание серебросодержащих препаратов, у которых антибактериальные, противовирусные и синергетические свойства увеличиваются.

В работе представлены результаты физико-химического изучения комплексов на основе серебра с некоторыми антибиотиками пенициллинового и цефалоспоринового рядов [2].

Серебросодержащие комплексы пенициллиновых и цефалоспориновых антибиотиков получали смешением водных растворов их натриевых солей и нитрата серебра в мольном соотношении 1:1. После этого полученные осадки промывали дистиллированной водой и просушивали.

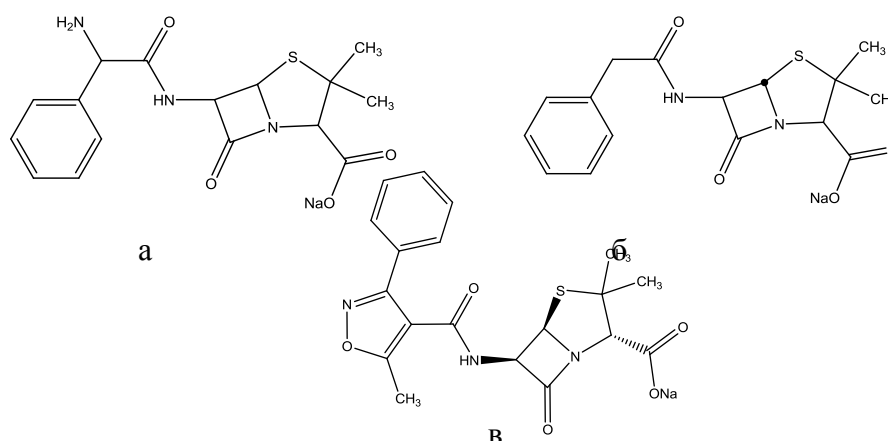


Рис. 1. Структурные формулы натриевых солей пенициллиновых антибиотиков: а – натриевая соль ампициллина; б – натриевая соль бензилпенициллина; в – натриевая соль оксациллина

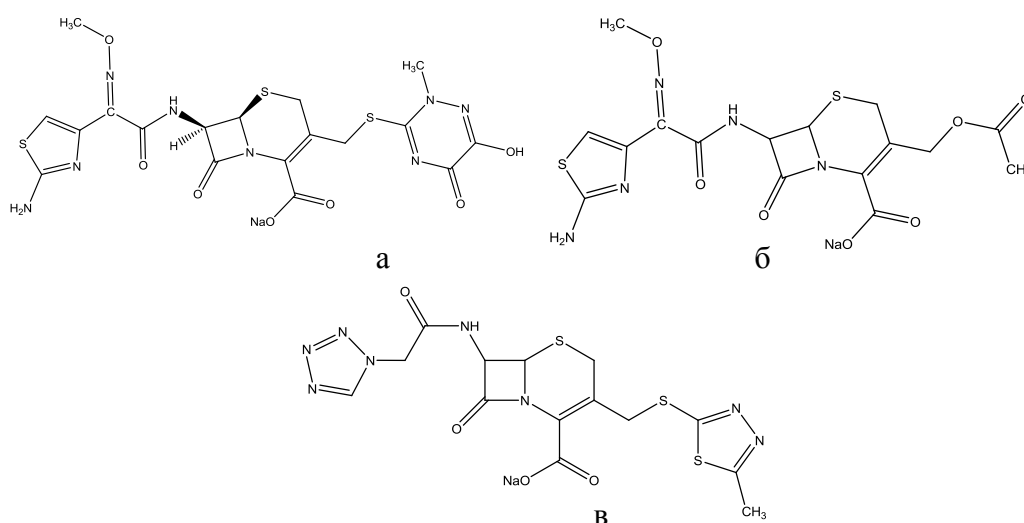


Рис. 2. Структурные формулы натриевых солей цефалоспориновых антибиотиков: а – натриевая соль цефтриаксона; б – натриевая соль цефотаксима; в – натриевая соль цефазолина

Методом ИК-спектроскопии были получены спектры чистых пенициллиновых и цефалоспориновых антибиотиков и их комплексов с

серебром. Смещение полос поглощения в спектрах комплексов с серебром по сравнению со спектрами натриевых солей антибиотиков говорит об образовании связей между катионами серебра и анионами пенициллинов и цефалоспоринов, в частности ампициллина (рис. 3,а), бензилпенициллина (рис. 3,б), оксациллина (рис. 3,в), цефотаксима (4,а), цефазолина (4,б) и цефтриаксона (4,в) [3; 4].

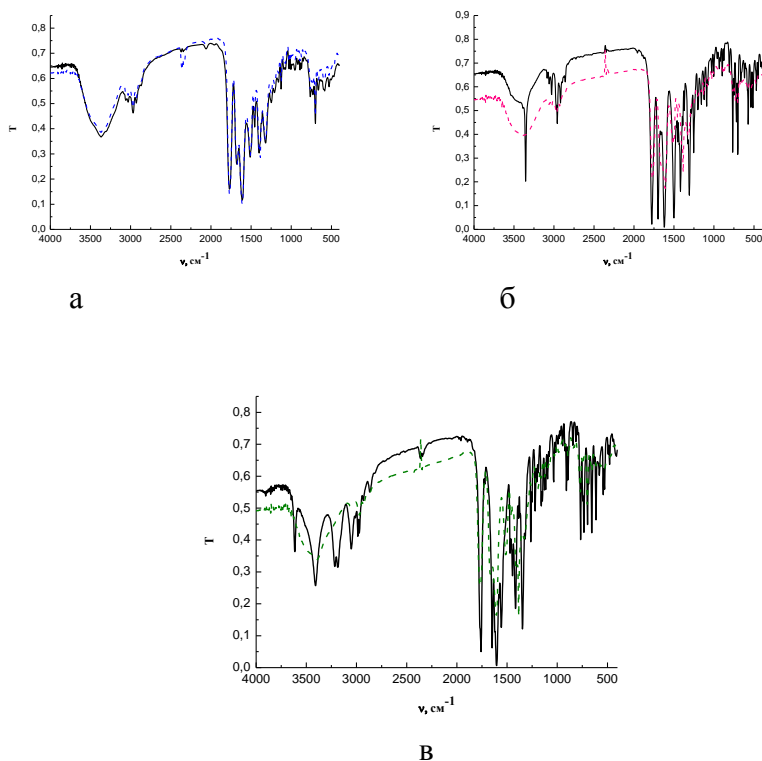


Рис. 3. ИК-спектры пенициллиновых антибиотиков и их комплексов с серебром: а – ампициллин; б – бензилпенициллин; в – оксациллин (сплошная линия – натриевые соли, пунктирная – комплексы с серебром)

Методом динамического светорассеяния были получены распределения частиц по размерам в водных растворах комплексов серебра и антибиотиков с мольным соотношением 1,75:1; 5:1; 7:1; 9:1, антибиотик: серебро соответственно. В зависимости от концентрации серебра и антибиотика в системе размер частиц варьируется от минимального до максимального. В оксациллин-серебряной системе замечено отличие от других систем, наблюдаются, первоначально максимальные размеры частиц, которые со временем стабилизируются, уменьшаясь в размерах от 200 до 10 nm. Наночастиц серебра в оксациллин-серебряном геле не обнаружено, образуются только частицы комплекса коллоидной системы оксациллин-серебро.

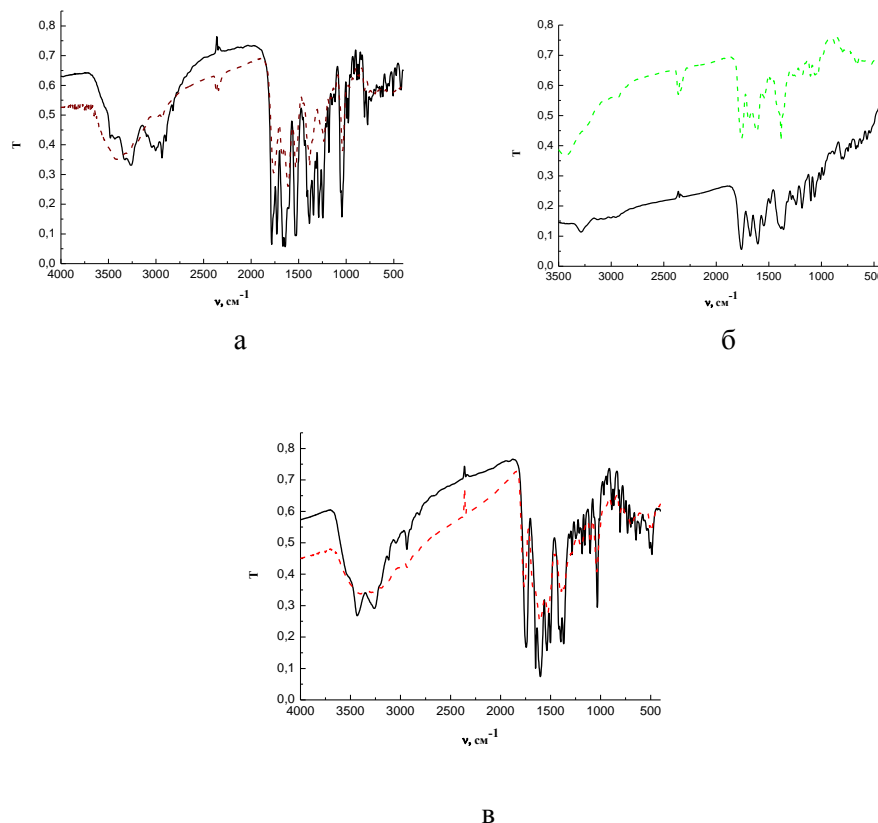


Рис. 4. ИК-спектры цефалоспориновых антибиотиков и их комплексов с серебром: а – цефотаксим; б – цефазолин; в – цефтриаксон (сплошная линия – натриевые соли, пунктирная – комплексы с серебром)

Был измерен ζ – потенциал комплексов пенициллиновых и цефалоспориновых антибиотиков с серебром при соотношении 1,75:1 антибиотика:серебра (рис. 5.). Установлено, что ζ – потенциал системы оксациллин-серебро меньше, чем потенциалы комплексов других антибиотиков с серебром. Предположительно это является причиной того, что гели при смешении водных растворов натриевых солей антибиотиков с нитратом серебра не образуются.

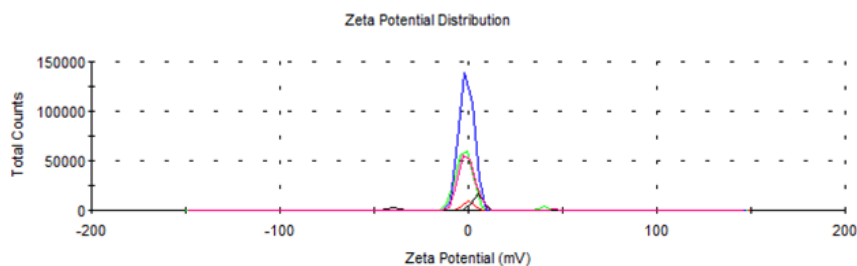


Рис. 6. ζ – потенциал растворов комплексов серебра с антибиотиками

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что спектры чистых натриевых солей антибиотиков отличаются от спектров их комплексов с серебром. Углы в спектрах отличаются, пики различны, что говорит о разной кристаллической структуре (табл.). На примере оксациллина и его серебряного комплекса представлены рентгенограммы образцов (рис. 7.). Аналогичные спектры получены для оставшихся сухих порошков натриевых солей пенициллиновых и цефалоспориновых антибиотиков и их серебросодержащих комплексов.

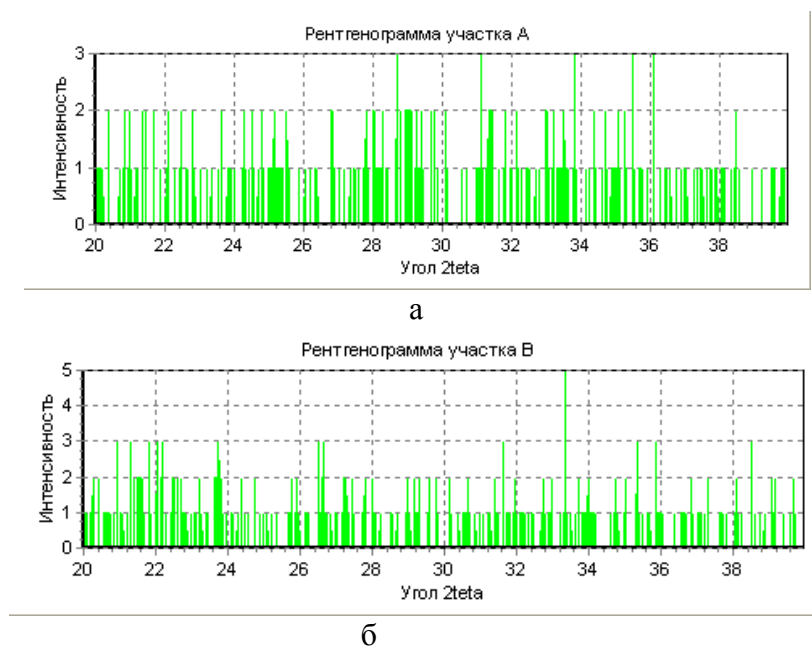


Рис. 7. Рентгеноструктурный анализ пенициллинового антибиотика: а – натриевая соль оксациллина; б – комплекс оксациллина с серебром

Т а б л и ц а
Тип кристаллической решетки и сингонии серебряных комплексов (СК) антибиотиков

СК ампициллина	Гексагональная, ромбическая
СК бензилпенициллина	Гексагональная, ромбическая
СК оксациллина	Гексагональная, триклинная
СК цефазолина	Гексагональная, моноклинная
СК цефотаксима	Гексагональная, триклинная
СК цефтриаксона	Гексагональная, моноклинная

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что значение углов рассеяния чистых антибиотиков и их комплексов с серебром различны, что дает возможность предположить различие кристаллографической структуры исследованных соединений [5; 6].

Исследована кинетика процесса гелеобразования в оксациллин-серебряной системе при мольном соотношении 1,75:1 антибиотика и серебра соответственно в течение часа (рис. 8.).

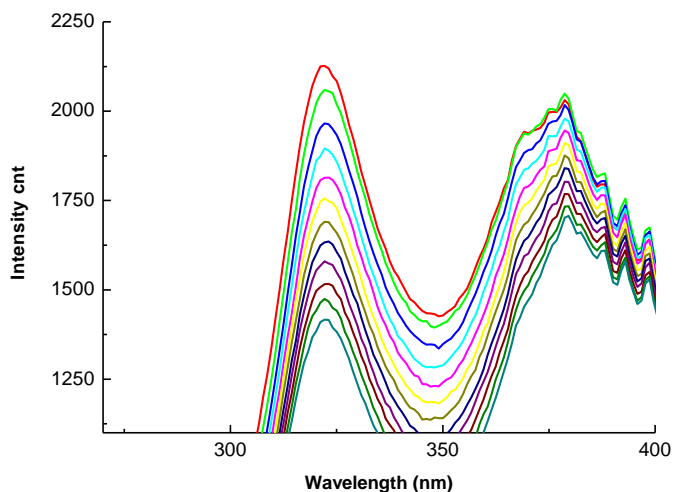


Рис. 8. Кинетика гелеобразования в системе оксациллин-серебро при соотношении компонентов 1,75:1 в течение часа

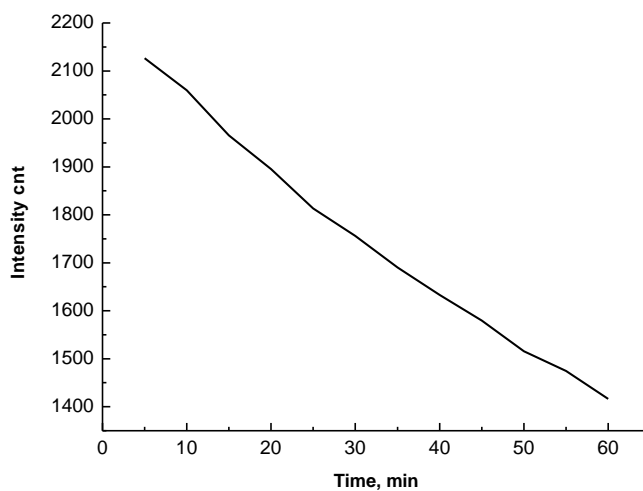


Рис. 9. Кинетика гелеобразования в оксациллин-серебряном геле

График зависимости интенсивности от длины волны во времени показывает, что в начальный момент времени частицы большие, поэтому интенсивность полос больше, но с течением времени частицы

становятся меньше, система стабилизируется, образуется сетка, интенсивность полос поглощения рассеивающих свет частиц меньше. Полученные данные хорошо сопоставляются с данными динамического светорассеяния.

График зависимости интенсивности от времени (рис. 10.) в максимуме поглощения (длины волны в 322 nm) показывает линейную зависимость, что говорит о нулевом порядке реакции.

Таким образом, по полученным результатам можно сделать вывод о том, что предложенные комплексы антибиотиков с серебром можно использовать как матрицу для создания лекарственных препаратов для наружного применения. Полученные оксациллин-серебряные гели представляют собой коллоидные системы, в которых гель образуется за счет взаимодействия катионов серебра и анионов оксациллина с образованием комплекса, частицы которого обнаруживает просвечивающая электронная микроскопия. Система удобна для применения в медицине и косметологии как комбинированная форма антибиотика и серебра.

Авторы благодарят экспертно-судебную лабораторию МЧС Тверской области за предоставленное для эксперимента оборудование: рентгеновский рефрактометр «Радан» и ИК-спектрофотометр.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.».

Список литературы

1. Щербаков А. Б. Препараты серебра: вчера ,сегодня и завтра // Фарм. журн., 2006. № 5. С. 45 – 57.
2. Алексеев В.Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов: монография. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. – 103с.
3. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: пер. с англ. – М.: Мир 1982. – 328с., ил.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир 1965.
5. Шпанченко Р. В., Розова М.Г. Рентгенофазовый анализ. Методич. разраб. для спецпракт. М.:МГУ 1998
6. Ковба Л.М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ 1976.

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES COMPLEXES OF SILVER AND BETA-LACTAM ANTIBIOTICS AS THE BASIS FOR OF GELS OF MEDICAL APPLICATION

E.P.Alekseeva¹, M.A. Feofanova², Yu.G.Papulov¹

Tver State University

¹*Chair of Physical Chemistry*

²*Chair of Inorganic and Analytical Chemistry*

Were synthesized complexes based on silver and beta-lactam antibiotics. Are presented IR spectras the systems obtained and sodium salts of antibiotics, the absorption bands which testify to formation of bonds between the cations and anions silver penicillin and cephalosporin antibiotics. By dynamic light scattering particle size installed in aqueous solutions of complexes at molar ratios 1.75, 5:1 7:1, 9:1 silver and antibiotic, respectively, as measured by ζ -potential of each of the systems. Based on the findings by DLS can assume that gelation in oxacillin-silver system occurs due what Z-potential is much smaller than in other systems. X-ray analysis of sodium salts of antibiotics and their derivatives with silver showed offset angles inherent in pure antibiotics, indicating that the different structure of the complex formation. By UV spectroscopy was used to study the kinetics of the process of gelling in the oxacillin-silver gel for an hour. Shows a linear dependence of the intensity of time at the absorption maximum (wavelength 322 nm), indicating that the zero-order reaction. Dependence of the intensity of the wavelength of the UV spectra of oxacillin-silver gel at different molar ratios of antibiotic and silver shows nonmonotonic variation. The ratio of 7:1 has the highest intensity, which corresponds to the DLS.

Keywords: *silver complex with beta-lactam antibiotics, IR, UV - spectroscopy, X-ray diffraction analysis, dynamic light scattering.*

Об авторах:

АЛЕКСЕЕВА Елизавета Павловна – студентка II курса магистратуры, кафедры физической химии, e-mail: alekseeva.lizaveta@gmail.com

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: m000371@tversu.ru

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: papulov_yu@mail.ru

УДК 544.47:544.344:547.414

**РОЛЬ АДСОРБЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ ВОДОРОДА В
КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ
НИТРОБЕНЗОЛОВ**

**О.В. Захаров, О.В. Лефедова, Д.В. Филиппов,
А.И. Краснов, А.А. Меркин**

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново

Проведено исследование кинетики реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле при нанесенном палладиевом катализаторе в бинарных растворителях 2-пропанол-вода при атмосферном и повышенном давлениях водорода. Показано, что кинетическая модель, отвечающая механизму Лэнгмюра – Хиншельвуда с независимой адсорбцией водорода и гидрируемого соединения, наиболее достоверно описывает всю совокупность полученных данных. При проведении реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле преимущественный вклад в скорости каталитических превращений вносят атомарные, а в случае нанесенных палладиевых катализаторов – молекулярные формы адсорбированного водорода.

***Ключевые слова:** кинетические модели жидкофазной гидрогенизации, замещенные нитробензолы, скелетный никель, нанесенный палладиевый катализатор*

Известно, что в качестве катализаторов реакции гидрогенизации широкое применение находят переходные металлы, в первую очередь платина, палладий и никель [1]. Отличительным свойством металлов и катализаторов на их основе является наличие на поверхности значительных количеств адсорбированного водорода [2], который связывается каталитически активными центрами в нескольких адсорбционных состояниях, различающихся по типу и энергии связи [3] и проявляет различную реакционную способность по отношению к гидрируемым соединениям. По мнению авторов [4], в реакциях гидрогенизации нитрогруппы наиболее активны атомарные формы, а двойной связи – молекулярная форма адсорбированного водорода. Однако при описании и моделировании кинетики гидрогенизационных процессов чаще всего учитывается вклад в общую скорость реакции лишь одной из форм адсорбированного водорода. По этой причине модели, разработанные с использованием таких представлений, чаще всего являются формальными.

Цель работы состояла в установлении роли адсорбционных состояний водорода, связанных активными центрами поверхности

катализатора, в кинетике реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов.

В работе использовали скелетный никелевый и нанесенный палладиевый катализаторы, которые характеризуются высокой активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. В частности, 4-аминотолуол, представляющий собой конечный продукт гидрогенизации 4-нитротолуола, используется как сырье для получения различных марок дисперсных красителей [5]. Для проведения реакции гидрогенизации 4-нитротолуола использовали водные растворы 2-пропанола различного состава. Данные растворители находят широкое применение в каталитических технологиях в связи с возможностью легкой регенерации органических компонентов и незначительным антропогенным воздействием на окружающую среду. Согласно [6] оптимальными при проведении гидрогенизационных процессов являются давления до 1 МПа, дальнейшее его увеличение уже не вызывает заметного повышения скоростей превращения нитрогруппы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исследование проводили с использованием скелетного никеля, а также нанесенных на уголь палладиевых катализаторов (5 и 10 масс. % Pd). Активный скелетный никелевый катализатор, полученный по известной методике, имел удельную поверхность 90 ± 5 м²/г и пористость $0,45 \div 0,5$ [7]. При получении палладиевого катализатора в качестве подложки использовали диспергированный активный уголь с удельной поверхностью $600 \div 800$ м²/г и размером частиц не более 85 мкм. Активный компонент наносили методом адсорбционного осаждения из водного раствора хлористого палладия с последующим химическим восстановлением ионов металла формиатом натрия [8]. Активацию нанесенных палладиевых катализаторов водородом проводили непосредственно в реакторе жидкофазной гидрогенизации перед проведением каждого кинетического эксперимента.

В качестве реакционных сред для проведения реакций гидрогенизации использовали воду, 2-пропанол, а также его водные растворы. Опыты проводили при относительных давлениях водорода, равных 1, 4, 6, 8 и 11.

Кинетические исследования при атмосферном давлении водорода проводили в реакторе гидрогенизации статическим методом в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы, исключая вклад внешнедиффузионного торможения на наблюдаемую скорость реакции [9], а при повышенных давлениях – в автоклаве типа Вишневого с аналогичными параметрами гидродинамического режима и визуальным контролем наблюдаемых скоростей реакции по количеству поглощенного водорода. При проверке соответствия предлагаемых кинетических моделей

результатам эксперимента использовали значения скоростей реакции в области нулевого порядка по гидрируемому соединению [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

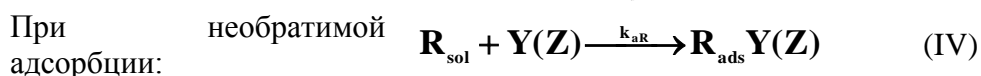
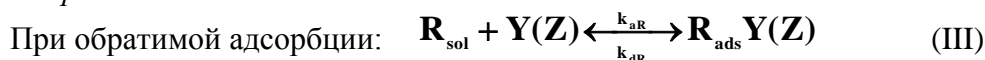
В основу предлагаемых кинетических моделей были положены классические представления ударного и адсорбционного механизмов Ридиела – Или и Лэнгмюра – Хиншельвуда. Рассматривались варианты моделей для независимой и конкурентной адсорбции водорода и гидрируемых соединений, а также необратимой и обратимой конкурентной адсорбции гидрируемого соединения и продукта реакции. Кроме того, при выводе основных уравнений предусматривалось преимущественное участие в элементарном химическом акте или молекулярных, или атомарных форм адсорбированного водорода.

С учетом принятых допущений стехиометрические уравнения отдельных стадий каталитического процесса, протекающего на равнодоступной поверхности, могут быть записаны в виде (I)÷(VIII):

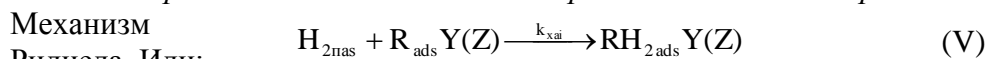
– Адсорбция водорода на активных центрах поверхности катализатора **Z**:



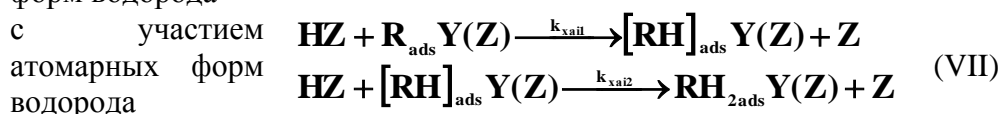
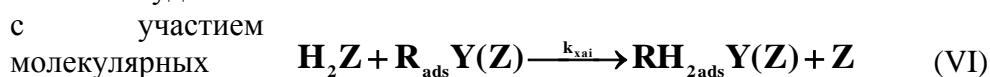
– Хемсорбция гидрируемого соединения на активных центрах поверхности:



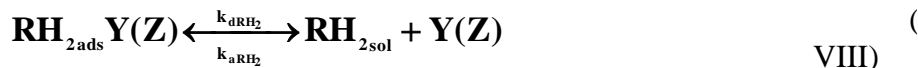
– Элементарный химический акт на поверхности катализатора:



Механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда:



– Десорбция продукта реакции с поверхности катализатора:



В уравнениях (I)÷(VIII) k_i – константы скорости индивидуальных стадий.

В табл. приведены кинетические уравнения для моделей с независимой адсорбцией реагирующих веществ, которые линейризованы в соответствующих координатах:

– в случае преимущественного участия молекулярной формы адсорбированного водорода:

$$\frac{P_{H_2}}{r} = \frac{1}{k_{xai} b_{H_2}} + P_{H_2} \cdot \frac{k_{xai} + k_{aRH_2}}{k_{xai} k_{aRH_2}} ; \quad (1)$$

– в случае преимущественного участия в реакции атомарных форм водорода:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{xai} b_H} \cdot \frac{(1 + \sqrt{b_H P_{H_2}})^2}{P_{H_2}} + \frac{1}{k_{aRH_2}} . \quad (2)$$

Экспериментальные зависимости скоростей гидрогенизации 4–нитротолуола, соответствующие областям нулевого порядка по гидрируемому соединению от давления водорода в координатах уравнений (1) и (2) для никелевого и палладиевого катализаторов, приведены на рис. 1, 2.

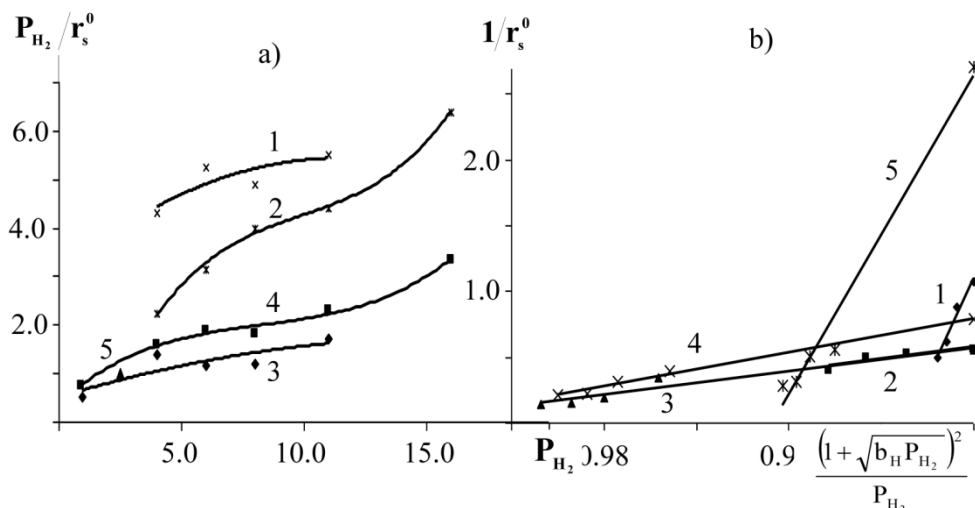


Рис. 1. Кинетические кривые гидрогенизации 4–нитротолуола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2–пропанол–вода с мольной долей спирта 0 – 1; 0,073 – 2; 0,191 – 3; 0,680 – 4 и 1,0 – 5 в линейных координатах уравнений (1) – а и (2) – б. Условия эксперимента: $r_k=4,8$ мкм; $m_k= 0,625\div 0,627$ г; $V_p= 100$ см³; $T = 303$ К

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что независимо от состава растворителя кинетические кривые реакции на скелетном никеле с коэффициентами корреляции $0.968 \div 0.993$ линейризуются в координатах выражения (2). Значения адсорбционных коэффициентов атомарных форм водорода, оцененные из результатов эксперимента, с погрешностью не более 20 % совпадали с данными [11]. Таким образом, уравнения, предусматривающие участие атомарных форм адсорбированного водорода с более высокой степенью надежности описывают всю совокупность полученных экспериментальных данных, чем с участием молекулярных форм водорода.

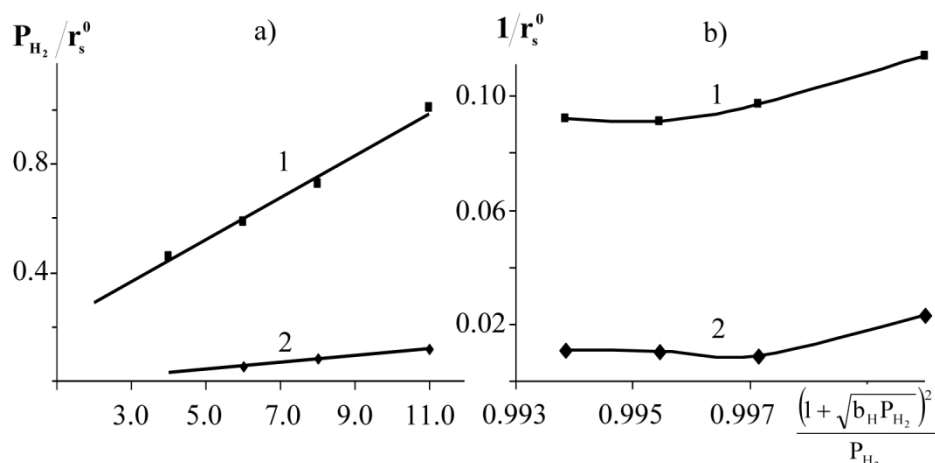


Рис.2. Кинетические кривые реакции гидрогенизации 4–нитротолуола на нанесенных катализаторах палладий на угле, содержащих 5.0 – 1 и 10.0 масс.% металла – 2, в бинарном растворителе 2–пропанол–вода с 0.680 м.д. спирта в линейных координатах уравнений (1) – а) и (2) – б). Условия эксперимента: $r_k=20$ мкм; $m_k=0.60 \div 0.70$ г; $V_p=100$ см³; $T=333$ К.

Кинетические кривые реакции гидрогенизации 4–нитротолуола на палладиевых катализаторах линейризовались в координатах уравнения (1) с коэффициентами корреляции $0,994 \div 0,998$, что свидетельствует о предпочтительном участии в элементарном химическом акте молекулярных форм адсорбированного водорода.

Кинетические уравнения реакций гидрогенизации 4–нитротолуола, полученные с использованием квазистационарного приближения, приведены в табл. Как показал анализ результатов проведенных исследований, кинетические уравнения могут быть использованы при качественном описании зависимостей скоростей реакций от давления водорода.

Таблица

Кинетические уравнения реакции жидкофазной гидрогенизации, протекающих по механизмам Ридисла-Или и Лэнгмюра-Хиншельвуда	
Механизм адсорбции и химических взаимодействий	Кинетическое уравнение реакции жидкофазной гидрогенизации для механизма:
Независимая адсорбция водорода и обратимая конкурентная адсорбция гидрируемого соединения:	(1) $r = \left(\frac{1}{k_{\text{ва}} P_{\text{H}_2}} \left(1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} \right) + k_{\text{др}} \left(\frac{1}{k_{\text{аRH}_2}} + \frac{1}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} \right) \right)^{-1}$
	(2) $r = k_{\text{ва}} \frac{b_{\text{R}} c_{\text{R}}}{1 + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} + \frac{k_{\text{ва}} b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{аR}} (1 + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})} \left(1 + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} + \frac{k_{\text{др}} b_{\text{R}} c_{\text{R}}}{k_{\text{аRH}_2}} \right) \times \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$
	(3) $r = k_{\text{ва}} \frac{b_{\text{R}} c_{\text{R}}}{1 + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} + \frac{k_{\text{ва}}}{k_{\text{др}}} \left(\frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}} \right)^2} \times \left(\frac{\sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}} \right)^2$
Конкурентная адсорбция водорода и обратимая адсорбция гидрируемого соединения:	(4) $r = \left(\frac{1}{k_{\text{аRH}_2}} - \frac{1}{k_{\text{аH}_2}} + \frac{1}{k_{\text{ва}} P_{\text{H}_2}} \left(1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} \right) + k_{\text{др}} b_{\text{R}} c_{\text{R}} \right)^{-1} \times \frac{1}{1 + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$
	(5) $r = \left(\frac{1}{k_{\text{аRH}_2}} - \frac{1}{k_{\text{аH}_2}} + \frac{1}{k_{\text{ва}} P_{\text{H}_2}} \left(1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \sqrt{\frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}}} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{k_{\text{др}}} \frac{1}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}}} \right)^{-1} \right)^{-1} \times \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$
Конкурентная адсорбция водорода и обратимая адсорбция гидрируемого соединения:	(6) $r = k_{\text{ва}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + k_{\text{аRH}_2} \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{аH}_2}} + k_{\text{др}} \frac{1}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}}} \times \frac{1}{1 + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}$
	(7) $r = k_{\text{ва}} \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}} \right)^2} + k_{\text{аRH}_2} b_{\text{R}} c_{\text{R}} \left(1 + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} \right) + k_{\text{аH}_2} b_{\text{R}} c_{\text{R}} \left(1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}} \right) \times \frac{k_{\text{аRH}_2} (1 + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2})}{b_{\text{R}} c_{\text{R}} + k_{\text{аR}}}$

Уравнения (1), (4), (5) отвечают механизму Ридисла-Или, а (2), (3), (6), (7) – Лэнгмюра-Хиншельвуда с участием молекулярных – (1),(2),(4),(6) и атомарных – (1),(3),(5),(7) форм адсорбированного водорода, в т.ч. при условии установления равновесия на стадиях адсорбции водорода

Модели, в которых элементарный химический акт протекает по механизму Ридиела–Или, не могут быть использованы для описания кинетики гидрогенизации 4–нитротолуола. Можно констатировать, что кинетическая модель, отвечающая механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда с независимой адсорбцией водорода и гидрируемого соединения, наиболее достоверно описывает всю совокупность полученных данных. При проведении реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле преимущественный вклад в скорости каталитических превращений вносят атомарные, а в случае нанесенных палладиевых катализаторов – молекулярные формы адсорбированного водорода.

Список литературы

24. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ / М.: Академкнига, 2004. – С. 15–31.
25. Сокольский Д.В. Металлы–катализаторы гидрогенизации / Д.В. Сокольский А.М. Сокольская. – Алма-Ата: Наука, 1970. – С. 45 – 175.
26. Барбов А.В. // Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции: – сб.: Иваново, 2005. – С. 147 – 172.
27. Улитин, М.В. / М.В. Улитин, А.В. Барбов, О.В. Лефедова // Химические технологии: сб.: М., 2003. – С. 387 – 392.
28. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955. 750 с.
29. Сокольский, Д.В. Гидрирование в растворах / Д.В. Сокольский. – Алма–Ата : Наука, 1979 – С. 436.
30. Улитин М.В., Барбов А.В., Гостикин В.П., Шалюхин В.А. // Журн. прикл. химии, 1993. Т. 66, № 3. с.497-505
31. Танабе, К. Катализаторы и каталитические процессы / К. Танабе. – М. : Мир, 1983. – С. 166.
32. Улитин, М.В./ Улитин М.В., Гостикин В.П. // Вопросы кинетики и катализа.– Иваново.– 1985. – С. 109-112.
33. Захаров, О.В., Улитин М.В., Комаров А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2010. Т. 53, № 7. С. 85-89.
34. Барбов, А.В. / А.В. Барбов, Д.В. Филиппов, М.В. Улитин // Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. – сб.: Иваново, 2009. – С. 138-165.

THE HYDROGEN ADSORPTIVE CONDITIONS ROLE IN KINETICS OF SUBSTITUTE NITROBENZENE LIQUID-PHASE HYDROGENATION

**O.V. Zakharov, O.V. Lefedova, D.V. Filippov, A.I. Krasnov,
A.A. Merkin**

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The kinetics liquid-phase hydrogenation of 4- nitrotoluene on skeletal nickel and palladium catalysts in binary solvents 2-propanol-water is carried out at atmospheric and higher hydrogen pressures. It is shown that the kinetic model corresponding to the Lengmyur-Hinshelwood mechanism with independent hydrogen adsorption and hydrogenated compound most authentically describes all the set of the obtained data. The main contribution to hydrogenation kinetics on skeletal nickel is made by atomic forms, and on the palladic catalyst molecular forms of the adsorbed hydrogen.

***Keywords:** The liquid-phase hydrogenation of substitute nitrobenzene kinetic models, the skeletal nickel, the palladium catalyst*

Об авторах:

ЗАХАРОВ Олег Владимирович – кандидат химических наук, сотрудник кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВПО «ИГХТУ», e-mail: physchem@isuct.ru,

ЛЕФЕДОВА Ольга Валентиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии ФГОУ ВПО «ИГХТУ». e-mail: physchem@isuct.ru,

ФИЛИППОВ Дмитрий Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии ФГОУ ВПО «ИГХТУ». e-mail: dmitryfil@list.ru.

КРАСНОВ Александр Иванович – аспирант кафедры физической и коллоидной химии ФГОУ ВПО «ИГХТУ».e-mail: physchem@isuct.ru.

МЕРКИН Александр Александрович – кандидат химических наук, докторант кафедры физической и коллоидной химии ФГОУ ВПО «ИГХТУ». e-mail: physchem@isuct.ru.

УДК 54(470.331)092)+929.54

К 150-ЛЕТИЮ М.В. ВЕРНАДСКОГО

Ю.Г. Папулов¹, М.Г. Виноградова¹, А.С. Левина²

Тверской государственный университет

¹кафедра физической химии

²кафедра органической химии

В связи с 150-летием со дня рождения Владимира Вернадского представлен краткий очерк его достижений, которые отразились на развитии Тверского региона.

Ключевые слова: Владимир Вернадский, Тверской университет, биосфера и ноосфера, экология.

12 марта 2013 г. исполнилось 150 лет со дня рождения В.И. Вернадского (1863-1945), выдающегося естествоиспытателя и мыслителя, общественного деятеля и организатора науки [1; 2].



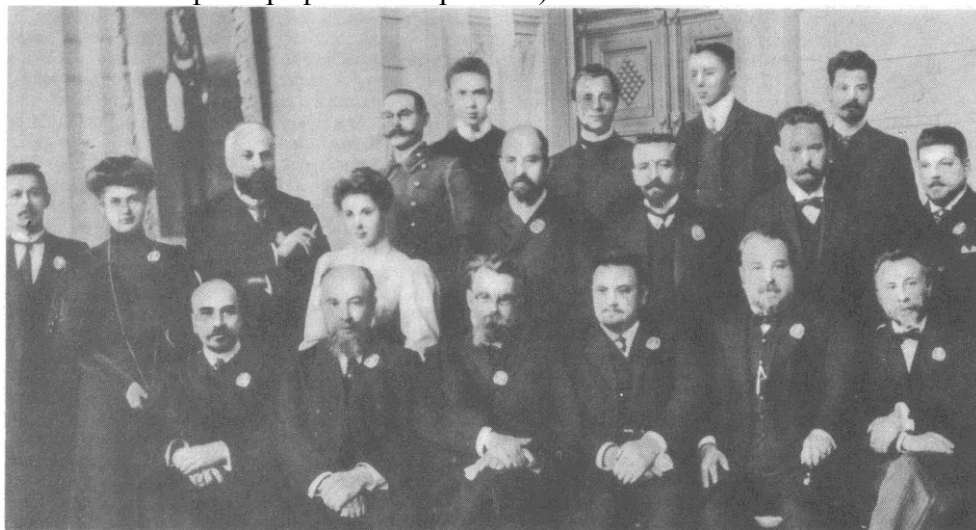
В.И. Вернадский

Владимир Иванович родился в Петербурге. Учился на естественном отделении физико-математического факультета Петербургского университета (1881-1885), где преподавали в то время такие блестящие ученые и талантливые педагоги, как Д.И. Менделеев, В.В. Докучаев, А.Н. Бекетов, И.М. Сеченов. Обучаясь в университете, В.И. Вернадский и его друзья (Ф.Ф. Ольденбург, С.Ф. Ольденбург, А.А. Корнилов, Д.И. Шаховской и др.) организовали студенческий кружок «Братство», ставивший целью просвещение русского народа, что было в духе устремлений передовой интеллигенции того времени..

С именем Вернадского связано создание первого государственного вуза в Твери.. Пробразом такого вуза была женская учительская школа, основанная в 1870 г. известным деятелем народного просвещения П.П. Максимовичем (в 1872 г. по ходатайству земства перед государем императором ей было присвоено имя основателя школы; в 1882 г. она стала земской). Федор Ольденбург стал видным педагогом и одним из руководителей (1887-1914 гг.) Тверской школы Максимовича, а его брат Сергей – академиком-востоковедом (с 1905 г.)

В 1906-1917 гг. В.И. Вернадский трижды избирался в Государственный совет (высший законодательный орган России) от Академии наук и университетов. Известно, что в 1907 году он в течение месяца

жил в Твери и работал в составе комиссии Государственной думы (есть коллективная фотография того времени).



**В.И. Вернадский (сидит третий слева в первом ряду)
в избирательной комиссии Твери, 1907 г.**

В марте 1917 г. В.И. Вернадский возглавил комиссию по учебным предприятиям и научным учреждениям во Временном правительстве, позднее стал товарищем (заместителем) министра народного просвещения (пост которого занял Сергей Ольденбург) и оставался на этой должности вплоть до падения кабинета А.Ф. Керенского. Комиссия подготовила открытие ряда новых вузов, среди них – Тверского учительского института (распоряжение министра народного просвещения от 17 июня 1917 г., № 3556). Институт был открыт и приступил к занятиям 2 ноября 1917 г (по новому стилю). В сентябре 1918 г. он был преобразован в педагогический институт, который через год был реорганизован в институт народного образования (ИНО) (сюда в 1919 г. вошла школа Максимовича). В июле 1921 г. ИНО был преобразован снова в пединститут. На базе последнего постановлением Совета Министров СССР от 29 июля 1971 г. был образован Калининский (с 1990 года – Тверской) государственный университет, двадцатый в списке университетов РСФСР [3; 4]. .

Научные исследования В.И. Вернадского охватывают проблемы строения силикатов, геохимии редких и рассеянных элементов, поиска радиоактивных минералов и др. Он разработал целостное учение о биосфере и ноосфере [2-4].

В.И. Вернадский занимался философскими вопросами естествознания и историей науки, проблемами социальной ответственности ученых. Высказал глубокие мысли относительно пространства и времени, роли симметрии и асимметрии в явлениях жизни и т.д.

Придерживался идей русского космизма о внутреннем единстве человека и космоса. Внес значительную лепту в формирование нового планетарного мышления и космического мироощущения.

Поражает научно-организационная деятельность Вернадского. Он основал Украинскую Академию наук и был первым ее президентом (1919-1921). Создал Химическую лабораторию АН Украины (1919), реорганизованную впоследствии (1931) в Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) УССР. В 1914-1923 гг. он директор Минералогического и Геологического музея Академии наук; в 1915-1930 гг. – председатель комиссии по изучению естественных производительных сил страны (КЕПС), при содействии которой еще до Февральской революции были открыты Платиновый и Керамический институты, Институт физико-химического анализа и др. Он также директор организованного им Радиевого института в Ленинграде (1922-1939) и одновременно директор Биогеохимической лаборатории АН в Москве (1928-1934), переименованную в Лаборатории геохимических проблем АН (1934-1945). Последняя была преобразована в 1947 году в Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) АН СССР им. В.И. Вернадского.

В.И. Вернадский – академик Императорской Санкт-Петербургской АН (1912), Российской АН (1917), АН Украины (1919), АН СССР (1925); член ряда зарубежных академий и научных обществ. Лауреат Сталинской премии СССР (1943). Награжден орденом Трудового Красного Знамени.

Владимир Иванович ушел из жизни 6 января 1945 г. Похоронен в Москве на Новодевичьем кладбище.



Региональные чтения им. В.И. Вернадского. ТвГУ, 14 мая 2004 г.
Стоят (слева направо): В.П. Левин, В.М. Воробьев, В.Э. Войцехович, В.Н. Гайдуков, Ю.Г. Папулов, К.И. Могилевский, С.В. Глушков, Ю.М. Смирнов, Сидят: Вл.Г. Осипов, В.М. Смоляков

В память о человеке, открывшем путь для высшего образования на Тверской земле, в ТвГУ проводятся Региональные чтения им. В.И. Вернадского. В.И. Вернадский – один из тех немногих ученых, значимость научного наследия которых со временем возрастает.

Пора иметь в Твери улицу (площадь, проезд) академика Вернадского, а также сквер Федора Ольденбурга.

Список литературы

1. Прометей: Ист.-биогр. альманах сер. «Жизнь замечательных людей». Т. 15 /Сост. Г. Аксенов – М.: Молодая гвардия, 1988. 352 с..
2. Папулов Ю.Г. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Философия». 2009, № 11. Вып. 1 (9). С. 14–22.
3. Папулов Ю.Г. // Фундаментальные исследования. 2008. № 5. С. 98–100.
4. Папулов Ю.Г., Лебедев Н.М. Химики России на Тверской земле. Тверь: ТвГУ. 2013. 148 с.

ON THE 150-th ANNIVERSARY OF V.I. VERNADSKY

Yu.G. Papulov¹, M.G. Vinogradova¹, A.S. Levina²

Tver State University

¹*Department of physical chemistry*

²*Department of organic chemistry*

On the occasion of 150-th anniversary of Vladimir Vernadsky, a brief outline of his achievements which influenced the Tver region development is presented.

Keywords: *Vladimir Vernadsky, Tver State University, biosphere and noosphere, ecology.*

об авторах :

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: papulov_yu@mail.ru

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: mgvinog@mail.ru

ЛЕВИНА Алла Степановна – кандидат биологических наук, доцент кафедры органической химии ТвГУ, e-mail: chemdep@tversu.ru

Вестник Тверского государственного университета

Статьи, поступившие в редакцию, проходят рецензирование. Рецензирование и редактирование рукописей (научное, стилистическое, техническое) осуществляет редколлегия журнала в соответствии с требованиями ВАК РФ к изданию научной литературы. Редколлегия оставляет за собой право отклонить статью или возвратить её на доработку. Принадлежность и объем авторских прав на публикуемые в журнале материалы определяются действующим законодательством Российской Федерации и подтверждаются заключением «Лицензионного договора о предоставлении права использования произведения».

Требования к оформлению статей

Каждая статья начинается в журнале	<u>с новой страницы</u>
Формат листа:	A4
Основной шрифт:	Times New Roman
Размер шрифта основного текста:	10-12 пунктов
Межстрочный интервал:	одинарный
Выравнивание основного текста	по ширине
Зеркальные поля	
Поле верхнее	2.5 см;
внутри	2.3 см;
нижнее	5.7 см;
снаружи	5.5 см;
Расстояние от края до верхнего колонтитула	1.8 см;
Расстояние от края до нижнего колонтитула	4.7 см.
Автоматическая расстановка переносов: редакторов	на усмотрение
Абзацный отступ (красная строка):	1.25 см
Нумерация страниц	сквозная по сборнику
Размер шрифта табличного текста	9-12 пунктов

В тексте перед началом статьи указываются: коды **УДК** (обязательно) и **ГРНТИ** (желательно), согласно действующей номенклатуре специальностей научных работников (помещены на сайте Департамента науки) индекс (вверху слева).

С новой строки по центру на русском языке располагается название статьи: **Заголовок** - прописной полужирный шрифт (по центру) 12 пунктов, ниже:

- список авторов: **Авторы** - строчный полужирный шрифт (по центру) 12 пунктов;

- место работы: **Названия организаций**, в которых выполнялась работа - строчный обычный (по центру) 11 пунктов, **название подразделения** - строчный курсив (по центру) 11 пунктов;

- **Аннотация**, отражающая цель работы, её результаты и выводы (не более 200 слов) - строчный обычный (по ширине), размер шрифта 11 пунктов;

- ключевые слова, в количестве не менее трёх, размер шрифта 11 пунктов, курсив. Само словосочетание "*Ключевые слова*" - полужирный курсив, 11 пунктов.

Аннотация и ключевые слова даются с отступом 0.5 см, без красной строки.

Далее следует текст статьи.

Сноски на цитаты даются по тексту статьи в квадратных скобках с указанием номера источника в списке литературы и цитируемых страниц [5, с. 18].

В конце статьи указывается список использованной литературы согласно нумерации по сноскам.

Благодарности - после основного текста перед списком литературы, шрифт 11 пунктов.

Список литературы к статье должен содержать все цитируемые и упоминаемые в тексте работы. Размер шрифта 11 пунктов. Абзацный отступ 0.5 см. Номер ссылки в тексте заключается в квадратные скобки, в списке литературы - нумеруется арабскими цифрами с точкой без скобок. Списки оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления».

Таблицы располагаются по тексту по мере их упоминания. Таблицы должны иметь тематические заголовки. Номер таблицы выравнивается по правому краю (разреженный шрифт на 2 пт), далее с новой строки по центру выравнивается её название. В названии таблицы размер шрифта 11 пунктов.

Если в таблице есть Примечание, то оно указывается шрифтом, соразмерным с табличным.

Рисунки располагаются по тексту по мере их упоминания. Должны иметь тематические заголовки. Иллюстрации, встраиваемые в текст, должны быть выполнены в одном из стандартных форматов (TIFF, JPEG, PNG и др.) с разрешением не ниже 300 dpi (предпочтительно 600 dpi).

Рисунки встраиваются в текст в масштабе 1:1 через опцию «Вставка-Рисунок-Из файла» с обтеканием «В тексте» с выравниванием по центру страницы без абзацного отступа. Иные технологии вставки и обтекания не рекомендуются.

Подписи к рисункам выполняются шрифтом 11 пунктов. Слово Рис. разреженный шрифт на 2 пт.

Для **графиков** предпочтителен формат .orj популярного графического редактора ORIGIN PRO (OriginLab Corporation), обеспечивающий возможность оперативной коррекции шрифтов, линий и символов.

Подписи к графикам выполняются 11 шрифтом.

Размеры шрифтов на рисунках и графиках не должны сильно отличаться от размера шрифта основного текста.

Для набора **формул** следует использовать редактор формул Microsoft Equation 3.0 (Вставка- Объект- Создание - Microsoft Equation) с размерами, рекомендуемыми по умолчанию (обычный - 12 пт; крупный индекс 7 пт, мелкий индекс - 5 пт; крупный символ - 18 пт; мелкий символ - 10 пт).

Не допускаются формулы, внедренные как изображение,

Далее следуют на английском языке:

- название статьи,
- И.О. фамилия автора,
- название организации,
- название подразделения,
- аннотация,
- ключевые слова.

Завершают статью сведения об авторах:

ФАМИЛИЯ Имя Отчество - полностью, ученое звание, научная степень, должность и место работы, адрес электронной почты