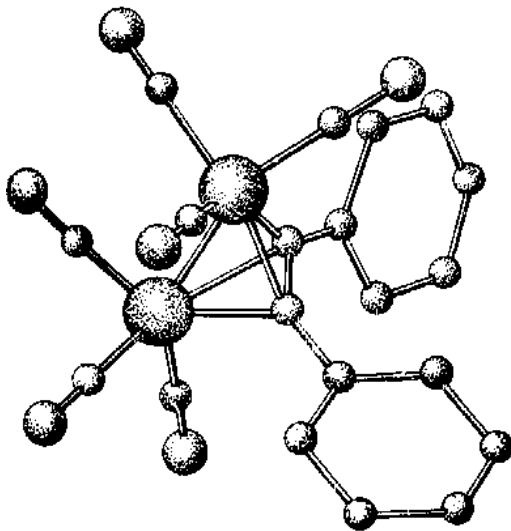


**Наукові праці  
Донецького національного  
технічного університету**

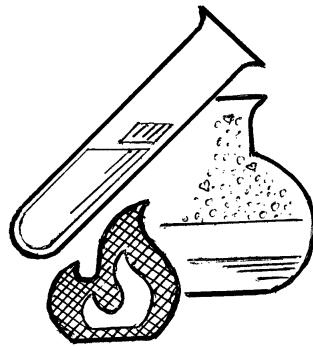


**Серія: Хімія  
і хімічна технологія**

***18(198)'2012***

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,  
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ДВНЗ «ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»



# **НАУКОВІ ПРАЦІ**

**Донецького національного технічного  
університету**

**Серія: Хімія і хімічна технологія**

**Виходить 2 рази на рік**

**Засновано у березні 2003 року**

***Випуск 18(198)***

**Донецьк – 2012**

---

## ЗМІСТ

<i>Реферати (англ.)</i> .....	7
-------------------------------	---

### РОЗДІЛ 1: НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

<i>Шабловский Я. О.</i> ТВЁРДОФАЗНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ И ПРЕЕМСТВЕННОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР .....	13
---	----

<i>Войтенко Т. А.</i> ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ВТНП МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	21
--	----

<i>Маркова Н. В., Приседский В. В.</i> СЛАБО СВЯЗАННЫЙ КИСЛОРОД В КУПРАТЕ БАРИЯ–ИТТРИЯ, НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОМ ПО КАТИОНАМ И ЛЕГИРОВАННОМ Nd, Sm И Gd .....	28
--	----

<i>Русаков В. Ф., Чабаненко В. В., Васильев С. В., Nabiałek A., Кучук Е. И.</i> ЭКРАНИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НИОБИЙ-ТИТАНОВОГО СПЛАВА.....	35
---	----

<i>В. В. Приседский, Е. И. Волкова, И. В. Мнускина</i> РАВНОВЕСИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В РЯДУ МЕТАТИТАНАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	41
---	----

<i>Завадский Я. В., Беляева Е. А., Высоцкий Ю. Б.</i> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ.....	47
--	----

<i>А. Ф. Дмитрук, Ю. О. Лесишина, И. И. Володченко</i> КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ.....	56
---	----

<i>Постников В. А., Щебетовская Н. В., Горбань С. В.</i> ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПАЛЬМИТИНОВОЙ И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТ .....	60
--	----

<i>Столяренко Г. С., Громико А. В.</i> ІОНО-РАДИКАЛЬНІ РЕАКЦІЇ В ГЕТЕРОФАЗНИХ ОЗОННИХ СИСТЕМАХ $\text{NO}_x\text{-SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ В ЗОНІ РОЗРЯДУ ...	65
---	----

<i>Даценко В. В., Хоботова Э. Б., Ларин В. И., Добриян М. А.</i> КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ МЕДИ ЦИНКОМ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ.....	70
---	----

### РОЗДІЛ 2: ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

<i>Зайцев И.С., Соловьева Д.О., Зайцев С.Ю.</i> ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО БЕНЗОДИТИА-КРАУН-ЭФИРА В МОНОСЛОЯХ.....	77
---	----

<i>Зайцев И. С., Соловьева Д.О., Царькова М. С., Зайцев С. Ю.</i> ПОЛИМЕРНЫЕ МОНОСЛОИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ АМФИФИЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ БЕНЗОДИТИА-КРАУН-ЭФИРА НА ВОДЕ И СОЛЯХ РТУТИ....	83
---	----

---

**Лящук С. Н., Дорошенко Т. Ф.** РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 2-АРИЛИДЕНАМИНО-1,3-ТИАЗОЛОВ К ТИОАЛЬДЕГИД-S,S-ДИОКСИДАМ ..... 89

**Зайцева В. В., Тюрина Т. Г., Штонда А. В.** ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ МОНОМЕРОВ В МАССЕ И СМЕСЯХ С РАСТВОРИТЕЛЕМ..... 93

**Марічев К. О., Короткіх М. І., Кисельов А. В., Папаяніна О. С., Дударенко Г. В., Швайка О. П.** СИНТЕЗ І ПЕРЕТВОРЕННЯ МАКРОЦИКЛІЧНИХ КАРБЕНОЇДІВ РЯДУ АЗОЛІВ ..... 100

**Потапенко Э. В., Андреев П. Ю., Погорелова И. П.** КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТОФЕНОНА ОЗОНОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ .. 107

**Годованець Н. М., Михалічко Б. М., Щербина О. М., Михалічко О. Б.** АНІОННІ КОМПЛЕКСИ КУПРУМУ(І). СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH<sub>2</sub>)[Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] ..... 112

### РОЗДІЛ 3: ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

**Голубев А. В., Збыковский Е. И., Дюбанов А. В., Топоров А. А.** КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОХЛАЖДАЮЩЕГО ГАЗА В УСТАНОВКАХ СУХОГО ТУШЕНИЯ КОКСА..... 118

**Єрохін В. А., Карпенко О. В.** ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АЕРАЦІЇ НА ПРОЦЕС КУЛЬТИВУВАННЯ ШТАМУ PSEUDOMONAS SP. PS-17 – ПРОДУЦЕНТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ..... 123

**Гусакова Л. Г., Спиридонов Н. А., Раков В. Ф., Погибко В. М., Кисель Н. Г.** ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ ..... 134

**Хоботова Э. Б., Калмыкова Ю. С.** МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТВАЛЬНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА ПАО «МАРИУПОЛЬСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ» ..... 140

**Посторонко А. И., Марченко И. Л.** ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАССОЛОВ ..... 147

**Агаркова Ю. В., Булавин А. В., Тюрина Т. Г., Зайцева В. В.** ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ..... 151

### РОЗДІЛ 4: ХІМІЧНА ОСВІТА

**Хоботова Э. Б., Уханёва М. И., Грайворонская И. В.** АКТИВИЗАЦИЯ УЧЕБНОЙ РАБОТЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ДИСЦИПЛИНЫ «ЭКОЛОГИЯ ЧЕЛОВЕКА»..... 157

**Рекомендації для авторів** ..... 167

---

## TABLE OF CONTENTS

<i>Abstracts (Engl.)</i> .....	7
<b>PART 1: INORGANIC CHEMISTRY</b>	
<i>Shablovsky Ya.</i> SOLID-STATE TRANSFORMATIONS AND SUCCESSION OF CRYSTAL STRUCTURES.....	13
<i>Voitenko T.</i> PECULIARITIES OF METHODS OF OBTAINING OF HTSC SINGLE CRYSTALS BASED ON RARE-EARTH ELEMENTS.....	21
<i>Markova N., Prisedsky V.</i> WEAKLY BOUND OXYGEN IN BARIUM-YTTRIUM CUPRATE NONSTOICHIOMETRIC WITH RESPECT TO CATIONS AND DOPED WITH Nd, Sm AND Gd.....	28
<i>Rusakov V., Chabanenko V., Vasiliev S., Nabiatek A., Kuchuk E.</i> SCREENING PROPERTIES OF NIOBIUM-TITANIUM ALLOY.....	35
<i>Prisedsky V., Volkova E., Mnuskina I.</i> POINT DEFECTS EQUILIBRIA IN ALKALINE-EARTH TITANATES .....	41
<i>Zavadskiy Ia., Belyaeva E., Vysotsky Yu.</i> QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF DIMERIZATION OF CARBOXYLIC ACID METHYL ESTERS AT THE AIR/WATER INTERFACE .....	47
<i>Dmitruk A., Lesishina Yu., Volodchenko I.</i> ACID HYDROLYSIS OF STARCH IN THE ENVIRONMENT OF SUBCRITICAL WATER.....	56
<i>Postnikov V., Schebetovskaya N., Gorban S.</i> THERMAL CYCLING ANALYSIS OF THE PALMITIC AND STEARIC ACIDS MELTING AND CRYSTALLIZATION PROCESSES.....	60
<i>Stolyarenko G., Gromyko A.</i> ION-RADICAL REACTIONS IN THE HETEROPHASE OZONE SYSTEMS $\text{NO}_x\text{-SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ IN THE ZONE OF ELECTRIC DISCHARGE.....	65
<i>Datsenko V., Khobotova E., Larin V., Dobriyan M.</i> PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF DISPLACEMENT OF COPPER BY ZINC FROM SULFATE SOLUTIONS.....	70
<b>PART 2: ORGANIC CHEMISTRY</b>	
<i>Zaitsev I., Solovyeva D., Zaitsev S.</i> SURFACE ACTIVE AND PHOTSENSITIVE PROPERTIES OF THE BENZODITHIA-CROWN-ETHER DERIVATIVE IN MONOLAYERS .....	77
<i>Zaitsev I., Solovyeva D., Tsarkova M., Zaitsev S.</i> POLYMER MONOLAYERS WITH IMMOBILIZED AMPHIPHILIC BENZODITHIA-CROWN-ETHER DERIVATIVE ON WATER AND MERCURY SALTS.....	83

---

**Lyaschuk S., Doroshenko T.** CYCLOADDITION REACTIONS OF 2-ARYLIDENAMINO-1,3-THIAZOLES TO THIOALDEHYDE-S,S-DIOXIDES.....89

**Zaitseva V., Tiurina T., Shtonda A.** INTERACTION BETWEEN MONOMER MOLECULES IN BULK AND MIXTURES WITH SOLVENT.....93

**Marichev K., Korotkikh N., Kiselyov A., Papayanina E., Dudarenko G., Shvaika O.** SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF MACROCYCLIC CARBENOIDS OF AZOLE SERIES.....100

**Potapenko E., Andreev P., Pogorelova I.** THE KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATION OF ACETOPHENONE BY OZONE IN ACETIC ACID .....107

**Godovanets N., Mykhalitchko B., Shtcherbyna O., Mykhalitchko O.** ANIONIC COMPLEXES OF COPPER(I). SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE  $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$  .....112

### PART 3: CHEMICAL TECHNOLOGY

**Golubev A., Zbykovsky E., Djubanov A., Toporov A.** COMPUTER MODELING OF COOLING GAS DISTRIBUTION IN DRY COKE QUENCHING INSTALLATIONS.....118

**Yerokhin V., Karpenko E.** INVESTIGATION OF THE EFFECT OF AERATION ON THE PROCESS OF CULTIVATION OF STRAIN PSEUDOMONAS SP. PS-17 - A PRODUCER OF BIOSURFACTANTS .....123

**Gusakova L., Spiridonov N., Rakov V., Pogibko V., Kisel N.** TECHNOLOGICAL ASPECTS OF PRODUCING THIN POTASSIUM–SODIUM NIOBATE BASED CERAMICS BY TAPE CASTING.....134

**Khobotova E., Kalmykova Yu.** THE MINERALOGICAL COMPOSITION OF BLAST-FURNACE SLAG OF MARIPOUL METALLURGICAL COMBINATE....140

**Postoronko A., Marchenko I.** APPLICATION OF MACROMOLECULAR FLOCCULANTS IN TECHNOLOGY OF BRINE.....147

**Agarkova Ju., Bulavin A., Tiurina T., Zaitseva V.** INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF WASTEWATER TREATMENT WITH COPOLYMERS OF MALEIC ANHYDRIDE .....151

### PART 4: CHEMICAL EDUCATION

**Khobotova E., Ukhanyova M., Grayvoronskaya I.** THE ACTIVATION OF EDUCATIONAL WORK DURING THE STUDY OF «HUMAN ECOLOGY» DISCIPLINE.....157

**Recommendations for authors** .....167

## ABSTRACTS

## PART 1: INORGANIC CHEMISTRY

UDC 548.33

**Ya. Shablovsky** SOLID-STATE TRANSFORMATIONS AND SUCCESSION OF CRYSTAL STRUCTURES

Performed crystal chemical analysis of succession of structures in solid-state transformations permits to generalize the rule of thermal succession, specify the formulation of the law of crystallographic limits, and also reveal the peculiarities of influence of the relation between the structures of reagent and product on the kinetics of a topochemical reaction. A special attention is paid to polymorphism of compounds with polymorphs with rotational, inversion or screw hexagonal structure symmetry.

UDC 546. 65' 56' 43

**T. Voitenko** PECULIARITIES OF METHODS OF OBTAINING OF HTSC SINGLE CRYSTALS BASED ON RARE-EARTH ELEMENTS

The methods of synthesis of single crystals of high temperature superconductor materials based on rare-earth elements have been studied. It was shown that depending on eventual HTSC product and his application field, different technologies of synthesis can be used as optimal.

UDC 546.64'43'65'56'21+538.945

**N. Markova, V. Prisedsky** WEAKLY BOUND OXYGEN IN BARIUM-YTTRIUM CUPRATE NONSTOICHIOMETRIC WITH RESPECT TO CATIONS AND DOPED WITH Nd, Sm AND Gd

Ceramic samples  $Y_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_x$  и  $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$  ( $R = Nd, Sm, Gd$ ) nonstoichiometric with respect to the ratio of large cations at Y and Ba sites were synthesized via the standard solid-state procedure and the homogeneity regions were determined. The presence of additional component of oxygen nonstoichiometry was found in such specimens for the first time. This component is distinguished from the usual oxygen nonstoichiometry in much greater rate of relaxation. The kinetic parameters of oxygen content relaxation in the processes of isothermal oxidation and reduction have been determined.

UDC 538.95+945

**V. Rusakov, V. Chabanenko, S. Vasiliev, A. Nabiałek, E. Kuchuk** SCREENING PROPERTIES OF NIOBIUM–TITANIUM ALLOY

The properties of magnetic field screen produced from superconducting niobium–titanium alloy were studied in this paper. It was shown that the transparency of the wall begins much earlier than the magnetic flux reaches the full penetration field  $H_{ps}$  and the magnetic induction increases slowly inside the screen. Nevertheless, contrary to existing model concepts, five additional magnetic flux avalanches were registered in spite of the screen transparency. In an increasing

magnetic field the number of registered avalanches is twice lower than in a decreasing field. Evidently, such difference in numbers of avalanches is explained with lower magnitude of magnetic flux exiting from the sample during each avalanche in the trapping regime than in the case of screening.

UDC 541.1-16+546.431'817'824'831

**V. Prisedsky, E. Volkova, I. Mnuskina** POINT DEFECTS EQUILIBRIA IN ALKALINE-EARTH TITANATES

Complex oxides with the perovskite structure demonstrate an ability to considerable deviations of their composition from stoichiometry. The nonstoichiometry regions of oxides of the perovskite family, dependence of nonstoichiometry from the synthesis conditions and the characteristics of point defect formation in alkaline-earth metatitanates are considered in this paper. The quantitative models of point disorder have been constructed. The models predict the values of nonstoichiometry, the defect concentrations and the properties of perovskites for given conditions of their synthesis.

UDC 539.192

**Ia. Zavadskiy, E. Belyaeva, Yu. Vysotsky** QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF DIMERIZATION OF CARBOXYLIC ACID METHYL ESTERS AT THE AIR/WATER INTERFACE

Within the framework of quantum-chemical semiempirical PM3 method the quantum-chemical analysis of the dimerization of carboxylic acids methyl esters at the air/water interface was carried out. As a result of conformational analysis the presence of seven stable conformations of monomers of esters were revealed; six of them are twin mirror isomers. The thermodynamic parameters of formation of monomers from simple substances were calculated. It is shown that these parameters depend linearly on the length of the hydrocarbon radical. Four structures of the dimers were built based on the optimized structures of the monomers. The thermodynamic parameters (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of dimerization were calculated; it is shown that these characteristics depend stepwise on the length of hydrocarbon radical.

UDC 664.8.022

**A. Dmitruk, Yu. Lesishina, I. Volodchenko** ACIDIC HYDROLYSIS OF STARCH IN THE ENVIRONMENT OF SUBCRITICAL WATER

In this paper the results of experimental research of food starch hydrolysis in the environment of subcritical water and presence of organic acids are presented. The dependence of the output of sugars reduced during hydrolysis from the chemical structure and concentration of the acid catalyst and duration of reaction is established.

UDC 541.64:542.62:546.23

**V. Postnikov, N. Schebetovskaya, S. Gorban** THERMAL CYCLING ANALYSIS OF PALMITIC AND STEARIC ACIDS MELTING AND CRYSTALLIZATION PROCESSES



The influence of long-term thermal cycling on the parameters of the phase transition in palmitic and stearic acids has been studied by the methods of thermal analysis (CTA, DTA) with the aim of using them as heat storage materials (HSM).

UDC 537,523

**G. Stolyarenko, A. Gromyko** ION-RADICAL REACTIONS IN THE HETEROPHASE OZONE SYSTEMS  $\text{NO}_x\text{-SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  IN THE ZONE OF ELECTRIC DISCHARGE

We study the process of ion-radical oxidation of nitrogen oxides and sulfur (IV) oxide in the ozonizer, in the presence of moisture and catalysts. It was determined that the presence of moisture in gas in the slow discharge area changes the mechanism of oxidation from ion-molecular to ion-radical and that increases the rate of oxidation  $10^4$  times. Introducing of catalyst into the zone discharge led to an increase in the degree of oxidation 2–2.5 times.

UDC 621.794.42:546.56

**V. Datsenko, E. Khobotova, V. Larin, M. Dobriyan** PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF DISPLACEMENT OF COPPER BY ZINC FROM SULFATE SOLUTIONS

The mechanism and kinetics of cementation of copper by zinc from sulfate copper-zinc solutions were studied. The main kinetic parameters of cementation were calculated. The optimal parameters of process which allow intensifying the cementation and carrying out the more complete copper removal from solution were determined.

## PART 2: ORGANIC CHEMISTRY

UDC 544.77

**I. Zaitsev, D. Solovyeva, S. Zaitsev** SURFACE ACTIVE AND PHOTSENSITIVE PROPERTIES OF THE BENZODITHIA-CROWN-ETHER DERIVATIVE IN MONOLAYERS

Monolayers based on the novel multifunctional compound KSK29 (the amphiphilic and photosensitive derivative of dithiacrown-ethers) were obtained and investigated. The studied ion-selective and photosensitive properties of KSK29 in monolayers demonstrated its ability to form complexes with mercury cations which were detected by significant changes in the KSK29 monolayer isotherms and absorption spectra. Such obtained supramolecular systems are promising as models of the molecular organization and recognition processes at the interfaces.

UDC 544.77

**I. Zaitsev, D. Solovyeva, M. Tsarkova, S. Zaitsev** POLYMER MONOLAYERS WITH IMMOBILIZED AMPHIPHILIC BENZODITHIA-CROWN-ETHER DERIVATIVE ON WATER AND MERCURY SALTS

Mixed monolayers based on the amphiphilic and photosensitive derivative of dithiacrown-ethers (KSK29) with polyvinylstearate (PVS) were obtained and investigated. The existence of two states for the mixed monolayers KSK29:PVS=1:2

on water was shown: liquid-expanded (I) and liquid-condensed (II). This is an illustration to the income of the separate components in the mixed monolayers: state (I) is connected with the presence of KSK29, whereas state (II) is connected with the presence of PVS. The significant changes in the isotherms of the mixed monolayers and their absorption spectra on mercury salts as compared to water were the evidence of the ability of KSK29 to form complexes with mercury cations. Such polymer-KSK29 monolayers are promising as novel nanomaterials for chemosensing systems.

UDC 547.56:547.233:541.127/128

**S. Lyaschuk, T. Doroshenko** CYCLOADDITION REACTIONS OF 2-ARYLIDENAMINO-1,3-THIAZOLES TO THIOALDEHYDE-S,S-DIOXIDES

Addition reactions of 2-arylidenamino-1,3-thiazoles to thioaldehyde-S,S-dioxides instead of expected products [2+2]-cycloaddition result in a new class of compounds - isomeric 1,3-thiazolothiadiazine-S,S-dioxides. The nature of the substituent poorly influences on a ratio of isomers. Results of semiempirical calculations confirm an observable ratio of isomers.

UDC 541:8.541.571.9:541.654

**V. Zaitseva, T. Tiurina, A. Shtonda** INTERACTION BETWEEN MONOMER MOLECULES IN BULK AND MIXTURES WITH SOLVENT

The process of self-association of some vinyl and allyl monomer molecules is considered. A drift of chemical shift of hydrogen and carbon atoms in groups =CH, =CH<sub>2</sub>, C=O of the bound molecules in <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR spectra was found. Formation of CH...O, CH...N bonds in self-associates is established. Values of the constants of dimer self-associate formation are defined, which are 0.07, 0.07, 0.20, 0.17 and 0.20 for acrylonitrile, methyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone, diallylphtalate and diethelenglycole-bis-allylcarbonate accordingly. It is shown that molecules of allyl monomers form dimer self-associates with preservation of intramolecular H-bonds.

UDC 547.78+547.79

**K. Marichev, N. Korotkikh, A. Kiselyov, E. Papayanina, G. Dudarenko, O. Shvaika** SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF MACROCYCLIC CARBENOIDS OF AZOLE SERIES

Polymeric macrocyclic tetraazafulvalene has been synthesized on the basis of corresponding crown-benzimidazolium salt; the directions of its reactions with transition metal salts and organic electrophiles have been studied. New polymeric complexes of macrocyclic biscarbenes with transition metals have been obtained.

UDC 542.943:547.571

**E. Potapenko, P. Andreev, I. Pogorelova** THE KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATION ACETOPHENONE BY OZONE IN ACETIC ACID

The liquid-phase oxidation of acetophenone by ozone was studied. It was found that the main direction of reaction of ozonization in acetic acid is ozonolysis of the aromatic system. Addition of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> largely suppresses degradation of the benzene ring, the oxidation proceeds with the formation of benzoic acid. The kinetics of the process was investigated.

UDC 548.736:546.561:614.84

**N. Godovanets, B. Mykhalitchko, O. Shtcherbyna, O. Mykhalitchko**  
ANIONIC COMPLEXES OF COPPER(I). SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE  $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$

By direct interaction in the system  $CuCl - OC_4H_8NH - HCl - H_2O$  ( $OC_4H_8NH$  – the morpholine) the crystalline complex  $(HOC_2H_4NH_3)[Cu_2Cl_3]$  was synthesized and the structure (sp. gr.  $P2_1/c$ ,  $a = 11,543(5)$ ,  $b = 13,334(5)$ ,  $c = 6,188(3)$  Å,  $\beta = 93,44(3)^\circ$ ,  $V = 951(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) determined with X-ray diffraction. The formation of the complex of morpholinium chloride with of copper(I) chloride is accompanied by appearance of morpholinium cations (owing to protonation of nitrogen atoms in the molecules of morpholine) and polymeric fragments of complex anions  $\{[Cu_2Cl_3]^- \}_n$ . Alongside with a Coulomb interaction between ions there are strong hydrogen bridges  $N-H \dots Cl$  2,22(5) Å, stabilizing the structure of the complex.

### PART 3: CHEMICAL TECHNOLOGY

UDC 662.741.355.002.5

**A. Golubev, E. Zbykovskiy, A. Djubanov, A. Toporov** COMPUTER MODELING OF COOLING GAS DISTRIBUTION IN DRY COKE QUENCHING INSTALLATIONS

A possibility to model the movement of cooling gas in chambers of dry coke quenching in applied software packages is shown. The computer modeling of developed gas distributive devices is carried out.

UDC 579.841.222

**V. Yerokhin, E. Karpenko** INVESTIGATION OF THE EFFECT OF AERATION ON THE PROCESS OF CULTIVATION OF STRAIN *PSEUDOMONAS* SP. PS-17 - A PRODUCER OF BIOSURFACTANTS

The influence of aeration on the growth and surface-active compounds biosynthesis of the strain *Pseudomonas* sp. PS-17 was investigated. The optimum parameters of aeration for the cultivation of strains of *Pseudomonas* sp. PS-17 in flasks and in a fermenter were estimated. The effectiveness of the application of the integral stoichiometry equation of the fermentation process for the calculations of the aeration was confirmed. It was established that the injection-vortex system of aeration in the bioreactor is optimal for the biosurfactant synthesis. It was shown that controlled flow of oxygen during the fermentation process can significantly optimize the microbial synthesis of biosurfactants and increase the target product yield up to 12,40 g/L.

UDC 669.018:621.762

**L. Gusakova, N. Spiridonov, V. Rakov, V. Pogibko, N. Kisel** TECHNOLOGICAL ASPECTS OF PRODUCING THIN POTASSIUM-SODIUM NIOBATE BASED CERAMICS BY TAPE CASTING

Method, which is based on tape casting, for producing of thin (0,08- 0,16 mm) lead free  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  - based ceramics has been developed. The tape casting and sintering conditions were investigated. An installation for tape casting was

improved. The green tapes with width of 110 mm and thickness 0,05 - 0,23 mm were obtained. Thin (0,08, 0,12 and 0,16 mm) ceramic elements, having a morphological and crystallographic texture, were prepared.

UDC 628.518:539.16

**E. Khobotova, Yu. Kalmykova** THE MINERALOGICAL COMPOSITION OF BLAST-FURNACE SLAG OF MARIOUPOL METALLURGICAL COMBIMATE

The mineralogical composition of granulometric fractions of blast furnace slag was investigated. A good correspondence between results of petrographic and X-ray phase analyses was confirmed.

UDC 661.42:678.7

**A. Postoronko, I. Marchenko** APPLICATION OF MACROMOLECULAR FLOCCULANTS IN TECHNOLOGY OF BRINES

This article discusses the use of flocculants with high molecular mass in technology for preparation of purified brines in production of washing soda with ammonia method. The possibility of using some flocculants for intensification of the separation of sludge suspension in the process of brine purification was analyzed.

UDC 541.64:544.77.052.22

**Ju. Agarkova, A. Bulavin, T. Tiurina, V. Zaitseva** INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF WASTEWATER TREATMENT WITH COPOLYMERS OF MALEIC ANHYDRIDE

A comparative study of water purification (model mixture with kaolin) from suspended particles using as flocculant a copolymer of styrene and maleic anhydride (styromal) and its analogue esterified by butyl alcohol, active silicic acid, polyacrylamide and polydiallyldimethylammonium chloride. Best and close rates of clarification were obtained by addition of polyacrylamide and styromal. We found that styromal exhibits the ability to effectively bind dichromate ions at pH 2-7.

#### PART 4: CHEMICAL EDUCATION

UDC 621.794.42:546.56

**E. Khobotova, M. Ukhanyova, I. Grayvoronskaya** THE ACTIVATION OF EDUCATIONAL WORK DURING THE STUDY OF "HUMAN ECOLOGY" DISCIPLINE

The necessity of activation of all types of educational work during the study of special disciplines was shown. The importance of chemical knowledge for the ecological disciplines was determined.

УДК 548.33

**Я.О. Шабловский** (Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, Белоруссия)

### ТВЁРДОФАЗНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ И ПРЕЕМСТВЕННОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

*Выполненный кристаллохимический анализ преемственности структур при трансформациях твёрдых фаз позволил обобщить правило термической преемственности, уточнить формулировку закона кристаллографических пределов, а также выявить закономерности влияния соотношения структур реагента и продукта на кинетику топохимических реакций. Особое внимание уделено полиморфизму соединений, структура одной из модификаций которых обладает поворотной, инверсионной либо винтовой гексагональной симметрией.*

**Ключевые слова:** кристаллическая фаза, полиморфизм, гексагональная кристаллическая структура, гексагональная симметрия, топохимические реакции.

*Виконаний кристалохімічний аналіз спадкоємності структур при трансформаціях твердих фаз дозволив узагальнити правило термічної спадкоємності, уточнити формулювання закону кристалографічних меж, а також виявити закономірності впливу співвідношення структур реагенту і продукту на кінетику топохімічних реакцій. Особлива увага приділена поліморфізму сполук, структура однієї з модифікацій яких має поворотну, інверсійну або гвинтову гексагональну симетрію.*

**Ключо слова:** кристалічна фаза, поліморфізм, гексагональна кристалічна структура, гексагональна симетрія, топохімічні реакції.

**Введение.** Эффективность твёрдофазного синтеза определяется возможностью получения кристаллического продукта с требуемыми структурными и морфологическими характеристиками [1, 2]. Как правило, твёрдофазные реакции, реализующиеся в лабораторной и технологической практике, происходят при стандартном давлении, поэтому решающим термодинамическим фактором оказывается температурный режим этих реакций. Поскольку всем кристаллическим фазам свойственен полиморфизм, при выборе температурного режима твёрдофазного синтеза было предложено руководствоваться «термической преемственностью» модификаций (**ТПМ**) — тенденцией к повышению симметрии структуры кристаллического вещества при его изобарической термоиндуцированной трансформации [3]. Правило ТПМ существенно дополнило выдвинутый ранее принцип ориентационного и размерного соответствия преемственных кристаллических фаз [4], но оказалось неоднозначным в применении к оксиду бериллия  $\text{BeO}$ , иодату лития  $\text{LiIO}_3$ ,

халькогенидам элементов II группы, твёрдому азоту и многим амфотерным элементам.

Под впечатлением химической и структурной разнородности кристаллических веществ, выходящих за рамки правила ТПМ, сформировалось убеждение в отсутствии у этого правила предсказательной силы. Между тем, в упомянутых «расхождениях» с правилом ТПМ просматривается специфическая закономерность: структура одной из модификаций таких кристаллов гипогексагональна, т.е. обладает винтовой гексагональной симметрией.<sup>\*)</sup> Имеется также ряд других закономерностей преемственности структур вещества при его твёрдофазных трансформациях. Выявлению этих закономерностей и посвящена настоящая работа.

**Исходные положения теоретического анализа.** Полиморфное превращение кристалла будем рассматривать как переход  $g \rightarrow g^*$ , где

<sup>\*)</sup> Называя такие структуры гипогексагональными, мы подчёркиваем их обособленность от структур с поворотной гексагональной симметрией.

$g$  и  $g^*$  – группы симметрии структур модификаций кристаллической фазы. Существуют две возможности:

$$g \subseteq g^* \quad (1)$$

либо

$$g \cap g^*, \quad g \not\subseteq g^*. \quad (2)$$

Структуры модификаций, переход между которыми удовлетворяет соотношению (1), можно условно назвать смежными. Структуры модификаций, переход между которыми соответствует варианту (2), условимся называть несмежными.

Парные сочетания групп  $g$  и  $g^*$ , соответствующие смежным структурам, разнообразны и многочисленны, поэтому на опыте в большинстве случаев обнаруживаются полиморфные переходы между смежными модификациями. Несмежные модификации могут наблюдаться только в двух случаях:

$$1) g = g_{\diamond}, \quad g^* = g_{\Delta}; \quad 2) g = h, \quad g^* = c,$$

где  $g_{\diamond}$  — аксиальная подгруппа ромбической голоэдри  $mmm$ ,  $g_{\Delta}$  — аксиальная подгруппа тригональной голоэдри  $\bar{3}m$ ,  $h$  — гексагональная подгруппа призматической голоэдри  $6/mmm$ ,  $c$  — изометрическая подгруппа кубической голоэдри  $m\bar{3}m$ . В первом случае полиморфному переходу соответствует трансформация параллелограмматической плоской решётки в тригональную. Такие переходы являются монотропными (односторонними) и встречаются весьма редко. Далее основное внимание мы уделим второму случаю.

Группа пространственной кристаллической симметрии (фёдоровская группа) есть группа инвариантных движений кристаллического пространства, содержащая подгруппу трёхмерно-периодических параллельных переносов, отвечающих

трём некомпланарным трансляционным периодам решётки [5, 6]. Вследствие этого возможные виды симметрии кристаллических структур определяются симметрией заполняющих трёхмерное пространство конгруэнтных параллелепипедов, рёбра которых задаются тремя основными трансляциями решётки. Наиболее симметричный параллелепипед есть куб, сочетающий ромбическую, тригональную и тетрагональную симметрию, поэтому для кристаллических структур имеем неравенства

$$\bar{r} \leq 4, \quad (3)$$

$$r \leq 4, \quad (4)$$

где  $\bar{r}$  и  $r$  — порядок инверсионной и поворотной оси симметрии соответственно. «Охватить» гексагональную симметрию, т.е. дополнить неравенства (3) и (4) соответственно равенствами

$$\bar{r} = 6, \quad (5)$$

$$r = 6 \quad (6)$$

удаётся при переходе от параллелепипедального заполнения кристаллического пространства к его заполнению параллелоэдрами – выпуклыми многогранниками с попарно параллельными гранями. Однако при этом оказывается, что из всех возможных разновидностей параллелоэдров гексагональной симметрией обладает только правильная шестигранная призма, тогда как остальные типы параллелоэдров не выходят за рамки неравенств (3), (4). Уже этот геометрический факт указывает на то, что проявления гексагональной симметрии в кристаллических структурах связаны с ограничениями, которые остальным видам кристаллической симметрии не свойственны. Проанализируем эти ограничения.

**Поворотная гексагональная симметрия.** Особенность поворотной

гексагональной симметрии состоит в том, что кристаллографическая ось 6 не является первичным элементом симметрии и реализуется лишь в определённом сочетании с другими элементами симметрии.

Чтобы убедиться в этом, вначале воспользуемся стандартной схемой рассуждений [7, 8]. Пусть поворотная ось симметрии  $r$ -го порядка перпендикулярна плоскости чертежа (рис. 1). Если  $A$  — точка выхода этой оси, то в силу требования трансляционной инвариантности в каждой точке гомологичного ряда узлов  $A, A', A'', \dots$  выходит такая же ось.

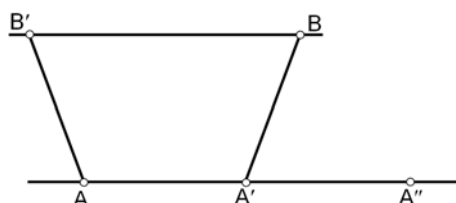


Рис. 1. Узлы плоской сетки, обладающей поворотной симметрией

Поворот на угол  $\varphi = 360^\circ/r$  вокруг оси в точке  $A$  переведёт точку  $A'$  в положение  $B'$ , а такой же поворот вокруг идентичной оси в точке  $A'$  переведёт точку  $A$  в положение  $B$ . Точки  $B, B', \dots$  должны образовать ряд гомологичных точек, параллельный ряду  $A, A', \dots$ . Поэтому на длину отрезка  $BB'$  накладывается требование

$$\overline{BB'} = N\tau,$$

где  $N$  — целое число,  $\tau = \overline{AA'} = \overline{A'A''}$  — величина трансляции. Из геометрического соотношения  $\overline{BB'} = \tau(1 - 2\cos\varphi)$  следует, что

$$\cos\varphi = \frac{1-N}{2}. \quad (7)$$

Возможные для кристаллов значения  $r$  или, что то же, возможные значения угла  $\varphi$  определяются с учётом того, что отвечающие этим значениям  $\varphi$  целочисленные  $N$  должны удовлетворять требованию

$-1 \leq \cos\varphi \leq 1$ . Однако случаю  $r = 6$  ( $\varphi = 60^\circ$ ) соответствует  $N = 0$ , т.е. рассматриваемая трансляционно-инвариантная плоская сетка в таком случае вырождается ( $\overline{BB'} = 0$ ). Этот результат не является неожиданным. Переписав равенство (7) в виде

$$1 + 2\cos\varphi = N,$$

легко убедиться, что требование (7) с целочисленным  $N$  равносильно требованию целочисленности следа матрицы [9, 10]

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

поворота на угол  $\varphi = 360^\circ/r$ , переводящий узел трёхмерной решётки в симметрично эквивалентный ему узел. Между тем, требование целочисленности следа матрицы симметричного преобразования распространяется только на примитивные решётки [11]. Гексагональная решётка к ним не относится.

В самом деле, фёдоровская группа кристаллического пространства должна однозначно воспроизводить структуру кристалла по заданному расположению структурных единиц в некоторой наперёд выбранной ячейке разбиения. Сказанное означает, что ячейка (планигон либо стереоэдр) разбиения кристаллического пространства должна быть фундаментальной областью фёдоровской группы — совокупностью таких точек, что никакие две из них не могут быть переведены друг в друга движением группы, но при этом всякая точка пространства каким-либо движением группы может быть переведена в точку этой совокупности. Планигон разбиения евклидовой плоскости на правильные шестиугольники и стереоэдр разбиения евклидова пространства на шестигран-

ные призмы содержат несколько фундаментальных областей [12].

Этот математический факт, свидетельствующий о непримитивности гексагональной решётки, означает также непримитивность и неэантиоморфность её симметрии, а именно: гексагональная ось симметрии кристаллических решёток может проявляться лишь в сочетании с неаксиальными элементами симметрии. Иначе говоря, поворотная гексагональная симметрия в кристаллической структуре возможна лишь при наличии в этой структуре плоскости симметрии и (или) центра инверсии. Таким образом, пространственная симметрия  $P6$ ,  $P622$  и  $P6cc$  в кристаллических структурах проявляться не может.

**Винтовая гексагональная симметрия.** Сочетание гексагональной оси с плоскостью симметрии и (или) центром инверсии в кристаллических структурах не обязательно, если эта ось является не поворотной, а винтовой. Формально можно выделить пять винтовых гексагональных осей ( $b_1, b_2, b_3, b_4$  и  $b_5$ ), каждая из которых (кроме оси  $b_3$ ) может притом быть правой либо левой. Правые оси  $b_1, b_2$  равнозначны соответственно левым осям  $b_5, b_4$  и наоборот, поэтому принципиально различны только оси  $b_1, b_2$  и  $b_3$ . Пусть пространственному положению некоторого узла кристаллической решётки соответствует точка  $x$ . Размножение этой точки всеми движениями фёдоровской группы данной решётки (т.е. группы её пространственной симметрии) должно давать множество  $\{x\}$  точек, конфигурации пустот между которыми относятся к одному из пяти типов [12]: тетраэдр, октаэдр, тетрагональная пирамида, тригональная либо тетрагональная призма. Сказан-

ное означает, что множество  $\{x\}$  должно быть образовано пересекающимися подмножествами, состоящими из трёх либо из четырёх компланарных точек, каждая из которых одновременно принадлежит, по крайней мере, трём таким подмножествам. Однако размножение произвольной точки гипотетической винтовой осью  $b_1$  даёт множество точек, заведомо не удовлетворяющее этому требованию (см. рис. 2).

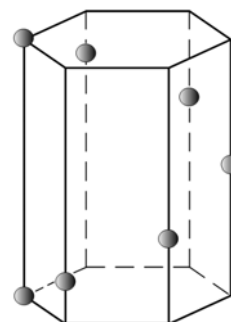


Рис. 2. Пространственное расположение точек, соответствующее винтовой оси  $b_1$ .

Поэтому ось  $b_1$  (равно как эквивалентная ей ось  $b_5$ ) в кристаллических структурах проявляться не может. Оси  $b_2$  и  $b_3$ , напротив, встречаются очень часто, т.к. они суть поворотные оси второго и третьего порядков соответственно.

**Инверсионная гексагональная симметрия.** Непримитивность поворотной гексагональной оси, относимой к элементам симметрии I рода, делает некорректным применение представлений о гексагональной симметрии II рода – зеркальной и инверсионной. Обсуждение зеркальной гексагональной симметрии здесь лишено смысла, поскольку в современной кристаллохимии вместо зеркальной гексагональной оси используется тождественная ей инверсионная тригональная ось. В то же время, представление об инверсионной гексагональной симметрии применяется в



практике структурно-химических исследований очень часто.

Формально инверсионная гексагональная ось симметрии тождественна зеркальной тригональной оси, т.е.  $\bar{6} \equiv 3/m$ . Вместе с тем, группы  $\bar{6}$  и  $3/m$  с кристаллохимической точки зрения существенно различны. Это различие особенно ярко проявляется при анализе полиморфизма кристаллов.

В самом деле, в группе  $\bar{6}$  имеется лишь один неединичный элемент симметрии — ось  $\bar{6}$ . Поэтому если структуре кристалла приписывается симметрия  $\bar{6}$ , то для него возможно лишь одно полиморфное превращение — переход  $\bar{6} - 1$ . В то же время, кристалл, структура которого имеет симметрию  $3/m$ , может испытывать переходы  $3/m - 1$ ,  $3/m - m$  и  $3/m - 3$ .

Известны 4 вещества, кристаллическая структура которых имеет симметрию  $3/m$ : минерал ридерит-(Y) [13], нестехиометрический кристаллогидрат

$\text{Ca}_{1+x}\text{Na}_{4-x}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_x \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$  [14], дихлорид-додекафторид гептасвинца  $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$  [15], а также германат свинца  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ , полиморфизм которого особенно хорошо изучен [16, 17]. Согласно [16], при повышенных температурах структура германата свинца имеет пространственную симметрию  $P\bar{6}$ , а при охлаждении до температуры  $T = 451^\circ\text{K}$  приобретает тригональную полярную симметрию (пр. гр.  $P3_1$ ). Основываясь на результатах разносторонних экспериментальных исследований [17] и принимая во внимание вышесказанное, можно заключить, что в действительности полиморфное превращение германата свинца сопровождается изменением кристаллографической симметрии  $3/m - 3$ .

**Общие закономерности структурной преимственности и их обсуждение.** Проведенный анализ проявлений гексагональной симметрии в структурах кристаллических соединений позволяет заключить, что пространственную симметрию кристаллических структур описывают не 230, а 223 фёдоровских группы: симметрия  $P6$ ,  $P6_1$ ,  $P6_5$ ,  $P622$ ,  $P6_122$ ,  $P6_522$  и  $P6cc$  в кристаллических структурах проявляться не может. Этот вывод находится в полном согласии с новейшими результатами статистического анализа распределения кристаллических структур минералов по группам пространственной симметрии [18, 19].

Помимо этого, результаты выполненного выше кристаллохимического анализа указывают на то, что при сопоставлении симметрии структур несмежных модификаций с целью выяснения характера их термической либо барической преимственности винтовые оси  $6_2$  и  $6_3$  следует отождествлять не с поворотной осью  $6$  (как это обычно делается), а с поворотными осями 2 и 3 соответственно.

Всякий полиморфный переход подчиняется соотношению (1) либо соотношению (2). Формальное объединение этих соотношений приводит к следующему положению: структурная преимственность кристаллических модификаций вещества обеспечивается тем, что группы симметрии структур всех модификаций имеют общую кристаллографическую надгруппу  $G$ , т.е.

$$g \subset G, \quad g^* \subseteq G. \quad (8)$$

При этом

$$G \subseteq C \quad (9)$$

[где  $C = m\bar{3}m$ ] кроме случая, когда у кристалла имеются смежные гексагональные либо гипогексагональные модификации; в таком исключительном случае

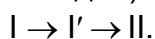
$$G \subseteq H, \quad (10)$$

где  $H = 6/mmm$ .

Соотношения (8)–(10) уточняют известное эмпирическое обобщение («закон кристаллографических пределов») Е.С. Федорова [20]: все кристаллические структуры суть производные от кубических либо от гексагональных решёток. Помимо этого, положение (8) позволяет прояснить термодинамическую природу полиморфных переходов, отвечающих вариантам (1) и (2).

В случае (1) переход  $g \rightarrow g^*$  есть переход «подгруппа  $\rightarrow$  группа». Строгость соотношения (1) обеспечивает однозначность и двустороннюю воспроизводимость термодинамического пути соответствующего перехода на фазовой диаграмме вещества. Благодаря этому переход между смежными модификациями является энантиотропным (обратимым). В то же время, в случае (2) переход  $g \rightarrow g^*$  есть переход между подгруппами. Соотношение (2) — нестрогое, вследствие чего термодинамический путь перехода между несмежными модификациями неоднозначен и потому может быть как энантиотропным, так и монотропным.

Известно, что при полиморфном превращении кристалла модификация I трансформируется в модификацию II, оказавшись при заданных условиях менее устойчивой, нежели модификация II. Вместе с тем, ещё В. Оствальд отмечал [21], что формированию стабильной кристаллической модификации может предшествовать появление промежуточной метастабильной модификации I', образование которой требует преодоления меньшего энергетического барьера. В таком случае трансформация  $I \rightarrow II$  оказывается ступенчатой («ступени Оствальда»):



Термодинамический путь этого перехода необратим. Следовательно, при превращении  $I \rightarrow II$  ступени Оствальда наблюдаются тогда, когда модификации I и II являются несмежными.

Чтобы выразить эту закономерность в аналитическом виде, сопоставим обсуждаемому ступенчатому превращению переход между соответствующими группами симметрии структур модификаций:  $g_I \rightarrow g_{I'} \rightarrow g_{II}$ . Тогда из соотношений (1), (2), (8) вытекает, что ступени Оствальда наблюдаются при

$$g_I \subset g_{I'}, \quad g_{II} \subset g_{I'}. \quad (11)$$

В работах разных авторов (см., например, [22, 23]) неоднократно отмечалась формальная аналогия твёрдофазных превращений разных типов. Одним из факторов указанной аналогии является эффект преемственности кристаллических структур. Выше он был рассмотрен применительно к полиморфным превращениям, при которых этот феномен кристаллохимии проявляется «в чистом виде». При твёрдофазных превращениях иной химической природы, в частности, при топохимических реакциях, его проявления менее наглядны, но также весьма нетривиальны.

Топохимическая реакция локализуется в квазидвумерной (реже квазиодномерной) переходной зоне, разделяющей твёрдые фазы исходного вещества и продукта реакции [24, 25]. С ростом области, занятой продуктом реакции, увеличивается площадь реакционной зоны, однако в той же мере в кристалле исходного вещества нарастают упругие напряжения, препятствующие расширению этой зоны. Реакционные напряжения зависят от соотношения между структурой исходного вещества (группа симметрии  $g_I$ ) и структурой продукта реакции (группа симметрии  $g_{II}$ ). Если

$$g_{\text{I}} \subseteq g_{\text{II}} \text{ либо } g_{\text{II}} \subseteq g_{\text{I}} \quad (12)$$

(по аналогии с (1) такие структуры можно назвать смежными), то при метаморфических превращениях продукт реакции сохраняет внешний облик исходного монокристалла; это явление – псевдоморфизм – хорошо известно в минералогии [26]. В остальных случаях, охватываемых условием (12), релаксация реакционных напряжений обеспечивается когерентной ориентацией растущих кристаллов продукта относительно кристаллической решётки исходного вещества (топотаксические реакции [27]).

При невыполнении требования (12) структуры исходного вещества и продукта реакции можно условно назвать несмежными. В этом случае кристаллографические ориентации решёток исходного вещества и продукта реакции не коррелируют между собой. Поэтому в кристаллической решётке исходного вещества возникает «не свойственное» этой решётке искажение, не способное к релаксации. Эффект, производимый таким искажением, зависит от дисперсности исходного вещества: чем мельче его кристаллы, тем более вероятно их самодробление, ускоряющее реакцию при значительных степенях конверсии.<sup>\*)</sup> Реакционные напряжения в монокристалле могут оказаться недостаточными для его самодробления, и тогда скорость топохимической реакции очень быстро достигает максимума: реакция, едва начавшись, практически сразу замедляется. Если

<sup>\*)</sup> Здесь подразумевается опережающее («физическое») самодробление: физический процесс развития трещин опережает химическую реакцию. Если же кристалл является слоистым либо имеет значительные несовершенства строения, то топохимическая реакция может избирательно проникать в кристалл вдоль плоскостей либо межблочных границ, вызывая сопровождающее («химическое») самодробление [28].

же исходное вещество находится в ультрадисперсном состоянии, то реакционные напряжения могут компенсироваться изменением маршрута реакции: в зависимости от характерного размера  $d$  микрокристаллов исходного вещества в одних и тех же физико-химических условиях могут образовываться различные продукты реакции. Именно, если при топохимическом превращении крупнокристаллического образца образуется продукт с несмежной по отношению к исходному веществу структурой, то существует такое пороговое значение  $d = \bar{d}$ , что при  $d < \bar{d}$  в тех же условиях образуется другой продукт реакции, имеющий смежную структуру. В последние годы подобные реакции находятся в центре внимания нанохимии [29].

**Выводы.** Исследованы закономерности преемственности структур при трансформациях кристаллических фаз. Показано, что пространственную симметрию кристаллических структур описывают не 230, а 223 фёдоровских группы: симметрия  $P6$ ,  $P6_1$ ,  $P6_5$ ,  $P622$ ,  $P6_122$ ,  $P6_522$  и  $P6cc$  в кристаллических структурах проявляться не может. Проведённый кристаллохимический анализ позволил обобщить правило термической преемственности кристаллических модификаций, определить условия возникновения ступеней Оствальда, уточнить формулировку закона кристаллографических пределов, а также выявить закономерности влияния соотношения структур реагента и продукта на кинетику топохимических реакций.

## Список использованной литературы

1. Третьяков Ю.Д. Твёрдофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. — М.: Химия, 1978. — 360 с.
2. Синтез и прогнозирование свойств твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O / Е.В. Зиновик, В.В. Приседский, Е.М. Максимова и др. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — Вип. 13. — С. 75–85.
3. Филатов С.К. Введение в высокотемпературную кристаллохимию. Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов / С.К. Филатов. — Л.: Наука, 1985. — С. 21–56.
4. Данков П.Д. Механизм фазовых превращений с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия / П.Д. Данков // Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР. — 1943. — Т. 16, № 1. — С. 82–95.
5. Делоне Б.Н. Упрощение доказательства теоремы Шенфлиса / Б.Н. Делоне, М.И. Штогрин // ДАН СССР. — 1974. — Т. 219, № 1. — С. 95–98.
6. Галиулин Р.В. Кристаллографическая геометрия / Р.В. Галиулин. — М.: Наука, 1984. — 54 с.
7. Белов Н.В. Структурная кристаллография / Н.В. Белов. — М.: Изд-во АН СССР, 1951. — 88 с.
8. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю.К. Егоров-Тисменко. — М.: Университетский книжный дом, 2005. — С. 49–53.
9. Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения / Р. Фларри. — М.: Мир, 1983. — С. 33–81.
10. Васильев Д.М. Кристаллография / Д.М. Васильев. — СПб: С.-Петербург. госуд. техн. ун-т, 1996. — С. 102–174.
11. Жидков Н.П. Геометрия кристаллического пространства / Н.П. Жидков, Б.М. Щедрин. — М.: Изд-во МГУ, 1988. — С. 66–72.
12. Делоне Б.Н. Современная теория правильных разбиений евклидова пространства / Б.Н. Делоне, Р.В. Галиулин, М.И. Штогрин. — Л.: Наука, 1979. — С. 235–260.
13. Grice J. Reederite-(Y), a new sodium rare-earth carbonate mineral with a unique fluorosulfate anion / J.Grice, R.Gault, G.Chao // American Mineralogist. — 1995. — Vol. 80, № 9–10. — P. 1059–1064.
14. Piotrowski A. The crystal structures of cesanite and its synthetic analogue – A comparison / A.Piotrowski, V. Kahlenberg, R. Fischer, Y. Lee, J.Parise // American Mineralogist. — 2002. — Vol. 87, № 5–6. — P. 715–720.
15. Okrusch M. Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde / M. Okrusch, S. Matthes // 8. Auflage. Springer, 2010. — 658 S.
16. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: в 2-х т. / Е.Ю. Тонков. — М.: Металлургия, 1988. — Т. 2. — С. 13.
17. Сергатык В.А. Электрогирация и магнитополяризационная псевдогирация сульфида кадмия и германата свинца: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / В.А. Сергатык. — Львовский гос. ун-т, 1986. — 126 с.
18. Урусов В.С. Новые уроки симметричной статистики минеральных видов / В.С. Урусов; под ред. Пыстина А.М. // Проблемы геологии и минералогии. Сборник научных трудов, посвященный 70-летию академика Н.П. Юшкина. — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — С. 19–30.
19. Урусов В.С. «Пустые» и редкие пространственные группы в структурной минералогии / В.С. Урусов, Т.Н. Надежина // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. — 2006. — № 5. — С. 52–60.
20. Федоров Е.С. Один из самых общих законов кристаллизации / Е.С. Федоров // Известия Императорской Академии наук. 5-я серия. — 1903. — Т. 18, № 14. — С. 155–160.
21. Ostwald W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper / W. Ostwald // Ztschr. für Phys. Chemie. — 1900. — Bd. 34, № 3. — S. 495–503.
22. Работы по геохимии и кристаллохимии В.М. Гольдшмидта (1911 – 1930 г.г.) / Основные идеи геохимии. — 1933. — Вып. 1. — 276 с.
23. Stock L. Structural thermochemistry of solids / L. Stock // Thermochim. Acta. — 1989. — Vol. 148, № 1. — P. 149–164.
24. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. — М.: Химия, 1974. — 224 с.
25. Продан Е.А. Топохимия кристаллов / Е.А. Продан. — Минск: Наука и техника, 1990. — 245 с.

26. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии / Н.В. Белов // Минералогич. сборник Львовского геологич. общ-ва. — 1957. — Вып. 11. — С. 3–5.
27. Продан Е.А. Неорганическая топохимия / Е.А. Продан. — Минск: Наука и техника, 1986. — С. 18.
28. Павлюченко М.М. О механизме реакций термической диссоциации твёрдых веществ / М.М. Павлюченко, Е.А. Продан // Гетерогенные химические реакции. — Минск: Наука и техника, 1965. — С. 44–63.
29. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии / И.В. Мелихов // Российский хим. журнал. — 2002. — Т. 46, № 5. — С. 7–14.

Надійшла до редколегії 07.12.2011.

© Шабловский Я.О., 2012

УДК 546. 65' 56' 43

**Т.А. Войтенко** (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

### **ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ВТНП МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

*Вивчено методи синтезу монокристалів високотемпературних надпровідних матеріалів на основі рідкісноземельних елементів. Показано, що в залежності від кінцевого ВТНП продукту та області його застосування оптимальними можуть виявитися досить різні технології одержання.*

**Ключові слова:** високотемпературні надпровідники, монокристали, методи синтезу, рідкісноземельні елементи.

*Изучены методы синтеза монокристаллов высокотемпературных сверхпроводящих материалов на основе редкоземельных элементов. Показано, что в зависимости от конечного ВТСП продукта и области его применения оптимальными могут оказаться различные технологии получения.*

**Ключевые слова:** высокотемпературные сверхпроводники, монокристаллы, методы синтеза, редкоземельные элементы.

Надпровідні купрати рідкісноземельних елементів і барію мають широкий спектр практично важливих властивостей, що дозволяють їх використання для магнітної левітації і екранування, в датчиках магнітних полів, медицині, у енергозбереженні та екологічно чистих технологіях, у мікроелектроніці і в приладах обмеження гранично допустимих струмів промислової енергетики. Характерний для РЗЕ–барієвих купратів комплекс унікальних фізико-хімічних характеристик визначає їх високу фундаментальну значимість як особливого класу неорганічних сполук. Тому для подальшого впровадження даних матеріалів необхідна розробка відтворюваних технологій їх одержання, придатних для промислових потужностей і, зокрема, монокристалів високотемпературного надпровідника  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (R–рідкісноземельний) [1–3].

#### **Об'єкт та мета дослідження.**

Метою даної роботи є огляд, аналіз і узагальнення літературних даних щодо методів вирощування монокристалів ВТНП матеріалів на основі рідкісноземельних елементів.

На відміну від полікристалічних матеріалів, при одержанні яких необхідно створити певну багаторівневу мікроструктуру і досить високу концентрацію центрів піннінга, в технології монокристалів намагаються вирощувати хімічно і структурно однорідний кристал заданого розміру, форми, хімічного складу, з контрольованим рівнем дефектів і домішок, що забезпечує можливість його використання для фундаментальних чи прикладних цілей. При цьому, однією з найбільш значущих переваг (окрім високої досконалості і однорідності кристала) є можливість дослідження анізотропних властивостей монокристала на різних

гранях, що широко використовується у структурному аналізі, спектроскопії, дослідженнях дифузії кисню, атомно-потужної мікроскопії, у дослідженні фундаментальних фізичних констант тощо [3–5]. Найвірогідніше, без вирощування монокристалів було б неможливим сучасне глибоке розуміння явища високотемпературної надпровідності і механізмів кристалізації багатоконпонентного розплаву. Анізотропія швидкості вирощування кристалу вздовж його кристалографічних напрямків, в певній мірі, залежать від типу РЗЕ і умов кристалізації. Це може бути пов'язано як кристалографічною анізотропією і різною енергією граней, так і з різними механізмами їх росту. В свою чергу, анізотропія росту призводить до зміни морфології і візуальної форми всього кристалу в цілому [5].

Пошуки можливих шляхів вирощування монокристалів почалися практично відразу ж після відкриття Беднорца і Мюлера. Для одержання об'ємних монокристалів високотемпературних надпровідників були використані наступні методики: твердофазний синтез, кристалізація із стехіометричних і нестехіометричних розплавів, часткове плавлення нестехіометричних складів, метод Бріджмена, зонна плавка, метод Чохральського, кристалізація із розчину в розплаві

В перших спробах [6] одержання монокристалів використовували твердофазний синтез, розростання окремих зерен кераміки за рахунок визначених температурних режимів в умовах тривалого експерименту, використовували в більшості випадків стехіометричний склад, температури, близькі до температур плавлення, і тривале відпалювання. Перевага методики – його простота, відсутність тигля, із-за часткового розчинення якого погіршується якість кристалів, відсутність суворих вимог до температурного режиму (варіювання в широких інтервалах таких параметрів процесу, як температура – трива-

лість), достатньо низькі температури (нижче температури розкладу чи плавлення).

Недоліки методу — некерованість процесу, низькі швидкості росту із-за повільної дифузії у твердій фазі, більша тривалість процесу, малі розміри одержуваних кристалів (зазвичай до 500 мкм), труднощі видалення їх без пошкодження із загальної маси.

Можливі два шляхи використання методу твердофазного синтезу для одержання монокристалів. Перший — прямий синтез при обпалюванні механічної суміші оксидів чи солей, які легко розкладаються при нагріванні. Інший шлях — відпалювання загартованих розплавів (як стехіометричних так і нестехіометричних по відношенню до фази, що синтезується). В даному випадку, розмір одержаних кристалів буде дещо більшим, у порівнянні з попереднім.

Особливості хімічного складу і будови купратних надпровідних матеріалів визначають для більшої їх частини основним методом вирощування - метод кристалізації із нестехіометричних розплавів. Цей метод широко використовується для вирощування монокристалів типу R123 [7–8].

Процес проводять або при повільному (зазвичай ступінчатому) зниженні температури розплаву, або в ізотермічних умовах, або за наявності (вертикального (горизонтального) градієнта температури у печі.

Одним із варіантів методу кристалізації із нестехіометричних розплавів є метод, так званого часткового плавлення [7–8], при якому вирощування проводиться у пустотах, що утворюються за рахунок виділення газів при дисоціації  $\text{CuO}$ , чи при примусовому пропусканні газів через кераміку.

Процес одержання кристалів при частковому плавленні проводять наступним чином. Механічну суміш вихідних реагентів (оксидів, карбонатів) Y, Ba, Cu нестехіометричного від-

носно 123 складу нагрівають до температур близько 900–1000°C [6,9–10]. При цьому за рахунок надлишкового вмісту BaO чи CuO відбувається часткове плавлення вихідного матеріалу. При повільному охолодженні в об'ємі вихідного матеріалу ростуть пластинчасті кристали Y123. Зародження і ріст кристалів проходять у закритих порожнинах — пустотах, що утворюються за рахунок виділення кисню. В результаті часткового відновлення CuO, зростання кристалів відбувається в середовищі, збагаченій киснем. Вирощені кристали мали тетрагональну структуру, -55 K, після відпалення — 86 K [6].

Температурний режим, час нагрівання, витримка в режимі, швидкість охолодження значно варіюються і різних роботах. В деяких дослідженнях в якості вихідного матеріалу використовували або керамічний спік з додаванням CuO, BaO, або загартовану шихту. Так, в роботах [6] нестехіометричну суміш оксидів-карбонатів доводили до плавлення (1180-1150°C), проводили загартовування до кімнатної температури, потім знову нагрівали до 900°C [11] чи 970°C [6] і витримували при цій температурі 4–7 діб, після чого повільно охолоджували до кімнатної температури. Розмір одержуваних кристалів досягав 1–2-мм, кристали утворювалися у вигляді дуже тонких тетрагональних пластинок [7,12].

Інший варіант методу часткового плавлення був запропонований в роботі [6]. Як шихту використовували кераміку R123, плавень — суміш BaO<sub>2</sub> і CuO у мольному співвідношенні. Для введення затравок у суміш шихта-плавень додавали 2 мас % порошка R123. Цю суміш нагрівали в платиновому тиглі до 1000°C з попередньою витримкою при 800°C, витримували 2–4 год. і повільно (20–107 год.) охолоджували до повного затвердіння (850°C), після чого тигль охолоджувався разом з піччю. Кристали макси-

мального розміру 2×2×0,3 мм<sup>3</sup> виростали в порожнинах на дні і стінках тигля.

Подальшим розвитком метода часткового плавлення можна вважати методику часткового плавлення, багатощарову кераміку [6,13]. Прямим спіканням при 950°C були одержані зразки номінального складу YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>. Із цих речовин були приготовані багатощарові таблетки, у яких шар складу 123 контактував зі збагаченими Ba і Cu шарами. Таблетки піддавали ступінчастому нагріванню до 960°C з витримкою 20 год. і з наступним охолодженням зі швидкістю 37°/год. до 935°C, а потім — до кімнатної температури. Процес проводили в атмосфері кисню. Температура плавлення збагачених Ba і Cu шарів є нижчою, ніж 123, при підвищенні температури відбувалося часткове плавлення Y-Ba-Cu-O шару, на межі розділу шарів і в порожнинах, що утворюються в шарах, збагачених Ba і Cu, утворювалися кристали Y-123 — пластинки з розміром ребра близько 1 мм, товщиною 0,03 мм. Головна перевага даного методу — відсутність тигля, що знімає проблему забруднення кристалів Y123 продуктами взаємодії розплаву з тиглем. Крім того, для зниження температури при частковому плавленні в якості розчинника додавали In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6].

Кристалізація із розчину в розплаві евтектики BaO-CuO (28–72 мол. %) дозволяє досягти найкращих результатів. Співвідношення 123: (BaO+CuO) різне в різних роботах. Так у роботі [6,14] хороші результати були досягнуті при нагріванні однієї частини (R123) і 3 частин евтектичної суміші BaO-CuO до 1010–1040°C і повільному охолодженні зі швидкістю 4–10°/ч. Розмір окремих пластинок досягав 8×6 мм<sup>2</sup>.

Монокристали R123 можуть бути успішно синтезовані повільним охолодженням повного розплаву при вмісті Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в суміші менше 5 мол.%. Для гомогенізації розплаву, темпера-

туру доводили до 1100–1200°C. При одержанні монокристалів температурний режим суттєво залежить від вихідного реагенту. Так, при використанні як джерела барію  $\text{BaCO}_3$  до 1200°C і без додаткової витримки температуру знижують до 910°C [6,15].

При використанні  $\text{BaO}$  оптимальний режим зводиться до витримки розплаву при 950°C протягом доби з наступним зниженням температури до 900°C зі швидкістю 1°/год. За цього режиму товщина кристалічних пластин R123 зростає в декілька разів. Таким чином, авторами [14] були одержані монокристали Y123 для різноманітних фізичних досліджень.

В роботі [16] була відмічена важливість тривалості витримки розплаву при високій температурі. Витримка 4 год. при 1000°C призводить до одержання дуже дрібних (до 1 мм) кристалів 123 на поверхні розплаву. Збільшення часу витримки при високій температурі до 36 год. сприяло одержанню пластинки з розміром ребра до 10 мм.

Товщина одержуваних пластин суттєво залежить від швидкості охолодження системи [6,14]. При швидкості 5–10°/год. утворюються пластини товщиною декілька мкм, при 2–5°/год. – 0,05–0,2 мм, при швидкості 0,5°/год. — більше 1 мм. Максимальний розмір одержаних таким чином пластинок  $11 \times 15 \times 0,4 \text{ мм}^3$  і  $8 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$  (невеликі швидкості охолодження).

При синтезі ВТНП – матеріалів на основі рідкісноземельних елементів застосовують різні варіанти кристалізації [6,12,14] (метод зонної плавки – або зонної перекристалізації – горизонтальний чи вертикальний, кристалізація в умовах температурного градієнта тощо). Застосування цих методик для одержання монокристалів нестехіометричних складів з інконгруентним плавленням призводить до утворення текстурованих зразків, із яких для деяких систем можливе виділення окремих монокристалів.

Крім того, відома тільки одна успішна спроба одержання кристалів ВТНП із парів. Було одержано кристали  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  розміром  $1,5 \times 1,5 \times 0,2 \text{ мм}^3$ , осадженням при температурі близько 1000°C нестехіометричної суміші парів відповідних оксидів [16].

Ще одним методом одержання монокристалів є перекристалізація у твердій фазі. Зазвичай цей метод не використовують для одержання монокристалів внаслідок його малої ефективності. Однак простота методу дозволяє використовувати його для експресного одержання дрібних кристалів, для яких ще не розроблено інших методів одержання.

Цим методом було одержано кристали  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ , які за властивостями були близькими до найкращих досягнень при вирощуванні ВТНП типу 1-2-3 із розчинів та демонструють високу досконалість. Зокрема, механічним шляхом із такого кристалу вдалося виділити моноблок розміром  $4 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$ . Після відпалювання у кисні кристали переходять до надпровідного стану при  $T_c = 96 \text{ K}$ . В даному випадку перекристалізація проходила в присутності рідкої фази. Зразок витримувався 2 год при 1005°C, а потім температура знижувалася зі швидкістю 2°/год із зупинками на 48 год при 980°C та на 8 годин при 940, 900 та 850°C. За такого режиму, в присутності рідкої фази, чергуються процеси кристалізації із розчину та ізотермічної перекристалізації, що дозволяє отримати досить крупні кристали [17–18].

Так, кристали одержані спонтанною кристалізацією [19–21], зазвичай, є тонкими пластинками з найменшою товщиною вздовж напрямку  $\langle 001 \rangle$ , оскільки при високих швидкостях охолодження («кінетичний контроль») швидкість  $R_a$  роста граней  $\{100\}$  приблизно в п'ять разів вища, ніж для граней  $\{001\}$  ( $R_c$ ). Зменшення швидкості охолодження розплаву



(0,5–1,0°/год.) призводить до одержання товстих призм-паралелепіпедів і навіть ізометричних кристалів [20]. В цих умовах, крім граней {100}, {010} і {001} проходить утворення граней {101} і {011}, а також {111} граней, тобто ріст проходить квазірівноважно («термодинамічний контроль») [21]. Досить низькі пересичення характерні для метода витягування затравочного кристалу із переохолодженого розплаву, при цьому найбільшу роль при вирощуванні подібних монокристалів відіграють також такі фактори, як гідродинаміка розплаву і розподілення температур і концентрацій поблизу кристалу, що росте [22–25]. Контроль швидкості витягування і врахування анізотропії росту дозволяють одержати різні «об'ємні» монокристали для майбутніх промислових застосувань, включаючи звичайні для методу витягування пірамідальні кристали з розширеною основою, крупні ізометричні кристали з малим кутом скошу ребер, пірамідальні кристали з «вогнутою» нижньою гранню, циліндричні кристали. Інші методи кристалізації дають можливість одержати монокристали у вигляді: «одновимірних» голок, «двовимірних» пластинок, «тривимірних» паралелепіпедів [26–31]. Таким чином, в теперішній час стає можливим вирощування ВТНП-кристалів практично будь-якої бажаної форми.

Природа РЗЕ суттєво впливає на процеси кристалізації із розплавів. Зокрема, введення «легких РЗЕ» може викликати низку взаємопов'язаних подій: підвищення «геометричної» стабільності R123 фаз, підвищення термічної і термодинамічної стабільності R123 фаз, підвищення температури перитектичного розпаду і збільшення ентальпії розчинення R123 фаз в розплаві, підвищення розчинності РЗЕ і зменшення нахилу кривої ліквідуса поблизу температури перитектичного розпаду, зменшення в'язкості і прискорення дифузії компонентів в розплаві. В результаті R123

фази з «легкими» РЗЕ (особливо Nd, Sm) повинні демонструвати при заданому ступені переохолодженні розплаву більш високі швидкості кристалізації в порівнянні з «важкими» РЗЕ (Y, Yb тощо), що полегшує одержання більш крупних кристалів Nd123, Sm123 і т.д [19,22]. Передбачувані закономірності у швидкості росту R123 фаз з різними РЗЕ дійсно реалізуються на практиці, що видно із порівняння швидкостей росту вздовж напрямку витягування кристалів, що вирощені за модифікованим методом Чохральського: 0,075–0,108 мм/ч (Y123, повітря), 0,1 мм/год (Pr123, повітря), 0,16 мм/год (Y123, кисень), 0,24 мм/год (Nd123, повітря). Легування розплаву Sm і Nd при зростанні Y123 було використане для прискорення зростання кристалу змішаної (Y, РЗЕ) 123 фази.

На жаль, переваги використання «легких» РЗЕ при вирощуванні монокристалів і одержанні «розплавної» кераміки поєднуються зі складністю контролю хімічного складу продуктів пов'язану з існуванням катіонної нестехіометрії R123 фаз з «легкими РЗЕ». Лише для точкової Y123 фази можливий спрощений розгляд процесу кристалізації в рамках квазібінарної системи « $Y_2BaCuO_5$ – $Ba_3Cu_5O_8$ ». Для систем з областями твердих розчинів фігуративна точка  $C^\circ$  (рис.1) вихідного складу потрапляє із області розплава L чи двофазної області 422-L (PrBaO 3-L) перитектичного розплаву (TB) [32], що містить при підвищених температурах частинки «вторинних фаз», у двофазну область R123ss-L, в якій склад рівноважних твердої (CSSi) і рідкої (CLi) фаз пов'язаний рівноважними конодами при температурі  $T \text{ } S < TB$  (температура TB вище температури перитектичного розпаду TP).

Збільшення об'єму одержуваних монокристалів в 1000 разів, що відбулось за 15 років, і значне підвищення їх досконалості стало можливим за рахунок модифікованого методу Чохральського (витягування затравки із

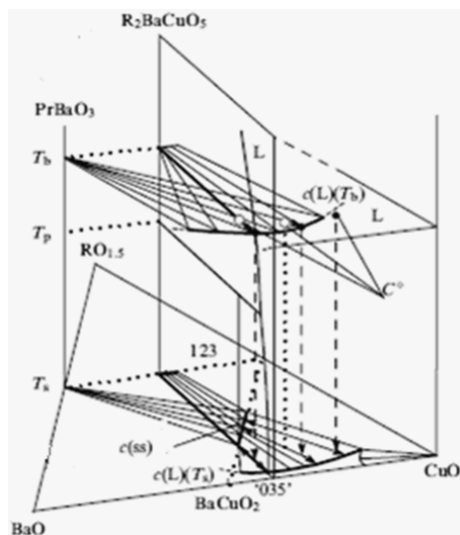


Рис.1. Надсолідусні фазові діаграми і ріст монокристалів ВТНП [1]

переохолодженого розплаву, методи SRL-CP (Solute-rich-liquid-crystal-pulling) і TSSG (Top-seeded-solution-growth)). Цей метод універсальний і дозволяє вирощувати крупні монокристали практично будь-якої фази R123, а також твердих розчинів. Таким чином, прогрес у технологіях вирощуванні монокристалів очевидний [1,19].

В останній час найбільша увага приділяється розробці методів росту «екзотичних» кристалів ВТНП і монокристалічних «вусів» ВТНП. Відомо, що подібні кристали демонструють унікальні електрофізичні і механічні властивості [33].

Наприкінці можна сказати, що основні проблеми при синтезі монокристалів пов'язані як з особливостями

будови цих купратів (пошаровий характер структури, фазові переходи), так із особливостями їхнього хімічного складу і поведінки (не стехіометрія по кисню, змінна валентність основних елементів, реакційна здатність, ін конгруентне плавлення). Особливе місце при цьому посідає проблема інертного контейнера. Практично з усіма, зазвичай використовуваними матеріалами тигля – Ni, Pt – розплави вступають у реакцію, частково розчиняючи матеріал тигля, погіршуючи при цьому якість кристалів [6].

Найменша взаємодія спостерігається у випадку Au, Pt, MgO, і (Zr, Ti). Мікросондові дослідження хімічного складу областей розплаву, що примикає до стінок тиглей із оксидних матеріалів, показали наявність сполук з домішками Y, Cu. У випадку використання Pt-тиглей утворюються платинати – купрати.

Для вирощування монокристалів R123 передбачається перспективним вести пошук матеріалів тигля, що виключають забруднення розплаву серед тугоплавких оксидів на основі  $Y_2O_3$ .

Однак, незважаючи на велику схожість високотемпературних надпровідних купратів — одна початкова структура (перовскіт), наявність лужноземельних металів, нестехіометричність складів — кожний матеріал потребує індивідуального підходу при розробці методики одержання його у вигляді монокристалу.

### Список використаної літератури

1. Третьяков Ю.Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. — 2000. — Т. 89., Вып. 1. — С.1–34.
2. Синтез монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  для получения стандартного образца / В.И. Пудов, А.С. Соболев, С.В. Наумов и др. // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2008». — 2008. — С. 54.
3. Izumi F. Crystal Structure and Phase Equilibria / Izumi F., Takayama-Muromachi E. // High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering. New Concepts and Technology (Ed. D Shi) (Oxford: Pergamon Press, 1995). — P. 81.
4. Zhu Y. Structural Defects in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Superconductors / Zhu Y. // High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering. New Concepts and Technology (Ed. D Shi) (Oxford: Pergamon Press, 1995). — P. 199.

5. Erb A. In-situ resistivity measurements during the oxygenation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals / Erb A., Greb B., Muller-Vogt G. // *Physica C*. — 1996. — V. 259. — P. 83–91.
6. Демьянец Л.Н. Високотемпературные сверхпроводники: получение монокристаллов / Л.Н. Демьянец // *Успехи физических наук*. — 1991. — Т. 161. — P. 71–137.
7. Direct observation of electronic anisotropy in single-crystal  $\text{YBaCuO}$  / Dinger T.K., Worthington T.K., Gallagher W.J. et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — V. 58. — P. 2687–2690.
8. Growth and characterization of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals / Katayama-Yoshida H, T. Yonezawa T., H. Hirooka H. et al // *Physica C: Superconductivity*. — 1988. — V. 153–155. — P. 425–426.
9. Kunihiko Oka. Crystal growth of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (RE=Y, La, Pr, Nd and Sm) by the travelling-solvent floating-zone method / Kunihiko Oka and Toshimitsu Ito // *Physica C*. — 1994. — V. 227. — P. 77–84.
10. Krabbes G. Modified melt crystallization processes for improved RE-123 based bulk materials (RE=Y, Nd) / Krabbes G., Schatzle P., Bieger W., Fuchs G. // *Applied Superconductivity*. — 1998. — V. 6. — P. 61.
11. Superconductivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  single crystals / Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Siegrist T. et al. // *Nature (London)*. — 1987. — V. 328. — P. 601–603.
12. Kunihiko O. Preparation of  $\text{Ln}_{2-x}\text{CexCu}_4\text{O}_{10-\delta}$  single crystals (Ln = Nd, Sm) by a modified flux flow method / Kunihiko O., Toshimitsu I. // *Physica C: Superconductivity*. — 1994. — V. 227. — P. 77.
13. Kakimoto K. Melt growth processing of RE123 superconductive oxides / Kakimoto K., Shiohara Y. // *Applied Superconductivity*. — 1996. — V. 4. — P. 519.
14. Scheel F. Phase diagrams and crystal growth of oxide superconductors / Scheel F., Hans J., Licci F. // *Thermochimica Acta*. — 1991. — V. 174. — P. 115–120.
15. Wolf Th. Crystal growth mechanisms and growth anisotropy of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  crystals / Wolf Th. // *J. Cryst. Growth*. — 1996. — V. 166. — P. 810–815.
16. Получение, структура и свойства монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  / М.Е. Головчанский, В.А. Марченко и др. // Тез. докл. VII Всес. конф. по росту кристаллов. — М., 1988. — Т. II. — С. 396–397.
17. Wan R.X. A method for preparing superconducting single crystals  $\text{Ba}_2\text{GdCu}_3\text{O}_{7-y}$  / Wan R.X., Zhao G.M., Tang X.M. // *J. Appl. Phys.* — 1988. — Vol. 64. — P. 3754–3755.
18. Недилько С.А. Високотемпературна надпровідність / С.А. Недилько, О.Г. Дзязько, М.А. Зеленько. — К., 2010. — 191 с.
19. Третьяков Ю.Д. Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе купратов и манганатов / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин, Д.В. Перышков // *Успехи химии*. — 2004. — Т. 73. — Вып. 9. — С. 954–970.
20. Growth of Large Isometric  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Single Crystals from Coexisting Region of Solid with Melt in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Crucibles / Asaoka H., Takei H., Iye Y. // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1993. — V. 32. — P. 1091–1096.
21. Shiohara Y. Crystal growth of bulk high-Tc superconducting oxide materials / Shiohara Y., Endo A. // *Mater. Sci. Eng.* — 1997. — V. 19. — P. 1–89.
22. Yao X. Large REBCO single crystals: growth processes and superconducting properties / Yao X., Shiohara Y. // *Supercond. Sci. Technol.* — 1997. — V. 10. — P. 249–259.
23. Quasi-binary phase diagram of  $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ — $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  system / Kambara M., Nakamura M., Shiohara Y. // *Physica C*. — 1997. — Vol. 275. — P. 127–133.
24. Namikawa Y. Growth rate anisotropy of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystals in the pulling method / Namikawa Y., Shiohara Y. // *Physica C*. — 1996. — V. 268. — P. 1–13.
25. Egami M. Fabrication of round shape  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystal by automatic crystal pulling / Egami M., Shiohara Y. // *Adv. Supercond.* — 1997. — V. IX. — P. 809–812.
26. Zhang H. Study on  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  whisker-like crystals and their morphology / Zhang H., Wang G., Wu H. // *J. Cryst. Growth*. — 1995. — V. 154. — P. 293–296.
27. Aswal D.K. Characterization of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  single crystals grown from charges containing silver nitrate / Aswal D.K., Gupta S.K., Gadkari S.C., Sabharwal S.C. // *Supercond. Sci. Technol.* — 1995. — V. 8. — P. 710–717.
28. Liang R. Growth and properties of superconducting YBCO single crystals / Liang R., Dosanjh P., Bonn D.A., Baar D.J., Carolan J.F. // *Physica C*. — 1992. — V. 195. — P. 51–58.
29. Os'kina T.E. A new method of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single-crystal growth in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucibles with layered protective covers / Os'kina T.E., Wehler D., Piel H., Roth R., Tretyakov Yu.D. // *Physica C*. — 1995. — V. 242. — P. 85–89.

30. Erb A. BaZrO<sub>3</sub>: the solution for the crucible corrosion problem during the single crystal growth of high- $T_c$  superconductors REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> ; RE = Y, Pr / Erb A., Walker E., Flukiger R. // Physica C. — 1995. — V. 245. — P. 245–251.

31. Schneemeyer L.F. Superconductivity in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> single crystals / Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Siegrist T., Van Dover R.B., Rupp L.W., Batlogg B., Cava R.J., Murphy D.W. // Nature (London). — 1987. — V. 328. — P. 601–603.

32. Mizokawa T. Angle-resolved photoemission study of insulating and metallic Cu-O chains in PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> / Mizokawa T., Kim C., Shen Z.X., Ino A., Yoshida T, Fujimori A, Goto M., Eisaki H. // Phys Rev Lett. — 2000. — V. 85. — P. 4779–4782.

33. Shiohara Y. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneider, L. Eyring, M.B. / Shiohara Y., Goodilin E.A. // Maple. Amsterdam: Elsevier Science. — 2000. — V. 30. — P. 67–221.

Надійшла до редколегії 27.05.2011.

© Войтенко Т.А., 2012

УДК 546.64'43'65'56'21+538.945

Н.В. Маркова, В.В. Приседский (ДонНТУ)

### СЛАБО СВЯЗАННЫЙ КИСЛОРОД В КУПРАТЕ БАРИЯ–ИТТРИЯ, НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОМ ПО КАТИОНАМ И ЛЕГИРОВАННОМ Nd, Sm И Gd

Твердофазным методом синтезированы керамические образцы состава  $Y_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_x$  и  $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$  ( $R = Nd, Sm, Gd$ ). Определены области гомогенности изучаемых купратов, нестехиометричных по соотношению крупных катионов в узлах Y и Ba. Впервые выявлено наличие в купрате бария-иттрия, нестехиометричном по катионам, дополнительной составляющей кислородной нестехиометрии, которая отличается от обычно наблюдаемой в сверхпроводниковых купратах значительно большей скоростью релаксации. Установлены параметры кинетики релаксации кислородной нестехиометрии в процессах изотермического окисления и восстановления образцов.

**Ключевые слова:** высокотемпературная сверхпроводимость, купрат, кислородная нестехиометрия, редкоземельный элемент, слабо связанный кислород.

Твердофазным методом синтезовано керамічні зразки складу  $Y_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_x$  і  $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$  ( $R = Nd, Sm, Gd$ ). Визначено області гомогенності купратів, що вивчаються, нестехіометричних за співвідношенням крупних катіонів у вузлах Y і Ba. Вперше виявлено наявність в купраті барію-ітрію, який нестехіометричний за катіонами, додаткової складової кисневої нестехіометрії, яка відрізняється від зазвичай спостережуваною в надпровідникових купратах значно більшою швидкістю релаксації. Встановлено параметри кінетики релаксації кисневої нестехіометрії в процесах ізотермічного окиснення і відновлення зразків.

**Ключові слова:** високотемпературна надпровідність, купрат, киснева нестехіометрія, рідкоземельний елемент, слабо зв'язаний кисень.

Особенностью оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе купратов является значительная кислородная нестехиометрия и ее влияние на структуру и электрофизические свойства [1–2]. В зависимости от температуры и парциального давления кислорода индекс  $x$  в купрате бария-иттрия  $YBa_2Cu_3O_x$  (YBCO) изменяется в пределах  $6,2 < x < 7,0$ , а в метастабильном состоянии — от 6,0 до 7,0 [3–6]. Было установлено, что общее содержание кислорода в купрате бария-иттрия состоит из прочно связанного

оксидного кислорода (количество которого постоянно и равняется 6,0 моль атомов кислорода на одну формульную единицу YBCO) и ответственного за нестехиометрию слабо связанного кислорода (на долю которого приходится вся переменная часть индекса  $x$ ):  $x = 6,0 + \delta$  [5]. Одним из возможных путей для лучшего понимания высокотемпературной сверхпроводимости является изучение влияния гетеровалентных замещений катионов в структуре  $RBa_2Cu_3O_x$ . Гетеровалентные замещения являются удобным способом влияния на кислородную нестехио-

метрию и структурные параметры в ВТСП соединениях и поэтому могут быть использованы для изучения связи сверхпроводящих свойств, структурных характеристик и химического состава.

К настоящему времени проведено недостаточно исследований кислородной нестехиометрии в образцах сверхпроводящих купратов, которые одновременно нестехиометричны по соотношению катионов. В связи с этим, значительный теоретический и практический интерес представляет изучение кислородной нестехиометрии твердых растворов сверхпроводящих купратов, при гетеровалентных замещениях катионов.

В настоящей работе были проведены исследования равновесного содержания, кинетики релаксации и структурной организации слабосвязанного кислорода в купрате бария-иттрия  $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ , легированного гетеровалентными ионами иттрия (вместо Ba), самария, неодима и гадолиния.

Синтез нестехиометрических и легированных образцов проводили методом керамического синтеза (твёрдофазный метод). С целью установления оптимальных условий синтеза были проведены рентгенофазовые исследования шихты («ДРОН-3»,  $CuK_\alpha$  излучение), которую прокачивали в интервале температур 880–930°C на воздухе в течение различных промежутков времени.

По данным рентгенографии синтез однофазного купрата достигался через 40 часов термообработки при температуре 910–920°C (рис 1).

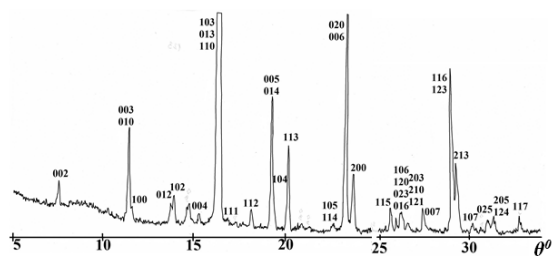


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма однофазного образца  $YBa_2Cu_3O_x$  после термообработки при 920°C 40 ч

На дифрактограмме присутствуют пики ромбической фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ , в то время, как пики, отвечающие исходным веществам ( $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ ) и промежуточным фазам ( $BaCuO_2$ ,  $Y_2BaCuO_5$ ) отсутствуют.

Для определения предельных составов областей гомогенности нестехиометричных купратов были изучены рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов с различным соотношением компонентов. Обращали внимание на наличие пиков, отвечающим посторонним фазам. Отсутствие дифракционных пиков, отвечающих примесным фазам для образцов купрата бария-иттрия, легированных Nd, Sm, Gd до 10 мол.% свидетельствует о том, что все эти образцы лежат в пределах области гомогенности. На образцах, легированных значительно большими количествами примесных ионов, появлялись пики примесных фаз (рис. 2).

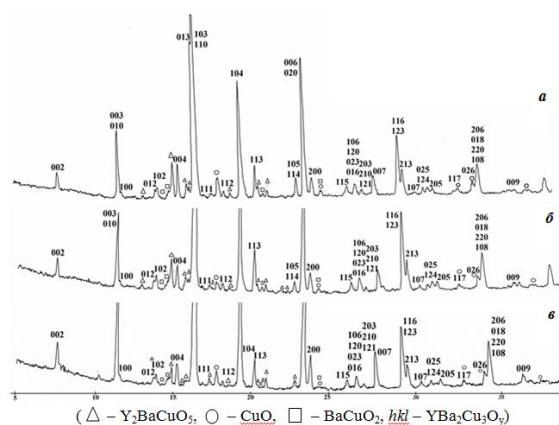
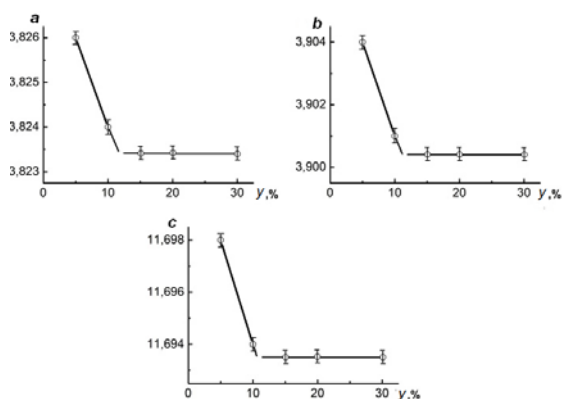


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов  $Y_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_x$  после термообработки при 920°C 40ч. Содержание Y (1 + y): а – 1,30, б – 1,20, в – 1,15

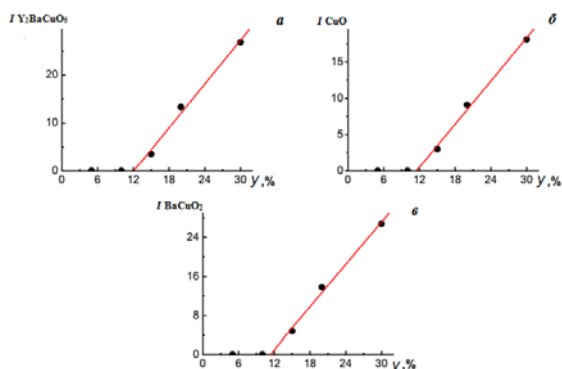
Определение границ областей гомогенности проводили двумя путями: непосредственно по закону Вегарда и методом исчезающей фазы. С целью определения областей гомогенности по закону Вегарда были изучены зависимости параметров кристаллической решетки от концентрации иттрия в образцах (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость параметров элементарной ячейки (a, b, c) от концентрации иттрия в образцах  $Y_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_x$

Поскольку величины параметров кристаллической решетки в образцах с концентрацией иттрия 15, 20 и 30% не изменяются, в отличие от образцов с концентрацией иттрия 5 и 10%, сделали вывод о том, что предел области гомогенности для купрата бария-иттрия  $Y_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_x$ , нестехиометричного по соотношению Y/Ba, лежит в пределах  $0,10 < y < 0,15$ .

С целью проверки и уточнения предельных составов областей гомогенности для исследуемых купратов, построены зависимости интенсивности пиков посторонних фаз ( $Y_2BaCuO_5$ , CuO,  $BaCuO_2$ ) от концентрации иттрия (рис. 4).



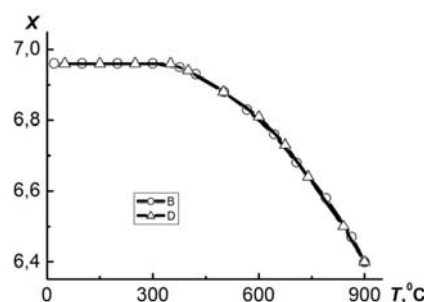
**Рис. 4.** Зависимости интенсивности пиков посторонних фаз (а –  $Y_2BaCuO_5$ , б – CuO, в –  $BaCuO_2$ ) от концентрации иттрия у

Наклонные прямолинейные зависимости содержания вторых фаз ( $Y_2BaCuO_5$ , CuO,  $BaCuO_2$ ) от катионной нестехиометрии у пересекают

ось абсцисс в одной и той же точке при  $y = 0,12$ . Исходя из построенных графиков, можно сделать вывод, что для купрата бария-иттрия  $Y_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_x$ , область гомогенности лежит в пределах  $0 \leq y \leq 0,12$ . Такой же результат был найден для предельного состава области нестехиометрии твердых растворов  $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ .

Следующим этапом было изучение особенностей кислородной нестехиометрии в процессах изотермического окисления и восстановления легированных купратов методом термогравиметрии.

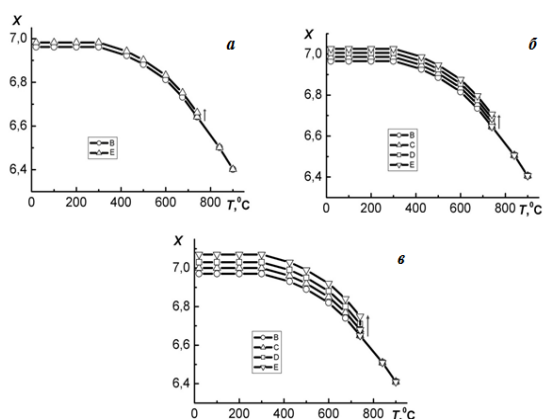
На рис. 5 показана зависимость содержания кислорода x от температуры T, полученная для нелегированного образца на воздухе.



**Рис. 5.** Зависимость содержания кислорода x от температуры T при нагреве (кривая B) и охлаждении (кривая D) нелегированного образца  $YBa_2Cu_3O_x$  на воздухе

Содержание кислорода уменьшается, начиная с 400°C. Для нестехиометричных по катионам и легированных образцов наблюдается необычное по сравнению с нелегированным купратом смещение кривых «нагревание–охлаждение», зависящее от температуры и времени изотермических выдержек.

На рис. 6 показаны кривые охлаждения легированных образцов. При быстром охлаждении содержание кислорода x изменяется по кривой B, которая практически полностью совпадает с кривой для нелегированного образца.



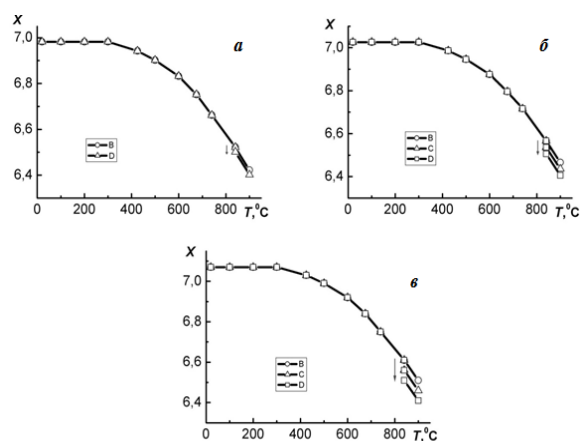
**Рис. 6.** Зависимость содержания кислорода при охлаждении образцов  $\text{YBa}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $y=0,02$  (а),  $y=0,06$  (б),  $y=0,1$  (в)). Выдержка в течение: В – 1 мин., С – 1 час. D – 10 час. E – 24 час

Содержание кислорода изменяется по той же кривой В при охлаждении образцов от  $900^\circ\text{C}$  до  $740^\circ\text{C}$ . Картина меняется при медленном охлаждении до граничной температуры  $T_{\text{гр1}} = 740^\circ\text{C}$ . При этой и меньших температурах наблюдается смещение от кривой В за счет дополнительного медленного окисления образцов  $\Delta x = \gamma$ . Максимальное дополнительное окисление при  $740^\circ\text{C}$  достигается за время порядка 24 ч, т.е. значительно, на порядки величины большее, чем для обычного слабо связанного кислорода.

Для всех исследуемых образцов максимальная величина дополнительной нестехиометрии по  $\text{O}_2$  совпадает с мольным количеством введенного РЗЭ ( $\gamma_{\text{max}} = y$ ).

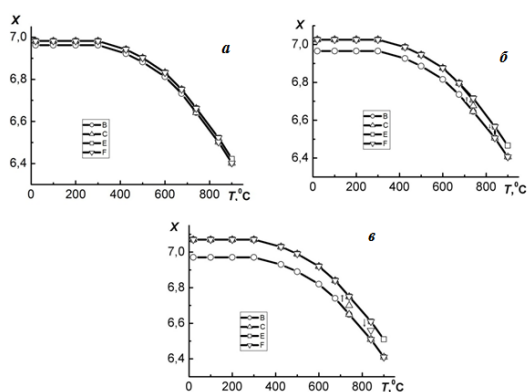
При быстрых нагревах (рис. 7) до  $840^\circ\text{C}$  образцы изменяют содержание кислорода по кривой В. Картина меняется при нагреве до граничной температуры  $840^\circ\text{C}$ . При этой и больших температурах наблюдается смещение от кривой В за счет дополнительного медленного восстановления образцов. Полное восстановление при  $840^\circ\text{C}$  достигается за время порядка 3 ч (кривая D).

Полученные результаты свидетельствуют о существовании в легированных образцах дополнительной кислородной нестехиометрии, которая отличается от обычно наблюдаемой в нелегированных образцах скоростью установления нового значения содержания кислорода после изменения термодинамических параметров. В таких образцах можно говорить о двух составляющих слабо связанного нестехиометрического кислорода: обычной «быстрой»  $\delta$  и дополнительной «медленной»  $\gamma$ . Тогда общее содержание кислорода в легированном купрате можно представить такой формулой:  $x = 6 + \delta + \gamma$ .



**Рис. 7.** Зависимость содержания кислорода при нагреве образцов  $\text{YBa}_{2-y}\text{Sm}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $y=0,02$  (а),  $y=0,06$  (б),  $y=0,1$  (в)). Выдержка в течение: В – 1 мин., С – 1 час, D – 3 час

Общая картина термоциклирования образца приведена на рис. 8. Показаны граничные кривые изменения содержания кислорода от температуры, а также возможные изотермические переходы от минимального к максимальному значению «медленной» составляющей  $\gamma$ . Следует отметить, что результаты гравиметрических исследований в пределах погрешности эксперимента воспроизводятся при многократном термоциклировании исследуемых образцов.



**Рис. 8.** Общий характер изменения содержания кислорода в образцах  $\text{YBa}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $y=0,02$  (а),  $y=0,06$  (б),  $y=0,1$  (е)). Охлаждение: В – по «быстрой», С – по «медленной» составляющей. Нагрев: Е – по «быстрой», F – по «медленной» составляющей

Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о том, что при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  содержание кислорода в образцах не является равновесным, он перестает изменяться при охлаждении, потому что «закаляется» от более высоких температур. В области температур от  $400^\circ\text{C}$  до  $T_{\text{гр}1} = 740^\circ\text{C}$  равновесие отвечает максимальному значению  $\gamma = y$ . В области температур выше  $T_{\text{гр}2} = 840^\circ\text{C}$  при равновесии  $\gamma = 0$  общее содержание кислорода в купрате можно представить формулой:  $x = 6 + \delta$ , как в нелегированных образцах. А в интервале  $T_{\text{гр}1} < T < T_{\text{гр}2}$  реализуются

метастабильные состояния, которые зависят от направления изменения термодинамического параметра:  $\gamma = y$  при увеличении  $T$  от равновесия при  $T < T_{\text{гр}1}$  и  $\gamma = 0$  при понижении  $T$  от температур больших, чем  $T_{\text{гр}2}$ .

Поскольку выявленные особенности процесса окисления-восстановления купратов при термоциклировании не были отмечены в образцах состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , но проявляются в образцах, легированных РЗЭ или нестехиометричных по соотношению Y/Ba, естественно связать обнаруженное явление с величиной нестехиометрии или количеством легирующей добавки.

С целью определения влияния катионной и кислородной нестехиометрии на структуру исследуемых образцов по результатам рентгеноструктурного анализа были рассчитаны параметры кристаллической решетки (табл. 1).

Наблюдается постепенное уменьшение параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и ее объема с увеличением степени замещения атомов бария атомами РЗЭ. Это связано с меньшими значениями ионных радиусов катионов редкоземельных элементов по сравнению с ионным радиусом  $\text{Ba}^{2+}$  (табл. 2).

**Таблица 1.** Влияние катионной нестехиометрии на структурные параметры образцов состава  $\text{YBa}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$

Состав	Параметры кристаллической решетки			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,830	3,901	11,705	174,88
$\text{YBa}_{1,98}\text{Nd}_{0,02}\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,831	3,896	11,705	174,72
$\text{YBa}_{1,96}\text{Nd}_{0,04}\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,828	3,898	11,682	174,30
$\text{YBa}_{1,94}\text{Nd}_{0,06}\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,827	3,896	11,682	174,16
$\text{YBa}_{1,92}\text{Nd}_{0,08}\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,825	3,896	11,676	173,99
$\text{YBa}_{1,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,825	3,888	11,647	173,21

**Таблица 2.** Ионные радиусы некоторых редкоземельных элементов по Шеннону [7]

Ионы	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}$
$r, \text{Å}$	1,420	1,109	1,079	1,053	1,020

По данным рентгеноструктурного анализа были также рассчи-

таны параметры кристаллической решетки образца  $\text{Y}_{1,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_x$  мак-



симально окисленного ( $T = 720^\circ\text{C}$ ,  
выдержка 24 ч) и максимально вос-

становленного ( $T = 900^\circ\text{C}$ , выдержка  
3 ч) (табл. 3).

**Таблица 3.** Влияние кислородной нестехиометрии на структурные параметры образца состава  $\text{Y}_{1,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_x$

Состав	Параметры кристаллической решетки			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Y}_{1,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_x (720^\circ\text{C})$	3,834	3,906	11,716	175,45
$\text{Y}_{1,1}\text{Ba}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_x (900^\circ\text{C})$	3,825	3,896	11,697	174,31

Расчет показал, что в максимально окисленном образце ( $\gamma = y$ ) параметры кристаллических решеток соответственно и объем элементарной ячейки больше, чем в максимально восстановленном образце ( $\gamma = 0$ ) купрата бария-иттрия. Наблюдаемую закономерность можно объяснить тем, что в максимально окисленном образце, в отличие от максимально восстановленного из-за внедрения в базисную плоскость дополнительного количества «медленного» слабосвязанного кислорода увеличивается содержание кислорода в эле-

ментарной ячейке и, соответственно, увеличиваются ее параметры.

Для количественной конкретизации представлений о «медленной» нестехиометрии была также изучена кинетика изотермического окисления и восстановления по «медленной» составляющей кислородной стехиометрии соответственно при  $T_{\text{гр}1} = 740^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{гр}2} = 840^\circ\text{C}$  на исследуемых образцах в виде пластин.

Из известного аналитического решения уравнение диффузии для образца в виде пластины:

$$c(z, \tau) = c_0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \sin \left[ \frac{(2n+1)\pi z}{\delta} \right] \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D \tau}{\delta^2} \right] \right\}$$

где  $c$  — концентрация, моль/см<sup>3</sup>;  $c_0$  — концентрация диффундирующего компонента на границе раздела фаз, моль/см<sup>3</sup>  $z$  — расстояние от начала координат (центр пластины) до плоскости определяемой концентрации, см;  $\delta$  — толщина пластины, см;  $D$  — коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $\tau$  — время диффузии, с.

Интегрированием по координате для регулярного режима ( $n=0$ ) диффузии получили следующее кинетическое уравнение:

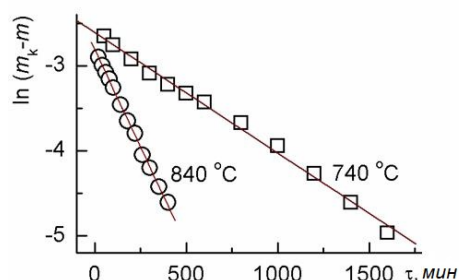
$$\ln |m_{\varepsilon} - m| = \text{const} - \frac{\pi^2 D}{\delta^2} \tau$$

где  $m$  и  $m_k$  — текущее и конечное значения массы образца соответственно.

Коэффициенты диффузии кислорода  $D$  были рассчитаны из наклонов ( $\text{tg}\alpha$ ) прямолинейных кинетиче-

ских зависимостей в координатах  $\ln |m_k - m| - \tau$  (рис. 9) по формуле:

$$D = -\text{tg}\alpha \cdot \delta^2 / \pi^2$$



**Рис. 9.** Кинетика окисления при  $740^\circ\text{C}$  и восстановления при  $840^\circ\text{C}$  по «медленной» составляющей слабосвязанного кислорода для образца  $\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_3\text{O}_x$

Они оказались значительно меньше, чем известные литературные данные для обычной, «быстрой» состав-

ляющей кислородной стехиометрии нелегированного купрата 123 (табл. 4). Этим еще раз обосновывается название для обнаруженной

нами новой составляющей кислородной нестехиометрии, как «медленная» составляющая.

**Таблица 4.** Сравнение найденных коэффициентов диффузии  $D$  с литературными данными [8]

$T, ^\circ\text{C}$	Коэффициенты диффузии кислорода	
	рассчитанные	по литературным данным
	$D, \text{m}^2/\text{c}$	$D, \text{m}^2/\text{c}$
740	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$1,13 \cdot 10^{-10}$
840	$7,8 \cdot 10^{-12}$	$8,7 \cdot 10^{-11}$

Полученные в данной работе данные подтверждают кристаллохимическую модель внедрения «медленного» слабосвязанного кислорода в базисную плоскость элементарной ячейки купрата, предложенную ранее [9]. Дополнительные атомы слабосвязанного кислорода  $O_b'$  в орторомбической структуре купрата бария-иттрия занимают свободные позиции вдоль оси  $b$  и блокируют пути легкой диффузии в базисных плоскостях. Это приводит к значительному замедлению диффузии кислорода, что и объясняет появление дополнительной «медленной» составляющей кислородной нестехиометрии.

Таким образом, в образцах купрата бария-иттрия, легированных РЗЭ или нестехиометричных по катионам, выявлено наличие дополнительной составляющей кислородной нестехиометрии, которая отличается от обычно наблюдаемой в сверхпроводниковых купратах скоростью релаксации и возможностью кислородной нестехиометрии с  $x > 7,0$ . По этим данным вытекает необходимость отличать две составляющих слабосвязанного кислорода в нестехиометричных купратах: обычной «быстрой»  $\delta$  и дополнительной «медленной»  $\gamma$  (при общем содержании кислорода  $x = 6 + \delta + \gamma$ ).

### Список использованной литературы

1. Нелсон Д. Высокотемпературные сверхпроводники / Д. Нелсон; пер. с англ.; под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа. — М.: Мир, 1988. — 400 с.
2. Грабой И.Э. Кислородная стехиометрия высокотемпературных сверхпроводников / И.Э. Грабой, В.И. Путляев // Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева. — 1989. — Т. 34, № 4. — С. 473–480.
3. Kishio K. Determination of oxygen nonstoichiometry in a high- $T_c$  superconductor  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  / K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa et al. // Jap.J. Appl. Phys. — 1987. — V. 26, № 7. — P. L1228–L1230.
4. Takayama-Muromachi, E. High  $T_c$  superconductor  $YBa_2Cu_3O_y$  - oxygen vs.  $T_c$  relation / E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishi et al. // Jap. J. Appl. Phys. — 1987. — V. 6, № 7. — P. 1156–1158.
5. Приседский В.В. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в  $YBa_2Cu_3O_x$  / В.В. Приседский, П.Н. Михеенко, Ю.М. Иванченко, Б.Я. Сухаревский, Г.Е. Шаталова, Л.Г. Гусакова, Е.Н. Малышев, Е.М. Ройзенблат, И.Э. Сухорукова, И.А. Удодов, В.В. Климов // Физика низких температур. — 1989. — Т. 15, № 1. — С. 8.
6. Приседский В.В.  $Po_2-T$  фазовая диаграмма купрата бария-иттрия  $YBa_2Cu_3O_{9-y}$  / В.В. Приседский, Е.М. Ройзенблат, И.А. Удодов, Л.Г. Гусакова, В.В. Климов // Доклады АН УССР. — 1988. — № 3. — С. 59–62.
7. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D.Shannon // Acta cryst. — 1976. — V. 32. — P. 751–767.

8. Можаяев А.П. Фазовая стабильность и диффузия кислорода в  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $R=Y, \text{Nd}$ ) / А.П.Можаяев, Г.Н.Мазо, А.А.Галкин, Н.В. Храмова // Журн. неорганической химии. — 1996. — Т.41, № 6. — С. 916–920.

9. Приседський В.В. Два типи слабо зв'язаного кисню в купраті барію-ітрію, легovanому самарієм / В.В. Приседський, Н.В.Маркова, І.О.Удодов, О.І.Волкова // Вопросы химии и химической технологии. — 2011. — № 5. — С. 396–401.

Надійшла до редколегії 30.01.2012.

© Маркова Н.В., Приседский В.В., 2012

УДК 538.95+945

**В.Ф. Русаков<sup>1</sup>, В.В. Чабаненко<sup>2</sup>, С.В. Васильев<sup>2</sup>, А. Nabiałek<sup>3</sup>, Е.И. Кучук<sup>2</sup>**  
(<sup>1</sup>Донецкий национальный университет, Донецк, Украина, <sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина, <sup>3</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland)

### ЭКРАНИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НИОБИЙ-ТИТАНОВОГО СПЛАВА

*В работе изучены свойства экрана для магнитного поля из ниобий-титанового сплава. Показано, что прозрачность стенки начинается гораздо раньше, чем достигается поле полного проникновения, в поле  $H_{ps}$ , при этом индукция внутри экрана начинает медленно возрастать. Несмотря на такую прозрачность, наблюдается дополнительно пять лавин магнитного потока в противоречие модельным представлениям. Количество наблюдаемых лавин в возрастающем поле вдвое меньше, чем в убывающем, что, по-видимому, обусловлено меньшей величиной потока, выходящего в процессе каждой лавины в режиме его захвата.*

**Ключевые слова:** ниобий-титановый сплав, сверхпроводник второго рода, сверхпроводящий экран, намагниченность, термомагнитная неустойчивость, лавина магнитного потока.

*В роботі вивчено властивості екрана для магнітного поля з ніобій-титанового сплаву. Показано, що прозорість його стінки починається значно раніше, ніж досягається поле повного проникнення, у полі  $H_{ps}$ , при цьому індукція всередині екрану починає повільно зростати. Не зважаючи на таку прозорість, додатково спостерігається п'ять лавин магнітного потоку, у протиріччі з модельними уявленнями. Кількість лавин, що спостерігаються у наростаючому полі вдвічі менша, ніж в убиваючому, що, можливо, обумовлено меншою величиною потоку, що виходить у процесі кожної лавини в режимі його захвату.*

**Ключові слова:** ніобій-титановий сплав, надпровідник другого роду, надпровідний екран, намагніченість, термомагнітна нестійкість, лавина магнітного потоку.

### Введение

Экранирование внешнего магнитного поля — одно из основных свойств сверхпроводника, наряду с бездиссипативным транспортом электрической энергии. Исследование возможностей экранирования имеет богатую историю, начиная с 60 годов прошлого столетия [1] вплоть до нашего времени [2]. В тоже время ряд важнейших вопросов остался открытым. Например, обнаруженные в 1964 г. неустойчивости потока в сверхпроводящих экранах [1], связанные с термомагнитными лавинами, продолжают в области полей,

где с точки зрения модельных представлений [3] их быть не должно. Это связано со сложностью происходящих процессов, их быстротечностью (тысячные доли секунды), сложностью постановки эксперимента (сильные магнитные поля, высокоразрешающая аппаратура). Мы реализовали комплексный подход к изучению явления проникновения поля в сверхпроводящий экран. Он включает как квазистатические исследования магнитных свойств, так и изучение динамики потока при термомагнитных лавинах. При этом использованы разнообразные датчики с различной

их локализацией на сверхпроводящем объекте. В результате были установлены новые особенности этого явления, позволяющие продвигаться дальше в понимании сложного явления экранирования магнитного поля.

### Экспериментальные результаты

В работе использована методика индукционных исследований экстремальной динамики вихревой структуры и датчики Холла для исследований петель перемагничивания экрана. Индукционными датчиками исследованы явления, связанные с вхождением магнитного потока в полый цилиндр (экран), вследствие терромагнитных неустойчивостей [4]. Во всем диапазоне магнитных полей, где возникают лавины (0–9 Тесла) нами проанализирована структура лавин магнитного потока, зависимость величины вошедшего магнитного потока  $\Phi(t)$  от поля и температуры, выяснена роль магнитной предыстории, включая роль переменного по направлению магнитного поля. Геометрия эксперимента представлена на вставке в рисунок. Две наружные катушки индуктивности регистрируют магнитный поток, вошедший в образец, в различных его сечениях. Внутренние катушки регистрируют магнитный поток, вошедший в экранирующую полость. Сигналы с соответствующих катушек, представленные на рисунке 1, показывают, что величина магнитного потока, входящего в стенки экрана в результате развития лавины, значительно превышает величину потока вошедшего в отверстие. Вхождение потока во внутреннюю полость обозначает, что лавинные процессы разрушают экранирующие свойства сверхпроводника. Также видно, что длительность терромагнитных лавин в объеме образца, значительно превышает длительность аналогичных процессов в его полости. Измерения проводились с помощью скоростного осциллогра-

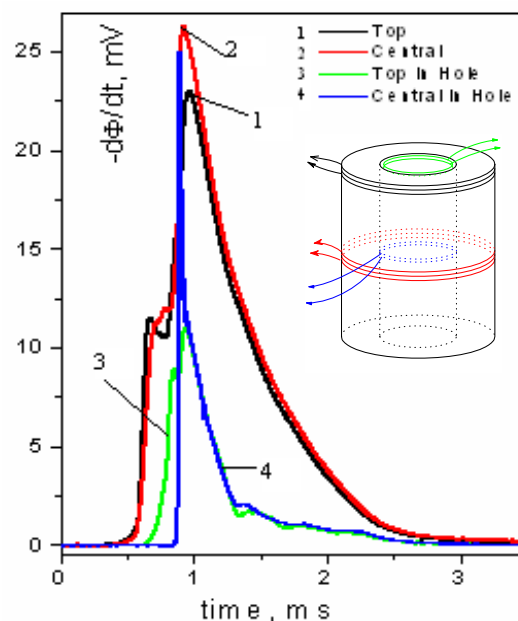


Рис. 1. Вхождение магнитного потока в цилиндрический экран

фа с памятью и самописца неустановившихся процессов. Предложенная геометрия эксперимента позволяет проводить одновременную регистрацию распространения лавин по боковой поверхности экрана и в различных его сечениях. Полученные временные зависимости напряжения на индуктивных датчиках позволяют рассчитать скорости распространения лавин в различных направлениях. Исследовано влияние захваченного в процессе перемагничивания магнитного потока на лавинную динамику в экране.

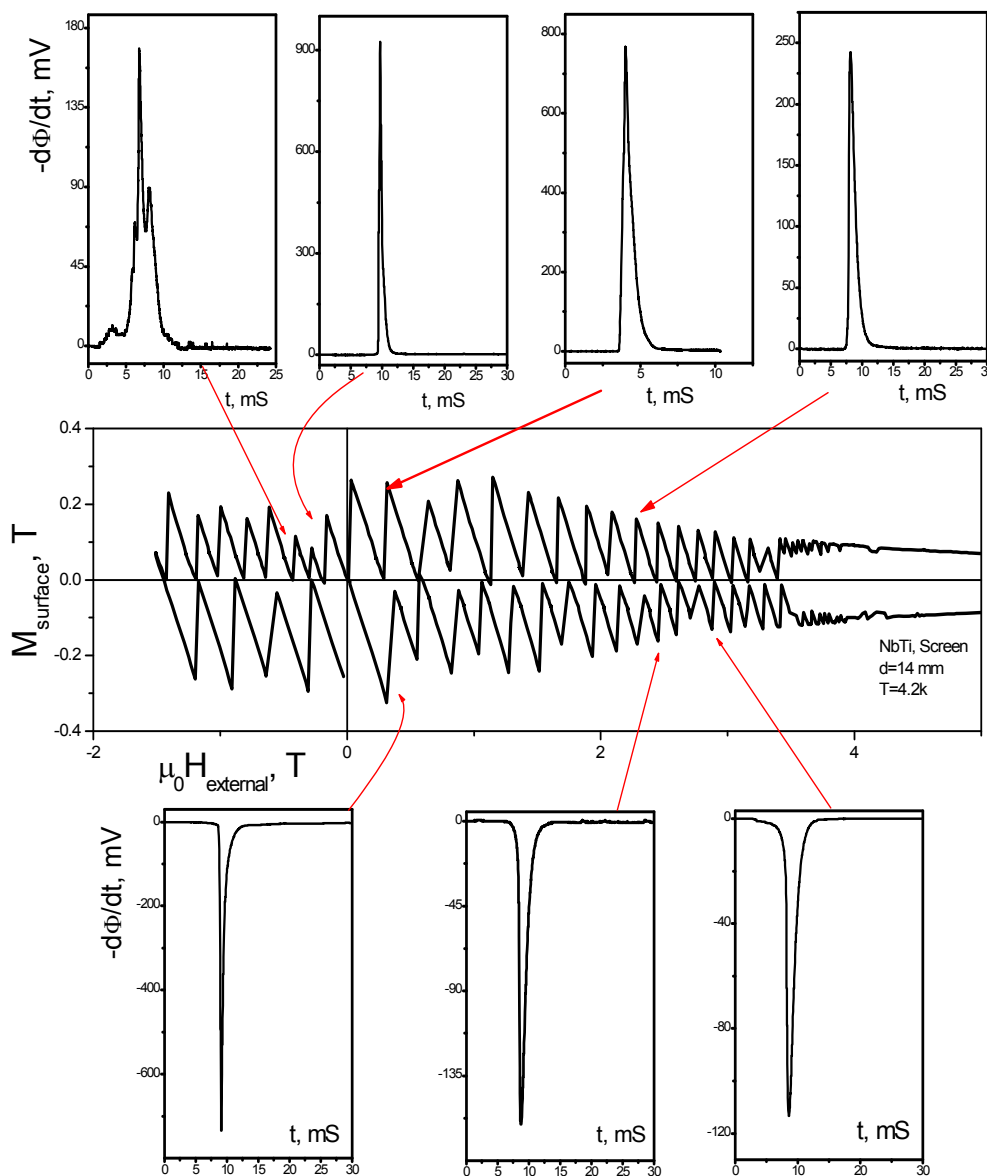
#### 1 Структура скачков магнитного потока в экране

Рассмотрим пространственные и временные характеристики проникновения магнитного потока в полые цилиндры (экраны) из жестких сверхпроводников второго рода в процессе развития терромагнитных лавин [5]. В эксперименте внешнее магнитное поле прикладывалось вдоль оси трубки, поле в ее центре измерялось с помощью датчика Холла [6,7]. Магнитный момент образца, определялся индуцированным в стенке трубки критическим током. Различные катушки, расположенные на цилиндре и внутри

него, как указано выше, измеряли поле в стенках цилиндра и в его полости (интегральный метод) [8].

Типичная петля гистерезиса намагниченности, полученная этим методом при температуре 4,2 К представлена на рис. 2. Изменения полного магнитного потока в экране из NbTi ( $D=14\text{mm}$ ,  $d=5\text{mm}$ ) в процессе разви-

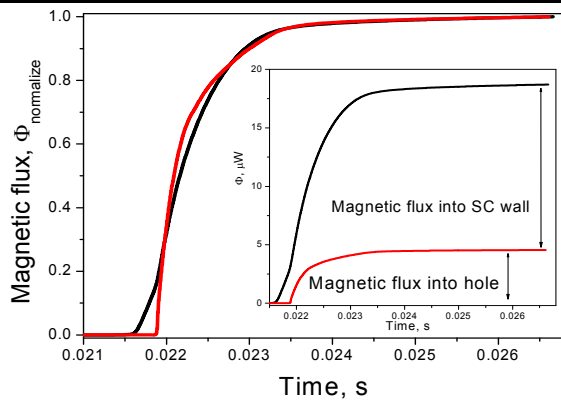
тия скачков потока, показаны на рис. 2, вокруг петли гистерезиса. На рисунке хорошо видно, что наиболее сложную структуру имеют лавины, возникающие в области перемагничивания, когда поле меняет знак, что обусловлено магнитной предысторией.



**Рис. 2.** Петля гистерезиса намагниченности и сигналы с измерительной катушки на образце в процессе последовательных скачков потока при  $T=4,2\text{ K}$

Зависимость магнитного потока, пересекающего внешнюю и внутреннюю стенки экрана от времени, измеренного катушками, расположенными на внешней поверхности и в

полости экрана, отнормированного в области насыщения — основной рис. 3 и с реальными значениями потока — на вставке.

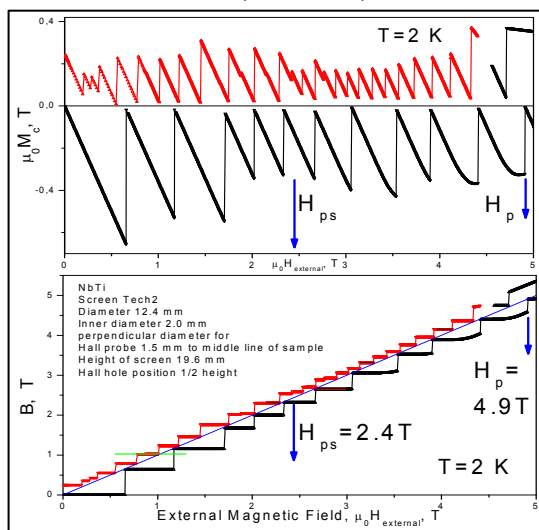


**Рис.3.** Зависимость магнитного потока, пересекающего внешнюю и внутреннюю стенку экрана от времени

Из рисунка хорошо видно, что величина потока, вошедшего в экранируемую полость, значительно меньше (более чем в 4 раза), чем величина потока вошедшего в стенки экрана.

## 2 Экранирующие свойства полых цилиндров

В соответствии с рис. 4, при температуре 2 К по мере увеличения от нуля внешнего магнитного поля сверхпроводящий экран идеально экранирует вплоть до первого скачка магнитного поля (лавины).



**Рис. 4.** а) петля гистерезиса намагниченности, б) поле в центре цилиндрической полости как функция внешнего магнитного поля  $T=2$  К

Т.е. в пределах чувствительности используемой аппаратуры имеем горизонтальную прямую линию на зависимости индукции от внешнего магнитного поля.

Затем, в результате лавины, наступает термомагнитный пробой стенки экрана, и поток входит внутрь. При этом индукция внутри экрана сравнивается со значением внешнего поля, при котором произошел скачок потока. Локальный нагрев стенки в результате лавинной динамики потока быстро исчезает, и сверхпроводящее экранирование восстанавливается и сохраняется при дальнейшем увеличении поля вплоть до возникновения второй лавины потока. После второго скачка идеальное экранирование восстанавливается. Такое поведение сверхпроводящего экрана с толстыми стенками соответствует теоретическим представлениям Випфа и должно наблюдаться вплоть до поля полного проникновения  $H_p$ , при котором стенка становится прозрачной для внешнего магнитного поля. В то же время, как показывает эксперимент, прозрачность стенки начинается гораздо раньше, в поле  $H_{ps}$ , при этом индукция внутри экрана начинает медленно возрастать. Несмотря на такую прозрачность, дополнительно наблюдается пять лавин магнитного потока в противоречие модельным представлениям. Причем, на четвертой лавине уже отчетливо видно макроскопическое протекание стенок экрана.

Подобное же поведение свойств сверхпроводящего экрана наблюдается и в случае захвата магнитного потока стенками трубки при уменьшении внешнего магнитного поля. Выход потока (вытекание) наблюдается гораздо раньше, чем реально стенки становятся прозрачными.

При увеличении температуры до 4,2 К отмеченные выше особенности экранирующих свойств сохраняются. Результаты представлены на рис. 5.

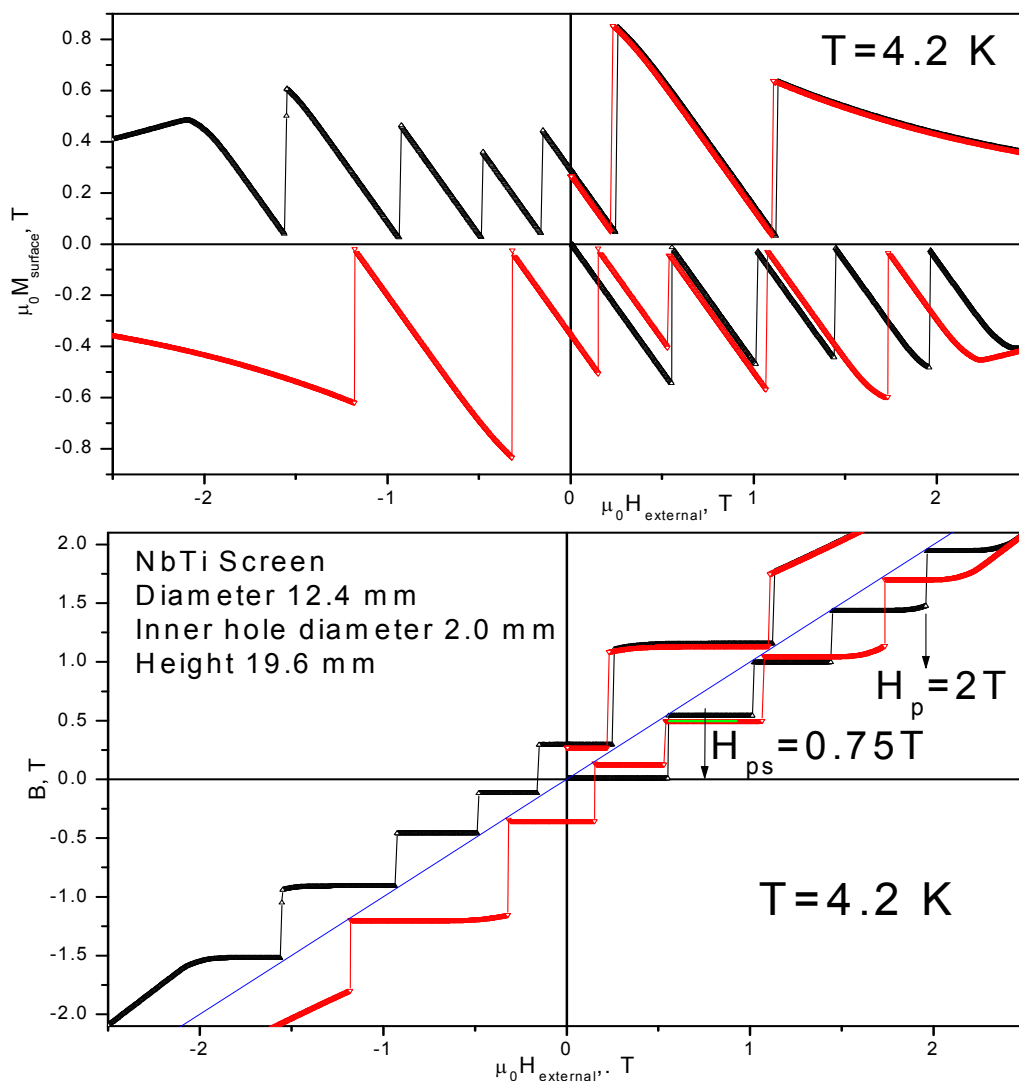


Рис. 5. а) петля гистерезиса намагненности, б) поле в центре цилиндрической полости как функция внешнего магнитного поля,  $T=4,2 \text{ K}$

Вторым удивительным фактом эксперимента при температуре  $2 \text{ K}$  является соотношение количества лавин при увеличении поля (режим экранирования) и при его уменьшении (режим захвата потока). Количество наблюдаемых лавин в возрастающем поле вдвое меньше, чем в убывающем, что, по-видимому, обусловлено меньшей величиной потока, выходящего в режиме его захвата. Для сплошного цилиндра количество лавин при входе и выходе магнитного потока сохраняется.

К числу возможных причин, приводящих к преждевременной прозрачности стенок экрана, может быть отнесено возникновение локальных

областей с пониженными токопроводящими (а, следовательно, и экранирующими) свойствами в результате лавин магнитного потока.

Анализ магнитооптических данных [Wertheimer] показал, что лавины потока могут занимать значительные по размеру области бывшего мейснеровского состояния. В этих областях фактически реализуется смешанное состояние с индукцией магнитного поля, практически совпадающей с магнитным полем, в котором происходила неустойчивость. Как видно из рисунка 5 — это величины масштаба  $0,5 \text{ тесла}$ . Эти поля могут локально понижать критический ток. Поскольку индукция в отверстии

сравнивается с внешним магнитным полем, то области возникшего смешанного состояния накрывают внутреннее отверстие экрана (рис. 4, 5). Следовательно, эти области могут являться теми слабоэкранирующими (протекающими) мостиками, обеспечивающими преждевременное нарастание индукции внутри экрана. Высказанные предположения требуют дополнительного анализа и численных оценок.

### Выводы

По результатам исследования экрана из NbTi можно сделать следующие выводы.

Эксперимент показывает, прозрачность стенки начинается гораздо раньше, чем достигается поле полно-

го проникновения, в поле  $H_{ps}$ , при этом индукция внутри экрана начинает медленно возрастать. Несмотря на такую прозрачность, наблюдается дополнительно пять лавин магнитного потока в противоречие модельным представлениям. Причем, на четвертой лавине уже отчетливо видно макроскопическое протекание стенок экрана. Объяснение этого факта требует дополнительного исследования.

Количество наблюдаемых лавин в возрастающем поле вдвое меньше, чем в убывающем, что, по видимому, обусловлено меньшей величиной потока, выходящего в процессе каждой лавины в режиме его захвата.

### Список использованной литературы

1. Hecht R. Study of properties of High Fields Superconductors at Elevated Temperatures / R. Hecht, C.M. Harper // Report N NASA-CR-67157. — 1965. — № 65. — С. 34464.
2. Olsen A.A.F. Flux dendrites of opposite polarity in superconducting MgB2 rings observed with magneto-optical imaging / A.A.F. Olsen, T.H. Johansen, D. Shantsev // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 74. — P. 064506-1–064506-6.
3. Wipf S.L. Magnetic instabilities in type-II superconductors / S.L. Wipf // Phys.Rev. — 1967. — Vol. 161. — P. 404–416.
4. Русаков В.Ф. Экранирующие свойства полых сверхпроводящих цилиндров / В.Ф. Русаков, В.В. Чабаненко, С.В. Васильев // Матеріали наукової конференції професорсько-викладацького складу, наукових співробітників і аспірантів Донецького національного університету за підсумками науко-дослідної роботи за період 2009-2010 рр. — 2011. — Т. 1. — С. 118–119.
5. Altshuler E. Colloquium: Experiments in vortex avalanches / E. Altshuler, T.H. Johansen // Rev. Mod. Phys. — 2004. — Vol. 76. — P. 471–487.
6. Kim Y.B. Magnetization and critical supercurrents / Y.B. Kim, C.F. Hempsted, A.R. Strnad // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 129. — P. 528–535.
7. Gandolfo D.A. Steady-state flux jumping in superconducting niobium titanium tubes in superimposed A.C. and D.C. magnetic fields / D.A. Gandolfo, L. Dubeck, F. Rothwarf // Journ. Appl. Phys. — 1969. — Vol. 40. — P. 2066–2070.
8. Wischmeyer C.R. Spatial variation of flux motion in hard superconductors / C.R. Wischmeyer // Phys. Lett. — 1965. — Vol. 19. — P. 543–545.

Надійшла до редколегії 23.01.2012.

© Русаков В.Ф., Чабаненко В.В.,  
Васильев С.В., Набіатек А., Кучук Е.И., 2012



УДК 541.1-16+546

В. В. Приседский, Е. И. Волкова, И. В. Мнускина (ДонНТУ)

## РАВНОВЕСИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В РЯДУ МЕТАТИТАНАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Сложные оксиды со структурой перовскита проявляют способность к значительным отклонениям состава от стехиометрического. В статье рассмотрены области нестехиометрии оксидов перовскитового семейства, зависимости нестехиометрии от условий получения, особенности реакций образования точечных дефектов в ряду метатитанатов щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ). Построены модели точечного разупорядочения, позволяющие количественно прогнозировать нестехиометрию и свойства перовскитов по заданным условиям их получения.

**Ключевые слова:** структура перовскита, нестехиометрия, точечные дефекты, модель точечного разупорядочения, метатитанаты щелочно-земельных элементов.

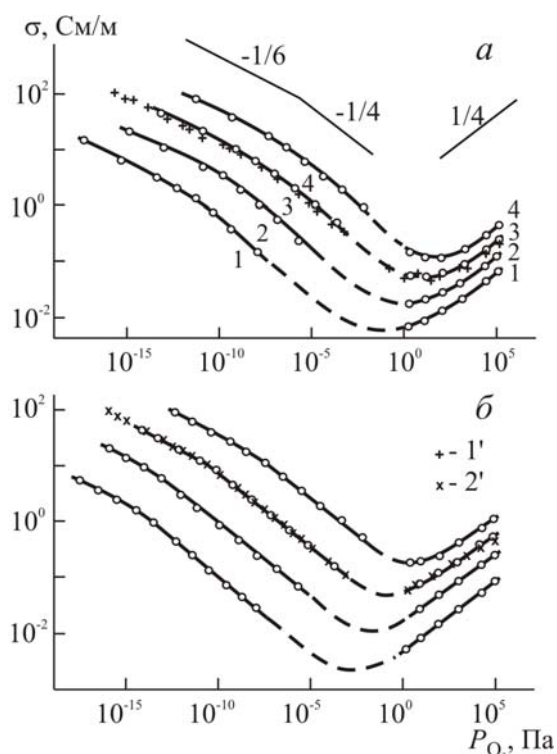
Складні оксиди із структурою перовскита проявляють здібність до значних відхилень складу від стехіометричного. У статті розглянуто області нестехіометрії оксидів перовскитового сімейства, залежності нестехіометрії від умов отримання, особливості реакцій утворення точкових дефектів у ряді метатитанатів лужно-земельних елементів (ЛЗЕ). Побудовано моделі точкового розупорядкування, що дозволяють кількісно прогнозувати нестехіометрію і властивості перовскитов за заданими умовами їх отримання.

**Ключові слова:** структура перовскіту, нестехіометрія, точкові дефекти, модель точкового розупорядкування, метатитанати лужно-земельних елементів.

Изучение электропроводности, термо-э.д.с., диффузии, кинетики релаксации нестехиометрии при повышенных температурах, когда равновесия дефектов устанавливаются достаточно быстро, — важный источник информации о природе точечных дефектов, оказывающих зачастую определяющее значение при формировании различных свойств кристаллических веществ. Сопоставление экспериментально найденных и теоретических зависимостей этих и ряда других свойств от различных термодинамических параметров позволяет обосновать на количественном уровне модели точечного разупорядочения.

Интересно сравнить особенности реакций образования точечных дефектов в ряду метатитанатов щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ). Изотермы электропроводности метатитанатов стронция (ТСт) и кальция (ТК) [1,2] показаны на рис. 1. Как и в случае ТБ, результаты измерений в разных лабораториях на моно- и плотных поликристаллах хорошо согласуются между собой. В полной аналогии с ТБ изотермы проводимо-

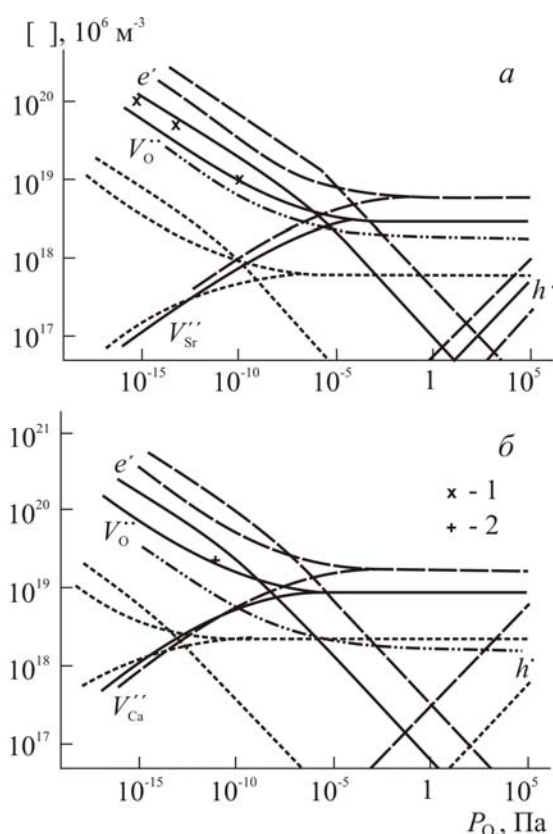
сти состоят из трех линейных участков с величинами наклона  $m$ , равными соответственно  $-1/6$ ,  $-1/4$  и  $1/4$ .



**Рис. 1.** Изотермы удельной электропроводности титаната стронция (а) и титаната кальция (б). Температура, °С: 1 – 800; 2 – 900; 3 – 1000; 4 – 1100. Литературные данные по проводимости при 1000 °С: 1' – [14], 2' – [15]

Это показывает, что основные закономерности точечного разупорядочения для всего ряда титанатов ЩЗЭ аналогичны.

На рис. 2 приведены диаграммы концентраций доминирующих точечных дефектов в ТСт и ТК в зависимости от парциального давления кислорода и температуры, рассчитанные из данных по высокотемпературной электропроводности и термо-э.д.с.



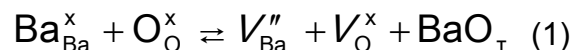
**Рис. 2.** Концентрации точечных дефектов в титанатах стронция (а) и кальция (б) при 1000 (сплошные линии), 800 (пунктир) и 1100°C (штрих-пунктир).

Концентрации электронных дефектов рассчитаны по профилям изотерм проводимости, используя усредненные значения подвижности, которую, в свою очередь, определили из параллельных измерений подвижности и термо-э.д.с. [3]. Результаты гравиметрических исследований [4,5] позволили независимым методом рассчитать концентрацию кислородных вакансий в области I типа разупорядочения. Найденные из грави-

метрии концентрации  $V_O^{\bullet\bullet}$  были ровно в 2 раза меньше концентрации электронов по данным измерений проводимости и термо-э.д.с., что свидетельствует о количественном соответствии результатов этих двух независимых и достаточно точных методов. Концентрации взаимно компенсирующих ионных вакансий в области II типа разупорядочения были определены (как и для ТБ) по положениям перегибов на изотермах  $\lg \sigma - \lg p_{O_2}$ .

Рассчитанные константы равновесия реакций образования доминирующих дефектов приведены в табл. 1.

Значения как энтальпий, так и предэкспонентов в выражениях для констант равновесия близки у всех трех титанатов. Найденные значения энтальпии собственного электронодырочного разупорядочения  $E_g$  соответствуют значениям ширины запрещенной зоны по данным оптической спектроскопии монокристаллов [6–8]. В ряду Ba – Sr – Ca величины предэкспонентов и ширины запрещенной зоны повышаются. В этом же направлении увеличиваются и концентрации доминирующих атомных дефектов – ионных вакансий в узлах А и О – при данной температуре. Особенно заметно это возрастание в области II типа разупорядочения: при 1000°C концентрация вакансий у титаната кальция примерно в 5 раз выше, чем у ТБ. Энтальпия квазихимической реакции (1) образования пары ионных вакансий ЩЗЭ и кислорода понижается от Ba к Sr.

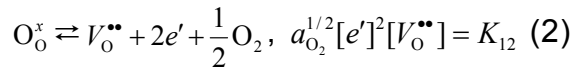


В заметно меньшей степени проявляется изменение концентраций точечных дефектов в области разупорядочения I: например, при 1000°C и одном и том же  $p_{O_2}$  [ $V_O^{\bullet\bullet}$ ] повышается здесь при переходе от ТБ к ТСт только в два раза.

Таблиця 3.3. Константы равновесия реакций образования основных точечных дефектов в титанатах ШЗЭ: кальция (1), стронция (2) и бария (3)

Реакция дефектообразования	Константа равновесия	Температурные зависимости констант равновесия	Энтальпия дефектообразования, кДж/моль
Нуль $\rightleftharpoons e' + h^{\bullet}$	$K_1 = [e'] [h^{\bullet}]$ , м <sup>-6</sup>	(1) $3,4 \cdot 10^{59} \exp(-3,4 \text{ эВ/кГ})$ (2) $5,2 \cdot 10^{57} \exp(-3,1 \text{ эВ/кГ})$ (3) $8,5 \cdot 10^{56} \exp(-2,9 \text{ эВ/кГ})$	$328 \pm 10$ $300 \pm 10$ $280 \pm 5$
$V_O^x \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2$	$K_{12} = [V_O^{\bullet\bullet}] [e']^2 P_{O_2}^{1/2}$ , м <sup>-9</sup> Па <sup>1/2</sup>	(1) $3,5 \cdot 10^{94} \exp(-6,0 \text{ эВ/кГ})$ (2) $2,5 \cdot 10^{94} \exp(-5,8 \text{ эВ/кГ})$ (3) $3,2 \cdot 10^{94} \exp(-6,2 \text{ эВ/кГ})$	$579 \pm 10$ $560 \pm 10$ $596 \pm 10$
$A_A^x + O_O^x \rightleftharpoons V_A^{\bullet\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} + AO(O)$	$K_{32} = [V_A^{\bullet\bullet}] [V_O^{\bullet\bullet}]$ , м <sup>-6</sup>	(1) $2,1 \cdot 10^{56} \exp(-1,6 \text{ эВ/кГ})$ (2) $2,0 \cdot 10^{56} \exp(-1,85 \text{ эВ/кГ})$ (3) $1,15 \cdot 10^{56} \exp(-1,9 \text{ эВ/кГ})$	$154 \pm 10$ $178 \pm 12$ $184 \pm 14$

Не видно систематического изменения в ряду Ba – Sr – Ca энтальпии реакции (2) образования кислородной вакансии:



Неодинаковая степень изменения концентраций дефектов в областях I и II приводит к тому, что граница между ними смещается в сторону более низких  $p_{O_2}$ , т.е. область II расширяется за счет I области при снижении атомного номера ЩЗЭ. Следовательно, для получения титанатов ЩЗЭ с высокой полупроводниковой проводимостью  $n$ -типа необходимы тем более восстановительные среды при термообработке, чем меньше атомный номер ЩЗЭ. У титаната кальция граничное значение  $p_{O_2}$  при термообработке ниже на три порядка величины, чем у ТБ.

Наблюдаемый характер изменения точечной дефектности в ряду титанатов ЩЗЭ связан с изменением ионного радиуса и фактора толерантности

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (3)$$

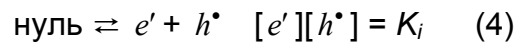
определяющего кристаллохимические условия существования перовскитовой структуры и степень свободы в ней ионных компонентов.

По мере снижения ионного радиуса в ряду Ba – Sr – Ca снижается и фактор толерантности: 0,969 (ТБ); 0,905 (ТСт); 0,848 (ТК). При  $t < 1$  «свободными» в перовскитовой структуре являются катионы А, и степень их свободы возрастает с уменьшением  $t$ . Поэтому в этом же направлении увеличивается и вероятность образования вакансий катионов А. С другой стороны, условия упаковки ионов в кислородных октаэдрах при  $t < 1$  не изменяются (в рамках приближения жестких сфер), что и объясняет значительно меньшее изменение

концентраций вакансий в кислородной подрешетке.

**Взаимосвязь констант равновесия дефектообразования в различных областях точечного разупорядочения.** Представленные в табл. 1 три уравнения для констант равновесия доминирующих дефектов совместно с условием электронейтральности полностью определяют при заданных  $T$ ,  $a_{AO}$  и  $a_{O_2}$  концентрации основных точечных дефектов в перовскитах:  $V_A^{\bullet\bullet}$ ,  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $e'$  и  $h^{\bullet}$ . Поэтому зависимости концентраций дефектов и определяемых ими свойств оксидов от различных параметров связаны определенными соотношениями, вытекающими из уравнений для констант равновесия. Температурные зависимости концентраций дефектов также характеризуются определенными соотношениями между их энтальпиями.

Например, энергии образования электронов и электронных дырок с учетом уравнения (4)



связаны следующим образом:

$$E_e + E_h = E_g \quad (5)$$

Подобные соотношения удобны для контроля ошибок в экспериментальных данных и результатах их обработки.

В качестве примера рассмотрим взаимосвязь энтальпий образования электронов при постоянных  $p(O_2)$  в областях разупорядочения перовскитов I и II. В каждой из них избыточные (по отношению к малой концентрации, создаваемой собственным электронно-дырочным разупорядочением) электроны образуются по реакции (2), хотя в области I эта реакция описывает взаимодействие доминирующих, а в области II – не доминирующих дефектов. В области I согласно уравнению

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4}K_{12}\right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} = \left(\frac{1}{4}K_{12}^o\right)^{1/3} \exp(-\Delta H_{12}/3kT) P_{O_2}^{-1/6} \quad (6)$$

и условию электронейтральности:  $2[V_{O}^{\bullet\bullet}] = [e']$  (7)

выполняется равенство  $E_{el} = \frac{1}{3} \Delta H_{12}$  (8)

В области II из уравнений (1), (2) и условия электронейтральности:

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = [V_{Ba}^{\prime\prime}] \quad (9)$$

находим

$$\begin{aligned} [e'] &= K_{12}^{1/2} [V_{O}^{\bullet\bullet}]^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} = K_{12}^{1/2} \cdot K_{32}^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} = \\ &= (K_{12}^0)^{1/2} (K_{32}^0)^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} \exp\left(-\frac{\Delta H_{12}}{2kT} + \frac{\Delta H_{32}}{4kT}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

и, следовательно,  $E_{eII} = \frac{1}{2} \Delta H_{12} - \frac{1}{4} \Delta H_{32}$  (11)

Для энтальпии образования дырок из  $E_e + E_h = E_g$  (12)

и

$$\begin{aligned} [e'] &= K_{12}^{1/2} [V_{O}^{\bullet\bullet}]^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} = K_{12}^{1/2} \cdot K_{32}^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} = \\ &= (K_{12}^0)^{1/2} (K_{32}^0)^{-1/4} p_{O_2}^{-1/4} \exp\left(-\frac{\Delta H_{12}}{2kT} + \frac{\Delta H_{32}}{4kT}\right) \end{aligned} \quad (13)$$

следует:  $E_{hII} = E_g - \frac{1}{2} \Delta H_{12} + \frac{1}{4} \Delta H_{32}$  (14)

Уравнения

$$E_{el} = \frac{1}{3} \Delta H_{12} \quad (15)$$

$$E_{eII} = \frac{1}{2} \Delta H_{12} - \frac{1}{4} \Delta H_{32} \quad (16)$$

$$E_{hII} = E_g - \frac{1}{2} \Delta H_{12} + \frac{1}{4} \Delta H_{32} \quad (17)$$

могут быть использованы для определения или контроля правильности определения энтальпий образования атомных дефектов по температурным зависимостям термо-э.д.с. и электропроводности:

$$\Delta H_{12} = 3E_{el} \quad (15^*)$$

$$\Delta H_{32} = 6E_{el} - 4E_{eII} = 6E_{el} + 4E_{hII} - 4E_g \quad (18)$$

Последнее соотношение имеет принципиальное значение для решения вопроса, определяется ли разупорядочение в области II собственными или примесными дефектами. В случае примесного контроля концен-

трация вакансий не зависит от температуры и равенство (18) дает:

$$\Delta 6E_{el} - 4E_{eII} = 0 \quad (18^*)$$

В метатитанатах ЩЗЭ соотношение (18\*) не выполняется и это является еще одним доводом против возможности примесного контроля дефектности титанатов ЩЗЭ, которая допускается в ряде работ [9–13].

От соотношения энтальпий основных реакций дефектообразования зависят температурные смещения границ между областями I и II типа разупорядочения, а также точек термодинамического  $p$ - $n$  перехода. Из геометрического анализа диаграмм разупорядочения следует, что знак температурного коэффициента  $\partial p_{O_2}^{I-II} / \partial T$  давления, граничного между областями I и II, определяется соотношением энтальпий  $\Delta H_{12}$  и  $\Delta H_{32}$ .

Если

$$\frac{1}{3}\Delta H_{12} > \frac{1}{2}\Delta H_{32}, \text{ то } \partial p_{\text{O}_2}^{1-\text{II}} / \partial T > 0 \quad (19)$$

и граница с ростом температуры смещается в сторону более высоких  $P_{\text{O}_2}$ . Именно эта ситуация реализуется во всех метатитанатах ЩЗЭ. Последнее выглядит закономерным, т.к. энтальпия  $\Delta H_{12}$  включает в себя значительное химическое сродство кислорода к металлам ЩЗЭ и Ti, а энтальпия  $\Delta H_{32}$  не включает столь значительную энергию. Неудивительно, что  $\Delta H_{32}$  в титанатах, да и других оксидах-перовскитах в несколько раз ниже  $\Delta H_{12}$ .

Температурный коэффициент термодинамического  $p$ - $n$  перехода  $\partial p_{\text{O}_2}^{p-n} / \partial T$  положителен, если

$$E_{\text{eII}} > E_{\text{hII}}, \text{ т.е. } E_g < \Delta H_{12} - \frac{1}{2}\Delta H_{32} \quad (20)$$

и отрицателен при

$$E_{\text{eII}} < E_{\text{hII}} \text{ или } E_g > \Delta H_{12} - \frac{1}{2}\Delta H_{32} \quad (21)$$

Во всех рассматриваемых оксидах-перовскитах ширина запрещенной зоны значительно меньше энтальпии образования кислородной вакансии и поэтому  $p$ - $n$  переход смещается в сторону более высоких  $P_{\text{O}_2}$  с ростом температуры.

### Список использованной литературы

- Balachandran U. Electrical conductivity in strontium titanate / Balachandran U., Eror N.G. // J.Sol.State Chem. — 1981. — V. 39, No. 3. — P. 351–359.
- Balachandran U. Electrical conductivity in calcium titanate /, Odekirk B., Eror N.G. // J.Solid State Chem. — 1982. — V. 41, No. 2. — P. 185–194.
- Walters L.C. Formation of point defects in strontium titanate /, Grace R.E. // J.Phys.Chem.Solid. — 1967. — V. 28, No. 2. — P. 239–244.
- Balachandran U. Oxygen nonstoichiometry of tantalum-doped calcium titanate / Balachandran U., Eror N.G. // Phys.Stat.Solidi (A). — 1982. — V. 71, N 13. — P. 179–184.
- Eror N.G. Self-compensation in lanthanum-doped strontium titanate / Eror N.G., Balachandran U. // J.Sol.StateChem. — 1981. — V. 40, No. 1. — P. 85–91.
- Gerthsen P. Eine methode zum directen nachweis von Leitfähigkeitsinhomogenitäten an korngrenzen / Gerthsen P., Hardtl K.H. // Z. Naturforsch. — 1963. — Bd. 18a, Hft. 3. — S. 423–424.
- Авдеев А.Л. Исследование межзеренных барьеров в позисторной керамике методом РЭМ / А.Л. Авдеев, В.К. Ярмаркин // В кн.: Применение новых электронно-микроскопических методов в технологии, кристаллографии и минералогии. — М.: ИКАН, 1980. — С. 24.
- Ротенберг Б.А. Электрические и радиоспектроскопические исследования титаната бария с добавками трехвалентных элементов / Б.А. Ротенберг, Ю.Л. Данилюк, Е.И. Гиндин // ФТТ. — 1990. — Т. 7, № 11. — С. 3048.
- Long S.A. Ti-rich nonstoichiometric BaTiO<sub>3</sub>: I. High- temperature conductivity measurements / Long S.A., Blumenthal R.N. // J.Am.Ceram.Soc. — 1971. — V. 54, No. 10. — P. 515–519.
- Long S.A. Ti-rich nonstoichiometric BaTiO<sub>3</sub>: II. Analysis of defect structure / Long S.A., Blumenthal R.N. // J.Am.Ceram.Soc. — 1971. — V. 54, No. 11. — P. 577–583.
- Chan N.H. Defect chemistry of BaTiO<sub>3</sub> / Chan N.H., Smyth D.M. // J.Electrochem.Soc. — 1976. — V. 123, No. 10. — P. 1584–1585.
- Eror N.G. Nonstoichiometric disorder in single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> at elevated temperatures / Eror N.G., Smyth D.M. // J.Sol. State Chem. — 1978. — V. 24, No. 3/4. — P. 235–244.
- Chan N.H. Nonstoichiometry in undoped BaTiO<sub>3</sub> / Chan N.H., Sharma R.K., Smyth D.M. // J.Am.Ceram.Soc. — 1981. — V. 64, No. 9. — P. 556–562.
- Jonker G.H. Some aspects of semiconducting barium titanate / Jonker G.H. // Solid State Electronics. — 1964. — V. 7, Nr. 6. — P. 895–903.
- Goodman G. Electrical conduction anomaly in samarium-doped barium titanate / Goodman G. // J.Am.Ceram.Soc. — 1963. — V. 46, No. 1. — P. 48–54.

Поступила в редакцию 30.01.2012 г.

© Приседский В.В., Волкова Е.И., Мнускина И.В., 2012

УДК 539.192

**Я. В. Завадский, Е. А. Беляева, Ю. Б. Высоцкий (ДонНТУ)****КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ**

*В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ был проведен квантово-химический анализ димеризации метиловых эфиров карбоновых кислот на поверхности раздела фаз вода/воздух. В результате конформационного анализа установлено наличие семи устойчивых конформаций мономеров эфиров, шесть из которых являются попарно зеркальными изомерами. Рассчитаны термодинамические параметры образования мономеров из простых веществ. Показано, что данные параметры линейно зависят от длины углеводородного радикала. Исходя из оптимизированных структур мономеров, были построены четыре структуры димеров. Для них были рассчитаны термодинамические параметры (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) димеризации; показано, что эти характеристики ступенчато зависят от длины углеводородного радикала.*

**Ключевые слова:** термодинамические параметры, димеризация, граница раздела фаз, мономер, метиловые эфиры, метод РМЗ, корреляция, пленки ПАВ.

*У рамках квантово-хімічного напівемпіричного методу РМЗ було проведено квантово-хімічний аналіз димеризації метилових ефірів карбонових кислот на поверхні розділу фаз вода/повітря. У результаті конформаційного аналізу встановлено наявність семи стійких конформацій мономерів ефірів, шість з яких є попарно дзеркальними ізомерами. Розраховані термодинамічні параметри утворення мономерів з простих речовин. Показано, що дані параметри лінійно залежать від довжини вуглеводневого радикала. Виходячи з оптимізованих структур мономерів, були побудовані чотири структури димерів. Для них були розраховані термодинамічні параметри (ентальпія, ентропія, енергія Гібса) димеризації; показано, що ці характеристики східчасто залежать від довжини вуглеводневого радикала.*

**Ключові слова:** термодинамічні параметри, димеризация, межа розділу фаз, мономер, метилові ефіри, метод РМЗ, кореляція, плівки ПАВ.

**Введение.** В предыдущих работах были рассмотрены структурные и термодинамические параметры кластеризации насыщенных [1] и моноеновых карбоновых кислот [2,3]. В продолжение этих работ в данной статье изучены закономерности димеризации метиловых эфиров насыщенных неразветвленных карбоновых кислот (от метановой до пентадекановой).

Известно, что сложные эфиры находят широкое применение, как в быту, так и в промышленности. Многие из них обладают приятным запахом и поэтому используются при производстве косметики, парфюмерии, мыла и освежителей воздуха. Некоторые сложные эфиры используются в медицине, так как обладают антибактериальным, жаропонижающим, антисептическим действием. Многие сложные эфиры используются в производстве высокомолекулярных со-

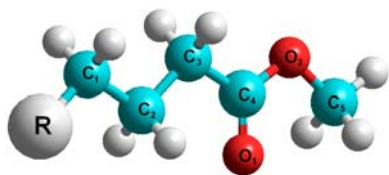
единений в качестве растворителей, пластификаторов и мономеров для полимеризации. Эфиры высших карбоновых кислот являются неионогенными ПАВ, которые используются в легкой и пищевой промышленности, а также в фармацевтике. Сложные эфиры являются сырьем для получения многих других соединений [4].

Наиболее широко изучены эфиры жирных карбоновых кислот с 12÷18 атомами углерода в цепи. Для некоторых из них [5, 6] определены структуры монослоев, а также тип и параметры кристаллической решетки; в то же время термодинамические параметры образования монослоев не были изучены. В этой статье в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ был проведен расчет термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) образования и димеризации метиловых эфиров карбо-

вых кислот с длиной углеводородного радикала от 6 до 15 метиленовых звеньев.

**Обсуждение результатов.** Как и ранее [1–3,7,8], первым этапом данной работы был конформационный анализ мономеров эфиров с общей формулой  $C_nH_{2n+1}COOCH_3$  (где  $n = 2 - 15$ ).

Из рис. 1 видим, что атом кислорода  $O_2$  является фурановым, а значит, атомы  $C_4$ ,  $O_2$  и  $C_5$  лежат в одной плоскости.

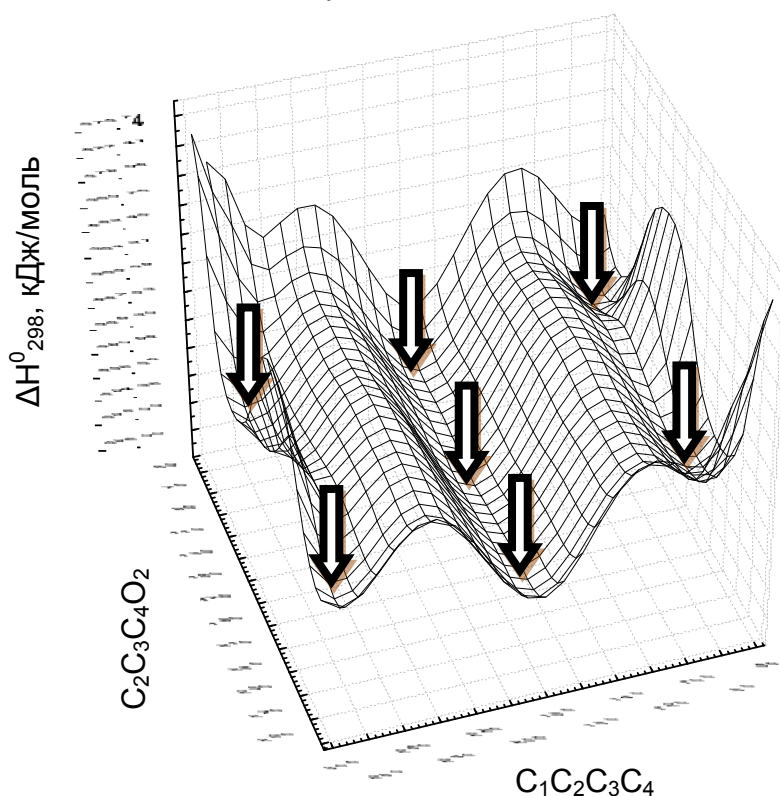


**Рис. 1.** Геометрическая структура молекулы эфира (R – жирный углеводородный радикал)

В то же время, атом  $C_4$  находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, поэтому атомы  $C_4$ ,  $O_1$ ,  $O_2$  и  $C_3$  также лежат в одной плоскости. Следовательно, атомы  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $O_1$ ,  $O_2$  и  $C_5$  компланар-

ны. Поэтому торсионные углы  $C_2C_3C_4O_1$  и  $C_3C_4O_2C_5$  могут принимать значения  $0^\circ$  и  $180^\circ$ . Таким образом, возможны 4 их сочетания. Однако построение регулярных монослоев на основе мономеров с величинами углов  $C_2C_3C_4O_1$  и  $C_3C_4O_2C_5$   $180^\circ$  и  $0^\circ$ , и  $0^\circ$  и  $0^\circ$  стерически затруднено, поэтому имеет смысл рассматривать момеры с величинами углов  $0^\circ$  и  $180^\circ$ , и  $180^\circ$  и  $180^\circ$  соответственно. В данной работе изучены структуры, построенные на основе мономера  $0^\circ$  и  $180^\circ$ .

Для того, чтобы определить, каким образом взаимно ориентированы функциональная группа и углеводородный радикал, были проварьированы (от  $0^\circ$  до  $360^\circ$  с шагом в  $10^\circ$ ) значения торсионных углов  $C_1C_2C_3C_4$ ,  $C_2C_3C_4O_2$  (см. рис. 1), в результате чего была построена соответствующая зависимость (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость стандартной энтальпии образования мономера от значений торсионных углов  $C_1C_2C_3C_4$  и  $C_2C_3C_4O_2$

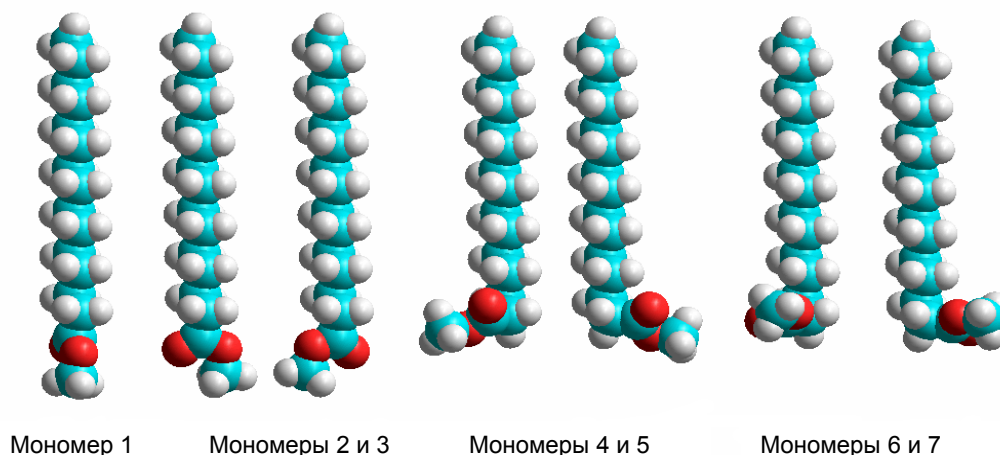


Анализ данной поверхности показал наличие 7 минимумов (указаны стрелками на рис. 2), которые соответствуют 7 конформациям мономеров. Кроме того, шесть мономеров (2 и 3, 4 и 5, 6 и 7) попарно зеркальны, величины их торсионных углов указаны в табл. 1.

В окрестностях данных минимумов был проведен дополнительный анализ. Полученные оптимизированные структуры мономеров показаны на рис. 3.

**Таблица 1.** Значения торсионных углов  $C_1C_2C_3C_4$  и  $C_2C_3C_4O_2$  в мономере

Название	Значение угла $C_1C_2C_3C_4$ , °	Значение угла $C_2C_3C_4O_2$ , °
Мономер 1	180	180
Мономер 2	180	100
Мономер 3	180	260 (-100)
Мономер 4	72	81
Мономер 5	288 (-72)	279 (-81)
Мономер 6	73	238 (-122)
Мономер 7	287 (-73)	122



**Рис. 3.** Оптимизированные геометрические структуры мономеров эфиров

Термодинамические характеристики образования мономеров эфиров из простых веществ были рассчитаны в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3. В табл. 2 приведены результаты расчетов энтальпии образования, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования для рассмотренных рядов мономеров (число метиленовых фрагментов  $n$  варьировали от 2 до 15). Так как мономеры 3, 5 и 7 являются зеркальными конформерами мономеров 2, 4 и 6 соответственно, то их термодинамические параметры попарно равны в пределах погрешности.

Используя значения термодинамических параметров, приведенных в табл. 2, были построены регрессионные зависимости  $\Delta H_{298, mon}^0$ ,

$S_{298, mon}^0$  и  $\Delta G_{298, mon}^0$  от числа метиленовых звеньев. Как и для исследованных ранее кислот [1-3], тиоспиртов [7], аминов [8], они имеют линейный характер. Параметры данных регрессий и их стандартные отклонения приведены в табл. 3.

Коэффициенты корреляции для энтальпии образования превышают 0,99999, для абсолютной энтропии – 0,999. Для всех рассмотренных уравнений угловые коэффициенты близки, что позволяет объединить корреляции в одну:

$$\Delta H_{298, mon}^0 = -(22,63 \pm 0,04) \cdot n - (365,61 \pm 0,38)$$

$$(R = 0,9998; S = 1,22 \text{ кДж/моль}; N=56)$$

$$S_{298, mon}^0 = (31,49 \pm 0,11) \cdot n + (299,83 \pm 1,03)$$

$$(R=0,9993; S = 3,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}; N=56)$$

$$\Delta G_{298, mon}^0 = (8,59 \pm 0,07) \cdot n - (312,64 \pm 0,64)$$

$$(R = 0,997; S = 2,04 \text{ кДж/моль}; N = 56)$$

Таблица 2. Термодинамические характеристики образования мономеров эфиров

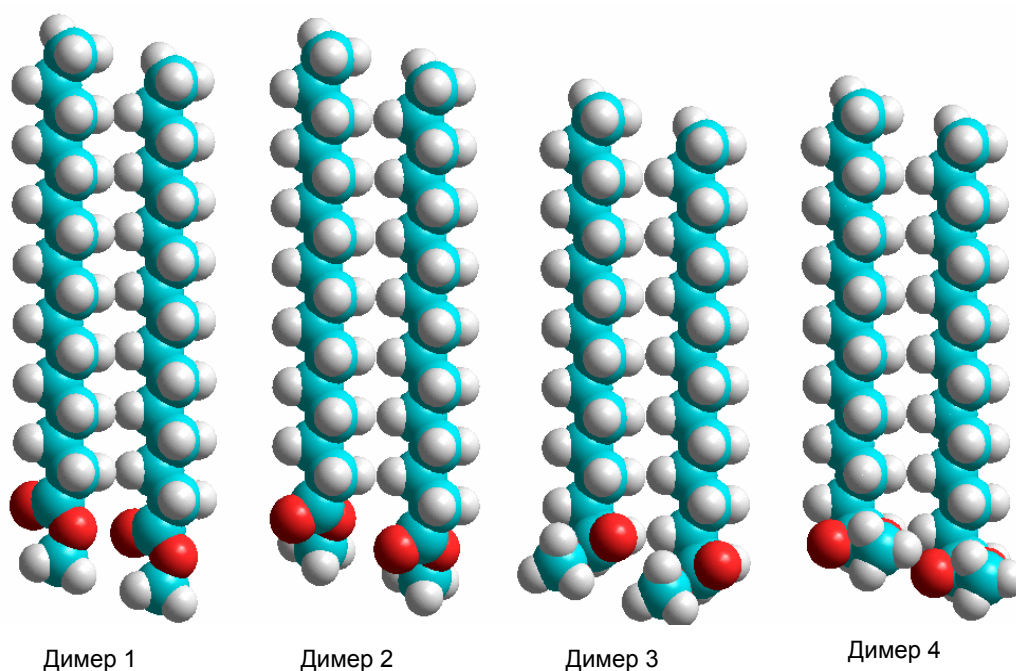
Мономер 1							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	-411,50	373,52	-299,29	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOCH <sub>3</sub>	-570,19	587,59	-237,53
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	-434,36	398,98	-289,12	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOCH <sub>3</sub>	-592,86	618,49	-228,81
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	-456,83	431,46	-280,68	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOCH <sub>3</sub>	-615,55	649,68	-220,18
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOCH <sub>3</sub>	-479,52	460,67	-271,46	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOCH <sub>3</sub>	-638,22	682,01	-211,88
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOCH <sub>3</sub>	-502,16	492,06	-262,85	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	-660,91	712,97	-203,19
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOCH <sub>3</sub>	-524,84	523,79	-254,38	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOCH <sub>3</sub>	-683,59	745,08	-194,84
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOCH <sub>3</sub>	-547,50	554,72	-245,66	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	-706,27	775,52	-185,98
Мономер 2(3)							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	-412,06	360,18	-295,87	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOCH <sub>3</sub>	-570,48	584,94	-237,03
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	-434,64	394,28	-288,01	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOCH <sub>3</sub>	-593,16	616,17	-228,41
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	-457,18	425,81	-279,34	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOCH <sub>3</sub>	-615,84	648,12	-220,01
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOCH <sub>3</sub>	-479,82	458,03	-270,98	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOCH <sub>3</sub>	-638,52	678,74	-211,21
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOCH <sub>3</sub>	-502,47	489,65	-262,44	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	-661,20	710,01	-202,63
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOCH <sub>3</sub>	-525,14	522,18	-254,20	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOCH <sub>3</sub>	-683,88	740,43	-193,74
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOCH <sub>3</sub>	-547,80	556,75	-246,56	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	-706,57	772,01	-185,23
Мономер 4(5)							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	-412,06	360,12	-295,85	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOCH <sub>3</sub>	-567,71	580,87	-233,05
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	-431,72	389,11	-283,54	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOCH <sub>3</sub>	-590,40	612,45	-224,54
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	-454,43	421,06	-275,17	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOCH <sub>3</sub>	-613,08	643,43	-215,84
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOCH <sub>3</sub>	-477,00	453,52	-266,81	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOCH <sub>3</sub>	-635,76	675,15	-207,38
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOCH <sub>3</sub>	-499,70	485,02	-258,29	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	-658,44	706,58	-198,82
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOCH <sub>3</sub>	-522,36	517,45	-250,01	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOCH <sub>3</sub>	-681,12	737,62	-190,14
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOCH <sub>3</sub>	-545,04	548,65	-241,38	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	-703,81	768,30	-181,37
Мономер 6(7)							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	S, Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	-412,06	360,31	-295,91	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOCH <sub>3</sub>	-568,25	582,85	-234,18
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	-432,38	390,2	-284,53	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOCH <sub>3</sub>	-590,94	613,35	-225,35
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	-454,97	422,94	-276,27	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOCH <sub>3</sub>	-613,61	645,73	-217,07
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOCH <sub>3</sub>	-477,58	454,98	-267,83	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOCH <sub>3</sub>	-636,29	676,37	-208,27
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOCH <sub>3</sub>	-500,24	487,01	-259,42	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	-658,98	707,66	-199,67
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOCH <sub>3</sub>	-522,90	519,06	-251,03	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOCH <sub>3</sub>	-681,66	738,24	-190,86
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOCH <sub>3</sub>	-545,58	550,66	-242,52	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	-704,34	768,77	-182,04

**Таблиця 3.** Корреляционные уравнения вида  $y = (a \pm \Delta a) \cdot n + (b \pm \Delta b)$  мономеров эфиров, где  $n$  – число метиленовых звеньев,  $S$  – стандартное отклонение

Мономер	Характеристика	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	$S$
1	$\Delta H_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$-22,67 \pm 0,04$	$-366,2 \pm 0,04$	0,06
	$S_{298, mon}^0$ (Дж/моль·К)	$31,53 \pm 0,13$	$303,82 \pm 1,31$	1,81
	$\Delta G_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$8,62 \pm 0,03$	$-315,13 \pm 0,33$	0,52
2(3)	$\Delta H_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$-22,67 \pm 0,04$	$-366,5 \pm 0,43$	0,05
	$S_{298, mon}^0$ (Дж/моль·К)	$31,46 \pm 0,1$	$301,23 \pm 1,04$	1,44
	$\Delta G_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$8,53 \pm 0,03$	$-313,65 \pm 0,28$	0,46
4(5)	$\Delta H_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$-22,67 \pm 0,02$	$-363,7 \pm 0,02$	0,03
	$S_{298, mon}^0$ (Дж/моль·К)	$31,62 \pm 0,05$	$295,3 \pm 0,55$	0,76
	$\Delta G_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$8,60 \pm 0,06$	$-310,45 \pm 0,56$	0,90
6(7)	$\Delta H_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$-22,67 \pm 0,03$	$-364,3 \pm 0,03$	0,05
	$S_{298, mon}^0$ (Дж/моль·К)	$31,55 \pm 0,08$	$297,4 \pm 0,81$	1,12
	$\Delta G_{298, mon}^0$ (кДж/моль)	$8,60 \pm 0,04$	$-311,33 \pm 0,41$	0,66

Исходные структуры димеров исследуемых эфиров были получены на основе оптимизированных структур соответствующих мономеров, причем для построения каждого димера использовались два одинаковых мономера т.к. на основании димеров, по-

строенных из различных конформаций мономеров, построение бесконечного регулярного монослоя невозможно. Структуры оптимизированных конформаций димеров представлены на рис. 4.



**Рис. 4.** Оптимизированные геометрические структуры димеров эфиров

Для полученных соединений были рассчитаны термодинамические параметры их образования. Так, в табл. 4 представлены стандартные энтальпии  $\Delta H^{\text{dim}}$ , энтропии  $\Delta S^{\text{dim}}$  и энергии Гиббса  $\Delta G^{\text{dim}}$  димеризации эфиров нормального строения общей формулой  $C_nH_{2n+1}COOCH_3$  (где  $n = 6 - 15$ ).

Термодинамические характеристики димеризации рассчитывались по следующим формулам: энтальпия

$\Delta H^{\text{dim}} = \Delta H_{298}^0 - 2 \cdot \Delta H_{298, \text{mon}}^0$ , энтропия  $\Delta S^{\text{dim}} = S_{298}^0 - 2 \cdot S_{298, \text{mon}}^0$  и энергия Гиббса  $\Delta G^{\text{dim}} = \Delta H^{\text{dim}} - T \cdot \Delta S^{\text{dim}}$  (где  $\Delta H_{298, \text{mon}}^0$  и  $S_{298, \text{mon}}^0$  — энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих мономеров;  $\Delta H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$  — стандартные энтальпия образования и абсолютная энтропия соответствующих димеров).

**Таблица 4.** Стандартные термодинамические характеристики кластеризации димеров эфиров в приближении метода РМЗ

Димер 1							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
$C_6H_{13}COOCH_3$	-37,13	-196,98	21,57	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	-59,68	-251,94	15,40
$C_7H_{15}COOCH_3$	-38,87	-204,82	22,16	$C_{12}H_{25}COOCH_3$	-68,29	-274,93	13,64
$C_8H_{17}COOCH_3$	-47,47	-221,93	18,67	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	-70,07	-279,46	13,21
$C_9H_{19}COOCH_3$	-49,25	-230,41	19,42	$C_{14}H_{29}COOCH_3$	-78,60	-302,14	11,43
$C_{10}H_{21}COOCH_3$	-57,83	-248,46	16,21	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	-80,48	-302,65	9,71
Димер 2							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
$C_6H_{13}COOCH_3$	-36,38	-194,18	21,48	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	-58,86	-252,35	16,34
$C_7H_{15}COOCH_3$	-38,11	-203,64	22,58	$C_{12}H_{25}COOCH_3$	-67,49	-272,09	13,59
$C_8H_{17}COOCH_3$	-46,73	-227,44	21,04	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	-69,25	-275,20	12,76
$C_9H_{19}COOCH_3$	-48,48	-228,15	19,51	$C_{14}H_{29}COOCH_3$	-77,88	-293,48	9,58
$C_{10}H_{21}COOCH_3$	-57,10	-245,69	16,11	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	-79,66	-300,19	9,80
Димер 3							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
$C_6H_{13}COOCH_3$	-30,08	-148,55	14,19	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	-53,19	-220,67	12,57
$C_7H_{15}COOCH_3$	-32,41	-169,95	18,23	$C_{12}H_{25}COOCH_3$	-61,07	-237,40	9,67
$C_8H_{17}COOCH_3$	-40,33	-180,53	13,47	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	-63,57	-247,55	10,20
$C_9H_{19}COOCH_3$	-42,80	-195,96	15,59	$C_{14}H_{29}COOCH_3$	-71,47	-260,13	6,05
$C_{10}H_{21}COOCH_3$	-50,68	-212,20	12,56	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	-73,99	-270,51	6,62
Димер 4							
Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль	Молекула	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
$C_6H_{13}COOCH_3$	-30,08	-153,24	15,58	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	-53,19	-221,58	12,84
$C_7H_{15}COOCH_3$	-32,41	-169,92	18,22	$C_{12}H_{25}COOCH_3$	-61,17	-235,18	8,91
$C_8H_{17}COOCH_3$	-40,40	-181,70	13,74	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	-63,61	-248,64	10,49
$C_9H_{19}COOCH_3$	-42,76	-195,77	15,58	$C_{14}H_{29}COOCH_3$	-71,56	-259,69	5,83
$C_{10}H_{21}COOCH_3$	-50,78	-211,56	12,26	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	-73,97	-266,83	5,55

Были построены корреляционные зависимости  $\Delta H^{\text{dim}}$ ,  $\Delta S^{\text{dim}}$  и  $\Delta G^{\text{dim}}$  для приведенных соединений от длины углеводородного радикала (n). Они имеют ступенчатый характер.

Параметры соответствующих регрессионных зависимостей от числа СН $\cdots$ НС взаимодействий ( $K_a$ ) приведены в табл. 5.

**Таблица 5.** Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик димеризации эфиров  $y = (a \pm \Delta a) \cdot K_a + (b \pm \Delta b) \cdot S$ , S – стандартное отклонение

Система	$\Delta H^{\text{dim}}$ , кДж/моль		
	(a $\pm$ $\Delta a$ )	(b $\pm$ $\Delta b$ )	S
Димер 1	-10,39 $\pm$ 0,23	-6,81 $\pm$ 1,17	1,01
Димер 2	-10,38 $\pm$ 0,22	-6,08 $\pm$ 1,13	0,98
Димер 3	-10,38 $\pm$ 0,30	-0,07 $\pm$ 1,55	1,33
Димер 4	-10,40 $\pm$ 0,17	-4,19 $\pm$ 0,88	0,76
$\Delta S^{\text{dim}}$ , Дж/моль·К			
Димер 1	-25,40 $\pm$ 0,74	-124,37 $\pm$ 3,82	3,29
Димер 2	-24,17 $\pm$ 0,86	-128,38 $\pm$ 4,47	3,85
Димер 3	-25,65 $\pm$ 1,65	-86,14 $\pm$ 8,59	7,39
Димер 4	-23,98 $\pm$ 0,33	-131,59 $\pm$ 1,72	1,48
$\Delta G^{\text{dim}}$ , Дж/моль·К			
Димер 1	-2,82 $\pm$ 0,13	30,25 $\pm$ 0,67	0,58
Димер 2	-3,17 $\pm$ 0,17	32,17 $\pm$ 0,86	0,74
Димер 3	-2,57 $\pm$ 0,22	24,92 $\pm$ 1,15	0,99
Димер 4	-3,25 $\pm$ 0,21	35,02 $\pm$ 1,08	0,93

Коэффициенты корреляции для энтальпии димеризации превышают 0,99, для энтропии димеризации — 0,98.

Следует отметить, что для всех рассмотренных кластеров угловые коэффициенты регрессионных зависимостей энтальпии и энтропии димеризации от числа межмолекулярных взаимодействий СН $\cdots$ НС близки, что позволяет объединить эти корреляции в одну. При этом следует иметь в виду, что свободные члены этих корреляций различны и зависят от взаимной ориентации и, как следствие, взаимодействия функциональных групп в димере. Из табл. 5 видно, что вклады от взаимодействий функциональных групп в димерах 1 и димерах 2 в рассчитываемые термодинамические характеристики совпадают в пределах погрешности, тогда как соответствующие вклады от димеров

3 и 4 различаются как между собой, так и от вкладов аналогичных параметров димеров 1 и димеров 2. Кроме того, вклад от взаимодействия между функциональными группами в энтальпию димеризации для димеров 3 статистически незначим (см. табл. 5), поэтому он не представлен в корреляционной зависимости энтальпии димеризации от числа межмолекулярных взаимодействий СН $\cdots$ НС. Таким образом, при построении общих корреляционных зависимостей термодинамических параметров от числа межмолекулярных взаимодействий выделяли три типа взаимодействий между «головами» мономеров в димере. Ниже приведена общая корреляция стандартной энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации от числа межмолекулярных взаимодействий:

$$\Delta H^{\text{dim}} = -(10,39 \pm 0,12) \cdot K_a - (6,44 \pm 0,62) \cdot n_{12} - (4,28 \pm 0,67) \cdot n_4$$

$$(R = 0,999; S = 1,03 \text{ кДж/моль}; N = 40)$$

$$\Delta S^{\text{dim}} = -(24,93 \pm 0,50) \cdot K_a - (125,65 \pm 2,71) \cdot n_{1,2} - (90,16 \pm 2,89) \cdot n_3 - (126,87 \pm 2,89) \cdot n_4$$

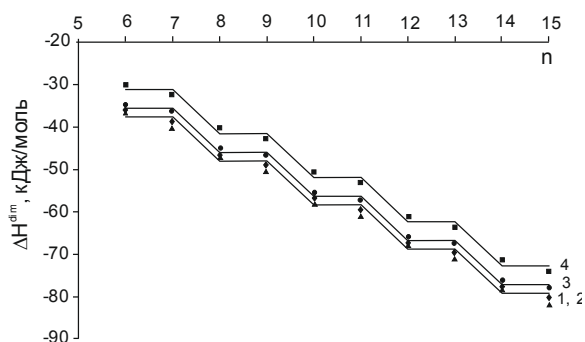
(R = 0,999; S = 4,49 Дж/моль·К; N = 40)

$$\Delta G^{\text{dim}} = -2,96 \pm 0,10 \cdot K_a + (31,00 \pm 0,53) \cdot n_{1,2} + (26,84 \pm 0,57) \cdot n_3 + (33,52 \pm 0,57) \cdot n_4$$

(R = 0,998; S = 0,88 кДж/моль; N = 40)

где  $K_a$  – число межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  взаимодействий;  $n_{1,2}$  – число межмолекулярных взаимодействий, осуществляемых между функциональными группами в димерах 1 и 2;  $n_3$  – число межмолекулярных взаимодействий, осуществляемых между функциональными группами в димерах 3;  $n_4$  – число межмолекулярных взаимодействий, осуществляемых между функциональными группами в димерах 4.

Из приведенных зависимостей



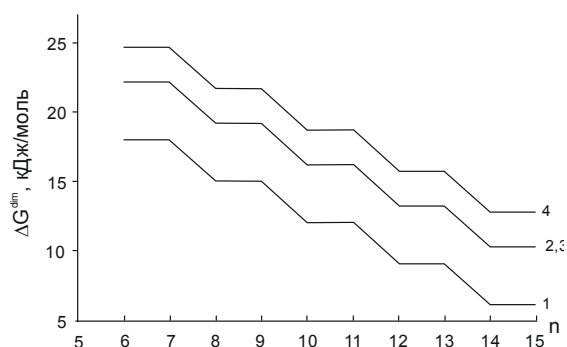
**Рис. 5.** Зависимость изменения энтальпии димеризации от длины углеводородного радикала (1,2 – димеры 1 и 2; 3 – димер 4; 4 – димер 3)

Видим, что зависимости носят ступенчатый характер. На данных рисунках сплошными линиями представлены регрессионные зависимости, а точками — результаты прямого расчета; как видно, они достаточно хорошо лежат на кривых регрессионных зависимостей.

**Выводы.** Таким образом, в данной работе был проведен анализ термодинамических параметров димеризации метиловых эфиров карбоновых кислот насыщенного ряда на поверхности раздела фаз вода/воздух. Найдены 7 устойчивых конформаций мономеров, шесть из

видно, что угловым коэффициентом регрессии близок к угловому коэффициенту аналогичных регрессий для кислот [1-3], тиоспиртов [7], аминов [8], что указывает на одинаковый характер межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  взаимодействий.

Ниже приведены графики зависимостей энтальпии (рис. 5) и энергии Гиббса (рис. 6) димеризации метиловых эфиров карбоновых кислот от числа метиленовых фрагментов в углеводородном радикале.



**Рис. 6.** Зависимость изменения энергии Гиббса димеризации от длины углеводородного радикала (1 – димер 3; 2 – димер 2; 3 – димер 1; 4 – димер 4)

которых являются попарно зеркальными. Рассчитаны их термодинамические параметры (энтальпия образования, абсолютная энтропия и энергия Гиббса образования); для соответствующих пар зеркальных мономеров эти параметры оказались близки в пределах погрешности. Получены регрессионные зависимости термодинамических параметров образования мономеров эфиров от числа метиленовых фрагментов в углеводородном радикале, они имеют линейный характер. Угловые коэффициенты зависимостей равны -22,63 для энтальпии

образования, 31,49 для абсолютной энтропии и 8,59 для энергии Гиббса образования, что хорошо согласуется с соответствующими параметрами карбоновых кислот [1-3], аминов [8], тиоспиртов [7]. Свободные члены зависимости больше соответствующих для других групп соединений [1-3,7,8] и равны -365,61 для энтальпии образования, 299,83 для абсолютной энтропии и -312,64 для энергии Гиббса образования, что связано с увеличением функциональной группы в молекуле эфира.

На основе четырех устойчивых конформаций мономеров (по одному из каждой пары зеркальных и мономера, не имеющего пары) построены структуры димеров и рассчитаны их

термодинамические параметры кластеризации. Получены регрессионные зависимости термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кластеризации димеров эфиров от числа межмолекулярных  $\text{C-H}\cdots\text{H-C}$  взаимодействий. Эти зависимости имеют ступенчатый характер, что связано с числом межмолекулярных  $\text{C-H}\cdots\text{H-C}$  взаимодействий, вносящих основной вклад в энергию кластеризации. Значения угловых коэффициентов близки к соответствующим параметрам карбоновых кислот, тиоспиртов, аминов [1-3,7,8], что говорит об одинаковой природе данного типа взаимодействий в кластерах, содержащих углеводородный радикал.

### Список использованной литературы

1. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Carboxylic Acids at the Air/Water Interface / Yu. B. Vysotsky, D. V. Muratov, F. L. Boldyreva, V.B. Fainerman, D.Vollhardt, R. Miller // J. Phys. Chem. B. — 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.
2. Беляева Е.А. Термодинамика процесса димеризации некоторых цис-изомеров моноеновых карбоновых кислот на поверхности раздела фаз вода/пар / Е.А. Беляева, Ю.Б. Высоцкий // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип.134 (10). — С. 15–22.
3. Беляева Е.А. Термодинамические параметры димеризации транс-моноеновых карбоновых кислот на межфазной поверхности вода/воздух / Е.А. Беляева, Е.С. Фомина, Ю.Б. Высоцкий // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2011. — Вип.187(17). — С. 21–28.
4. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (4th ed.). — 2001. — Vol. 09.
5. Weidemann G. Comparing Molecular Packing and Textures of Langmuir Monolayers of Fatty Acids and Their Methyl and Ethyl Esters / G. Weidemann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, F. Bringezu, K. de Meijere, and H. Möhwald // J. Phys. Chem. B. — 1998. — V. 102. — P. 148–153.
6. Xiuli Yue. Monolayers of mono- and bipolar palmitic acid derivatives / Xiuli Yue, Paul Steffen, Bodo Dobner, Gerald Brezesinski, Helmuth Möhwald // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2004. — V 250. — P. 57–65.
7. Высоцкий Ю.Б. Квантово-химический анализ термодинамики димеризации *n*-тиоспиртов на поверхности раздела фаз вода/пар / Ю.Б. Высоцкий, Е.А. Беляева, Д.В. Муратов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2006. — Вип. 108. — С. 23–34.
8. Беляева Е.А. Квантово-химический анализ термодинамики димеризации стеариламинов на поверхности раздела фаз вода/пар / Е.А. Беляева, Ю.Б. Высоцкий // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2007. — Вип. 118(9). — С.16–27.

Поступила в редакцию 02.12.2011 г.

© Завадский Я.В., Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б., 2012

**А.Ф. Дмитрук, Ю.О. Лесишина, И.И. Володченко** (Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского)

## КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

*В статье приведены результаты экспериментальных исследований гидролиза пищевого крахмала в среде субкритической воды в присутствии органических кислот. Установлена зависимость выхода редуцирующих веществ в процессе гидролиза от химического строения и концентрации кислотного катализатора и продолжительности реакции.*

**Ключевые слова:** субкритическая вода, гидролиз, крахмал, органические кислоты.

*У статті наведено результати експериментальних досліджень гідролізу харчового крохмалю в середовищі субкритичної води в присутності органічних кислот. Установлено залежність виходу речовин, що редукують, у процесі гідролізу від хімічної структури і концентрації кислотного каталізатора й тривалості реакції.*

**Ключові слова:** субкритична вода, гідроліз, крохмаль, органічні кислоти.

### Введение

Одним из важнейших направлений использования воды в суб- и сверхкритическом состоянии является разработка эффективных и экологически безопасных способов переработки возобновляемого растительного сырья, а также отходов сельскохозяйственной промышленности с целью получения полезных продуктов. [1]. Основную часть растительного сырья составляют углеводы (крахмал, целлюлоза), поэтому исследования превращений этих соединений в среде субкритической воды (СКВ) являются весьма актуальными.

Как правило, химические превращения полисахаридов в СКВ связаны с реакциями их гидролиза, пиролиза и газификации. Продукты деполимеризации и глубокого превращения полисахаридов (олигосахариды, глюкоза, фурфурол, его производные) представляют собой ценные вещества, в том числе продукты питания, медикаменты и т.д. [2]. Наиболее перспективным методом получения низкомолекулярных продуктов из крахмала является его гидролиз. То важное обстоятельство, что физико-химические свойства воды вблизи критической точки существенно изменяются, в частности она начинает проявлять отчетливые кислотно-основные свойства, может быть ис-

пользовано для проведения процессов гидролиза крахмала без применения традиционных катализаторов (минеральных кислот, ферментов).

Цель данной работы заключалась в исследовании процесса гидролиза крахмала до редуцирующих веществ в среде субкритической воды, а также в среде субкритической воды в присутствии органических кислот различной структуры, являющихся кислотно — основными катализаторами гидролиза.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали пищевой крахмал марки «чда». Вспомогательные реактивы: водные растворы органических кислот «хч» (уксусной, щавелевой, лимонной, винной и яблочной) с мольной концентрацией 0,1–1 моль/дм<sup>3</sup>; хлорид натрия NaCl.

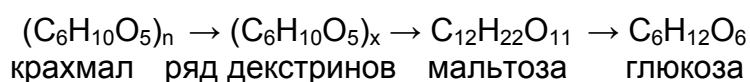
Гидролиз крахмала проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 69,0 см<sup>3</sup> (высота реактора — 169 мм, диаметр — 100 мм, толщина стенки — 35 мм) при температуре (Т) 150–220 С (давление 4,8–23,6 атм) в течение 30–120 минут. Для этого в реактор помещали навеску крахмала (2 г), туда же добавляли 20,3 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды или аналогичный объем водного раствора соответствующей органической кислоты. Реактор герметично закрывали,



помещали в муфельную печь, оборудованную термопарой, нагревали до выбранной температуры со скоростью нагрева 1°C/мин и выдерживали определенное время. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры. Массовую концентрацию редуцирующих веществ (РВ) в полученных гидролизатах определяли методом Бертрана [3].

### Результаты и обсуждение

В крахмало-паточном производстве крахмал обычно гидролизуют



Состав углеводов производственного гидролизата крахмала почти не зависит от температуры, вида и концентрации кислоты и является производной от общей редуцирующей способности, выраженной в эквивалентах глюкозы. Так, гидролизат с массовой концентрацией РВ – 40% содержит примерно 35% декстринов, 22% тетра- и трисахаридов, 22% мальтозы и 21% глюкозы. [4]. Кислотный метод гидролиза крахмала является наиболее дешевым и доступным, однако получаемые продукты обладают невысоким качеством из-за присутствия в них продуктов реверсии и кислотного разложения, минеральных примесей.

Перспективным направлением в устранении недостатков описанного выше метода может быть осуществление реакций гидролиза крахмала в среде субкритической воды (перегретая вода под давлением при температуре от 100 до 374°C). Согласно литературным данным [1, 5,6], вода в этих условиях может сама выступать в роли эффективного кислотно-основного катализатора. Однако оказалось, что массовая концентрация РВ ( $W_{РВ}$ ) в гидролизатах крахмала, полученных в СКВ без катализатора (гидролиз проводили при температу-

при температуре 100–150°C, применяя в качестве катализатора соляную или серную кислоту. Присоединяя воду, крахмал постепенно расщепляется на другие, более простые углеводы. Вначале он превращается в растворимый крахмал, который затем расщепляется на декстрины, олигосахариды, в том числе дисахарид мальтозу, конечным продуктом гидролиза крахмала является D-глюкоза. В общем виде схему гидролиза крахмала можно представить следующим образом:

ре 150–220°C с шагом 10°C в течение 30 минут), весьма незначительна и составляет всего 0,36–0,43% при  $T < 200^\circ\text{C}$  и лишь при более высокой температуре начинает расти.

Очевидно, для увеличения эффективности гидролиза в данных условиях необходимо использовать дополнительные источники протонов, в качестве которых были выбраны не традиционно применяемые минеральные кислоты, а более слабые органические кислоты: щавелевая ( $\text{HOOC}\text{COOH}$ ), лимонная ( $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ ), винная ( $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ), яблочная ( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ) и уксусная ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Все они находят широкое применение в пищевой промышленности. Под действием высокой температуры (170–200°C) легко разлагаются, конечными продуктами их разложения являются углекислый газ и вода.

Гидролиз крахмала в присутствии органических кислот проводили в СКВ при постоянной температуре 200°C (давление 15,8 атм), изменяя продолжительность процесса ( $t$ ) и концентрацию ( $C$ ) кислоты. Полученные результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты гидролиза крахмала в среде субкритической воды в присутствии органических кислот

№	катализатор	C, М	t, мин	W <sub>pp</sub> , %	№	катализатор	C, М	t, мин	W <sub>pp</sub> , %
1	H <sub>2</sub> O			1,15	23	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,1	90	29,66
2	CH <sub>3</sub> COOH	0,1	30	1,37	24	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,1	120	34,42
3	CH <sub>3</sub> COOH	0,5	30	3,83	25	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,5	30	18,10
4	CH <sub>3</sub> COOH	0,5	60	7,68	26	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,5	60	50,42
5	CH <sub>3</sub> COOH	0,5	90	13,22	27	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,5	90	36,24
6	CH <sub>3</sub> COOH	0,5	120	29,25	28	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,5	120	19,82
7	CH <sub>3</sub> COOH	1,0	30	11,17	29	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	1,0	30	18,11
8	CH <sub>3</sub> COOH	1,0	60	5,87	30	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	1,0	60	35,01
9	HOOCOOH	0,1	30	34,77	31	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	1,0	90	35,34
10	HOOCOOH	0,1	60	80,55	32	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	1,0	120	15,78
11	HOOCOOH	0,1	90	42,90	33	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	0,1	30	2,9
12	HOOCOOH	0,1	120	2,18	34	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	0,1	60	10,15
13	HOOCOOH	0,5	30	8,64	35	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	0,1	90	40,17
14	HOOCOOH	0,1	60	21,81	36	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	0,1	120	45,0
15	HOOCCH <sub>2</sub> C(OH)(COOH) CH <sub>2</sub> COOH	0,1	30	15,25	37	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	0,5	30	4,88
16	HOOCCH <sub>2</sub> C(OH)(COOH) CH <sub>2</sub> COOH	0,1	60	51,57	38	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	0,5	60	13,95
17	HOOCCH <sub>2</sub> C(OH)(COOH) CH <sub>2</sub> COOH	0,1	90	60,46	39	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	0,5	90	39,48
18	HOOCCH <sub>2</sub> C(OH)(COOH) CH <sub>2</sub> COOH	0,1	120	64,35	40	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	0,5	120	15,59
19	HOOCCH <sub>2</sub> C(OH)(COOH) CH <sub>2</sub> COOH	0,5	30	35,47	41	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	1,0	30	11,44
20	HOOCCH <sub>2</sub> C(OH)(COOH) CH <sub>2</sub> COOH	1,0	30	6,93	42	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	1,0	60	15,75
21	HOOCCH(OH)CH(OH)CO OH	0,1	30	4,26	43	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	1,0	90	17,21
22	HOOCCH(OH)CH(OH)CO OH	0,1	60	17,54	44	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	1,0	120	7,41

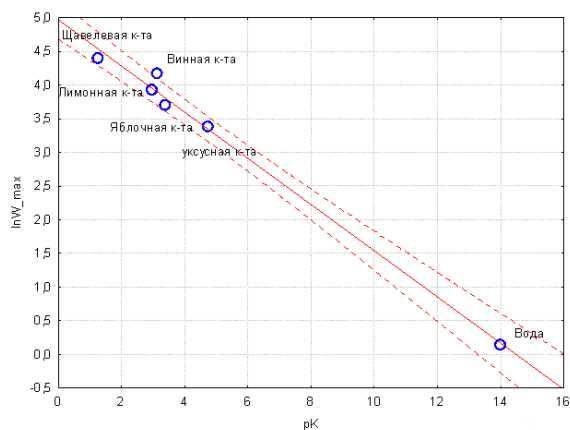
\* гидролиз с добавлением NaCl

Как следует из таблицы 1, выход РВ в гидролизатах крахмала зависит от концентрации кислотно-основного катализатора. Данная зависимость имеет либо экстремальный характер, как в случае с применением уксусной и винной кислот (оптимальная концентрация кислоты, при которой имеет место максимальный выход РВ, 0,5 моль/л); либо с увеличением концентрации кислоты наблюдается падение выхода РВ (в этом случае оптимальной является концентрация кислоты 0,1 моль/л).

Зависимость выхода РВ от продолжительности гидролиза имеет явно выраженный экстремальный характер и находится в диапазоне 60–90 минут. Используемые кислоты отличаются по структуре и по силе, которая характеризуется логарифмическим показателем константы диссоциации (рК), поэтому следует ожидать влияния этого фактора на вели-

чину выхода РВ. На рис.1 представлена зависимость логарифма максимальной величины выхода РВ ( $\ln W_{\max}$ ) от  $pK_1$ . (Значения рК на рисунке 1 приведены для первой ступени диссоциации кислоты, определенные при  $T = 25^\circ\text{C}$  [7]).

Как видно из рисунка 1, данная зависимость имеет линейный харак-



**Рис.1.** Зависимость максимального выхода РВ от значений  $pK_1$  органических кислот

тер: с увеличением силы кислоты растёт выход РВ.

Еще Аррениусом [8] было установлено, что прибавление к реакционной системе нейтральной соли, не имеющей общего иона с катализирующей реакцией кислотой, может приводить к увеличению каталитического действия этой кислоты. Например, скорость инверсии тростникового сахара в присутствии уксусной кислоты возрастает на 30% при прибавлении 10%-ного раствора NaCl. Это явление получило название первичного солевого эффекта. Однако, добавление NaCl при проведении гидролиза крахмала в присутствии щавелевой кислоты ( $C_{\text{кислоты}} = 0,1$  моль/л;  $t = 60$  мин;  $m_{\text{NaCl}} = 1$  г), приводит к обратному эффекту, связанному с существенным уменьшением выхода РВ в гидролизате.

Зависимость выхода редуцирующих сахаров от условий проведе-

$$\ln W_{\text{теор.}} = \{1,71 + 0,84 \cdot C + 0,01 \cdot t - 0,16 \cdot pK_1 - 0,01 \cdot pK_2 - 0,04 \cdot K_3\} \quad (I)$$

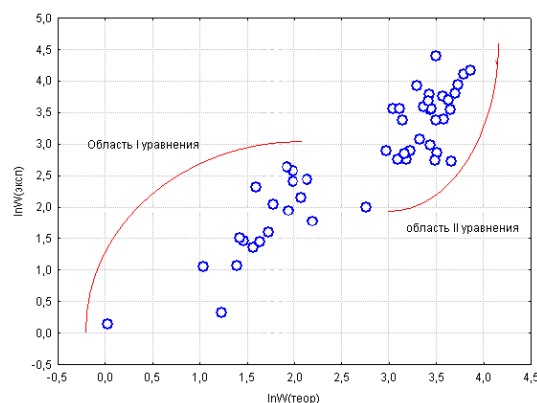
$$+ \{3,13 - 0,51 \cdot C + 0,002 \cdot t - 0,001 \cdot pK_1 + 0,07 \cdot pK_2 + 0,03 \cdot pK_3 - 0,18 \cdot n(\text{NaCl})\} \quad (II),$$

где  $n$  равно 0, если гидролиз проводили без добавления NaCl, и равно 1, если в реакционную систему добавляли NaCl.

Коэффициент корреляции  $R = 0,92$ ; доверительный интервал 84%.

До точки разрыва, равной 2,166,  $\ln W$  описывается (I) частью вышеприведенного уравнения, а после — (II) частью.

Как видно, роль варьируемых факторов в разных частях уравнения различна: если в первой части существенной является роль константы диссоциации кислоты по первой ступени, то во второй более существенной становится диссоциация по второй ступени. Кроме того, в первую часть уравнения попадают в основном результаты, полученные при проведении гидролиза в присутствии одноосновной уксусной кислоты, а во



**Рис.2.** Логарифмическая зависимость между экспериментально наблюдаемым выходом РС ( $\ln W_{\text{эксп}}$ ) и теоретически рассчитанным значением ( $\ln W_{\text{теор}}$ ) по уравнению (I-II)

ния гидролиза ( $pK$  кислот, концентрации кислот, наличия фонового электролита, продолжительности процесса) в общем случае оказывается нелинейной (рис. 2), но достаточно хорошо аппроксимируется линейно-кусочной регрессией [9], описываемой уравнением (I-II):

вторую — результаты анализа гидролизатов, полученных в присутствии многоосновных кислот.

### Выводы

Таким образом, в результате проведенного исследования было показано, что:

- пищевые органические кислоты могут быть эффективными катализаторами кислотного гидролиза крахмала в среде субкритической воды.
- выход РВ имеет симбатную зависимость только от  $pK$  кислоты, зависимость выхода РВ от концентрации органической кислоты и продолжительности, как правило, имеет экстремальный характер;
- обобщенная зависимость выхода РВ от исследуемых параметров хорошо аппроксимируется линейно-кусочной регрессией.

**Список использованной литературы**

1. Галкин А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии. — 2005. — № 74. — С. 24–40.
2. Худошин А.Г. Реакционная способность модельных соединений целлюлозы при гидролизе в субкритической воде / А.Г. Худошин, В.В. Лунин, В.И. Богдан // Тезисы докладов VI Научно-практич. конференции «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации». — п. Листвянка, оз. Байкал, Россия. — 4–7 июля 2011. — С. 103–104.
3. Починок Х.Н. Методы биохимического исследования растений / Х.Н. Починок. — К.: Наукова думка, 1976. — 336 с.
4. Трегубов Н.Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н.Н. Трегубов, Е.Я. Жарова, А.И. Жушман и др. / Под ред. Н.Н. Трегубова. — Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1981. — 472 с.
5. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes / G. Brunner // J. of Supercritical Fluids. — 2009. — Vol. 47. — P. 373–381.
6. Mitsuru Sasaki Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water / Mitsuru Sasaki, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai // American Institute of Chemical Engineers. — 2004. — Vol. 50, № 1. — P. 192–202.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией К.П. Мищенко. - Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
8. Курс физической химии / Под редакцией Я.И. Герасимова. — М.: «Химия», 1973. — Т. 2. — С. 623.
9. В.П. Боровиков В.П. STATISTICA, статистический анализ и обработка данных в среде Windows / В.П. Боровиков, И.П. Боровиков. — М.: «Филинь», 1997. — 592 с.

Поступила в редакцию 20.12.2011 г.

© Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Володченко И.И., 2012

УДК 541.64:542.62:546.23

**В.А. Постников, Н.В. Щebetовская (ДонНАСА), С.В. Горбань (ДонУЭТ им. М. Туган-Барановского)**

**ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПАЛЬМИТИНОВОЙ И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТ**

*Методами термического анализа (ЦТА, ДТА) исследовано влияние длительного термоциклирования на параметры фазового перехода пальмитиновой и стеариновой кислот для использования их в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ).*

**Ключевые слова:** плавление, кристаллизация, энтальпия плавления, теплоаккумулирующие материалы, термический анализ, термоциклирование.

*Методами термічного аналізу (ЦТА, ДТА) досліджено вплив тривалого термоциклювання на параметри фазового переходу пальмітинової й стеаринової кислот для використання їх у якості теплоаккумулюючих матеріалів (ТАМ).*

**Ключові слова:** плавлення, кристалізація, ентальпія плавлення, теплоаккумулюючі матеріали, термічний аналіз, термоциклювання.

**Введение**

В современной энергетике большую актуальность имеет направление, связанное с развитием возобновляемых источников энергии [1]. В рамках данного направления задачи аккумулирования теплоты (или холода) на основе фазовых превращений, связанных с плавлением и

кристаллизацией вещества, являются весьма перспективными [2–6]. Важнейшими требованиями, предъявляемыми к теплоаккумулирующим материалам (ТАМ), являются: наличие достаточно высокого значения удельной энтальпии плавления  $\Delta H_L$ , небольшое переохлаждение  $\Delta T$  жидкой фазы относительно температуры

плавления  $T_L$ , повторяемость и стабильность эндо- и экзотермических эффектов при многочисленном термоциклировании относительно  $T_L$ , экологическая безвредность, доступность и низкая стоимость материала. Практически всему вышперечисленному удовлетворяют пальмитиновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  и стеариновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  — наиболее распространенные в природе жирные кислоты [7]. Данные вещества входят в состав глицеридов большинства животных жиров и растительных масел, а также в состав некоторых восков и в связи с этим имеют сравнительно низкую стоимость. Согласно литературным данным [7-8], температура и энтальпия плавления пальмитиновой кислоты (ПК) соответственно  $T_L = 62,9^\circ\text{C}$  и  $\Delta H_L = 212$  кДж/кг, температура кипения  $T_K = 167^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.). Стеариновая кислота (СК) имеет следующие фазо-переходные параметры:  $T_L = 69,4^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_L = 215$  кДж/кг, температура кипения  $T_K = 376^\circ\text{C}$  [7—8].

В литературе встречаются работы, в которых ПК и СК обсуждаются в качестве ТАМ [3,5,9], однако практически отсутствуют исследования влияния важного для технологии термовременного фактора — большого количества термоциклов плавления и кристаллизации.

Цель данной работы — выяснить влияние длительного термоциклирования на параметры плавления и кристаллизации пальмитиновой и стеариновой кислот.

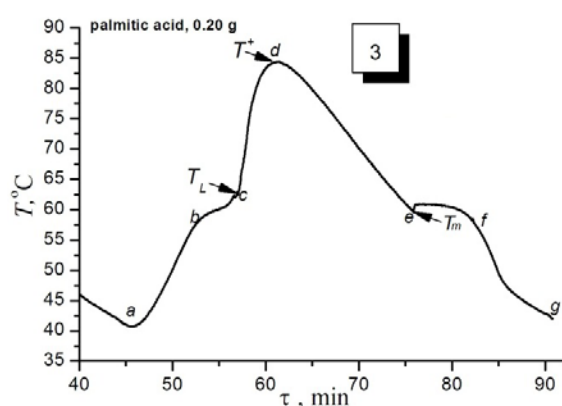
**Методика и результаты исследований.** Исследования процессов плавления и кристаллизации пальмитиновой и стеариновой кислот проведены методами циклического термического (ЦТА) [6] и дифференциально-термического (ДТА) анализов. Исследуемые материалы приобретены в ООО НПФ «Синбиас»: пальмитиновая кислота (Ч) - производство Германии (Merck), стеариновая кислота (Ч) — производство Австралии. Многочисленное термоцик-

лирование проводилось на образцах массой 1 г. Образец размещался в стеклянной пробирке, герметизированной пробкой с протянутой сквозь неё термопарой. Для контроля температуры образца использовали ХА-термопару диаметром 0,2 мм. Конец термопары и датчик автоматического терморегулятора размещались внутри образца и были защищены тонкостенной стеклянной гильзой. Термоциклирование ПК проводили в интервале температур от 40 до 85 $^\circ\text{C}$ , а СК в интервале от 35 до 80 $^\circ\text{C}$  со средней скоростью нагрева-охлаждения 0,05 К/с. Сущность метода ЦТА заключается в том, что в условиях постоянства скорости нагрева и охлаждения на одном образце проводятся сотни непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации. При этом нижняя граница термоцикла фиксируется, а верхняя, лежащая выше температуры плавления  $T_L$ , в зависимости от задачи, может меняться от цикла к циклу на заданную величину либо также оставаться строго фиксированной. На каждом веществе всего было произведено около 1000 термоциклов плавления и кристаллизации.

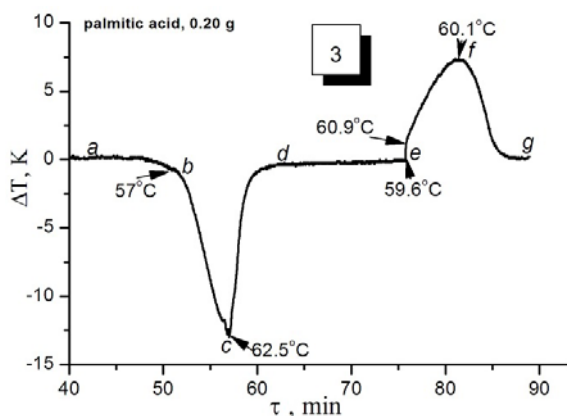
Для записи кривых ДТА была использована специально разработанная малоинерционная печь с ячейкой-держателем, выполненной из дюралюминия. В данном комплексе исследований использовались тестовые образцы массой от 0,18 до 0,30 г, взятые из необработанного материала и из многократно термоциклированных образцов. В качестве эталона применялось техническое масло. Образец и эталон помещали в небольшие стеклянные пробирки диаметром 9,5 мм, высотой 90 мм с толщиной стекла 0,6 мм. Запись температурных данных осуществлялась с помощью цифрового двухканального термометра UNI-t UT 325 через интерфейс RS-232 на ПК. Калибрование термометров проводили по плавлению дифенила и нафталина. Паспортная погрешность прибора 0,2%, разрешенное 0,1К.

На рис.1, 2 приведены экспериментальные температурные кривые нагревания и охлаждения (кривые ЦТА) и кривые ДТА тестовых образцов ПК и СК массой по 0,20 г, взятых из необработанных многочисленным термоциклированием материалов. Рассмотрим кривые нагревания и охлаждения данных веществ (рис.1а, рис.2а). Данные кривые разбиты на участки, в рамках которых происходят характерные физические процессы: *a-b* — нагрев твердой фазы; *b-c* — участок плавления, характеризующийся определенной температурой плавления  $T_L$ ; *c-d* — нагрев жидкой фазы до максимальной температуры термоцикла  $T^+$ ; *d-e* — этап охлаждения жидкой фазы от максимальной температуры перегрева  $T^+$  до минимальной температуры жидкой фазы  $T_m$  (точка *e*), определяющей переохладение  $\Delta T$  расплава ( $\Delta T = T_L -$

$T_m$ ,  $T_m < T_L$ ); *e-f* — этап затвердевания материала; *f-g* — охлаждение твердой фазы до минимальной температуры термоцикла. Кривые ДТА пальмитиновой и стеариновой кислот, приведенные на рис.1б и рис.2б соответственно, более четко отображают информацию о фазовых переходах. Так, для ПК пик эндо-эффекта на кривой соответствует температуре плавления  $T_L = 62,5^\circ\text{C}$ , а минимальная температура переохлажденной жидкой фазы, при которой начинается самопроизвольная кристаллизация,  $T_m = 59,6^\circ\text{C}$ . Переохладение жидкости достигает  $\Delta T = 2,9$  К. Пик экзо-эффекта приходится на температуру  $T_f = 60,1^\circ\text{C}$  (точка *f*) и приблизительно соответствует окончанию процесса затвердевания. Для СК (рис.2б) характерные температуры фазового перехода следующие:  $T_L = 54,5^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 52,4^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 2,1$  К и  $T_f = 52,6^\circ\text{C}$ .

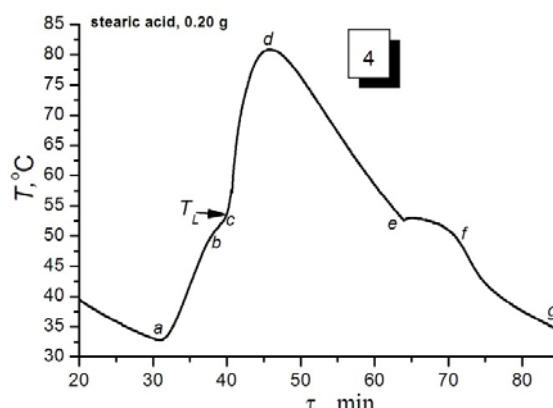


а

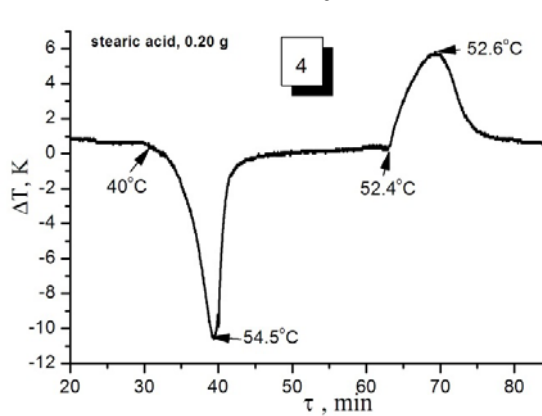


б

**Рис.1.** Кривые ЦТА (а) и ДТА (б) пальмитиновой кислоты, характеризующие плавление и кристаллизацию в 3-м термоцикле (масса образца 0,20 г).



а

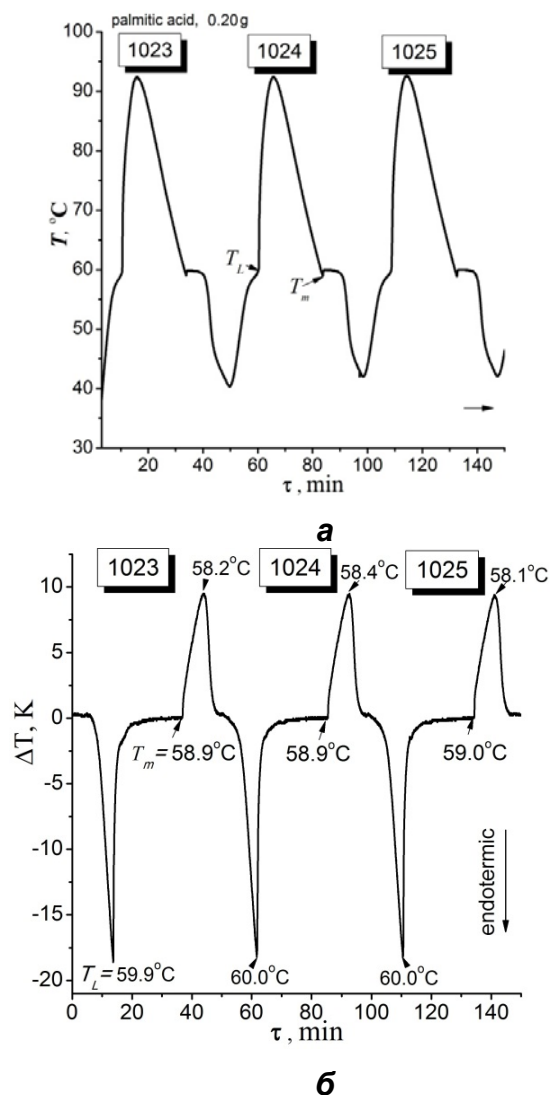


б

**Рис.2.** Кривые ЦТА (а) и ДТА (б) стеариновой кислоты, характеризующие плавление и кристаллизацию в 4-м термоцикле (масса образца 0,20 г).

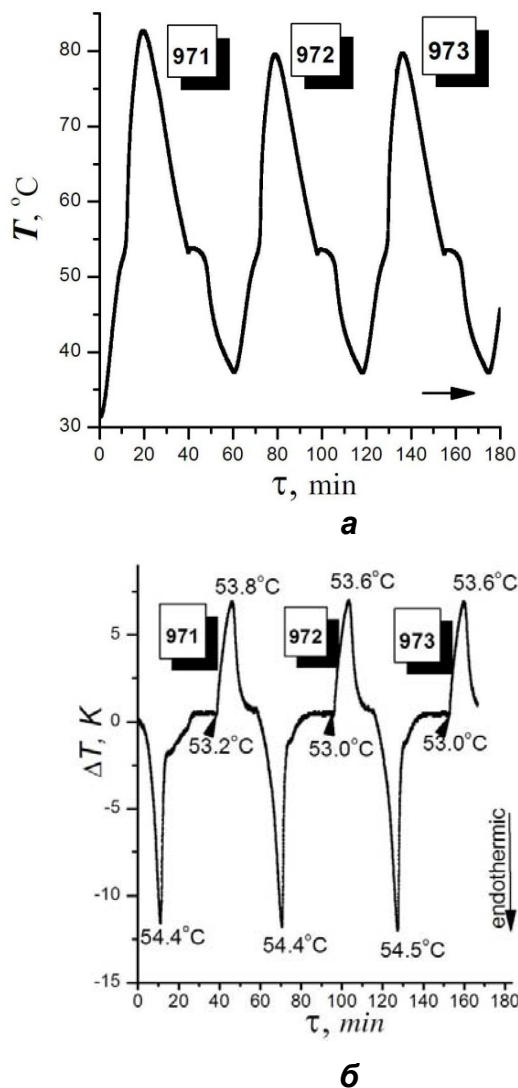
На следующем этапе исследования после многократного термоциклирования изучаемых материалов отбирались тестовые образцы для термографирования. На рис. 3, 4 приведены серии кривых ЦТА и ДТА, характеризующие плавление и кристаллизацию, соответственно образца ПК массой 0,24 г (1020 предварительных термоциклов) и образца СК

массой 0,18 г (970 предварительных термоциклов). Данные рисунки свидетельствуют о стабильной картине процессов плавления и кристаллизации этих веществ. Для ПК наблюдается уменьшение температуры плавления до  $T_L=60,0^\circ\text{C}$  и переохлаждения до  $\Delta T=1,0$  К. Для СК  $T_L$  практически не изменилась, а величина  $\Delta T$  уменьшилась до  $1,0\div 1,5$  К.



**Рис.3.** Кривые ЦТА (а) и ДТА (б), характеризующие плавление и кристаллизацию пальмитиновой кислоты после 1020 непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации

По площади пиков эндоэффектов, используя калибровку по дифенилу, определены удельные энтальпии плавления  $\Delta H_L$  [10]. Анализ показал, что длительное термоциклирование способствует увеличению величины  $\Delta H_L$  как для пальмитино-



**Рис.4.** Кривые ЦТА (а) и ДТА (б), характеризующие плавление и кристаллизацию стеариновой кислоты после 970 непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации

вой, так и для стеариновой кислот. Данные о параметрах фазового перехода ПК и СК в ходе многочисленного термоциклирования приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, параметры  $T_L$  и  $\Delta H_L$  для ПК хорошо согласуются с литературными дан-

ными [5, 6], что свидетельствует об удовлетворительной чистоте материала. Процесс длительного термоциклирования в целом не снизил значение величины  $\Delta H_L$  и привел к небольшому уменьшению температуры плавления. Для СК значение теплоты плавления  $\Delta H_L$  в результате длительного термоциклирования увеличилось более чем в 1,3 раза, температурные же параметры фазового перехода остались практически неизменными. Однако, как видно из таблицы, имеется достаточно ощутимое различие установленных данных

по  $T_L$  и  $\Delta H_L$  со справочными значениями, что, по всей видимости, отражает низкую степень чистоты материала. Несмотря на это, стеариновая кислота производства Австралии вместе с пальмитиновой кислотой производства Германии (фирма Merck) имеют хорошие показатели для ТАМ: достаточно высокое значение удельной энтальпии плавления  $\Delta H_L$ , небольшие переохлаждения  $\Delta T$ , стабильность температуры плавления  $T_L$  и не уменьшение величины  $\Delta H_L$  по прошествии тысячи термоциклов плавления и кристаллизации.

**Таблица.** Параметры фазового перехода пальмитиновой и стеариновой кислот в ходе многочисленного термоциклирования: температура плавления  $T_L$ , удельная энтальпия плавления  $\Delta H_L$ , переохлаждение жидкой фазы перед кристаллизацией  $\Delta T$

Вещество	Формула	Мол. масса M, г/моль	№ термоцикла	$T_L$ , °C	$\Delta H_L$ , кДж/кг	$\Delta T$ , К
Пальмитиновая кислота, Ч (Merck, Германия)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256,43	<2÷3>	62,5	208	2,9
			606	63,0	188	3,0
			<1023÷1024>	60,0	228	1,0
			лит-ра [5,6]	62,9	212	–
Стеариновая Кислота, Ч (Австралия)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284,48	<2÷4>	54,5	136	2,1
			<562÷563>	56,0	140	3,0
			<971÷973>	54,4	182	1,4
			лит-ра [5,6]	69,4	215	--

**Выводы.** Т.о., методами термического анализа проведено исследование влияния длительного термоциклирования на процессы плавления и кристаллизации пальмитиновой и стеариновой кислот. На каждом веществе отработано около тысячи непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации. Анализ параметров фазового перехода до, в ходе и после термоциклической обработки показал, что пальмитиновая и стеариновая кислоты имеют хорошие показате-

тели для теплоаккумулирования на основе фазовых превращений: достаточно высокое значение удельной энтальпии плавления  $\Delta H_L$ , небольшие переохлаждения  $\Delta T$ , стабильность температуры плавления  $T_L$  и величины  $\Delta T$ , а также не уменьшение величины  $\Delta H_L$  по прошествии тысячи термоциклов плавления и кристаллизации. Вышеперечисленное позволяет рекомендовать данные вещества в качестве ТАМ с длительным сроком эксплуатации.

### Список использованной литературы

1. Голицын М.В. Альтернативные энергоносители / М.В. Голицын, А.М. Голицын, Н.М. Пронина. — М.: Наука, 2004. — 159 с.
2. Левенберг В. Д. Аккумуляция тепла / В. Д. Левенберг, М. Р. Ткач, В. А. Гольстрем. — Киев: Техника, 1991. — 112 с.
3. Sharma S.D. Latent heat storage materials and systems: a review / Sharma S.D. // Int. Journal of Green Energy. — 2005. — V. 2. — P. 1–56.



4. Шульгин В.В. Тепловые аккумуляторы автотранспортных средств / В.В. Шульгин. — Спб: Изд-во Политехн. ун-та, 2005. — 268 с.
5. Kenisarin Murat, Mahkamov Khamid. Solar energy storage using phase change materials / Kenisarin Murat, Mahkamov Khamid // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2007. — Vol. 11. — P. 1913–1965.
6. Постников В. А. Кинетика плавления и кристаллизации ацетата натрия тригидрата / В. А. Постников, А.Ю. Соболев, С. В. Горбань // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. — 2010. — Вип. 2. — С. 205–210.
7. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия. Т. 3, 4 / И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1988.
8. R.C.F.A. Schaake, J.C. van Miltenburg, C. G. de Kruif. Thermodynamic properties of the normal alkanic acids. II. Molar heat capacities of seven even-numbered normal alkanic acids / R.C.F.A. Schaake, J.C. van Miltenburg, C. G. de Kruif // J. Chem. Thermodynam. — 1982. — V. 14. — P. 771–778.
9. Sari Ahmet. Thermal performance of palmitic acid as a phase change energy storage material / Sari Ahmet // Energy Conversion and Management. — 2002. — Vol. 43, Iss. 6. — P. 863–876.
10. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М.: Мир, 1978. — 526 с.

Поступила в редакцию 22.12.2011 г.

© Постников В.А., Щebetовская Н.В., Горбань С.В., 2012

УДК 537.523

**Г. С. Столяренко, А. В. Громико** (Черкаський державний технологічний університет)

### ИОНО-РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ ОЗОННЫХ СИСТЕМАХ $\text{NO}_x\text{-SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ В ЗОНЕ РОЗРЯДУ

*Вивчено процес іон-радикального окиснення оксидів азоту та оксиду сірки(IV) в реакторі-озонаторі за присутності вологи та каталізаторів. Визначено, що наявність вологи в газі з зони дії тихого розряду змінює механізм окиснення оксидів з іон-молекулярного в іон-радикальний, що підвищує швидкість окиснення в  $10^4$  разів. Внесення в зону розряду каталізатора привело до зростання ступеня окиснення оксидів в 2-2,5 рази.*

**Ключові слова:** виробництво, відхідний газ, іон-радикальні реакції, розряд, окиснення оксиду сірки(IV).

*Изучен процесс ион-радикального окисления оксидов азота и оксида серы(IV) в реакторе-озонаторе в присутствии влаги и катализаторов. Определено, что наличие влаги в газе с зоне действия тихого разряда изменяет механизм окисления оксидов с ион-молекулярного в ион-радикальный, что повышает скорость окисления в  $10^4$  раз. Внесение в зону разряда катализатора привело к росту степени окисления оксидов в 2-2,5 раза.*

**Ключевые слова:** производство, отходящий газ, ионо-радикальные реакции, разряд, окисление оксида серы(IV).

**Постановка задачі.** Традиційні методи очищення відхідних газових потоків виробництв, що містять оксиди азоту та оксид сірки (IV) вимагають комплексного підходу до організації технологічних процесів. Такі технології вимагають значних капіталовкладень в організацію та експлуатацію очисних споруд. Між тим ступінь очищення відхідних газів від цих забруднювачів рідко перевищує 90%. Останнім часом в США були проведені дос-

лідження з очищення димових газів від оксидів азоту та сірки з використанням ЕДТА технології. За даними досліджень ефективність очищення газів складала 60% для  $\text{NO}_x$  та 100% для  $\text{SO}_2$ . Але випробування цієї технології в Німеччині показали, що висока вартість каталізатора, його втрати в процесі очищення газів та недостатня кількість напрацювань на стадії регенерації роблять цей процес нерентабельним [9].

Цю проблему можна вирішити шляхом інтенсифікації процесів окислення оксидів азоту та сірки гетерофазними озонними методами в реакторах-озонаторах з послідовним уловлювання продуктів окислення абсорбційними методами з утворенням відповідних кислот.

Метою статті є визначення механізму процесу електроактивації при окисленні оксидів азоту та сірки в зоні дії тихого електричного розряду, в присутності вологи та каталізатору.

**Методи й результати досліджень.** Високошвидкісні реакції окислення оксидів азоту і утворення кислот ( $\text{HNO}_3$  і  $\text{HNO}_2$ ) в газах при гетерофазних озono-радикальних процесах в присутності пари були детально розглянуті раніше [1–5]. Викликає інтерес вплив на ці процеси ряду побічних реакцій при введенні в дану систему оксиду сірки (IV). При озонному методі очистки реакція  $\text{SO}_2 + \text{O}_3$  не є

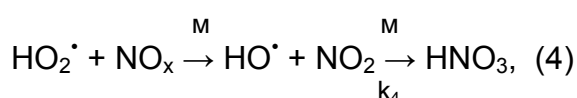
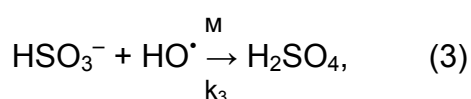
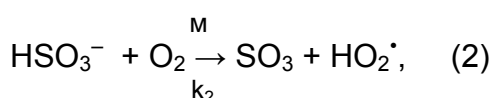
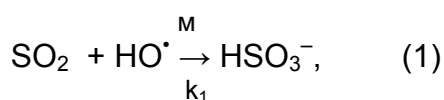
конкурентною — константа швидкості процесів денітрифікації на 4–5 порядків нижче. Але при гетерофазному озono-радикальному методі денітрифікації димових газів дана реакція вірогідно може бути конкурентоздатною (для  $\text{NO}_x$ ) радикальним і іонно-радикальним процесам з оксидом сірки.

Газофазна реакція взаємодії оксиду сірки(IV) з озонем протікає дуже повільно. Однак, у процесах дрo-селявання озонованих розчинів, під впливом газового електричного розряду і ультрафіолетового опромінення швидкість накопичення  $\text{SO}_3$  зростає в сотні разів. Як було встановлено [6–8], механізм окислення  $\text{SO}_2$  досить складний, він включає в себе участь багатьох радикалів типу  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{RO}^\bullet$ ,  $\text{RO}_2^\bullet$  і т.д., серед яких найбільшу активність проявляє гідроксидний ( $\text{HO}^\bullet$ ) радикал (табл.1).

**Таблиця 1.** Вихідні кінетичні дані для розрахунку процесів озонування в системі озон-вода –  $\text{NO}_x$ - $\text{SO}_2$ -CO

Окислювачі та їх концентрація в рідкій фазі, моль/дм <sup>3</sup>	Константи швидкості реакцій, л/моль·с			
	Оксид азоту(II)	Оксид сірки(IV)	Оксид азоту(IV)	Оксид вуглецю(II)
Озон, $6 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Гідроксидний радикал, $0,5 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^9$	$9,0 \cdot 10^7$
Гідропероксидний радикал, $1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^9$	5,0

Радикальний механізм перетворення діоксиду сірки (IV) у присутності оксиду азоту (II) можна виразити наступними реакціями:



Синтезовані за реакцією (2) гідропероксидні ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) радикали практично не реакційно здатні по відношенню до  $\text{SO}_2$ , в іншому випадку був би можливий ланцюговий механізм реакції окислення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . Гідропероксидні радикали практично миттєво зв'язуються оксидами азоту. В процесі окислення утворюються сульфатна, пероксісульфатна, азотиста і азотна кислоти. У зв'язку з низьким вмістом гідроксидних радикалів в процесах гетерофазного озонного методу вилучення  $\text{NO}_x$  кількість окисленого і перетвореного в сірчану кислоту  $\text{SO}_2$  є нескінченно малою у порівнянні з кількістю вловленого оксиду азоту(II).

Про це свідчить відповідне значення концентрацій іона  $\text{SO}_4^{2-}$  у відпрацьованих розчинах після стадії абсорбції, які нижче значень концентрацій іону  $\text{NO}_3^-$  на чотири–п'ять порядків. Аналогічні дані отримані при розрахунку «часу життя» реагентів і окислювачів, розрахованих за механізмом (1–4) з

урахуванням додаткових радикальних реакцій окислення оксиду вуглецю(II). Як випливає з таблиці 2 середнє значення умовних витрат  $\text{SO}_2$  і  $\text{NO}_x$  по відношенню до суми основних окислювачів співвідносяться між собою як 0,15 до 19790.

**Таблиця 2.** Результати розрахунку «часу життя» реагентів (в г.ф.) і окислювачів (у краплі) для концентрацій (моль / л):  $C_{\text{NO}} = 17,86 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{\text{SO}_2} = 15,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{\text{NO}_2} = 0,74 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{\text{CO}} = 0,143$

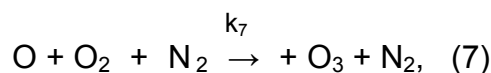
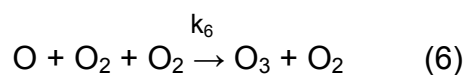
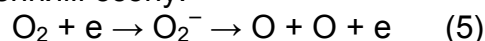
Окислювачі	Компоненти				1/τ, с <sup>-1</sup>	Час життя окислювача в краплі розчину, τ, с
	Оксид азоту	Диоксид сірки	Диоксид азоту	Оксид вуглецю		
Озон, O <sub>3</sub>	6·10 <sup>2</sup>	3,6·10 <sup>-8</sup>	0,5	7,2·10 <sup>-10</sup>	600	1,7·10 <sup>-3</sup>
Гідроксидний радикал, HO·	1·10	1,5·10 <sup>-1</sup>	2,7·10	4,5·10 <sup>-3</sup>	37,6	2,6·10 <sup>-2</sup>
Гідропероксидний радикал, HO <sub>2</sub> ·	8,82·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>-7</sup>	1 10 <sup>4</sup>	9·10 <sup>-6</sup>	18820	6·10 <sup>-6</sup>
Середні значення затрат компонента	9790	0,15	10000	0,45		
1/τ, с <sup>-1</sup>	175	2,34·10 <sup>-3</sup>	74	6,4·10 <sup>-2</sup>		
Час життя компонентів на границі розділу фаз, τ	5,7·10 <sup>-3</sup>	427	13,5	15,54		

Експерименти з електрохімічної активації проводилися на установці, що складалася з генератора озону, блоку живлення та змішувача газових потоків.

Електрохімічна активація процесу окислення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (див. табл.3) в газовому потоці в зоні тихого електричного розряду з відносно індиферентними скляними електродами (приблизно 100%  $\text{SiO}_2$ ) показала, що вихід за реакцією (2) зростає (особливо для систем, що містять пари води) в  $10^4$  разів.

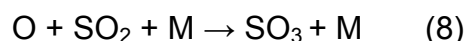
Причому, швидкість реакції окислення пропорційна концентрації кисню в ступені 1,85 і часу витримки газової суміші в реакторі-озонаторі в ступені 0,45. Це пояснюється тим, що за умови відсутності парів води реактор-озонатор функціонує в звичайному режимі генерування озону, що

призводить до синтезу атомарного кисню з подальшим гасінням його та утворенням озону:



де  $k_6 = 6,2 \cdot 10^{-34} (300/T) \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $k_7 = 6,9 \cdot 10^{-34} (300/T) \text{ см}^3/\text{с}$ .

Реакції (6) і (7) є основними каналами загибелі атомарного кисню, тому що реакція:



має константу швидкості реакції на два порядки нижче ( $k_8 = 4 \cdot 10^{-32} \exp(-1000/T) \text{ см}^6/\text{с}$ ).

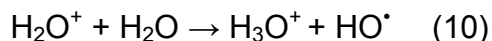
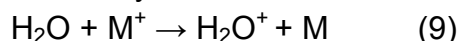
Процес електроактивації призводить до появи в димових газах електрозбуджених молекул  $\text{SO}_2(^2\text{B}_1)$ .

Таблиця 3. Електроокислення діоксиду сірки в зоні тихого електричного розряду

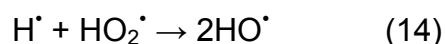
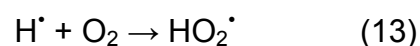
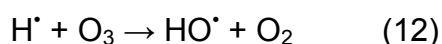
№ п/п	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа.}$	Конц. $\text{SO}_2, \%$ об.	Конц. $\text{O}_2, \%$ об.	Об'єм $\text{SO}_2$ в перерахунку на 100%, мл	Об'єм $\text{SO}_2$ недоокисл. в перерахунку на 100%, мл	Витрати газу, мл/хв.	$\alpha, \%$
1	20,3	0,1	0,84	7,2	5,8	4,84	400	16,7
2	21,1	0,11	1,30	8,0	3,8	3,08	295	19,0
3	21,1	0,11	0,64	7,4	1,48	0,806	230	45,5
4	21,1	0,11	0,77	7,6	2,62	1,87	345	30,6
5	20,2	0,098	0,63	8,8	1,25	0,537	197	57,0
6	22,0	0,096	0,61	8,3	1,677	1,107	275	34,0
7	22,2	0,098	0,61	8,3	2,806	2,245	460	20,0
8	21,0	0,0947	0,61	8,3	3,172	2,95	520	7,00

Час життя таких частинок за відсутності зіткнень з іншими молекулами дуже мало-близько 8 мс. Ще менший час життя мають синглетно-збуджені молекули  $\text{SO}_2(^1A_1)$  — 42 мкс. При зіткненні цих збуджених часточок з молекулами кисню можливе утворення триплетного оксиду сірки (IV) в стані  $\text{SO}_2(^3B_1)$ . Таким чином, на баланс появи оксиду сірки (VI) реакція  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  в зоні тихого електричного розряду за умови відсутності парів води істотного впливу не має.

При переході до системи, яка містить пари води, спостерігається різке зниження виходу по озону (що пов'язано з напрацюванням радикалів  $\text{H}^\bullet$  і  $\text{HO}^\bullet$  в зоні дії «тихого» електричного розряду) і зростання вмісту  $\text{SO}_3$  на виході з реактора-озонатора. Основним каналом утворення радикалів  $\text{HO}^\bullet$  є процеси перезарядки позитивних іонів в молекулі води:

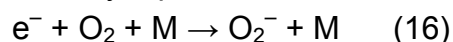


Такі процеси можливі через низький потенціал іонізації молекул води і високу енергію зв'язку протона в іоні гідроксонію. Побічним каналом є процес прямої радикальної дисоціації молекул води в зоні розряду з подальшим комплексом радикал - радикальних реакцій:



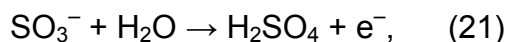
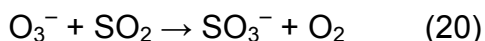
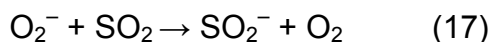
Поряд з взаємною рекомбінацією і взаємодією з молекулами та атомами азоту і кисню (з утворенням  $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ) зростання концентрації радикалів  $\text{HO}^\bullet$  повинно привести до збільшення виходу за реакціями (2)–(4). Однак, очікуваний вихід по  $\text{SO}_3$ , як впливає з матеріального балансу, тільки за рахунок реакції (2) не може привести до результатів, отриманих експериментально і представлених в табл. 3. Математична обробка кінетики кількох конкуруючих реакцій показала, що максимально можлива концентрація радикалів  $\text{HO}^\bullet$ , яка може брати участь у перетвореннях по ланцюгу  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_3^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  може дати результати (по  $\text{SO}_3$ ) на порядок нижче експериментальних.

Відповідно до цього, приходимо до висновку, що в зоні бар'єрного розряду основним механізмом окислення  $\text{SO}_2$  (з виходом до 90% від експериментального) є загальновідомий іонно - молекулярний механізм. На першій стадії його в зоні розряду відбувається прилипання вільного електрона до молекулярного кисню:



Зважаючи на зниження рівня напруженості поля в об'ємі реактора-озонатора (за рахунок присутності

парів води) електронегативний компонент суміші  $O^{2-}$  не розкладається на свої складові (див. реакцію (6)), а вступає у взаємодію із електрозбудженими молекулами  $SO_2$ :



де  $O_2^*$  — електрозбуджені молекули кисню.

Таким чином, ефект передачі і прийому електрону, а значить процес каталітичного окислення  $SO_2$ , протікає на індиферентній поверхні діелектрика ( $SiO_2$ ), з якого були виготовлені електроди. Він полягає в іонній рекомбінації часток  $SO_2^-$  і  $SO_4^-$  з подальшим гасінням збуджених молекул. Найбільш високий вихід  $SO_3$  при низьких температурах, що відповідає механізму реакцій (16)–(21) спостерігався при електрокаталітичному окисленні оксиду сірки(IV), коли високовольтні електроди були покриті оксидним каталізатором.

**Таблиця 4.** Окислення діоксиду сірки в електроконтактному об'ємі реактора–озонатора

№ п/п	t, °C	C(SO <sub>2</sub> ), об.д., %	Об'єм SO <sub>2</sub> в перерахунку на 100% мл		Об'єм SO <sub>2</sub> недоокислений в перерахунку на 100% мл		Витрати газового потоку, мл/хв	α, %	
			Осушений	Не осушений	Осушений	Не осушений		Осушений	Не осушений
1	22,15	0,51	4,00	4,00	0,604	0,604	155	85,0	85,0
2	22,00	0,15	1,03	1,03	-	0,101	155	90,0	90,0
3	22,00	0,15	1,65	1,654	0	0,0672	250	100	96,0
4	22,00	0,30	3,74	3,74	0,168	0,168	250	95,5	95,5
5	22,00	0,30	2,33	2,33	0,672	0,100	155	98,3	95,7
6	21,50	0,243	-	1,630	-	0	155	-	100
7	17,50	0,326	3,71	3,710	0	0,0672	250	100	98,2
8	17,50	0,326	2,30	-	0,336	-	155	85,4	-
9	17,50	0,490	3,49	3,490	0	0	155	100	100
10	17,50	0,490	5,63	5,630	0,0608	0,0672	250	98,9	98,6
11	14,50	0,510	3,70	3,700	0,0336	0,3020	155	99,1	92,0
12	14,50	0,510	5,98	5,980	0,2350	0,5040	250	96,0	91,7

Експериментальне визначення впливу оксидного каталізатора на процес окислення  $SO_2$  в зоні бар'єрного розряду проводилося в реакторі-озонаторі, на ізоляційну поверхню високовольтного електрода якого був напилений каталізатор ( $V_2O_5$ ) шаром 0,1 мм. Внесення в зону розряду компонента з яскраво вираженими каталітичними властивостями (при постійному часі присутності газу в реакторі-озонаторі) привело до зростання ступеня окислення в 2–2,5 рази. Помітне зростання ступеня окислення, відсутність впливу парів води (для свіже напиленого каталізатора), явно виражений дифузійний характер процесу окислення, підтверджує переважне перетворення  $SO_2$  за механізмом

(16)–(21). У цьому випадку частка механізму радикального перетворення  $SO_2$  в  $SO_3$  не перевищує 1–5%. Розрахунок каталітичних моделей за наведеними механізмам необхідний для отримання вихідних даних для проектування газових окислювальних електроконтактних апаратів підвищеної потужності.

**Висновки.** Вивчено процес окислення оксидів азоту в присутності оксиду сірки(IV) в реакторі-озонаторі за умов присутності вологи та каталізаторів. Визначено, що наявність вологи у відхідному газі в зоні дії «тихого» електричного розряду змінює механізм окислення  $SO_2$  з іономолекулярного на іон — радикальний,

що призводить до зростання виходу  $\text{SO}_3$  у  $10^4$  разів.

Внесення в зону розряду каталізатора (за умови постійного часу перебування газу в реакторі-озонаторі) привело до зростання ступеня окислення оксидів в 2–2,5 рази. Помітне зростання ступеня окислення, відсутність впливу парів води (для свіже напиленого каталізатора), явно виражений дифузійний характер процесу окислення, підтверджує переважне перетворення  $\text{SO}_2$  за механізмом

(16)–(21). У цьому випадку частка механізму радикального перетворення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  не перевищує 1–5%.

Розрахунок каталітичних моделей за наведеними механізмами необхідний для отримання вихідних даних для проектування газових окислювальних електроконтактних апаратів підвищеної потужності для вирішення прикладних задач низькотемпературного очищення відхідних газових потоків від оксидів азоту та сірки.

### Список використаної літератури

1. Столяренко Г.С. Озонные методы снижения токсичности газов / Г.С. Столяренко // Ж.Ф.Х. — 1990. — Т. 66, № 4. — С. 889–893.
2. Столяренко Г.С. Розкладання озону у водних системах газ-рідина / Г.С. Столяренко // Експрес-новини: наука, техніка, виробництво. — УкрІНТЕІ.; Київ. — 1998. — №7–8. — С. 12–14.
3. Столяренко Г.С. Использование озона для извлечения окислов азота и серы из дымовых газов тепловой электростанции / Г.С. Столяренко, Е.И. Кагакин // Тез. доклада на Всесоюзном семинаре по химии озона. — Тбилиси. 1993. — Т. 1. — С. 129.
4. Столяренко Г.С. Интенсификация процессов озонирования при разработке системы очистки отходящих газов / Г.С. Столяренко // Материалы XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: Химические проблемы экологии. — Минск. — 1993. — Т. 3. — С. 246–248.
5. Столяренко Г.С. Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах / Г.С. Столяренко // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. — 1999. — № 1. — С. 98–105.
6. Person J.S. Removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  from stack gases by electron beam irradiation / Person J.S., Ham D.O. // Radiat. Phys. Chem. — 1988. — V. 31. — P. 1–8.
7. Потапкин Б.В. Эффект каталитической активности неравновесной плазмы в химических реакциях / Б.В. Потапкин, В.Д. Русанов, А.А. Фридман // ДАН СССР. — 1989. — Т. 308. — С. 897–900.
8. Баранчиков Е.И. Окисление  $\text{SO}_2$  в воздухе под действием сильнофокусированного пучка релятивистских электронов / Е.И. Баранчиков, Б.В. Потапкин, В.Д. Русанов, А.А. Фридман и др. // ДАН СССР. — 1990. — Т. 2396. — С. 1081–1087.
9. Ветошкин А.Г. Техника защиты окружающей среды / А.Г. Ветошкин. — Пенза: ПГТУ, 2003. — 180 с.

Поступила в редакцию 06.12.2011 г.

© Столяренко Г. С., Громико А. В., 2012

УДК 621.794.42:546.56

**В.В. Даценко, Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, М.А. Добрян** (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ МЕДИ ЦИНКОМ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

*Изучены механизм и кинетика цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Рассчитаны основные кинетические параметры цементации. Установлены оптимальные параметры процесса, позволяющие интенсифицировать цементацию и провести более полное извлечение меди из раствора.*

**Ключевые слова:** ионы меди, ионы цинка, контактное вытеснение, кинетические параметры

*Вивчено механізм і кінетика цементації міді цинком із сульфатних мідно-цинкових розчинів. Розраховано основні кінетичні параметри цементації. Встановлено оптимальні пара-*

метри процесу, що дозволяють інтенсифікувати цементацию і провести повніше витягання міді з розчину.

**Ключові слова:** іони міді, іони цинку, контактне витіснення, кінетичні параметри

На большинстве существующих в настоящее время промышленных предприятиях отработанные травильные растворы обычно сбрасываются в промышленную канализацию, что приводит к потере большого количества цветных металлов и загрязнению окружающей среды. По данным экологических служб сброс меди и цинка с отработанными травильными растворами превышает предельно допустимые санитарные нормы в 8–10 раз, а в отдельных случаях в 40–50 раз [1]. Между тем цены солей меди(II) и цинка высоки и влияют на себестоимость готовой продукции. Поэтому наиболее приемлемыми необходимо считать процессы утилизации медьсодержащих технологических растворов, позволяющих выделить катионы меди и все другие компоненты электролитов.

Разработанные и действующие в настоящее время технологические процессы регенерации травильных растворов после травления медных сплавов не являются надежными и имеют существенные недостатки.

Из литературных источников известно, что при регенерации сульфатных медно-цинковых растворов большое значение приобретают методы контактного вытеснения (цементации), которые наиболее эффективны при обработке концентрированных растворов [2]. Регенерация цементацией – наиболее простой по технологии процесс, который протекает с высокой скоростью, прост в исполнении, не требует сложного технологического оборудования. Однако, при кажущейся простоте процессы цементации являются чрезвычайно сложными, в связи с чем до настоящего времени в литературе нет их адекватного научного описания. Опубликованные кинетические модели являются одnofакторными и позволяют описы-

вать реальные многомерные процессы цементации лишь приблизительно. В работах [3–10], изложенные теоретические положения, касаются случаев «простого» цементационного процесса, а данные по многокомпонентным системам ограничены, механизм их недостаточно изучен.

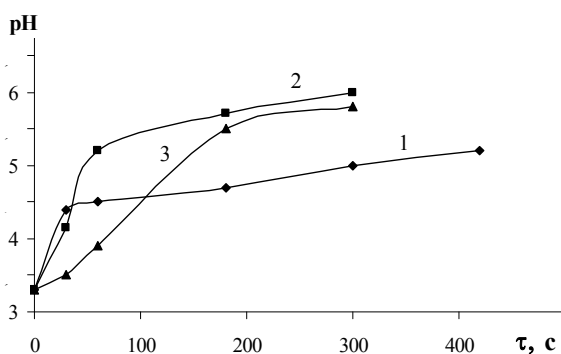
**Постановка задачи исследования.** Цель работы заключалась в определении физико-химических закономерностей процесса восстановления меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. В связи с этим были определены задачи исследования – определение кинетических характеристик процесса цементации меди цинковой пылью из сульфатных медно-цинковых растворов и выяснение механизма процесса в зависимости от условий протекания.

**Методы исследования.** Контактное вытеснение меди цинковой пылью проводили в 20 мл модельных растворов при постоянной температуре и перемешивании со скоростью 250–280 об/мин. Концентрации ионов меди и цинка в модельных растворах равнялись, моль/л:  $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,87$ ;  $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0,82$ . В качестве металлцементатора использовали порошкообразный цинк с диаметром частиц 0,063–0,2 мм. Концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Сатурн» при длине волны для цинка – 213,9 нм, для меди – 324,8 нм; щель = 0,1 нм;  $J = 10$  мА.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Важным параметром контактного вытеснения металлов с позиций формальной кинетики является скорость процесса, которая определяется изменением концентрации основного вещества в растворе. На рис. 1 показано уменьшение

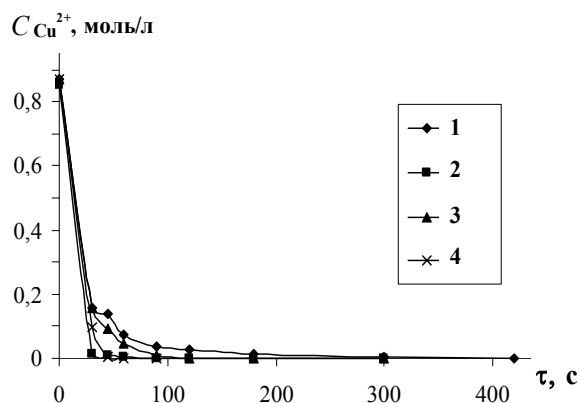
концентрации ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе во времени при разных температурах. Кинетические кривые практически сходятся в точке  $\tau = 300$  с, когда концентрация ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе становится минимальной, что свидетельствует о высокой скорости цементации и полноте извлечения меди.

**Механизм контактного вытеснения меди цинком.** Как видно из рис. 1, концентрация ионов меди на кривой 2 уменьшается с течением времени быстрее, чем на кривой 3, что свидетельствует о более высокой скорости цементации меди при  $T = 298$  К, чем при  $T = 303$  К при одинаковом стехиометрическом количестве цинка. Это можно объяснить протеканием параллельных реакций: восстановления ионов водорода и растворенного кислорода, на протекание которых дополнительно расходуется цинк, что приводит к замедлению основного процесса восстановления меди цинком. Доказательством протекания побочных реакций служат зависимости ( $C_{\text{Cu}^{2+}} - \text{pH}$ ) (рис. 2) и ( $\text{pH} - \tau$ )



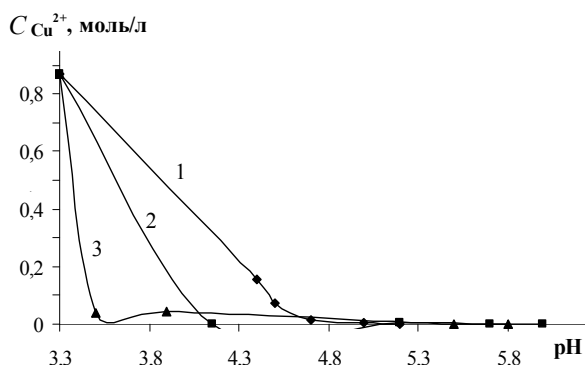
**Рис. 2.** Зависимости ( $C_{\text{Cu}^{2+}} - \text{pH}$ ) при цементации меди цинком с начальной концентрацией  $C_{\text{Cu}^{2+}}^0$  0,87 моль/л при температурах, ( $T, \text{K}$ ): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303

Изменение концентрации ионов цинка в растворе в процессе цементации приведено на рис. 4. Концентрация ионов цинка в растворе возрастает в начальный момент, а затем стабилизируется, что связано с уменьшением активности металла-



**Рис. 1.** Изменение концентрации ионов меди в растворе во времени при цементации цинковой пылью с начальной концентрацией  $C_{\text{Cu}^{2+}}^0$  0,87 моль/л при температурах ( $T, \text{K}$ ): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308

(рис. 3). Обобщение экспериментальных данных рис. 2 и 3 показывает, что по мере протекания цементации pH растворов смещается в нейтральную область. Увеличение pH с 3,3 до 6 связано с выделением водорода на цинке и восстановлением цинком растворенного кислорода. При этом пузырьками газов частично блокируются катодные участки цементационных элементов.

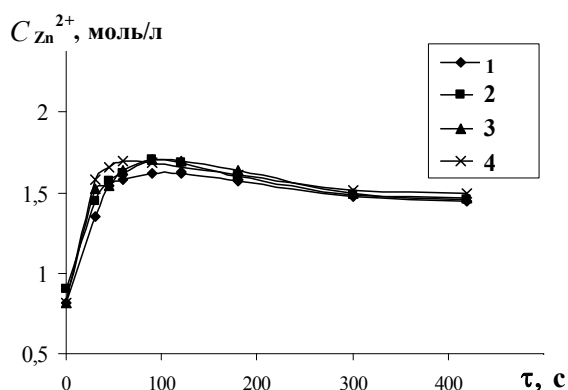


**Рис. 3.** Изменение pH сульфатных медно-цинковых растворов во времени с начальной концентрацией  $C_{\text{Cu}^{2+}}^0$  0,87 моль/л при температурах, ( $T, \text{K}$ ): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303

цементатора. Подобное явление описано в работе [11]. В процессе контактного вытеснения меди порошком цинка могут образовываться так называемые «белые осадки», покрывающие тонкой пленкой поверхность



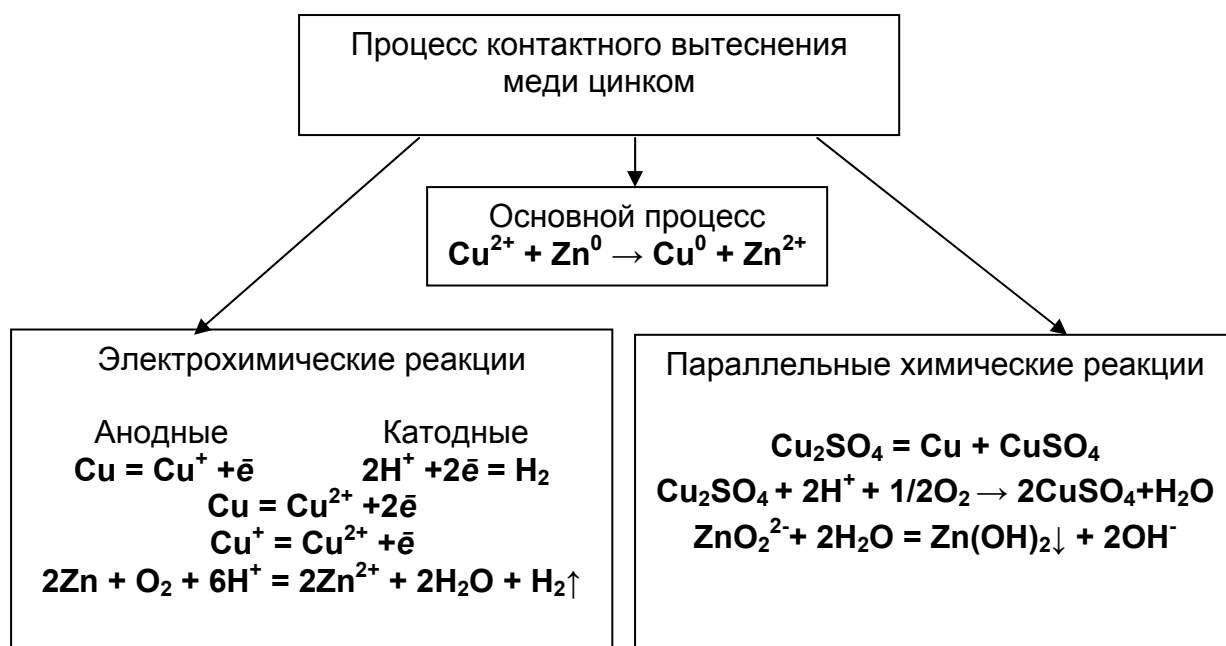
осадителя и нарушающие контакт раствора с ним.



**Рис. 4.** Изменение концентрации ионов цинка во времени при цементации меди цинковой пылью с начальной концентрацией  $C_{Zn^{2+}}^0$  0,82 моль/л при температурах ( $T$ , К): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303

Механизм контактного вытеснения меди цинком представлен на рис. 5. Сложный механизм цементации

ции меди цинком является подтверждением того, что для повышения эффективности процесса, необходима развитая катодная поверхность, способствующая удалению пузырьков газов, мешающих соприкосновению цинка с медьсодержащим раствором, а цементирующий металл – цинк должен находиться в незначительном избытке. Образование малорастворимых соединений на поверхности цинка, а также протекание параллельных катодных процессов ведут к дополнительным затратам активного металла. Уменьшение воздействия этих факторов достигается использованием цинка с хорошо развитой поверхностью ( $d=0,063-0,2$  мм) при незначительном его избытке по сравнению со стехиометрическим количеством.

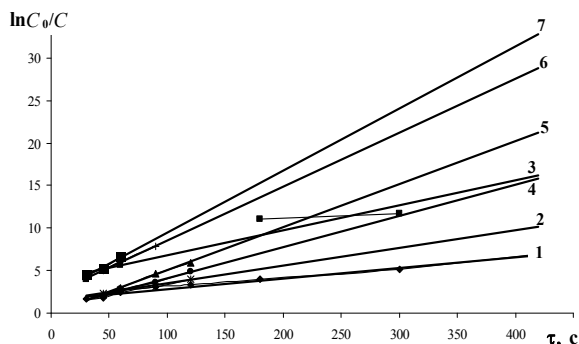


**Рис. 5.** Механизм контактного вытеснения меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов

**Порядок процесса контактного вытеснения меди цинком.** В литературе имеются работы [4-7, 12-14], подтверждающие первый порядок процесса цементации. Порядок кон-

тактного вытеснения меди цинком из сульфатных растворов определен графическим методом. Получены линейные зависимости  $\ln C_0/C - \tau$  во всем исследованном временном интервале

(рис. 6), характерные для реакций первого порядка.



**Рис. 6.** Зависимость концентрации ионов меди в растворе ( $\ln C_0/C$ ) от времени ( $\tau$ ) при цементации меди цинковой пылью с начальной концентрацией  $C_{Cu^{2+}}^0$  0,87 моль/л при температурах ( $T$ , К): 1 – 293; 2 – 296; 3 – 298; 4 – 300; 5 – 303; 6 – 306; 7 – 308

**Лимитирующие стадии контактного вытеснения меди цинком.** Температурное изменение скорости реакции определяется зависимостью константы скорости реакции от температуры согласно уравнению Аррениуса [15]

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$$

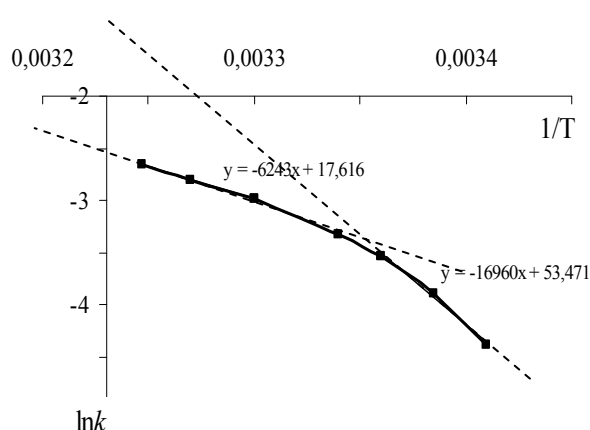
где эмпирический коэффициент  $A$  практически не зависит от температуры.

Константы скорости цементации меди из медно-цинковых растворов цинком (табл. 1), вычисленные по тангенсу угла наклона графических зависимостей ( $\ln C_0/C - \tau$ ) (рис. 6), использовали для графического определения эффективной энергии активации

**Таблица 1.** Константы скорости цементации меди цинком из сульфатных растворов в зависимости от температуры

$k$	$\ln k$	$T$ , К	$1/T$ , 1/К
0,0125	-4,382	293	0,00341
0,0297	-3,891	296	0,003385
0,0292	-3,534	298	0,003356
0,0367	-3,3273	300	0,00334
0,0505	-2,986	303	0,003300
0,0633	-2,778	306	0,003267
0,0703	-2,655	308	0,003247

Процесс цементации металлов определяется двумя последовательными процессами: диффузией реагирующего вещества к поверхности раздела и собственно химической реакцией. Протекание реакции в диффузионной или кинетической области зависит от нескольких факторов, среди которых основные температура и перемешивание раствора. Изменение лимитирующей стадии реакции с ростом температуры связано с различной температурной зависимостью скорости диффузии и скорости реакции. В этом случае на зависимостях ( $\ln k - 1/T$ ) можно выделить участки с разными наклонами. При цементации меди цинком наблюдаются (рис. 7) два прямолинейных участка зависи-



**Рис. 7.** Зависимость ( $\ln k - 1/T$ ) в кинетической и диффузионной области при цементации цинковой пылью с начальной концентрацией  $C_{Cu^{2+}}^0$  0,87 моль/л

мости ( $\ln k - 1/T$ ), что свидетельствует о смене природы лимитирующей стадии процесса при повышении тем-

пературы. До температури 303 К лімітуючою стадією являється кінетическа, при  $T \geq 303$  К процес переходить в область смешанного диффузионно-кінетического контролю.

$$E_{a \text{ диф.}} = -(tg\alpha \cdot 8,31) = 6243 \cdot 8,31 = 51879,33 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 51,879 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К},$$

$$E_{a \text{ кин.}} = -(tg\alpha \cdot 8,31) = 16960 \cdot 8,31 = 140937,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 140,937 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}.$$

Соотношение скоростей диффузии и химической реакции определяет контролирование процесса в целом. Протекание реакции в той или другой области основано на различной температурной зависимости скоростей диффузии и собственно реакции. В обоих случаях зависимость изменения скорости от температуры определяется общим уравнением Аррениуса. Скорости диффузии ( $v_{\text{диф}}$ ) и химической реакции ( $v_{\text{х.р.}}$ ), если это реакция первого порядка, определяются уравнениями [16]

Диффузионно-кінетическа область

$$k_{\text{диф.}} = 0,083e^{\frac{51,879}{RT}}$$

$$k_{\text{ср. диф.}} = 0,0813 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

Константа скорости процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов связана с истинной константой химической реакции на поверхности и константой скорости диффузии соотношением [16]

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{диф.}}} + \frac{1}{k_{\text{кинет.}}}$$

Для рассматриваемого процесса контактного вытеснения меди из сульфатных растворов

$$k = 0,072 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Скорость процесса контактного вытеснения металлов зависит от концентрации ионов в объеме раствора и на поверхности раздела фаз, и определяется уравнением [25]

$$C^{\text{п}} = \frac{k_{\text{диф.}}}{k_{\text{кин.}}} \cdot C^{\text{в}} = 0,128 C^{\text{в}},$$

Энергии активации для диффузионно-кінетической  $E_{a \text{ диф.}}$  и кінетической  $E_{a \text{ кин.}}$  областей согласно графической зависимости (рис. 7) равны

$$v_{\text{диф}} = k_{\text{диф}}(C^{\text{в}} - C^{\text{п}}),$$

$$v_{\text{х.р.}} = k_{\text{кин}} C^{\text{п}}$$

где  $k_{\text{диф.}}$  – константа скорости диффузии;  $k_{\text{кин.}}$  – константа скорости реакции;  $C^{\text{в}}$  – концентрация вещества в объеме раствора;  $C^{\text{п}}$  – концентрация вещества на поверхности твердой фазы.

Константы скорости диффузии и химической реакции рассчитаны по уравнению Аррениуса с предварительным определением величин коэффициента  $A$  графически по рис. 7.

Кінетическа область

$$k_{\text{кин.}} = 0,67e^{\frac{140,937}{RT}}$$

$$k_{\text{ср. кин.}} = 0,6335 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

исходя из которого, можно рассчитать концентрацию вещества на поверхности раздела фаз.  $C^{\text{в}}$  превосходит концентрацию ионов меди на поверхности, что свидетельствует о существенной роли диффузии в процессе цементации. Общая скорость процесса определяется доставкой ионов менее активного металла к поверхности цинка.

Общая скорость контактного вытеснения меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов может быть представлена уравнением

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{в}} = 0,072 C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{в}}.$$

**Выводы.** Определен механизм контактного вытеснения меди цинком из сульфатных растворов, включающий основную и параллельные реакции: восстановление ионов водорода и растворенного кислорода, образо-

вание цинкатионов, тормозящие основной процесс. Доказан первый порядок процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Установлено изменение природы лимитирующей стадии цементации меди цинком с повышением температуры. Показан переход из кинетической в диффузионно-кинетическую область контроля

процесса. Рассчитана константа скорости процесса контактного вытеснения и выведено уравнение общей скорости процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Показано, что целесообразно поддержание  $T = 298$  К при вытеснении меди цинком из сульфатных растворов.

### Список использованной литературы

1. Гарбер М.И. Ресурсосберегающая технология гальванических покрытий / М.И. Гарбер. — М.: Машиностроение, 1988. — С. 58.
2. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольский, В.В. Образцов. — К.: Техника, 1989. — С. 199.
3. Запольский А.Н. Очистка сточных вод гальванических покрытий / А.Н. Запольский. — К.: Техника, 1975. — С. 290.
4. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии / М.И. Алкацев. — М.: Металлургия, 1981. — С. 116.
5. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. — М.: Металлургия, 1975. — С. 504.
6. Рашевская И.В. Разработка комплексной технологии обработки и утилизации осадков сточных вод гальванических производств: автореф. дис. на присвоение ученой степени канд. техн. наук / И.В. Рашевская. — Пенза, 2006. — 17с.
7. Мамяченков С.В. Исследование гидрометаллургических процессов в многокомпонентных системах производства вторичных цветных металлов: автореф. дис. на присвоение ученой степени доктора техн. наук / С.В. Мамяченков. — Екатеринбург, 2008. — 20с.
8. Задиранов А.Н. Исследование, разработка и внедрение технологий переработки никелевых и медных техногенных отходов с получением готовой металлопродукции: автореф. дис. на присвоение ученой степени д-ра. техн. наук. / А.Н. Задиранов. — М., 2004. — 20 с.
9. Пашаян А.А., Роева Н.Н. // Пятая международная научная конференция студентов, магистратов и аспирантов «Современные проблемы экологии и геотехнологии». Житомир, ЖГТУ, 2008. — С. 18–19.
10. Пашаян А.А., Роева Н.Н. // Вестник Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ), 2008. — Т. 13, № 2. — С. 20–25.
- 11.20. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов /Пер. с англ. Маслова С.А. — М.: Металлургия, 1985. — 403 с.
12. Епископосян М.Л., Каковский И.А. // Цветные металлы. — 1965. — Т. 38, № 10. — С. 15–19.
13. Епископосян М.Л., Каковский И.А. // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1966. — Т. 9, № 1. — С. 34–40.
14. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А. // Горный информационно-аналитический бюллетень. — М.: МГУ, 2005. — № 5. — С. 302–311.
15. Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Под ред. Ю.А. Ершова / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд. — М.: Высш. шк., 2002. — 560 с.
16. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. — М.: Химия, 1974. — 592 с.

*Поступила в редакцию 02.11.2011 г.*

© Даценко В.В., Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добрян М.А., 2012

УДК 544.77

**И.С. Зайцев, Д.О. Соловьева, С.Ю. Зайцев** (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И.Скрябина»)

### ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО БЕНЗОДИТИА-КРАУН-ЭФИРА В МОНОСЛОЯХ

*Получены и исследованы монослои на основе нового многофункционального соединения КСК29 (амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфиров). Изученные ионоселективные и фоточувствительные свойства КСК29 в монослоях свидетельствуют о его способности к образованию комплексов с катионами ртути, которые детектируются по значительным изменениям в изотермах монослоев и спектрах поглощения КСК29. Такие создаваемые супрамолекулярные системы перспективны как модели процессов молекулярной организации и узнавания на границе раздела фаз.*

**Ключевые слова:** монослои, мембраны, краун-эфир, ионоселективность, фоточувствительность, ртуть.

*Одержано та вивчено мономолекулярні слої на основі нової полі функціональної сполуки КСК29 (амфіфільного і фоточутливого похідного дитіакраун-ефірів). Вивчені іон селективні фоточутливі властивості КСК29 у моношарах свідчать про його властивості щодо утворення комплексів з катіонами ртуті, які детектуються за зміною в изотермах моношарів і спектрах поглинання. Створені на їх основі супрамолекулярні системи перспективні в якості моделі процесів молекулярної організації та розпізнавання на межі розподілу фаз.*

**Ключові слова:** моношари, мембраны, краун-ефір, іоноселективність, фоточутливість, ртуть.

#### 1. Введение

Исследование супрамолекулярных систем и создание сенсорных материалов на их основе является в последние годы одной из интересных и активно развивающихся областей науки, находящейся «на стыке» биологической, биоорганической, коллоидной и полимерной химии [1]. Ярким примером таких супрамолекулярных систем являются мономолекулярные слои (монослои) многофункциональных поверхностно-активных соединений (ПАВ). К ним относятся производные краун-эфиров и ПАВ на границе раздела фаз, являющиеся уникальными наноразмерными системами, которые имеют фундаментальное и практическое значение [2]. Супрамолекулярные системы с включением в монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) агрегатов и комплексов, на основе амфифильных фоточувствительных краун-эфиров, рассматриваются как уникальные модели для изучения биологических и синтетических мембран, а также перспективных технических материалов

[3,4]. Монослои краун-эфиров могут служить удобными моделями для исследования процессов самоорганизации и молекулярного узнавания на границе раздела фаз. Эти процессы характерны для биологических мембран, а сами системы перспективны как наноматериалы различного назначения, например, как чувствительные мембраны для ионоселективных электродов [2,5].

Известно, что замена одного или нескольких атомов кислорода в краун-эфире на другие донорные атомы может существенно изменить способность лиганда связывать катионы металлов [3]. Например, 1,10-дитиа-18-краун-6-эфир проявляет очень низкое сродство к катионам щелочных металлов по сравнению с 18-краун-6-эфиром, но в то же время образует намного более устойчивые комплексы с катионами тяжелых металлов в органических растворителях [3]. Большой интерес представляют соединения, способные образовывать комплексы типа «гость-хозяин» с органическими молекулами, например, «комплексанты» для

биогенных диаминов, катехоламинов, аминокислот и других азотсодержащих биологически активных соединений [2,3]. Недавно синтезирован бициклический лиганд (называемый также «бис-краун-эфир»), состоящий из двух циклополиэфирных фрагментов и протонированного полиамина, способного образовывать комплекс с аминокислотами [6]. В этом случае положительно заряженный полиамин взаимодействует с карбоксильными группами аминокислот, а циклополиэфирные фрагменты взаимодействуют с протонированными амино-группами [6]. Краун-эфиры, имеющие этиленовые связи, способны к реакции обратимой *цис – транс* фотоизомеризации под действием света видимого диапазона. Это явление широко используется для создания фотопереключаемых молекул

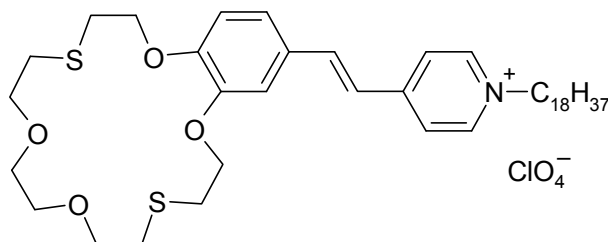
краун-эфиров, перспективных для создания оптических хемосенсорных материалов [7–9].

**Целью данной работы** являлось создание и исследование монослоев на основе амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфира (КСК29), способного образовывать комплексы с катионами ртути.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы

Синтез амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфира (шифр синтеза – КСК29) осуществлен в ЦФ РАН Громовым С.П. и сотрудниками его лаборатории и описан ранее [10]. Общая формула  $C_{45}H_{68}ClNO_8S_2$ . Строение молекулы КСК29 указано ниже.



### 2.2 Методы исследования

В качестве основных методов исследования использовали измерения изотерм поверхностного давления ( $\pi$ ) и поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) от величины площади ( $A$ ), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое. По полученным изотермам  $\pi - A$  на молекулу в монослое сделали вывод о фазовом состоянии и плотности упаковки молекул КСК29 на границе раздела фаз. Величину поверхностного давления определяли по формуле [2]:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma,$$

где  $\gamma_0$  и  $\gamma$  — поверхностные натяжения чистой поверхности водной субфазы и поверхности с нанесенным ПАВ, которые выражаются в мН/м. Для измерения поверхностного давления методом Вильгельми [2] приме-

няли модернизированную лэнгмюровскую установку фирмы «NIMA-NFT» (Англия, ФРГ), метод основан на измерении «выталкивания» (изменении положения) полупогруженной в водную субфазу тонкой пластинки бумаги (15x15 мм) до и после нанесения раствора КСК29 в хлороформе. Для повышения точности измерений (0,01 мН/м)  $\pi$ -А изотерм КСК29 все параметры поддерживали постоянными в эксперименте, изменяя только концентрацию солей в водной субфазе.

Значения  $\Delta V$  монослоя КСК29 на границе раздела вода/воздух рассчитывали из уравнения Гельмгольца [2]:

$$\Delta V = n \mu (1/\epsilon_0),$$

где  $n$  — число молекул в монослое,  $\mu$  — среднее значение эффективного дипольного момента на молекулу в плоскости, нормальной к поверхности раздела фаз,  $\epsilon_0$  — проницаемость

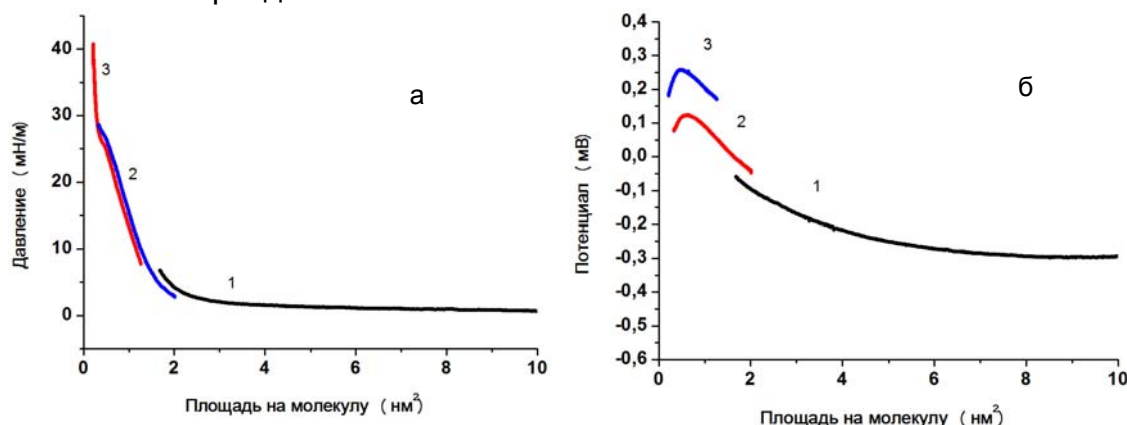
вакуума. Изотермы  $\Delta V - A$  на молекулу в монослое получали методом вибрирующего электрода, в основе которого лежит измерение потенциала между дисковым металлическим электродом, вибрирующим с ультразвуковой частотой в нескольких мм над поверхностью водной субфазы, и Pt-электродом, погруженным в водную субфазу.

Спектральные характеристики полученных монослоев изучали с использованием спектрофотометрической системы на базе спектрофотометра Hitachi 330 [2]. Монослои КСК29 формировали или на бидистиллированную воду, или на водных растворах перхлората ртути(II) с концентрациями от  $10^{-8}$  до  $10^{-3}$  М, и переносили на кварцевые или стеклянные подложки для измерения спектров поглощения монослоев КСК29 в области 350–600 нм (увеличение интенсивности при длинах волн менее

350 нм связано с поглощением стекла). Ошибка измерения длины волны максимума поглощения составляет 1 нм, а ошибка измерения интенсивности поглощения — 0,00001 отн.ед.

### 3. Результаты и обсуждение

На начальном этапе исследования нами были изучены монослои нового КСК29, полученные путем нанесения раствора индивидуального КСК29 (1,074 мМ в хлороформе) на бидистиллированную воду и растворы солей различных металлов. Наличие небольшого, но воспроизводимого давления (порядка 0,5 мН/м), при нанесении раствора индивидуального КСК29 на бидистиллированную воду в количестве 5 мкл (рис. 1а, кривая 1), явилось первым неожиданным эффектом, с которым мы столкнулись при исследовании этого нового фотоувеличительного ионофора.



**Рис. 1.** Изотермы а) поверхностного давления ( $\pi$ ) и б) зависимости поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) от площади ( $A$ ), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое на поверхности бидистиллированной воды при разных нанесениях: 5 мкл (1), 25 мкл (2), 40 мкл (3) при 20°C

В дальнейших исследованиях при нанесении растворов КСК29 в количестве 25 и 40 мкл (рис. 1а, кривые 2,3) было обнаружено, что соединение КСК29 образует нестабильные жидко-растянутые монослои на воде. Однако давление коллапса жидко-растянутого состояния (I) монослоя индивидуального КСК29 было достаточно высоким и находилось в интервале 27–28 мН/м при

$A=0,40-0,5$  нм<sup>2</sup>/молекулу (рис. 1а, кривая 3). Это свидетельствует о практически горизонтальном расположении сложной молекулы КСК29 относительно поверхности раздела фаз в начальный момент эксперимента (через 5 минут после нанесения раствора на бидистиллированную воду). Для указанных нанесений монослоев КСК29 на водной субфазе наблюдается постепенное возрастание значений поверхностного потен-

циала от -300 до -100 мВ в широкой области от  $A = 10 \text{ нм}^2$  до  $A = 2 \text{ нм}^2$  (рис. 1б, кривая 1), от -50 до +100 мВ в широкой области от  $A = 2,0 \text{ нм}^2$  до  $A = 0,5 \text{ нм}^2$  (рис. 1б, кривая 2), от +150 до +250 мВ в широкой области от  $A = 1,2 \text{ нм}^2$  до  $A = 0,4 \text{ нм}^2$  (рис. 1б, кривая 3). Дальнейшее падение значений потенциала при более малых площадях связано с техническими условиями измерения малых площадей монослоя вблизи вибрирующего электрода (при больших нанесениях от 65 до 100 мкл в этой области значения потенциала не изменяются). Небольшое увеличение значений поверхностного давления в этой области (т.е. при малых площадях) связано с переходом в жидко-растянутое состояние (II) монослоя индивидуального КСК29.

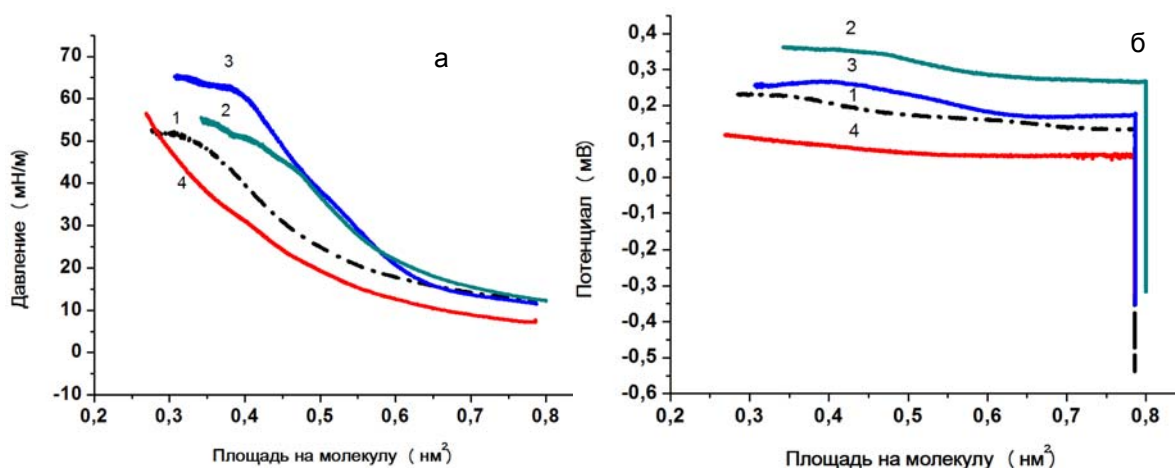
Удивительно то, что даже при нанесении 65 мкл раствора КСК29 начальное давление монослоя составляет порядка 12 мН/м при  $A=0,78 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$ . Давление коллапса в жидко-растянутом состоянии (II) монослоя индивидуального КСК29 было достаточно высоким и находилось в интервале 50-51 мН/м при  $A=0,30-0,35 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$  (рис. 2а, кривая 1). Как фундаментальный, так и практический интерес представляло изучение взаимодействия КСК29 в монослое с солями тяжелых металлов из водной субфазы. Изотермы для монослоев КСК29 на растворах солей тяжелых металлов (в частности – перхлората ртути) имеют качественное подобие с таковыми на воде при ряде количественных отличий (рис. 1). Так, начальная точка сжатия монослоя практически одинакова при всех концентрациях ртути (от  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  М) при одинаковом объеме (65 мкл) наносимого КСК29 и составляет 7,6–12,0 мН/м при  $A=0,78-0,80 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$  (рис. 2а, кривые 2-4), что в среднем соответствует таковому на воде (рис. 2а, кривая 1). При равномерном сжатии монослоев КСК29 до давления порядка 30 мН/м площади на молекулу составляют

$0,45 \text{ нм}^2$  на воде,  $0,54 \text{ нм}^2$  при концентрации перхлората ртути  $10^{-6}$  М,  $0,50 \text{ нм}^2$  — при  $10^{-5}$  М,  $0,43 \text{ нм}^2$  — при  $10^{-4}$  М (рис. 2а, кривые 2-4). Давление коллапса для монослоев КСК29 на растворах ртути составляет от 53 мН/м до 62 мН/м для концентраций  $10^{-6}$  М– $10^{-4}$  М соответственно (рис. 2а).

Значительные различия параметров изотерм поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу КСК29, в случае  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  и воды объясняются образованием специфических комплексов между макроциклическим фрагментом КСК29 и катионом  $\text{Hg}^{2+}$ . Существенное увеличение площади монослоя в случае концентраций  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$   $10^{-6}$ – $10^{-5}$  М можно объяснить межмолекулярным отталкиванием комплексов (КСК29– $\text{Hg}^{2+}$ ), которые имеют нескомпенсированный положительный заряд. С другой стороны уменьшение площади монослоя в случае концентрации  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  порядка  $10^{-4}$  М скорее всего связано с уходом части комплексов с поверхности раздела фаз в водную субфазу в виде супрамолекулярных агрегатов.

Для монослоев КСК29 на растворах разной концентрации  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  от  $10^{-8}$  до  $10^{-3}$  М в водной субфазе наблюдается качественные изменения характера изотерм поверхностного потенциала (рис. 2б, 3б). При концентрации  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$  М в водной субфазе наблюдается постепенное возрастание значений поверхностного потенциала (на 500–600 мВ) в широкой области значений площадей на молекулу КСК29 (от  $A = 1,9 \text{ нм}^2$  до  $A = 0,3 \text{ нм}^2$ ) (рис. 2б, кривые 2–4), что характерно также для монослоев КСК29 на бидистиллированной воде (рис. 2б, кривая 1). При концентрации  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  М в водной субфазе наблюдается резкий скачок значений поверхностного потенциала (на 300 мВ) в очень узкой области значений площадей на молекулу КСК29 (от  $A = 1,2 \text{ нм}^2$  до  $A = 1,1 \text{ нм}^2$ ) (рис. 3б).



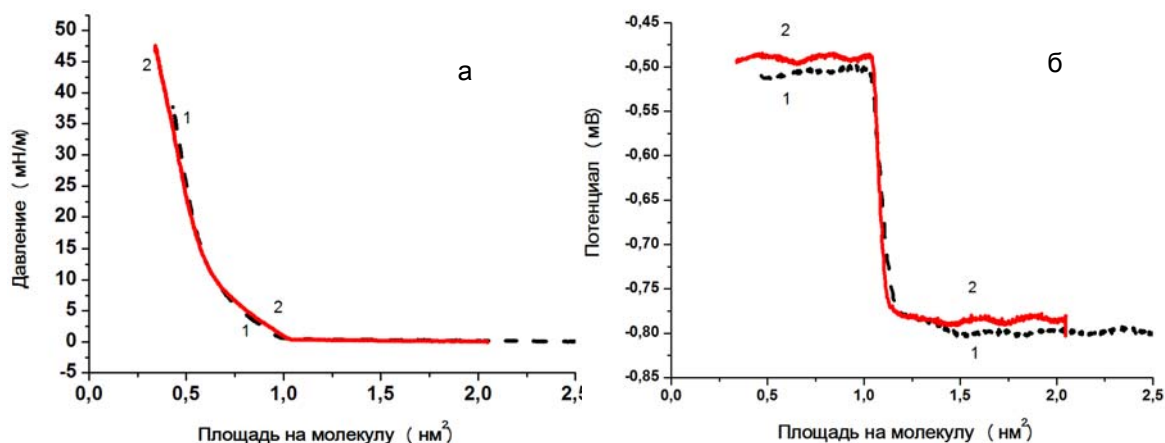


**Рис. 2.** Изотермы а) поверхностного давления ( $\pi$ ) и б) зависимости поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) от площади ( $A$ ), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое на поверхности дистиллированной воды (1) и водных растворов  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  при  $20^\circ\text{C}$  и различных концентрациях:  $10^{-6}$  М (2),  $10^{-5}$  М (3) и  $10^{-4}$  М (4)

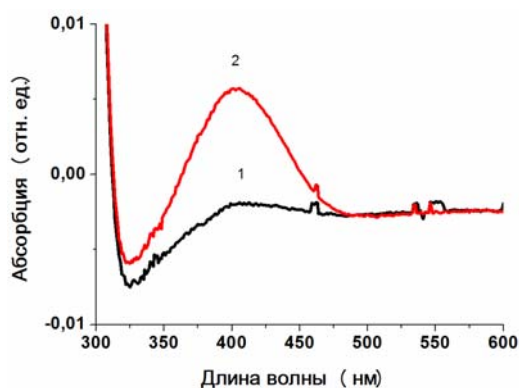
Это является дополнительным важным свидетельством образования комплексов КСК29 с катионами ртути. Разные абсолютные величины изменений поверхностного потенциала для всех исследованных случаев (рис. 3) можно привести к общему относительному интервалу значений  $\Delta V$  (порядка 300–600 мВ) независимо от того, постепенно или скачкообразно эти параметры возрастают. Две изотермы зависимости поверхностного давления и поверхностного потенциала от площади, приходящейся на молекулу КСК29 в монослое на поверхности водных растворов  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  с одинаковой концентрацией  $10^{-3}$  М (рис. 3а и 3б, кривые 1 и 2), приведе-

ны в данном случае как показатель резкого скачка  $\Delta V$  и наглядное доказательство стабильности монослоя КСК29 в присутствии высоких концентраций ртути, а также и воспроизводимости измерений.

Для подтверждения вышеприведенных данных проведено сравнительное исследование спектров поглощения монослоев соединения КСК29, перенесенных с бидистиллированной воды и водных растворов  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  при постоянном поверхностном давлении (порядка 10 мН/м) (рис.4). Как видно из рисунка 4, во всех случаях наблюдаются широкие максимумы поглощения в области 350–450 нм.



**Рис. 3.** Изотермы а) поверхностного давления ( $\pi$ ) и б) зависимости поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) от площади ( $A$ ), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое на поверхности водных растворов  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  в концентрации  $10^{-3}$  М при разных нанесениях: 20 мкл (1), 25 мкл (2),  $20^\circ\text{C}$



**Рис. 4.** Спектры КСК29 в монослое на поверхности воды (1) и на поверхности  $10^{-5}$  М водного раствора  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  (2) при поверхностном давлении  $10 \text{ мН/м}$ ,  $20^\circ\text{C}$

Конкретно для монослоя соединения КСК29, перенесенного с бидистиллированной воды этот максимум является «слабо выраженным» (скорее «эффективным») и составляет  $0,00214$  отн.ед. при  $429 \text{ нм}$  и водных растворов  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  (рис. 4, кривая 1). При этой же длине волны интенсивность поглощения для монослоя со-

единения КСК29, перенесенного с  $10^{-5}$  М водного раствора  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  составляет  $0,00335$  отн.ед., т.е. на  $57\%$  выше, чем для монослоя, перенесенного с воды. Максимум поглощения для монослоя соединения КСК29, перенесенного с  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  составляет  $0,00575$  отн.ед. при  $406 \text{ нм}$ , что на  $209\%$  выше, чем для монослоя, перенесенного с воды (рис. 4). Таким образом, сдвиг максимума поглощения монослоя КСК29 в присутствии солей ртути составляет  $23 \text{ нм}$  в коротковолновую область. Это является дополнительным и прямым свидетельством образования комплекса между КСК29 и катионами ртути.

**Благодарности.** Работа выполнялась по проектам Минобрнауки РФ и РФФИ. Авторы благодарят чл.-корр. РАН, проф. С.П.Громова, к.х.н. А.И. Ведерникова и С. Сазонова (ЦФ РАН) за предоставление образцов КСК29; проф. Д. Мебиуса (МПИ, Геттинген, ФРГ) за помощь в обработке и обсуждении отдельных результатов.

### Список использованной литературы

1. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* / Lehn J.-M. — Weinheim, VCH, 1995. — 281 p.
2. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные системы на границе раздела фаз как модели биомембран и наноматериалов / С.Ю. Зайцев. — Донецк, Норд-Компьютер, 2006. — 189 с.
3. Громов С.П. Супрамолекулярная органическая фотохимия краунсодержащих стироловых красителей / С.П. Громов, М. В. Алфимов // Изв. РАН. Сер. хим. — 1997. — Т. 46, № 4. — С. 641–665.
4. Sergeeva T.I. Organisation in monolayers at the air–water interface of butadienyl dyes containing benzodithiacrown-ether or dimethoxybenzene / Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D., Zaitsev S.Yu. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2005. — V. 264. — P. 207–214.
5. Sergeeva T.I., Zaitsev S.Yu., Tsarkova M.S., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Druzhinina T.S., Möbius D. Monolayers of a novel ionoselective butadienyl dye // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2003. — V. 265. — P. 77–82.
6. Zaitsev S.Yu. Ultrathin chemosensing films with a photosensitive bis(crown ether) derivative / Zaitsev S.Yu., Zarudnaya E.N., Möbius D., Bondarenko V.V., Zaitsev I.S., Ushakov E.P., Lobova N. A., Vedernikov A. I., Gromov S. P., Alfimov M. V. // *Mendeleev Communications*. — 2008. — V. 18, №6. — P.270–272.
7. Ушаков Е.Н. Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров / Е.Н. Ушаков, М.В. Алфимов, С.П. Громов // *Успехи химии*. — 2008. — Т. 77, № 1. — С. 39–59.
8. Зайцев С. Ю. Мембранные наноструктуры на основе биологически активных соединений для бионанотехнологии / С. Ю. Зайцев // *Российские нанотехнологии*. — 2009. — Т. 4, № 7–8. — С. 6–18.
9. Зайцев С. Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий / С. Ю. Зайцев. — М.: ЛЕНАНД, 2010. — 208 с.
10. Алфимов М.В. «Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 23. Синтез и комплексообразование *цис*-изомеров фотохромных дитиа-15(18)-краун-5(6)-эфиров» / М.В. Алфимов, А.И. Ведерников, С.П. Громов, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова // *Известия АН, Сер. хим.* — 1997. — № 12. — С. 2213–2220.

Надійшла до редколегії 06.10.2012

© Зайцев И.С., Соловьева Д.О., Зайцев С.Ю., 2012

УДК 544.77

**И. С. Зайцев, Д. О. Соловьева, М. С. Царькова, С. Ю. Зайцев** (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И.Скрябина»)

### ПОЛИМЕРНЫЕ МОНОСЛОИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ АМФИФИЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ БЕНЗОДИТИА-КРАУН-ЭФИРА НА ВОДЕ И СОЛЯХ РТУТИ

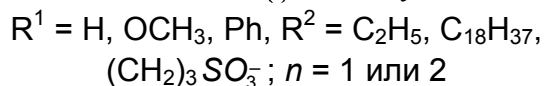
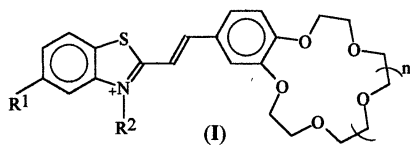
Получены и исследованы смешанные монослои амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфиров (КСК29) с поливинилстеаратом (ПВС). Показано, что для смешанных монослоев КСК29 – ПВС 1:2 на воде наблюдаются два состояния: жидко-растянутое (I) и жидко-конденсированное (II), которые иллюстрируют вклад каждого из компонентов в смешанный монослой: состояние (I) связано с присутствием КСК29, а состояние (II) определяется присутствием ПВС. Значительные изменения в изотермах смешанных монослоев и спектрах их поглощения на солях ртути по сравнению с водой свидетельствуют о способности КСК29 к образованию комплексов с катионами ртути. Такие полимер-КСК29 монослои перспективны как новые наноматериалы для хемосенсорных систем.

**Ключевые слова:** монослои, мембраны, краун-эфир, ионоселективность, фоточувствительность, ртуть.

Одержано та вивчено змішанні мономолекулярні шари амфифільного та фото чутливого похідного дитіакраун-ефірів (КСК29) з полівінілстеаратом (ПВС). Відмічено, що для змішаних моношарів КСК29-ПВС у співвідношенні 1:2 на воді характерні рідино-розтягнутий (I) і рідино-конденсований (II) стан, кожний із яких показує внесок компонентів в утворення змішаного стану. Стан (I) відноситься до дії КСК29, а стан (II) до дії ПВС. Значні зміни в ізотермах змішаних моношарів і спектрах їх поглинання на солях ртуті порівняно з водою свідчать про властивості КСК29 до утворення комплексів з катіонами ртуті. Такі полімер-КСК29 моношари перспективні як нові наноматеріали для хемосенсорних систем.

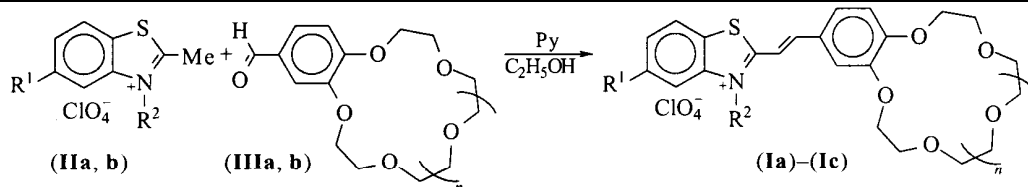
**Ключові слова:** моношари, мембрани, краун-ефір, іоноселективність, фоточутливість, ртуть.

**Введение.** Одной из активно развивающихся областей супрамолекулярной химии является создание и исследование мономолекулярных слоев (монослоев) многофункциональных поверхностно-активных соединений (ПАВ) [1–3]. К ним относятся производные амфифильных фоточувствительных краун-эфиров на границе раздела фаз, которые имеют фундаментальное и практическое значение [1–3]. В последнее время активно изучаются свойства нового класса фотохромных соединений — краунсодержащих стироловых красителей (КСК) типа (I):



Наличие краун-эфирного фрагмента в КСК способствует их селективному связыванию с катионами металлов. Как показали исследования в солевых растворах, взаимодействие краун-эфира с катионом металла оказывает влияние на широкий спектр физико-химических свойств его молекулы. Фотохромные свойства КСК обусловлены возможностью превращений их молекул в ходе двух фотоиндуцированных обратимых реакций: E-Z-изомеризация двойной связи и [2+2]-фотоциклоприсоединение с образованием замещенных циклобутанов.

Главный интерес представляют соединения **Ia-Ic**, синтезированные в Центре фотохимии (ЦФ РАН) сотрудниками под руководством С. П. Громова и М. В. Алфимова, по следующей схеме:

(IIa): R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup> = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>;(IIb): R<sup>1</sup> = NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

(IIIa): n = 1;

(IIIb): n = 2.

(Ia): R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup> = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, n = 1;(Ib): R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>O, R<sup>2</sup> = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, n = 2;(Ic): R<sup>1</sup> = NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n = 1.

При изучении КСК **Ia-Ic** установлено, что они способны образовывать стабильные монослои на границе раздела фаз воздух/вода и воздух/растворы солей щелочных металлов. Площадь, приходящаяся на одну молекулу КСК, минимальна на поверхности воды и возрастает с увеличением концентрации солей в водной субфазе.

Увеличение площади, приходящейся на одну молекулу КСК, для растворов всех исследованных солей указывает на образование красителями комплексов с катионами металлов. Введение катиона в полость краун-эфирного фрагмента приводит к увеличению взаимного отталкивания положительно заряженных молекул в монослое. Применением методов измерения изотерм давления, АСМ и электронной спектроскопии обнаружено, что структура исходного КСК и катиона металла оказывают существенное влияние на организацию молекул в монослоях. Обратимые изменения в спектрах поглощения монослоев КСК на поверхности солевых субфаз при фотооблучении зависят от природы катиона металла, характера упаковки молекул в монослое и являются следствием протекания обратимой *E-Z*-изомеризации. Таким образом, для КСК **Ia-Ic**, имеющих различные размеры циклов, длину и положение алкильного заместителя в молекуле, найдены оптимальные условия образования прочных монослоев на основе указанных КСК и их комплексов с катионами щелочных металлов [4-7].

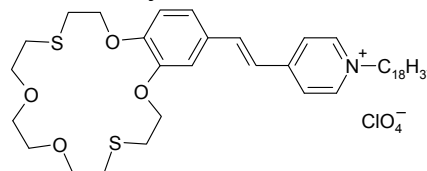
Целью данной работы являлось создание и исследование сме-

шанных монослоев на основе амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфира (КСК29) и поливинилстеарата (ПВС), как прототипа хемосенсорных материалов для детекции катионов ртути.

## 1. Экспериментальная часть

### 1.1. Материалы

Синтез амфифильного и фоточувствительного производного дитиакраун-эфира (шифр синтеза – КСК29) осуществлен в ЦФ РАН Громовым С.П. и сотрудниками его лаборатории и описан ранее [8]. Общая формула C<sub>45</sub>H<sub>68</sub>ClNO<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Строение молекулы КСК29 указано ниже.



### 2.2 Методы исследования

В качестве основных методов исследования использовали измерения изотерм поверхностного давления ( $\pi$ ) и поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) от величины площади ( $A$ ), приходящейся на молекулу КСК29 в монослое. По полученным изотермам  $\pi$ - $A$  на молекулу в монослое сделали вывод о фазовом состоянии и плотности упаковки молекул КСК29 на границе раздела фаз. Для измерения поверхностного давления методом Вильгельми [2] применяли модернизированную ленгмюровскую установку фирмы «NIMA-NFT» (Англия, ФРГ), метод основан на измерении «выталкивания» (изменении положения) полупогруженной в водную субфазу

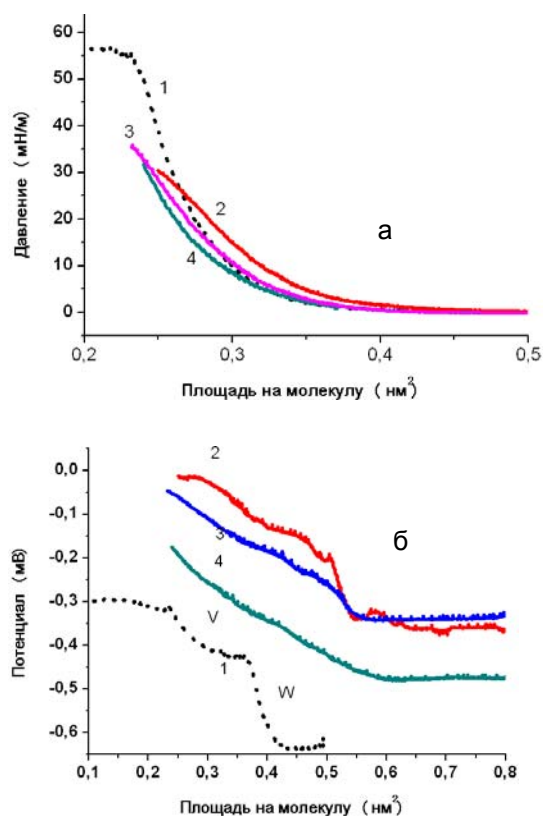
тонкой пластинки бумаги (15x15 мм) до и после нанесения раствора КСК29 в хлороформе. Для повышения точности измерений (0,01 мН/м)  $\pi$ -A изотерм КСК29 все параметры поддерживали постоянными в эксперименте, изменяя только концентрацию солей в водной субфазе. Изотермы  $\Delta V$ -A на молекулу в монослое получали методом вибрирующего электрода, в основе которого лежит измерение потенциала между дисковым металлическим электродом, вибрирующим с ультразвуковой частотой в нескольких мм над поверхностью водной субфазы, и Pt-электродом, погруженным в водную субфазу. Спектральные характеристики полученных монослоев изучали с помощью спектрофотометра Hitachi 330 [2]. Ошибка измерения длины волны максимума поглощения составляет 1 нм, а ошибка измерения интенсивности поглощения — 0,00001 отн.ед.

### 3. Результаты и обсуждение

В предыдущей работе нами были изучены монослои нового амфифильного фоточувствительного производного дитиакраун-эфиров под шифром — КСК29, полученные путем нанесения раствора индивидуального КСК29 на бидистиллированную воду и растворы солей ртути. Как было показано, все параметры указанных монослоев индивидуального КСК29, особенно на воде, имеют большой интервал вариаций, что требовало найти второй ПАВ как стабильный компонент такой пленки. На основании наших предыдущих исследований в качестве такого компонента разумно было бы использовать какой-либо поверхностно-активный полимер, например, наиболее хорошо исследованный поливинилстеарат (ПВС).

Для подтверждения данных о большей стабильности монослоев (как на воде, так и солях различных

металлов) нами были изучены монослои ПВС, как амфифильного полимера наиболее простого строения, обладающего хорошими поверхностно-активными свойствами. Обнаружено, что индивидуальный ПВС образует стабильные жидкоконденсированные монослои на воде с давлением коллапса 66 мН/м при  $A=0,23$  нм<sup>2</sup>/молекулу (рис. 1а).



**Рис. 1.** Изотермы а) поверхностного давления ( $\pi$ ) и б) зависимости поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) от площади ( $A$ ), принадлежащей на молекулу ПВС в монослое на поверхности дистиллированной воды (1) и водных растворов  $Hg(ClO_4)_2$  при различных концентрациях:  $10^{-6}$  М (4),  $10^{-5}$  М (кривая 3) и  $10^{-4}$  М (2) при 20°C

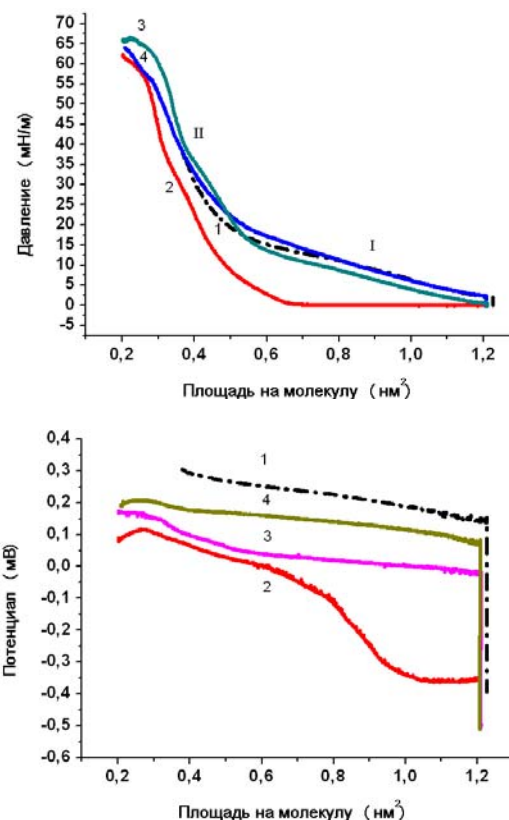
В отличие от КСК29 монослои ПВС практически одинаковы (в пределах ошибки измерения) при различных нанесениях (от 10–100 мкл при концентрации 1,71мМ). Заметное увеличение давления ( $\pi > 1$  мН/м) начинается с площадей 0,38 нм<sup>2</sup>/молекулу, а при 10 мН/м и 30 мН/м площадь монослоя ПВС составляет 0,30 нм<sup>2</sup>/молекулу и 0,26 нм<sup>2</sup>/молекулу соответственно (рис. 1а). В присутствии перхлората ртути

начальные параметры образования монослоя ПВС не изменяются однако при 10 мН/м площадь на молекулу варьируется от 0,32 до 0,29 нм<sup>2</sup> в диапазоне концентраций ртути 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup> М, а при 30 мН/м площадь на молекулу варьируется от 0,24 до 0,25 нм<sup>2</sup> в диапазоне концентраций ртути 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup> М (рис. 1а). Таким образом, количественные изменения изотерм давления от площади при различных концентрациях ртути находятся в пределах ошибки измерения и соответствуют таковым на бидистиллированной воде, т.е. специфического взаимодействия полимера с ионами ртути не происходит.

Для монослоев ПВС на бидистиллированной воде, наблюдается достаточно резкий скачок (W) в области площадей  $A = 0,42-0,36$  нм<sup>2</sup> и более плавный скачок (V) в области площадей  $A = 0,32-0,24$  нм<sup>2</sup> (рис. 1б). Необычно, что наблюдаются качественные изменения характера изотерм поверхностного потенциала для монослоев ПВС на растворах Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> разной концентрации от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-5</sup> М в водной субфазе с постепенным возрастанием в широкой области значений (от  $A = 0,6$  нм<sup>2</sup> до  $A = 0,25$  нм<sup>2</sup>) (рис. 1б). Однако для монослоев ПВС на растворах Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> концентрации 10<sup>-4</sup> М, наблюдается достаточно резкий скачок (W) в области площадей  $A = 0,55-0,48$  нм<sup>2</sup> и более плавный скачок (V) в области площадей  $A = 0,48-0,30$  нм<sup>2</sup>, что аналогично таковым на бидистиллированной воде (рис. 1б). Таким образом, изотермы на воде и относительно высоких концентрациях ртути качественно подобны с небольшими количественными отличиями, что свидетельствует о незначительном (неспецифическом) влиянии ртути на полимерные монослои. Разные абсолютные величины изменений поверхностного потенциала для всех исследованных случаев (рис. 1б) можно привести к общему относительно

интервалу значений  $\Delta V$  (порядка 350 мВ), независимо от того, постепенно или скачкообразно эти параметры возрастают.

Было изучено несколько соотношений КСК29-ПВС и выбрано соотношение 1:2 (М/М) как наиболее разумное для геометрии смешанного монослоя. Для смешанных монослоев КСК29 – ПВС 1:2 на воде наблюдаются оба состояния: жидкорастянутое (I) – при давлениях от 1 до 15 мН/м в области от 1,2 нм<sup>2</sup>/молекулу до 0,62 нм<sup>2</sup>/молекулу и жидко-конденсированное (II) при давлениях от 20 до 64 мН/м в области от 0,48 нм<sup>2</sup>/молекулу до 0,20 нм<sup>2</sup>/молекулу (рис. 2а).



**Рис. 2.** Изотермы а) поверхностного давления ( $\pi$ ) и б) зависимости поверхностного потенциала ( $\Delta V$ ) от площади ( $A$ ), приходящейся на молекулу ПВС в монослое на поверхности дистиллированной воды (1) и водных растворов Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при различных концентрациях: 10<sup>-8</sup> М (4), 10<sup>-6</sup> М (3) и 10<sup>-4</sup> М (2) при 20°C

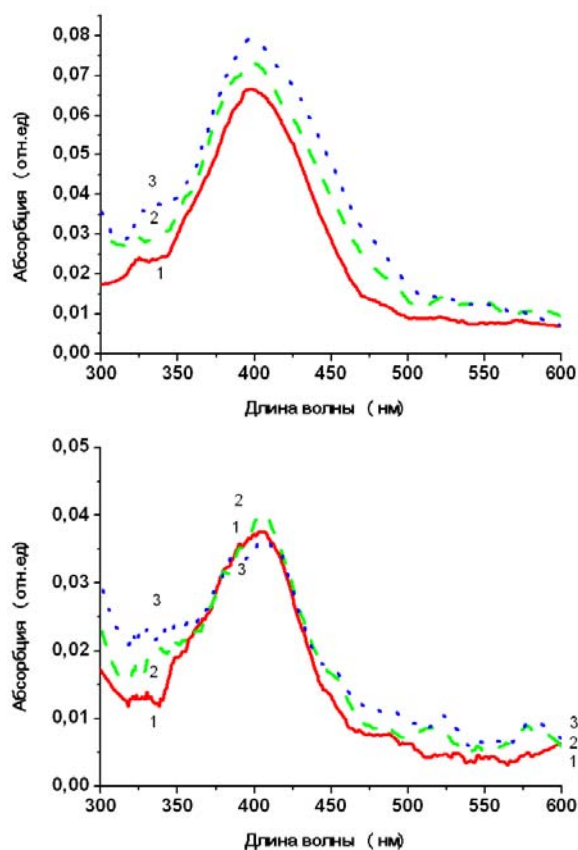
Наличие двух состояний хорошо иллюстрирует вклад каждого из

компонентов в смешанный монослой: состояние (I) связано с присутствием КСК29, а состояние (II) определяется присутствием ПВС. Поэтому неудивительно, что наиболее значительные изменения, связанные с присутствием ртути в водной субфазе, наблюдаются в состоянии (I). А именно, в диапазоне давлений от 1 до 15 мН/м площади на молекулу уменьшаются вначале незначительно до 0,58 нм<sup>2</sup>/молекулу при 15 мН/м (при концентрациях ртути 10<sup>-8</sup>–10<sup>-6</sup> М) или очень резко до 0,44 нм<sup>2</sup>/молекулу при 15 мН/м (при концентрации ртути 10<sup>-4</sup> М) (рис. 2а). Площадь на молекулу в состоянии (II) изменяется от 0,50 до 0,40 нм<sup>2</sup> при 20 мН/м и от 0,32 до 0,23 нм<sup>2</sup> при 60 мН/м (при изменении концентрации ртути от 10<sup>-8</sup> до 10<sup>-4</sup> соответственно). Указанные изменения площади особенно заметны, поскольку для большей наглядности влияния КСК29 в смешанном монослое во всех кривых на рисунках 2а и 2б площадь приведена в расчете на молекулу ПВС. Давление коллапса немного уменьшается и составляет от 56 до 62 мН/м (при площадях от 0,26 до 0,22 нм<sup>2</sup>/молекулу) для смешанного монослоя КСК29 – ПВС 1:2 на 10<sup>-4</sup> М Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рис. 2а).

Параметры изотерм поверхностного потенциала от площади для монослоев на солях ртути при низких концентрациях (10<sup>-8</sup>–10<sup>-5</sup> М) не проявляют характерных особенностей, отличающих состояния (I) и (II) (во всех случаях здесь наблюдается постепенное увеличение значений потенциала, рис. 2б, кривые 3 и 4). Однако при концентрации ртути 10<sup>-4</sup> М (рис. 2б, кривая 2) наблюдается два состояния смешанного монослоя (жидко-растянутое и жидко-конденсированное): при площадях от 1,05 нм<sup>2</sup>/молекулу до 0,7 нм<sup>2</sup>/молекулу резкое увеличение значений потенциала от -350 мВ до -50 мВ (состояние I) и дальнейшее постепенное увеличение значений по-

тенциала от -50 мВ до +100 мВ (состояние II). Указанные изменения параметров изотерм при относительно высоких концентрациях ртути является дополнительным свидетельством образования комплексов между макроциклическим фрагментом КСК29 и катионом Hg<sup>2+</sup>.

Для подтверждения вышеприведенных данных проведено сравнительное исследование спектров поглощения смешанных монослоев КСК29-ПВС, непосредственно на бидистиллированной воде и водных растворах Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рис. 3а и 3б).



**Рис. 3.** Спектры КСК29-ПВС в монослое на поверхности а) воды и б) 10<sup>-4</sup> М водного раствора Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при разных поверхностных давлениях: 10 мН/м (1), 20 мН/м (2), 30 мН/м (3), 20°С

Во всех случаях наблюдаются широкие максимумы поглощения с различной интенсивностью в области 350–450 нм. Конкретно для смешанного монослоя КСК29-ПВС на бидистиллированной воде этот максимум при 400±1 нм является достаточно интенсивным (0,065 и 0,080 отн.ед.

при 10 и 30 мН/м соответственно) (рис.3а, кривые 1 и 3). Существенное увеличение интенсивности в максимуме поглощения при увеличении поверхностного давления связано с увеличением эффективной концентрации хромофора на единицу площади монослоя (при уменьшении площади на молекулу).

Интенсивность в максимуме поглощения (при  $410 \pm 1$  нм) для смешанного монослоя КСК29-ПВС на растворе  $10^{-4}$  М  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  составляет от 0,037 до 0,040 отн.ед. при поверхностном давлении от 10 до 30 мН/м (рис.3б, кривые 1–3), интенсивность поглощения уменьшается более чем в 2 раза. Интересной особенностью для смешанного монослоя КСК29-ПВС на растворе  $10^{-4}$  М  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  является слабая зависимость интенсивности от поверхностного давления и значительное уменьшение интенсивности в максимуме поглощения при коллапсе монослоя. Таким обра-

зом, сдвиг максимума поглощения смешанного монослоя КСК29-ПВС в присутствии солей ртути составляет порядка 10 нм в длинноволновую область. Это является дополнительным и прямым свидетельством образования комплекса между КСК29 и катионами ртути.

Таким образом, получены смешанные монослои КСК29-ПВС чувствительные к присутствию катионов ртути в водной субфазе в широком диапазоне концентраций, что может служить прототипом хемосенсорного наноматериала.

**Благодарности.** Работа выполнялась по проектам Минобрнауки РФ и РФФИ. Авторы благодарят чл.-корр. РАН, проф. С.П.Громова, к.х.н. А.И. Ведерникова и С. Сазонова (ЦФ РАН) за предоставление образцов КСК29; проф. Д. Мебиуса (МПИ, Геттинген, ФРГ) за помощь в обработке и обсуждении отдельных результатов.

### Список использованной литературы

1. Зайцев С. Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий / С. Ю. Зайцев. — М.: ЛЕНАНД, 2010. — 208 с.
2. Зайцев С. Ю. Мембранные наноструктуры на основе биологически активных соединений для бионанотехнологии / С. Ю. Зайцев // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4, № 7–8. — С. 6–18.
3. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные системы на границе раздела фаз как модели биомембран и наноматериалов / С.Ю. Зайцев. — Донецк, Норд -Компьютер, 2006. — 189 с.
4. Sergeeva T.I. Organisation in monolayers at the air–water interface of butadienyl dyes containing benzodithiacrown-ether or dimethoxybenzene / Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Möbius D., Zaitsev S.Yu. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2005. — V. 264. — P. 207–214.
5. Sergeeva T.I. Monolayers of a novel ionoselective butadienyl dye / Sergeeva T.I., Zaitsev S.Yu., Tsarkova M.S., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Druzhinina T.S., Möbius D. // Journal of Colloid and Interface Science. — 2003. — V. 265. — P. 77–82.
6. Zaitsev S.Yu. Ultrathin chemosensing films with a photosensitive bis(crown ether) derivative / Zaitsev S.Yu., Zarudnaya E.N., Möbius D., Bondarenko V.V., Zaitsev I.S., Ushakov E.P., Lobova N. A., Vedernikov A. I., Gromov S. P., Alfimov M. V. // Mendeleev Communications. — 2008. — V. 18, № 6. — P. 270–272.
7. Ушаков Е.Н. Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров / Е.Н. Ушаков, М.В. Алфимов, С.П. Громов // Успехи химии. — 2008. — Т. 77, № 1. — С. 39–59.
8. Алфимов М.В. Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 23. Синтез и комплексообразование *cis*-изомеров фотохромных дитиа-15(18)-краун-5(6)-эфиров / М.В. Алфимов, А.И. Ведерников, С.П. Громов, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова // Известия АН, Сер. хим. — 1997. — № 12. — С. 2213–2220.

Надійшла до редколегії 06.03.2012

© Зайцев І. С., Соловьева Д. О., Царькова М. С., Зайцев С. Ю., 2012



УДК 547.56:547.233:541.127/128

**С.Н. Лящук, Т.Ф. Дорошенко** (Институт физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, г. Донецк)

### РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 2-АРИЛИДЕНАМИНО-1,3-ТИАЗОЛОВ К ТИОАЛЬДЕГИД-S,S-ДИОКСИДАМ

*Реакции присоединения 2-арилденамино-1,3-тиазолов к тиоальдегид--S,S-диоксидам вместо ожидаемых продуктов [2+2]-циклоприсоединения приводят к новому классу соединений – изомерным 1,3-тиазолотиадиазин-S,S-диоксидам. Природа заместителя слабо влияет на соотношение изомеров. Результаты полуэмпирических расчетов подтверждают наблюдаемое соотношение изомеров.*

**Ключевые слова:** тиоальдегиддиоксиды, основания Шиффа, циклоприсоединение, изомеры, полуэмпирические расчеты

*Реакції приєднання 2-ариліденаміно-1,3-тіазолів до тиоальдегід-S,S-діоксидів замість очікуваних продуктів [2+2]-циклопрієднання приводять до нового класу сполук — ізомерним 1,3-тіазолотиадіазин-S,S-діоксидам. Природа замісника слабо впливає на співвідношення ізомерів. Результати напівемпіричних розрахунків підтверджують експериментально отримане співвідношення ізомерів.*

**Ключові слова:** тиоальдегіддіоксиди, основи Шиффа, циклопрієднання, ізомери, напівемпіричні розрахунки

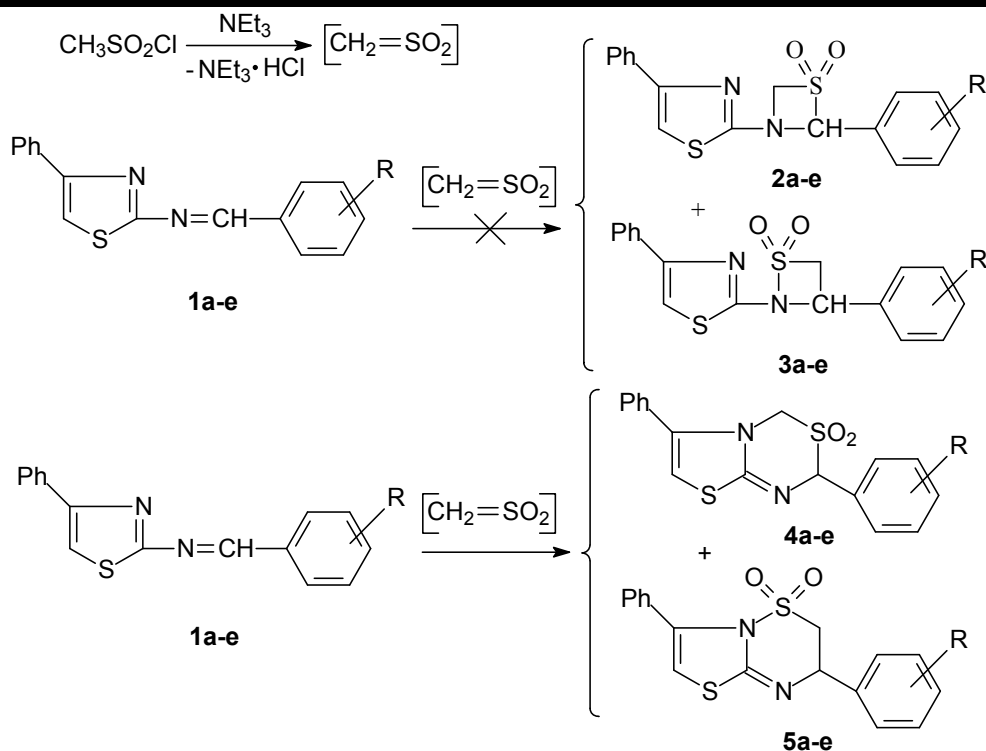
**Введение.** Известно [1; 2], что сульфены — соединения общей формулы  $R_2C=SO_2$  — при реакциях циклоприсоединения, как правило, приводят к образованию четырех- и шестичленных серусодержащих гетероциклических соединений. Эти реакционноспособные соединения являются электрофилами средней силы, поэтому они легко реагируют с органическими нуклеофилами. В частности, они вступают в реакции с органическими основаниями, которые являются как субстратами, так и катализаторами дальнейших реакций сульфенов [3–4].

В результате исследований последних лет разработаны новые направления использования как функционально-замещенных сульфенов, так и их аддуктов в практике органического синтеза для получения широкого спектра гетероциклических и ациклических соединений [5–8]. Это открывает перспективы для более глубокого изучения малоисследованных реакций, в которых сульфены являются нуклеофильными реаген-

тами, например, в реакциях присоединения к электронодефицитным кратным связям, в частности, основаниям Шиффа. Такое направление весьма перспективно в плане синтеза новых гетероциклических соединений, обладающих комплексом биологически активных свойств: фунгицидных и акарицидных.

Как часть продолжения исследования направлений реакции оснований Шиффа, содержащих гетарильные заместители, с сульфенами, изучены реакции ряда 2-арилденамино-4-фенил-1,3-тиазолов с сульфеном с целью синтеза новых гетероциклических соединений, используя реакцию циклоприсоединения.

**Результаты и обсуждение.** Сульфен получали *in situ* реакцией метансульфохлаорида с триэтиламинном. Показано, что вместо ожидаемых продуктов [2+2]-циклоприсоединения во всех случаях образуется смесь изомерных 1,3-тиазолотиадиазин-S,S-диоксидов, как представлено на схеме.



где R = NMe<sub>2</sub> для **1a-5a**; R = OMe для **1b-5b**; R = H для **1v-5v**; R = Br для **1g-5g**; R = Cl для **1d-5d**; R = NO<sub>2</sub> для **1e-5e**.

#### Схема. Реакция сульфена с 2-арилденамино-4-фенил-1,3-тиазолами

Известно, что 1,3-тиазолы, 1,2,4- и 1,3,5-тиадиазины, а также их производные являются важным классом органических соединений, которые часто имеют широкий спектр биологической активности, в частности, инсектицидной, акарицидной и фунгицидной [9 - 11]. Ранее был опубликован первый пример успешного синтеза гетероциклов класса тиазолтиадиазинов и доказана их структура [12], однако сульфены при этом не использовались.

Исследованная реакция представляет собой нередкий случай, когда участие сульфенов в реакциях циклоприсоединения может привести к образованию соединений, которые синтезировать другими методами затруднительно.

Показано, что смесь синтезированных изомеров, которые образуются в соотношении  $\approx 3:1$  (соответственно, 2,6-диарил-2*H*,4*H*-[1,3]-тиазоло[3,2-*c*]1,3,5]тиадиазин 3,3-диоксиды (соединения **4a-e**) и 3,7-

диарил[1,3]-тиазоло[3,2-*b*]1,2,4]тиадиазин 5,5-диоксиды (соединения **5a-e**)) легко может быть разделена с применением жидкостной препаративной хроматографии (носитель – силикагель, элюент – смесь гексана с этилацетатом (4:1)).

Структура соединений **4a-e** и **5a-e** подтверждена методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Так, в случае простейшего заместителя (R = H), для соединения **4v** в ИК спектре наблюдаются характерные полосы поглощения SO<sub>2</sub>-группы в области  $\nu$  1170 и 1370 см<sup>-1</sup>, а для соединения **5v**, соответственно, в области  $\nu$  1180 и 1330 см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H ЯМР спектрах соединений **4a-e**, снятых в дейтерохлороформе, наблюдаются сигналы метиновых протонов в области  $\delta$  3,55 - 4,00 м.д., метиленовых протонов в области  $\delta$  3,20 - 3,40 м.д., характерный мультиплет ароматических протонов в области  $\delta$  6,40 - 7,30 м.д., а также сигнал синглетного протона в области  $\delta$  8,00 - 8,20 м.д. <sup>1</sup>H ЯМР

спектр соединений 5а-е имеет дублетный сигнал метиленового протона в области  $\delta$  3,45 – 3,65 м.д., мультиплетный сигнал в области  $\delta$  4,80 – 5,00 м.д., сигналы ароматических протонов в области  $\delta$  6,40 – 7,40 м.д. и синглет в области  $\delta$  8,10 - 8,20 м.д.

Соединения 4а-е и 5а-е имеют постоянную температуру плавления и плавятся без разложения. Некоторые их свойства (в том числе индексы хроматографической подвижности  $R_f$ ) представлены в таблице.

**Таблица.** Выходы и некоторые физические характеристики соединений **4а-е** и **5а-е**

№	Соединение	R	Выход, %	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$R_f$
1	4А	4-NME <sub>2</sub>	63	106 – 107	0,62
2	5А	4-NME <sub>2</sub>	19	120 – 121	0,11
3	4Б	4-OME	63	110 – 111	0,72
4	5Б	4-OME	17	125 – 127	0,21
5	4В	H	70	132 – 133	0,61
6	5В	H	20	125 – 126	0,12
7	4Г	4-BR	53	102 – 103	0,52
8	5Г	4-BR	29	95 – 96	0,37
9	4Д	4-CL	68	90 – 91	0,68
10	5Д	4-CL	18	103 – 104	0,20
11	4Е	4-NO <sub>2</sub>	65	95 – 96	0,57
12	5Е	4-NO <sub>2</sub>	19	82 – 83	0,18

Примечание. Во всех случаях изомеры разделяли на хроматографической колонке (носитель – силикагель, элюент – смесь гексана с этилацетатом (4:1)).

Исследованные соединения **4а-е** и **5а-е** образуются с хорошими выходами и представляют собой твердые негигроскопические кристаллические вещества белого или желтого цвета. Они плохо растворяются в воде, но хорошо во многих органических растворителях, например, в хлороформе, этилацетате, хлористом метиле.

Важным является вопрос о причине преимущественного образования одних изомеров в изученной реакции над другими. В случае изомерных соединений качественную картину можно получить даже при сравнении значений энтальпий образования  $H^f$  соответствующих соединений – соединения с меньшим значением  $H^f$  являются более термодинамически выгодными. С этой целью были проведены полуэмпирические квантово-химические расчеты синтезированных соединений в приближениях AM1 [13] и PM3 [14], по программе MOPAC2009 [15] с использованием интерфейса программы Facio-15.1.1 [16]. Во всех случаях

проводили полную оптимизацию геометрии конкретного соединения и значения энтальпии образования соответствовали ей.

Так, для случая, когда R = H (соединения **2в-5в**) получены следующие значения энтальпий образования, кДж/моль: 328,2 (**2в**), 268,3 (**3в**), 173,1 (**4в**), 212,4 (**5в**) (метод AM1); 296,6 (**2в**), 252,5 (**3в**), 166,4 (**4в**), 180,3 (**5в**) (метод PM3). Видно, что соединения **2в** и **3в** обладают значительно более высокой энтальпией образования, чем соединения **4в** и **5в**. Этим объясняется их отсутствие в продуктах реакции. Среди изомеров, которые образуются (соединения **4в** и **5в**) изомер **4в** является термодинамически более выгодным и его доля в смеси должна быть больше, что хорошо согласуется с результатами эксперимента. К сожалению, на основании этих результатов невозможно точно пресказать соотношение изомеров в продуктах.

Для остальных исследованных соединений (**2а, 2б, 2г-е, 3а, 3б, 3г-е; 4а, 4б, 4г-е, 5а, 5б, 5г-е**) полуэмпири-

ческие расчеты дают сходную качественную картину – во всех случаях наиболее термодинамически устойчивыми являются соединения **4а-е**.

#### Экспериментальная часть.

Жидкие реактивы категории чистоты «ч» перед использованием перегоняли, а твердые дважды перекристаллизовывали. Растворители марки «ч» очищали по известным методикам [17; 18]. Соединения марки «хч» и «чда» использовали без дополнительной очистки.

Элементный анализ синтезованных соединений проводили по методикам [19]. ИК спектры записывали на спектрофотометре Specord 75 IR. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР записывали на спектрометре "Bruker Avance II 400" при частоте 400 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан (ТМС).

Синтез и разделение смеси соединений **4в** (2,6-дифенил-2Н,4Н-[1,3]-тиазоло[3,2-с][1,3,5]тиадиазин 3,3-диоксида) и **5в** (3,7-дифенил[1,3]-тиазоло[3,2-б][1,2,4]тиадиазин 5,5-диоксида). К раствору 2-бензилиденамино-4-фенил-1,3-тиазола (0,53 г, 0,002 моля) в тщательно осушенном и свежеперегнанном диоксане (25 мл) добавляли триэтиламин (0,56 мл, 0,004 моля). Затем смесь охлаждали до  $^{\circ}\text{C}$  и по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли раствор метансульфохлаорида (0,23 мл, 0,003 моля) в диоксане (20 мл) на протяжении 30 минут. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали еще 2 часа, выливали на лед, потом экстрагировали смесь продуктов двумя порциями хлороформа (по 50 мл). Экстракт сушили над безводным сульфатом натрия. После выпаривания хлороформа получали неочищенный продукт (смесь изомеров)

с общим выходом 90%. Затем смесь разделяли методом колоночной хроматографии (носитель – силикагель, элюент – смесь гексана с этилацетатом (4:1)).

Для соединения **4в**: выход 70 %,  $T_{\text{пл}}$  132 – 133  $^{\circ}\text{C}$ . ИК спектр (*KBr*),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1370 ( $\text{SO}_2$ ), 1170 ( $\text{SO}_2$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (ТМС,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3,20 с (2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 3,65 с (1H,  $\text{C}_7\text{-H}$ ); 6,40 – 7,20 м (11H,  $H_{\text{ар}}$ ); 8,10 с (1H,  $\text{C}_2\text{-H}$ ). Найдено, %: С 59,4; Н 4,2; N 8,1; S 18,9.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 59,6; Н 4,1; N 8,2; S 18,7.

Для соединения **5в**: выход 20 %,  $T_{\text{пл}}$  125 – 126  $^{\circ}\text{C}$ . ИК спектр (*KBr*),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1330 ( $\text{SO}_2$ ), 1180 ( $\text{SO}_2$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (ТМС,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3,64 д (2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 4,90 дд (1H,  $\text{C}_7\text{-H}$ ); 6,40 – 7,30 м (11H,  $H_{\text{ар}}$ ); 8,20 с (1H,  $\text{C}_2\text{-H}$ ). Найдено, %: С 59,5; Н 4,2; N 8,0; S 18,8.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 59,6; Н 4,1; N 8,2; S 18,7.

Соединения **4а**, **4б**, **4г-е**, **5а**, **5б**, **5г-е** синтезировали по аналогичной методике.

#### Выводы

1. Реакции присоединения 2-арилиденамино-1,3-тиазолов к тиоальдегид--S,S-диоксидам приводят к новому классу соединений – изомерным 1,3-тиазолотиадиазин-S,S-диоксидам

2. Природа заместителя слабо влияет на соотношение изомеров. Все синтезированные соединения стабильны, негигроскопичны и имеют четкие физико-химические параметры.

3. Полуэмпирические расчеты в приближениях AM1 и PM3 подтверждают наблюдаемое соотношение изомеров и могут быть использованы при синтезе соединений аналогичного типа.

#### Список использованной литературы

1. Opitz, G. Sulfine und sulfene – die S-oxide und S,S-dioxide der thioaldehyde und thioketone [Text] / G. Opitz // Angew. Chem. — 1967. — Vol. 79, № 4. — P. 161–177.

2. King J. F. The return of sulfenes [Text] / J. F. King // Acc. Chem. Res. — 1975. — Vol. 8, № 1. — P. 10–17.
3. Lyashchuk, S. N. Sulfene mechanism in pyridine-catalysed reaction of alkanesulfonyl halides with phenols [Text] / S. N. Lyashchuk, Yu. G. Skrypnik, V. P. Besrodnyi // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. — 1993. — № 6. — P. 1153–1159.
4. Лящук С. Н. О структуре аддуктов сульфенов с третичными аминами [Текст] / С. Н. Лящук // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — № 2. — С. 25–30.
5. Лящук С. Н. Синтез и реакционная способность ди- и тетрамеров сульфена в ацетонитриле [Текст] / С. Н. Лящук, В. И. Еня, Т. Ф. Дорошенко // Вопросы химии и химической технологии. — 2006. — № 4. — С. 31–35.
6. Лящук С. Н. Исследование реакций ди- и тетрамеров сульфена и их производных с некоторыми галогенирующими реагентами [Текст] / С. Н. Лящук, Т. Ф. Дорошенко, В. И. Еня // Вопросы химии и химической технологии. — 2007. — № 5. — С. 54–59.
7. Лящук С. Н. Исследование реакций окисления некоторых 3-(N-морфолино)-3-R-тиетан-1,1-диоксидов и термоллиза образующихся продуктов [Текст] / С. Н. Лящук, Т. Ф. Дорошенко // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип. 11 (137). — С. 75–82.
8. Лящук, С. Н. Синтез азасультонов реакцией сульфенов с диарилнитронами [Текст] / С. Н. Лящук, Т. Ф. Дорошенко // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — Вип. 13 (152). — С. 29–35.
9. Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение [Текст] / Н. Н. Мельников. — М. : Химия, 1987. — 712 с.
10. Ганиев, М. М. Химические средства защиты растений [Текст] / М. М. Ганиев, В. Д. Недорезов. — М. : Колос, 2006. — 248 с.
11. Белан, С. Р. Новые пестициды [Текст] / С. Р. Белан, А. Ф. Гранов, Г. М. Мельникова. — М. : Грааль, 2001. — 880 с.
12. 2-Methyl-6,7- dihydrothiazolo[3,2-b][1,2,4]thiadiazine [Text] / M. Evain, C. Landrean, D. Deniaud, A. Reliquet, J. C. Meslin // Acta Crystallogr. B. — 2002. — № 3. — P. 362–363.
13. Dewar, M. J. S. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model [Text] / M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107, № 13. — P. 3902–3909.
14. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. I-Method [Text] / J. J. P. Stewart // J. Comp. Chem. — 1989. — Vol. 10, № 1. — P. 209–220.
15. Stewart, J. J. P. MOPAC2009 [Electronic resource]: program / J. J. P. Stewart. — Colorado Springs : Stewart Computational Chemistry, 2009. — Mode of access: <http://openmopac.net>. — Title from the screen.
16. Suenaga, M. Facio: new computational chemistry environment for PC GAMESS [Text] / M. Suenaga // J. Comput. Chem. Jpn. — 2005. — Vol. 4, № 1. — P. 25–32. [Electronic resource]: [www1.bbiq.jp/zzzfelis/Facio.html](http://www1.bbiq.jp/zzzfelis/Facio.html).
16. Гордон, А. Спутник химика [Текст] / А. Гордон, Р. Форд. — М. : Мир, 1976. — 542 с.
17. Органические растворители [Текст] / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М. : ИЛ, 1958. — 520 с.
18. Климова, В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений [Текст] / В. А. Климова. — М. : Химия, 1967. — 207 с.

Надійшла до редколегії 23.12.2011

© Лящук С.М., Дорошенко Т.Ф., 2012

УДК 541:8.541.571.9:541.654

**В. В. Зайцева, Т. Г. Тюрина, А.В. Штонда (ИНФОРУ НАНУ)**

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ МОНОМЕРОВ В МАССЕ И СМЕСЯХ С РАСТВОРИТЕЛЕМ**

*Рассмотрен процесс самоассоциации молекул некоторых виниловых и аллиловых мономеров. Найдено смещение химического сдвига  $\Delta_H$  и  $\Delta_C$  атомов водорода и углерода групп  $=CH$ ,  $=CH_2$ ,  $C=O$  связанных молекул в спектрах ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ , установлено образование  $CH\cdots O$ ,  $CH\cdots N$  связей в самоассоциатах. Определены величины константы образования са-*

моассоциатов-димеров, которые составляют 0,07 для акрилонитрила и метилметакрилата и 0,20, 0,17, 0,20 для N-винилпирролидона, диаллилфталата и диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната соответственно. Показано, что молекулы аллиловых мономеров образуют димерные самоассоциаты при сохранении внутримолекулярных H-связей.

**Ключевые слова:** виниловые, аллиловые мономеры, самоассоциаты, константа ассоциации, ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопия.

Розглянуто процес самоасоціації молекул деяких вінілових та алілових мономерів. Знайдено зміщення хімічного зсуву  $\Delta_H$  і  $\Delta_C$  атомів водню і вуглецю груп  $=\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$  зв'язаних молекул у спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , встановлене утворення  $\text{CH}\cdots\text{O}$ ,  $\text{CH}\cdots\text{N}$  зв'язків у самоасоціатах. Визначені величини константи утворення самоасоціатів-димерів, які складають 0,07 для акрилонітрилу та метилметакрилату і 0,20, 0,17, 0,20 для N-вінілпіролідону, діалілфталату, діетиленгліколь-біс-алілкарбонату відповідно. Показано, що молекули алілових мономерів утворюють димерні самоасоціати при збереженні внутрішньомолекулярних H-зв'язків.

**Ключові слова:** вінілові, алілові мономери, самоасоціати, константа асоціації, ІЧ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопія.

Упорядоченность молекул, т.е. образование самоассоциатов, характерное для многих мономеров — n-алкил(мет)акрилатов, их фторированных аналогов, олигоэфиракрилатов [1–4] влияет на физические свойства мономеров, приводит к ускорению реакции полимеризации [4] за счет уменьшения стерических ограничений [4]. Добавка растворителя или второго мономера сдвигает равновесие в сторону их распада с возникновением гетероассоциатов.

Больше всего упорядоченность молекул в самоассоциатах характерна для соединений мицеллярного типа, в которых гидрофильные полярные сложноэфирные группы и гидрофобные неполярные алкильные группы дифильных молекул сегрегированы [3]. Поэтому изучение влияния структуры мономеров на образование ими самоассоциатов имеет важное значение для оптимизации условий радикальной (со)полимеризации. Для исследования мы использовали некоторые виниловые (акрилонитрил (АН), метилметакрилат (ММА), N-винилпирролидон (ВП)) и аллиловые мономеры (диэтиленгликоль-бис-аллилкарбонат (ДБ) и диаллилфталат (ДАФ)), отличающиеся друг от друга природой функциональных групп, их сопряжением и в силу этого различной склонностью к реакциям самоассоциации.

Цель настоящего исследования состоит в получении экспериментальных результатов образования самоассоциатов некоторых виниловых и аллиловых мономеров в зависимости от природы (сопряжения) функциональных групп.

Прежде всего анализировали положение полосы  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  в ИК спектре растворов ВП и ММА, которые регистрировали на Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker) при разрешении  $1\text{ см}^{-1}$  и температуре 298 К, в раздавленной капле (без растворителя), а также используя разборные жидкостные кюветы с окнами  $\text{CaF}_2$  при толщине слоя 50 и 100 мкм (раствор в  $\text{CCl}_4$ ). Найдено, что для молекул ВП полоса  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  сдвигается с  $1708\text{ см}^{-1}$  в отсутствие растворителя к  $1714$  и  $1716\text{ см}^{-1}$  при разбавлении  $\text{CCl}_4$  до концентрации 0,7 и 0,1 моль/л. Для ММА полоса  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  при  $1726\text{ см}^{-1}$  не смещается при разбавлении за счет компенсации резонансного и индукционного эффектов. В акрилонитриле обнаружено смещение полосы  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  от  $2229$  до  $2231\text{ см}^{-1}$  при разбавлении  $\text{CCl}_4$  (0,1 моль/л). Для двух последних мономеров мы использовали уширение полос  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$  на  $\frac{1}{2}$  их высоты. Величина  $\Delta\nu_{1/2}$  в исходных ММА и АН больше по сравнению с разбавленным раствором (0,1 моль/л) в 3,0 и 3,2 раза. Полоса  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  ДАФ смещается с  $1728$  к  $1733\text{ см}^{-1}$  при добавлении  $\text{CCl}_4$  (данные спектральной базы

SDBS [5]). В групах HC= и H<sub>2</sub>C= полоса ν<sub>C-H</sub> смещается на 4 см<sup>-1</sup> (3114 см<sup>-1</sup>, ВП), 2 см<sup>-1</sup> (3099 см<sup>-1</sup>, АН), 1 см<sup>-1</sup> (3021 см<sup>-1</sup>, ММА). Эти результаты позволяют считать, что применение анализа ИК спектров качественно обнаруживает образование и распад самоассоциатов при взаимодействии групп C=O (C≡N) и двойной связи

Хотя прочность самоассоциатов ММА невелика [1], нам удалось оценить число молекул в самоассоциатах (*n*) по уравнению (1) [6], используя уточненные данные вязкости и плотности мономера [7]:

$$n = \frac{2Nh}{\eta} \frac{d}{M} \exp\left(1 - \frac{T}{\eta} \frac{d\eta}{dT}\right) \quad (1)$$

где *N* — число Авогадро, моль<sup>-1</sup>; *h* — постоянная Планка, Дж с, *M* — молекулярная масса мономера, г/моль; *d* — плотность, г/см<sup>3</sup>; *η* — динамическая вязкость, Па с; *T* — температура, К.

В диапазоне температур 291–313 К величина *n* для ММА изменяется с 1,7 до 1 (рис. 1, кривая 1). Число молекул в самоассоциатах ВП согласно (1) при температуре 291 К составляет ~5 (рис. 1, кривая 2), что больше, чем для ММА. Однако этот показатель резко снижается до 1 с увеличением температуры до 318 К. Теплота активации вязкого течения, определенная по зависимости ln *η* от

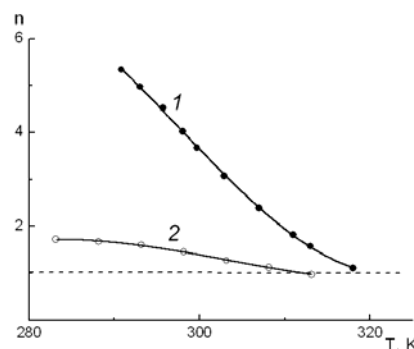


Рис. 1. Изменение числа молекул в ассоциатах N-винилпирролидона (1) и метилметакрилата (2) от температуры

обратной температуры, составляет 8,2 и 12,9 кДж/моль для ММА и ВП. Эти величины сопоставимы с энергией образования слабых СН...О межмолекулярных связей и означают, что количество самоассоциированных молекул в ВП больше, чем в ММА.

Наиболее информативным методом, позволяющим определить константу равновесия образования самоассоциатов (*K<sub>a</sub>*), является метод ЯМР спектроскопии. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C растворов мономеров в CCl<sub>4</sub> регистрировали при 298 К (Bruker Avance II 100 и 400 МГц, стандарт - TMS), погрешность измерения химических сдвигов составляет ± 0,0005 (<sup>1</sup>H), ± 0,001 м. д. (<sup>13</sup>C). Обработку данных спектров проводили по методу Липперта [8, 9] с применением уравнения (2):

$$\sqrt[n]{\frac{\delta_M - \delta}{[M]^{n-1}}} = \sqrt[n]{(\delta_M - \delta_n)nK_a} - \sqrt[n]{\frac{nK_a}{(\delta_M - \delta_n)^{n-1}}} (\delta_M - \delta), \quad (2)$$

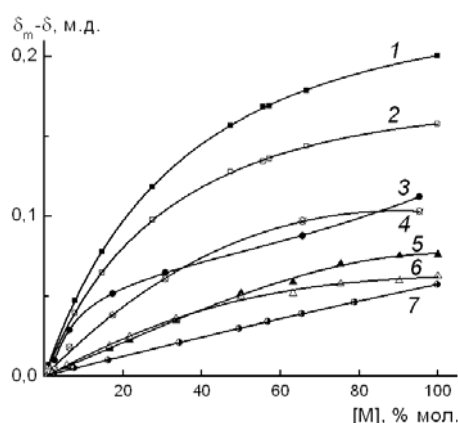
где  $\delta_M$ ,  $\delta_n$  и  $\delta$  — химический сдвиг индивидуальной (мономерной) молекулы, *n*-мера и экспериментальное значение при концентрации мономера [M].

Значение  $\delta_M$  находили экстраполяцией к бесконечному разбавлению, а  $\delta_n$  принимали равной значению  $\delta$  при максимальной концентрации М (без растворителя). Величину *K<sub>a</sub>* рассчитывали по отсекаемому на оси ординат отрезку *a*, равному  $\sqrt[n]{\Delta\delta n K_a}$ .

Анализ концентрационной зависимости смещения сигналов протонов Δ<sub>H</sub> = ( $\delta_M - \delta$ ) в <sup>1</sup>H ЯМР спектрах растворов мономеров (М) показал, что она зависит от его природы и взаимодействующей функциональной группы (рис. 2). Наименьшее смещение обнаружено для АН и ММА (кривые 5–7), его максимальная величина для *цис* CH<sub>2</sub>=, *транс* CH<sub>2</sub>= и =CH- АН составляет 0,038, 0,017 и 0,076 м. д., *цис* CH<sub>2</sub>= ММА – 0,058 м. д. (табл. 1).

**Таблица 1.** Исходные величины химических сдвигов (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) и результаты расчета констант самоассоциации мономеров в  $\text{CCl}_4$  по уравнению (2) для разных функциональных групп мономеров и их димеров ( $n=2$ )

Группа	$\delta_m$ , м. д.	$\delta_d$ , м. д.	$\Delta\delta = \delta_m - \delta_d$ , м. д.	$a = \sqrt[n]{\Delta\delta n K_a}$	$K_a$
АН					
<i>транс</i> $\text{CH}_2=$	6,240	6,258	0,0175	$0,049 \pm 0,003$	$0,070 \pm 0,007$
<i>цис</i> $\text{CH}_2=$	6,064	6,122	0,058	$0,110 \pm 0,006$	$0,103 \pm 0,013$
$=\text{CH}-$	5,719	5,796	0,076	$0,109 \pm 0,006$	$0,072 \pm 0,005$
ММА					
<i>цис</i> $\text{CH}_2=$	5,491	5,548	0,0575	$0,079 \pm 0,006$	$0,054 \pm 0,004$
$\text{CH}_2=$ ( $^{13}\text{C}$ )	124,456	125,074	0,618	$0,342 \pm 0,095$	$0,095 \pm 0,026$
$=\text{C}-\text{CH}_3$	135,972	137,175	1,203	$0,400 \pm 0,003$	$0,066 \pm 0,001$
$\text{C}=\text{O}$	165,935	167,503	1,568	$0,479 \pm 0,002$	$0,073 \pm 0,001$
$\text{O}-\text{CH}_3$	51,085	51,613	0,528	$0,296 \pm 0,013$	$0,083 \pm 0,004$
ВП					
<i>цис</i> $\text{CH}_2=$	4,198	4,300	0,102	$0,176 \pm 0,009$	$0,15 \pm 0,01$
	92,411	93,014	0,603	$0,493 \pm 0,053$	$0,21 \pm 0,01$
$=\text{CH}-$	7,028	6,897	0,131	$0,237 \pm 0,012$	$0,15 \pm 0,01$
	129,654	129,310	0,254	$0,393 \pm 0,022$	$0,22 \pm 0,01$
$\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$	2,387	2,290	0,097	$0,172 \pm 0,031$	$0,17 \pm 0,03$
	170,580	173,43	2,850	$0,811 \pm 0,053$	$0,13 \pm 0,01$
ДБ					
<i>транс</i> $\text{CH}_2=$	5,368	5,506	0,138	$0,245 \pm 0,002$	$0,22 \pm 0,002$
$=\text{CH}-$	5,915	6,120	0,205	$0,266 \pm 0,002$	$0,17 \pm 0,001$
$=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$	4,567	4,714	0,147	$0,258 \pm 0,001$	$0,23 \pm 0,001$
$\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$	4,197	4,410	0,213	$0,249 \pm 0,001$	$0,15 \pm 0,001$
$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	3,666	3,852	0,186	$0,238 \pm 0,001$	$0,15 \pm 0,001$
ДАФ					
$\text{C}=\text{O}$	165,550	166,785	1,235	$0,651 \pm 0,007$	$0,172 \pm 0,002$
$\text{CH}_2=$	117,910	118,211	0,301	$0,388 \pm 0,009$	$0,139 \pm 0,003$
$\text{C}_3, \text{C}_4$	130,160	131,255	1,095	$0,615 \pm 0,006$	$0,173 \pm 0,002$
$\text{CH}_2-\text{O}-$	65,448	66,120	0,672	$0,286 \pm 0,008$	$0,169 \pm 0,005$



**Рис. 2.** Зависимость смещения сигнала атомов водорода в группах *цис*  $\text{CH}_2=$  (1, 3, 5, 7) и  $=\text{CH}-$  (2, 4, 6) от концентрации мономеров (M): диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната (1, 2); N-винилпирролидона (3, 4); акрилонитрила (5, 6) и метилметакрилата (7) в растворе  $\text{CCl}_4$

Эти результаты подтверждают слабые межмолекулярные взаимодействия при ассоциации АН и ММА, а также свидетельствуют о равной вероятности образования структур самоассоциатов с участием протонов  $\text{CH}_2=$  и  $=\text{CH}=\text{}$  групп АН. Тенденция смещения  $\delta_H$  в слабое поле предполагает взаимодействие между этими протонами и атомами азота (АН) или кислорода (ММА) с образованием H-связи.

При изучении растворов ВП максимальная величина  $\Delta_H$  равна 0,10 и 0,13 м. д. для протонов *цис*  $\text{CH}_2=$  и  $=\text{CH}-$  (рис. 2, кривые 3 и 4), причем при разбавлении сигналы указанных протонов смещаются в слабое и сильное поле. Различное



направление смещения наблюдается также для сигналов атомов углерода в указанных группах, однако  $\Delta_C$  в  $=CH_2$  и  $=CH$  группах примерно в 5 и 10 раз меньше, чем в  $C=O$  (табл.). Эти результаты означают, что основную роль в образовании самоассоциатов ВП играют протоны двойной связи и атомы кислорода карбонильной группы. Полагаем, что группа  $=CH$  участвует в равновесии мономер  $\leftrightarrow$  димер, и для нее в этом случае изменяется степень вклада в образование внутри- и межмолекулярной Н-связи ( $=CH \cdots O=C$ ) в мономере или димере. Группа  $=CH_2$  и в некоторой степени метиленовые группы цикла могут участвовать в образовании  $n$ -меров ВП. С этим может быть связано отсутствие четкого плато на концентрационных зависимостях  $\Delta_H$  и  $\Delta_C$  для основных взаимодействующих атомов Н и С (рис. 2).

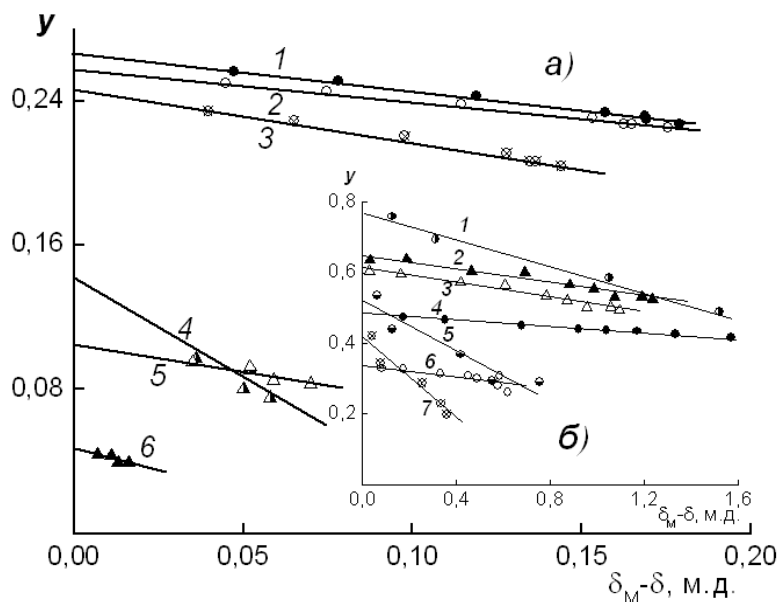
Изменение химического сдвига всех протонов ДБ при разбавлении  $CCl_4$  показывает его смещение в сильное поле на 0,14 – 0,20 м. д. (рис. 2, кривые 1 и 2, табл. 1). Величина  $\Delta_H$  протонов всех групп молекул ДБ близка (табл. 1), вид зависимости одинаков, что является следствием строения молекулы ДБ. Из-за гибкости и доступности ее отдельных частей трудно выделить наиболее активные центры взаимодействия. Нагревание растворов ДБ до 40°C приводит к смещению сигналов в сильное поле в пределах от 0,004 ( $CH_2-O-CH_2$ ) до 0,009 ( $=CH_2$ ) м. д. Такое симбатное воздействие инертного растворителя и температуры обычно рассматривается [10] как свидетельство существования в системе самоассоциатов с межмолекулярными водородными связями. Температурный коэффициент  $d\delta/dt$  для различных групп ДБ также отличается не слишком сильно и составляет 4,7, 3,7, 2,9 и 2,1  $10^{-4}$  м.д./°С для групп  $=CH_2$ ,  $=CH-$ ,  $=C-$

$CH_2-C(=O)-O-CH_2$  и  $CH_2-O-CH_2$ , что свидетельствует о близкой активности всех групп ДБ в межмолекулярном взаимодействии.

В  $^1H$  ЯМР спектрах ДАФ максимальное изменение величины  $\delta_H$  с концентрацией составляет от 0,018 м. д. ( $=CH-$ ) до 0,040 м. д. (*транс*  $CH_2=$  и ароматические *пара*-H), что в 5-10 раз меньше, чем для ДБ. Это означает высокую степень сопряжения в молекуле ДАФ и наличие сложного баланса между образованием и разрывом внутри- и межмолекулярных Н-связей. Отсутствие концентрационной зависимости химического сдвига протонов является характерным признаком их участия во внутримолекулярной Н-связи [10]. В то же время данные химического сдвига атомов углерода ДАФ (табл. 1) показывают, что максимальная величина  $\Delta_C$  характерна для атомов углерода карбонильной группы и атомов С кольца, находящихся в *пара*-положении относительно двух сложноэфирных групп (табл. 1). Эти результаты означают, что основную роль в образовании самоассоциатов ДАФ играют ароматические *пара*-протоны и атомы кислорода карбонильной группы заместителя. Для сигналов  $CH_2O$  и  $=CH_2$  величина  $\Delta_C$  в примерно в 2 и 4 раза меньше, чем  $C=O$  (табл. 1), возможно, для этих групп изменяется степень вклада в образование внутри- и межмолекулярной Н-связи в димерах ДАФ. Более того, для ДАФ найдено, что максимальная величина  $d\delta/dt$ , равная  $7,2 \cdot 10^{-4}$  м.д./°С, характеризует те же *пара*-H бензольного фрагмента. Это в 2-3 раза больше значения  $d\delta/dt$  для *транс*- и *цис*-H группы  $=CH_2$  (3,9 и 2,7  $10^{-4}$  м.д./°С), а также *мета*-H (3,0  $10^{-4}$  м.д./°С). Такой результат позволяет утверждать, что атомы водорода групп СН в *пара*-положении участвуют в межмолекулярном взаимодействии.

Анализ концентрационной зависимости химических сдвигов изученных соединений в координатах уравнения (2) показал, что данные  $\delta_H$

спрямляются при  $n=2$  (рис. 3а), т.е. можно ожидать образования самоассоциатов в виде димеров.



**Рис. 3.** Зависимость  $y = \sqrt{(\delta_M - \delta)/[M]^{n-1}}$  от  $(\delta_M - \delta)$  при  $n=2$  для растворов мономеров в  $CCl_4$ : а) диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната (1-3) и акрилонитрила (4-6) по измеренным величинам химического сдвига атомов водорода в группах  $=CH-$  (1, 5),  $=C-CH_2-O$  (2); *транс*  $=CH_2$  (3, 6); *цис*  $-CH_2=$  (4); б) N-винилпирролидона (1, 5, 7), метилметакрилата (4, 6) и диаллилфталата (2, 3) по измеренным величинам химического сдвига атомов углерода в группах  $C=O$  (1, 2, 4);  $CH_2=$  (5, 6) и *пара*- $CH$  (3)

При этом величина  $K_a$  для акрилонитрила и MMA составляет около 0,07 (табл. 1), что свидетельствует о малой доле самоассоциированных молекул. Для ВП и ДБ значение  $K_a$  равно примерно 0,20 (табл. 1), т.е. эти мономеры в основном находятся в ассоциированной форме.

Если образование самоассоциатов протекает с участием во взаимодействии  $C=O$ , то мы предлагаем определять  $K_a$  по концентрационной зависимости химического сдвига атомов  $C$  ( $^{13}C$  ЯМР). На примере молекул ВП, MMA и ДАФ нами показано, что в координатах уравнения (2) смещения сигналов углерода  $C=O$ ,  $=CH$ ,  $=CH_2$  мономеров прямолинейны также при  $n=2$  (рис. 3б). Полученное значение  $K_a$  в пределах ошибки определения совпадает для атомов углерода ВП в  $C=O$  и прото-

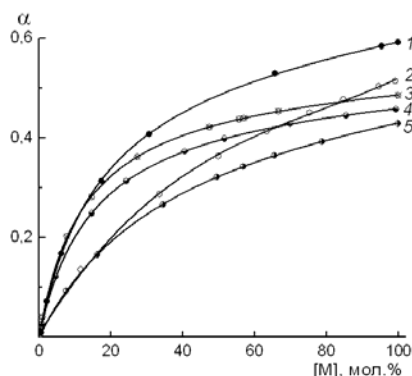
нов группы  $C(O)-CH_2$ , а также для атомов групп  $=CH-$  и  $=CH_2$ . Для MMA значения  $K_a$  различаются в большей степени, однако с учетом ошибок можно принять среднюю величину 0,07. Величина  $K_a$  для групп  $C=O$ , *пара*- $C$ ,  $CH_2O$  и двойной связи  $=CH_2$  ДАФ (табл. 1), составляет 0,17 и  $\sim 0,14$ . Найденные некоторые различия в величинах  $K_a$  связаны со степенью их участия в связывании двух молекул мономеров.

Константа ассоциации  $K_a$  и степень связывания  $\alpha$  в растворах и в массе образца может быть оценена по данным равновесной и исходной концентрации мономера  $[M]_p$  и  $[M]_0$  в соответствии с соотношением  $[M]_p = (1 - \alpha)[M]_0$ . Для равновесия «мономер  $\leftrightarrow$  димер», т.е.  $2M \xrightleftharpoons{K_a(2)} M_2$  величина константы самоассоциации записывается через исходную кон-

центрацію мономера  $[M]_0$  и уравнение (3):

$$K_{a(2)} = \frac{[M_2]}{(1-\alpha)^2[M]_0^2} \quad (3)$$

Подставляя найденные значения  $K_a$  и заменяя  $[M_2]$  на  $\alpha \times [M]_0/2$ , решаем уравнение (3) относительно  $\alpha$ . При  $[M]_0$  в пределах 0–100 мол.% величина  $\alpha$  для указанных мономеров изменяется от 0 до 40–60 мол.% (рис 4). Так, найденное количество связанных в димеры молекул ВП составляет 16, 47 и 59%, ММА — 4, 33 и 54%, АН — 4, 31 и 50%, ДБ — 15, 40 и 51%, ДАФ — 13, 39 и 46% при 5, 50 и 100 мол.% для каждого исходного мономера. Эти результаты позволяют считать, что в любых процессах, которые протекают в среде изученных мономеров, будут принимать участие



**Рис. 4.** Зависимость величины степени самоассоциации молекул N-винилпирролидона (1), акрилонитрила (2), диэтилен-гликольбисаллилкарбоната (3), диаллилфталата (4) и метилметакрилата (5) в виде димеров от концентрации соединений в  $CCl_4$

не только индивидуальные молекулы, но и самоассоциаты, что важно учитывать при анализе механизма радикальных реакций.

### Список использованной литературы

1. Яблонский О.П. Ассоциативные структуры (мет)акрилатов по данным спектроскопии ПМР / О.П. Яблонский, А.А. Ильин, М.М. Могилевич // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2001. — Т. 44, № 3. — С. 89–92.
2. Манько К.И. Структуры гетероассоциатов в смесях фторметакрилатов с метилметакрилатом / К.И. Манько, В.В. Зайцева В.И., Мельниченко, О.В. Бовкуненко, Т.Г. Тюрина // Журн. физ. химии. — 2009. — Т. 83, № 7. — С. 1271–1274.
3. Королев Г.В. Кинетические проявления регулярных ассоциативных структур в радикальной полимеризации высших n-алкил(мет)акрилатов на малых глубинах превращения / Г.В. Королев, А.А. Ильин, М.М. Могилевич, Е.С. Евплова // Изв. вузов. химия и хим. технология. — 2002. — Т. 45, № 2. — С. 33–38.
4. Королев Г.В. Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности полимер-мономерных ассоциатов некоторых высших n-алкил(мет)акрилатов / Г.В. Королев, А.А. Ильин, М.Е. Соловьев, М.М. Могилевич, А.В. Срыбный, Е.С. Евплова // Высокомолекул. соед. — 2005. — Т. 47А, № 1. — С. 94–98.
5. [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi)
6. Образцов В.И. Оценка степени ассоциации жидкостей по их вязкости / В.И. Образцов, А.А. Хрусталева // Журн. физ. химии. — 1973. — Т. 47, № 4. — С. 812–815.
7. Fan W. Density, excess molar volume, and viscosity for the methyl methacrylate + 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid binary system at atmospheric pressure / Fan W., Zhou Q, Sun J., Zhang S. // J. Chem. Eng. Data. — 2009. — V. 54. — P. 2307–2311.
8. Lippert E. Hydrogen binding and magnetic proton resonance (N.M.R.) / Lippert E. // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. — 1963. — V. 67. — P. 267–281.
9. Яблонский О.П. Исследование самоассоциации третичных спиртов методом ЯМР / О.П. Яблонский, Л.Ф. Лапука, Э.Г. Чекалова, В.А. Беляев // ТЭХ. — 1971. — Т. 7, № 1. — С. 122–125.
10. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР (для химиков-органиков) / Н.М. Сергеев. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 279 с.

Надійшла до редколегії 10.11.2011

© Зайцева В. В., Тюрина Т. Г., Штонда А.В., 2012

К.О. Марічев<sup>1</sup>, М.І. Короткіх<sup>1</sup>, А.В. Кисельов<sup>1</sup>, О.С. Папаяніна<sup>1</sup>, Г.В. Дударенко<sup>2</sup>, О.П. Швайка<sup>1</sup> (<sup>1</sup>ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України, <sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України)

## СИНТЕЗ І ПЕРЕТВОРЕННЯ МАКРОЦИКЛІЧНИХ КАРБЕНОЇДІВ РЯДУ АЗОЛІВ

*Полімерний макроциклічний тетраазафульвален синтезовано на основі відповідної краун-бензімідазолієвої солі; вивчено напрямки його взаємодії з солями перехідних металів і органічними електрофілами. Отримано нові полімерні комплекси макроциклічних біскарбенів з перехідними металами.*

**Ключові слова:** макроциклічні солі, біскарбени, карбеноїди, полімерні карбенові комплекси металів.

*Полимерный макроциклический тетраазафульвален синтезирован на основе соответствующей краун-бензимидазолиевой соли; изучены направления его взаимодействия с солями переходных металлов и органическими электрофилами. Получены новые полимерные комплексы макроциклических бискарбенов с переходными металлами.*

**Ключевые слова:** макроциклические соли, бискарбены, карбеноиды, полимерные карбеновые комплексы металлов.

Макроциклічні сполуки, що містять гетероатоми та карбенові центри, є перспективними для створення ефективних комплексонів металів. Питання про існування стабільних макроциклічних карбенів є досі не вирішеним, а вплив кооперативної дії гетероатомакарбенової системи на комплексоутворюючу здатність залишається маловивченим. Одним з найпростіших варіантів зв'язування металів з утворенням комплексів макроциклічних карбенів можна вважати хелатизацію та комплексування металу карбеновмісним подандом. Раніше вже були синтезовані карбенові комплекси срібла такого типу [1–3]. Хелатні комплекси металів, що містять аміно-функції синтезовано з відповідних бісімідазолієвих солей. Так, отримано внутрішньомолекулярний комплекс з хлоридом паладію [4]. Біскарбеновий комплекс паладію на основі каліксаренового остову [5] не відноситься до хелатних, але жорстка будова його дає можливість фіксувати атом металу в каліксареновій порожнині. В роботах [6, 7] отримано макроциклічні біскарбенові сольові структури, що містять 1,3-пропіленовий місток.

Координація металу з карбеновими лігандами частіше за все відбува-

ється таким чином, що метал знаходиться в структурі зовні макроциклу, і тільки в роботі [8] отримано чотиридендатний комплекс нікелю, в якому атом нікелю знаходиться в середині макроциклу. Перший макроциклічний комплекс платини (II) був синтезований темплатною циклізацією 2-азидофенілізонітрилу [9], а перші макроциклічні карбенові комплекси паладію, міді(I) та срібла, що містять чотири імідазол-2-іліденових фрагменти, з'єднаних 1,3-пропіленовими містками отримано на основі імідазолу та 1,3-дйодпропану [10].

Метою даної роботи є синтез і вивчення властивостей макроциклічних біскарбенів ряду імідазолу й бензімідазолу, в тому числі сполук, що містять краун-етерний фрагмент, зокрема, їх реакцій зі сполуками перехідних металів та органічними електрофілами. Отримання сполук даного типу є важливим для пошуку ефективних каталізаторів органічних реакцій і комплексонів лужних та перехідних металів.

### Результати та їх обговорення

При обробці краун-солі 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію перхлорату **1a**, синтезованої з 1,5-дихлор-3-оксапентану та бензімі-

дазолу за методикою роботи [11], *трет*-бутоксидом калію в піридині отримано полімер 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензотетраазафульвалену **2**, що виділений у вигляді сольвату з піридином.

Склад отриманої сполуки **2** підтверджено елементним аналізом, а будову – методами  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопії.

У спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР полімеру **2** в  $\text{Py-d}_5$  спостерігаються чіткі сигнали протонів 3-оксапентиленового містка  $\text{CH}_2\text{N}$  і  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $\delta$  3,96 і 4,88 м.ч. відповідно) та ароматичних протонів ( $\delta$  6,70 – 7,05 м.ч.). Для порівняння: в спектрі перхлорату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1a** в  $\text{DMSO-d}_6$  сигнали ароматичних протонів знаходяться в слабшому полі ( $\delta$  7,48 – 7,93 м.ч.). Крім того, в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР полімеру **2** спостерігаються сигнали протонів сольватованого піридину  $\delta$  7,21, 7,58, 8,73 м.ч. Зіставляючи співвідношення кількості протонів у полімері до кількості протонів у піридині, обчислено, що кількість сольватованого піридину, що припадає на елементарну ланку полімеру дорівнює 1 (формула  $2\cdot\text{Py}$ ). У спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР, крім сигналів атомів вуглецю алкіленового ланцюга ( $\delta$  40,7 і 68,1 м.ч. для груп  $\text{CH}_2\text{N}$  і  $\text{CH}_2\text{O}$  відпо-

відно) й атомів ароматичного кільця ( $\delta$  107,8–129,2 м.ч.), виявляється сигнал атома вуглецю  $\text{C}^2$  ( $\delta$  145,0 м.ч.). Слід зазначити, що полімер **2** нестійкий до кисню повітря (сигнал  $\text{C}^2$  продукту окислення 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-ону спостерігається при  $\delta$  154,8 м.ч.).

Сполука **2** в реакціях з електрофілами веде себе подібно до карбонів. Для отримання карбенових комплексів перехідних металів достатньо генерувати цю сполуку *in situ*, що здійснено реакцією з солями металів нового типу карбеноїдів – ацетилацетонату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1b** ( $\text{X} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}$ ), одержаного, в свою чергу, йонообміном в солі **1a** з ацетилацетонатом калію [12]. Так, при обробці ацетилацетонату **1b** відповідно йодидом міді(I) та нітратом срібла в ацетонітрилі одержано полімерні біс-карбенові комплекси – йодид 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-іліденміді(I) **3a** [13] і нітрат 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-іліденсрібла **3b**. Особливістю синтезу карбенових комплексів металів зазначеним методом є високі виходи (до 82%) і чистота продуктів.

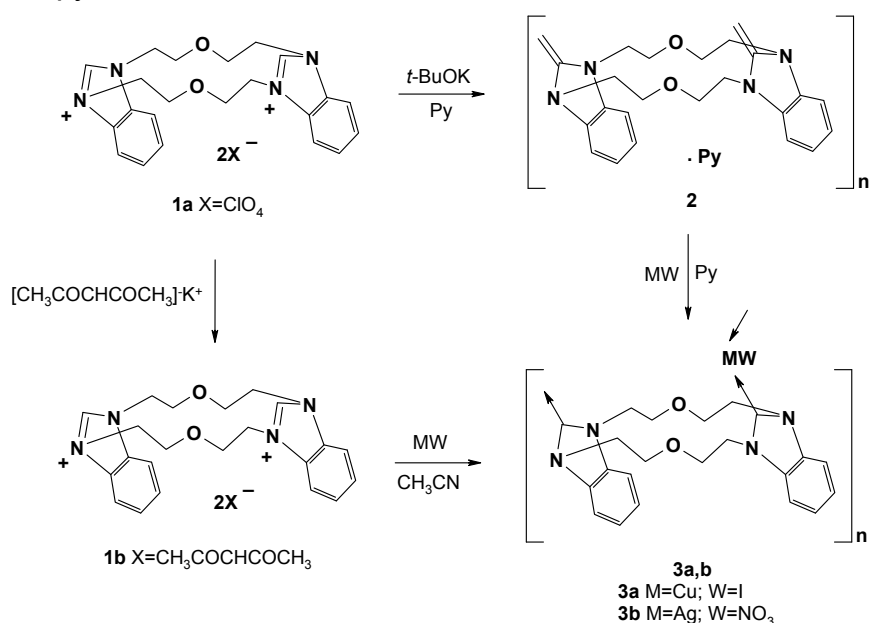
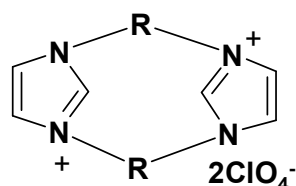


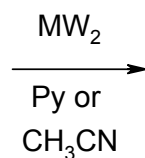
Схема 1

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР полімерного срібного комплексу **3b** показав відсутність сигналів мезо-протонів азолієвого кільця і наявність сигналів груп  $\text{CH}_2\text{N}$  і  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $\delta$  3,82 і 4,68 м.ч. відповідно) та ароматичних протонів ( $\delta$  7,25–7,66 м.ч.). У спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР сполуки **3b** в твердому стані сигнал карбеноїдного атома вуглецю зміщений у слабке поле ( $\delta$  190,2 м.ч.) у порівнянні з мідним комплексом **3a** ( $\delta$  164,9 м.ч.), що свідчить про особливо сильну донорну дію полімерного ліганду на йони міді. Сигнали алкіленових атомів вуглецю та атомів вуглецю ароматичного кільця спостерігаються в характерній області  $\delta$  50,8, 70,0 м.ч. і  $\delta$  113,4–134,2 м.ч. відповідно. Молекулярну масу полімерного комплексу міді **3b** досліджено методом рідинної хроматографії. Слід зазначити, що полімер має дуже вузький молекулярномасовий розподіл ( $M_w$  43700;  $M_n$  42400 ( $M_w/M_n = 1.03$ )).

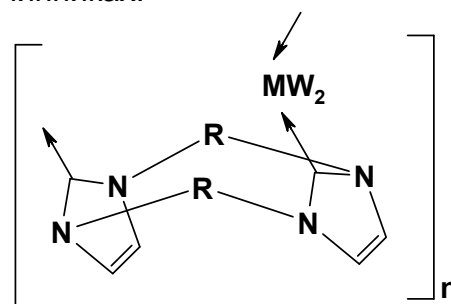


$\text{R}=(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$  (**4a**);

$\text{R}=(\text{CH}_2)_4$  (**4b**)



Одержання карбенових комплексів перехідних металів здійснено також шляхом генерації полімерних біскарбенив у розчині з наступною їх обробкою сполуками металів. Спосіб відрізняється від методики *in situ*, де карбен генерують в присутності металовмісної сполуки. Полімерні карбенові комплекси нікелю та паладію **5a-d**, в яких кожна елементарна ланка містить макроцикл, отримано дією відповідно хлоридів нікелю та паладію на 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазол-2-іліден та 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазол-2-іліден, що генеровані в розчинах піридину й ацетонітрилу відповідно з перхлоратів 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазолію **4a** [11] та 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазолію [12] **4b** і *tert*-бутоксиду калію в безводному піридині або ацетонітрилі. Одержані комплекси мають низьку розчинність в органічних розчинниках.



**5a-d**

**5a**  $\text{R}=(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ;  $\text{M}=\text{Ni}$ ;  $\text{W}=\text{Cl}$

**5b**  $\text{R}=(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ;  $\text{M}=\text{Pd}$ ;  $\text{W}=\text{Cl}$

**5c**  $\text{R}=(\text{CH}_2)_4$ ;  $\text{M}=\text{Ni}$ ;  $\text{W}=\text{Cl}$

**5d**  $\text{R}=(\text{CH}_2)_4$ ;  $\text{M}=\text{Pd}$ ;  $\text{W}=\text{Cl}$

## Схема 2

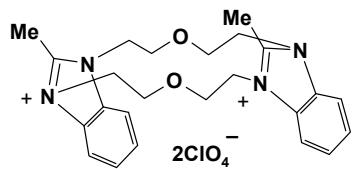
Спектри  $^{13}\text{C}$  ЯМР, записані в твердому стані, для полімерних біскарбенових комплексів металів **5a-d** мають дуже близькі за хімічним зсувом сигнали атомів вуглецю: сигнали 3-оксапентиленової ланки  $\delta$  50,5–70,5 м.ч. для **5a,b**; тетраметиленової ланки –  $\delta$  28,0–49,9 м.ч. для **5c,d**; для комплексів **5a-d** сигнали атомів вуг-

лецю імідазольного кільця в області  $\delta$  123,3–126,3 м.ч.; сигнал карбеноїдного атома вуглецю в області  $\delta$  164,4–166,8 м.ч.

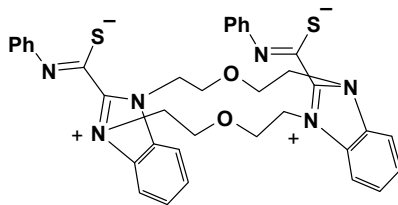
В реакціях з органічними електрофілами сполука **2** реагує схоже до відповідного біскарбену, але, на відміну від стабільних карбенив, ці реакції перебігають повільніше. Обробкою

полімеру **2** такими електрофільними агентами як метилйодид, фенілізотіоціанат і N-фенілмалеїмід у піридині одержано продукти карбеноїдних ре-

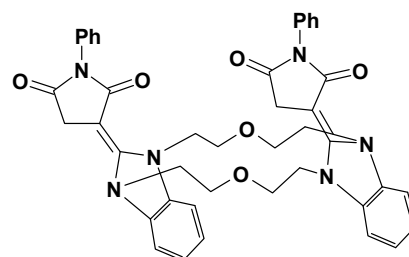
акцій – відповідно 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)-біс-2-метилбензімідазолію перхлорат **6**, цвіттерйон **7** і бісазолін **8**.



6



7



8

Цікавим є факт, що при обробці полімеру **2** дифенілдіазометаном в піридині утворення продукту карбеноїдної реакції не спостерігається. Реакція перебігає з виділенням азоту та утворенням дифенілкетазину.

У спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР солі **6** спостерігаються типові сигнали протонів груп  $\text{CH}_2\text{N}$  і  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $\delta$  3,85 і 4,60 м.ч. відповідно) та ароматичних протонів ( $\delta$  6,95–7,88 м.ч.). Сигнал метильних груп, зв'язаних з  $\text{C}^2$  атомом вуглецю, має хімізсув  $\delta$  3,32 м.ч. Цвіттерйонна сполука **7** в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР містить сигнали ароматичних протонів в області  $\delta$  6,60–7,50 м.ч., сигнали протонів 3-оксапентиленового містку  $\text{CH}_2\text{N}$  і  $\text{CH}_2\text{O}$  при  $\delta$  3,97 і 4,60 м.ч. відповідно. Порівняно з цвіттерйонною сполукою **7** в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки **8** сигнали протонів  $\text{CH}_2\text{N}$  і  $\text{CH}_2\text{O}$  3-оксапентиленового містку сильнопопільніші  $\delta$  3,55 і 3,95 м.ч. Це може бути пов'язано з відсутністю делокалізованого позитивного заряду в азолієвому кільці (домінуючою є азолінова структура). Проте сигнали ароматичних протонів спостерігаються в області  $\delta$  6,70–7,70 м.ч. близькій до цвіттерйону **7**. Чіткий сигнал групи  $\text{CH}_2\text{CO}$  N-фенілмалеїмідного фрагменту виявляється при  $\delta$  2,87 м.ч.

#### Експериментальна частина

Спектри ЯМР записано на спектрометрі «Gemini 200» фірми «Varian» (США) (200 МГц для спектрів

$^1\text{H}$  ЯМР і 50,3 МГц для спектрів  $^{13}\text{C}$  ЯМР) і «Bruker Avance II 400» (Німеччина) (400 МГц для спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР і 100 МГц для спектрів  $^{13}\text{C}$  ЯМР) при кімнатній температурі, внутрішній стандарт ТМС. Чистоту речовин оцінювали методом тонкошарової хроматографії на силікагелі «Силуфол» (Чехія), елюент – суміш хлороформ - метанол (10:1). Проявитель – пари йоду. Молекулярні характеристики олігомерів і полімерів досліджено на комплекті обладнання для рідинної хроматографії фірми Du Pont (США), оснащеному комплектом бімодальних колонок Zorbax PSM-100 і 1000, кожна з яких може давати лінійну калібровку в діапазоні молекулярних мас  $10^2$ – $10^6$ . Хроматограф калібрували за полістирольним стандартом Du Pont PS з молекулярними масами  $M_w$  1000, 50000 і  $M_w/M_n = 1,01$ . Вихід полімеру з колонки фіксували ультрафіолетовим датчиком, настроєним на довжину хвилі 282 нм [14].

Перхлорат 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1a** отримано в дві стадії – взаємодією бензімідазолу з 1,5-дихлор-3-оксапентаном в лужному середовищі в присутності каталітичних кількостей триетилбензиламонію хлориду з подальшою кватернізацією одержаного 1,5-біс(1-бензімідазоліл)-3-оксапентану 1,5-дихлор-3-оксапентаном в одихлорбензені [11].

**Полімер 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензотетраазафульвалену (сольват з піридином) (2).** До розчину 2 г (3,47 ммоль) 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1a** в 15 мл піридину в атмосфері аргону додавали 0,78 г (6,94 ммоль) *трет*-бутоксиду калію. Реакційну суміш перемішували протягом 3 год при 50 °С. Утворений перхлорат калію відфільтровували, маточний розчин випаровували та розтирали з гексаном. Вихід 0,9 г (69 %).  $T_{пл}$  100–104 °С (піридин). Знайдено, %: С 70,9; Н 6,6; N 15,3.  $C_{27}H_{29}N_5O_2$ . Обчислено, %: С 71,2; Н 6,4; N 15,4.  $^1H$  ЯМР (Py- $d_5$ ),  $\delta$ , м.ч.: 3,97 с (8H,  $CH_2N$ ); 4,88 с (8H,  $CH_2O$ ); 6,70 м (6H), 7,05 м (2H) (Ar); 7,21 с (2H), 7,58 с (1H), 8,73 с (2H) (Py).  $^{13}C$  ЯМР (Py- $d_5$ ),  $\delta$ , м.ч.: 40,7 ( $CH_2N$ ); 68,1 ( $CH_2O$ ); 107,8 ( $C^{4,7}$ , Ar); 121,1 ( $C^{5,6}$ , Ar); 129,2 (*ipso*-C, Ar); 145,0 ( $C^2$ ).

**1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію ацетилацетонат (1b) [13].** До розчину 0,22 г (1,96 ммоль) *трет*-бутоксиду калію в 5 мл безводного метанолу одноразово додавали розчин 0,196 г (1,96 ммоль) ацетилацетону у 2 мл безводного метанолу в атмосфері азоту. Отриманий розчин ацетилацетонату калію додавали до розчину 0,44 г (0,98 ммоль) хлориду 1,1',3,3'-біс(3-оксапентилен)бісбензімідазолію **1a**, що одержували згідно з методикою роботи [11], в 20 мл суміші безводних ізопропанолу і метанолу (2:1) і перемішували. Одразу випадав осад хлориду калію, який відфільтровували в атмосфері азоту; маточний розчин випаровували, а залишок розтирали з діетиловим етером. Продукт висушували в вакуумі. Вихід 0,56 г (99 %).  $T_{пл}$  158–161 °С (ацетонітрил). Знайдено, %: С 66,2; Н 6,8; N 9,7.  $C_{32}H_{40}N_4O_6$ . Обчислено, %: С 66,7; Н 7,0; N 9,7.  $^1H$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 1,74 с (12H,  $CH_3$ ); 2,50 с (2H,  $CHCO$ ); 3,78–3,96 м (8H,  $CH_2N$ ); 4,72 м (8H,  $CH_2O$ ); 7,58 м (4H), 8,05 м (4H) (Ar); 10,56 с (2H,  $CHN$ ).

**Полімер нітрату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазол-2-іліденсрібла (3b).** До розчину 1,5 г (2,6 ммоль) ацетилацетонату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію **1b** в 30 мл абсолютного ацетонітрилу при кімнатній температурі і захисті системи від світла додавали крапельно розчин 0,47 г (2,7 ммоль) нітрату срібла в 10 мл безводного ацетонітрилу в атмосфері азоту при постійному перемішуванні. Одразу ж починалося випадіння продукту в осад. Після додавання всієї кількості нітрату срібла суміш витримували протягом 30 хв. Продукт відфільтровували і промивали діетиловим етером (захист від світла). Вихід 1,1 г (77%).  $T_{пл}$  234–236 °С. Знайдено, %: С 48,8; Н 4,7; N 9,9.  $C_{22}H_{24}N_5O_5Ag$ . Обчислено, %: С 48,4; Н 4,4; N 10,3.  $^1H$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 3,82 м (8H,  $CH_2N$ ); 4,68 м (8H,  $CH_2O$ ); 7,25–7,66 м (8H, Ar).  $^{13}C$  ЯМР (в твердому стані),  $\delta$ , м.ч.: 50,8 ( $CH_2N$ ); 70,0 ( $CH_2O$ ); 113,4 ( $C^{4,7}$ , Ar); 124,7 ( $C^{5,6}$ , Ar); 134,2 (*ipso*-C, Ar); 190,2 ( $C^2$ -Ag).

**Полімер хлориду 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазол-2-іліденнікелю (5a).** До суспензії 0,4 г (0,84 ммоль) перхлорату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазолію **1a** [11] в 6 мл піридину додавали в атмосфері азоту 0,19 г (1,68 ммоль) *трет*-бутоксиду калію. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 40 хв, осад перхлорату калію відфільтровували, до розчину додавали 0,11 г (0,84 ммоль) хлориду нікелю та перемішували 30 хв. Осад, що випав, відфільтровували, промивали 2 мл піридину та 20 мл діетилового етеру, потім сушили при 100 °С. Вихід 0,31 г (91%).  $T_{пл} > 300$  °С. Знайдено, %: С 41,0; Н 5,3; Cl 17,6; N 13,8; Ni 14,3.  $C_{14}H_{20}Cl_2N_4NiO_2$ . Обчислено, %: С 41,4; Н 5,0; Cl 17,5; N 13,8; Ni 14,5.  $^{13}C$  ЯМР (в твердому стані),  $\delta$ , м.ч.: 50,7 ( $CH_2N$ ); 70,4 ( $CH_2O$ ); 126,3 ( $C^{4,5}$ , Im); 166,1 ( $C^2$ -Ni).

**Полімер хлориду 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазол-2-**



**іліденпаладію (5b).** Отримано аналогічно до комплексу **4a** дією хлориду паладію на відповідний біскарбен, генерований з перхлорату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімі-дазолію **1a**. Вихід 68 %.  $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$ . Знайдено, %: С 37,5; Н 4,7; Cl 15,6; N 12,3; Pd 23,1.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{PdO}_2$ . Обчислено, %: С 37,1; Н 4,4; Cl 15,6; N 12,4; Pd 23,5.  $^{13}\text{C}$  ЯМР (в твердому стані),  $\delta$ , м.ч.: 50,5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 70,5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 125,7 ( $\text{C}^{4,5}$ , Im); 166,8 ( $\text{C}^2\text{-Pd}$ ).

**Полімер хлориду 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазол-2-іліденнікелю (5c).** До розчину 0,4 г (0,9 ммоль) перхлорату 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазолію, отриманого згідно з методикою роботи [12], в 10 мл ацетонітрилу додавали в атмосфері азоту 0,2 г (1,8 ммоль) *трет*-бутоксиду калію. Реакційну суміш перемішували протягом 20 хв. Суспензію 0,12 г (0,9 ммоль) хлориду нікелю в 5 мл ацетонітрилу додавали до реакційної суміші та перемішували протягом 1 год. Утворений осад продукту відфільтровували та промивали 20 мл води, потім 15 мл ацетонітрилу. Вихід 0,28 г (84 %).  $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$ . Знайдено, %: С 45,4; Н 5,6; Cl 18,8; N 15,1; Ni 15,3.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$ . Обчислено, %: С 45,0; Н 5,4; Cl 19,0; N 15,0; Ni 15,7.  $^{13}\text{C}$  ЯМР (в твердому стані),  $\delta$ , м.ч.: 28,0 ( $\text{CH}_2\text{C}$ ); 49,2 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 123,7 ( $\text{C}^{4,5}$ , Im); 164,4 ( $\text{C}^2\text{-Ni}$ ).

**Полімер хлориду 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазол-2-іліденпаладію (5d)** [13]. До розчину 0,2 г (0,45 ммоль) перхлорату 1,1',3,3'-біс(1,4-тетраметилен)бісімідазолію в 6 мл ацетонітрилу в атмосфері азоту додавали 0,04 г (0,90 ммоль) 55%-ного гідриду натрію. Реакційну суміш нагрівали при  $60^\circ\text{C}$  протягом 20 хв. Завершення реакції контролювали за об'ємом водню, що виділився. Суспензію хлориду паладію в 5 мл ацетонітрилу додавали до реакційної суміші та кип'ятили протягом 30 хв. Утворений осад продукту блідо-жовтого кольору відфільтровували та промивали 15 мл аце-

тонітрилу. Вихід 0,16 г (84 %).  $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$ . Знайдено, %: С 40,1, Н 4,6, Cl 16,9, N 13,2, Pd 25,0.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$ . Обчислено, %: С 39,9, Н 4,8, Cl 16,8, N 13,3, Pd 25,2.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 2,51 м (8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,31 м (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 7,36 м (2H), 8,55 м (2H) (CHN).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (в твердому стані),  $\delta$ , м.ч.: 28,6 ( $\text{CH}_2\text{C}$ ); 49,9 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 123,3 ( $\text{C}^{4,5}$ , Im); 165,6 ( $\text{C}^2\text{-Pd}$ ).

**1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)-біс-2-метилбензімідазолію перхлорат (6).** Суміш 0,2 г (0,52 ммоль) полімеру **2** й 1,5 г (10,4 ммоль) йодистого метилу перемішували в атмосфері азоту при кімнатній температурі протягом 3 год. Осад відфільтровували, розчиняли при кип'ятінні в 15 мл води, додавали активоване вугілля і фільтрували в гарячому стані. Розчин солі обробляли 0,2 г (1,56 ммоль) перхлорату натрію. Осад продукту, що утворився, відфільтровували. Вихід 0,2 г (58 %).  $T_{пл} 256\text{--}260^\circ\text{C}$  (вода). Знайдено, %: С 47,2; Н 4,7; Cl 11,5; N 9,4.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$ . Обчислено, %: С 47,6; Н 5,0; Cl 11,7; N 9,3.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 3,32 с (6H,  $\text{CH}_3$ ); 3,85 с (8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 4,60 с (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ );  $\delta$  6,95 м (4H), 7,58 м (2H), 7,88 м (2H) (Ar).

**1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)-біс-[2-фенілімідотіокарбонілбензімідазолій] (7).** До розчину 0,4 г (1,06 ммоль) полімеру **2** в 6 мл піридину при перемішуванні повільно додавали в атмосфері азоту 0,28 г (2,12 ммоль) фенілізотіоціанату. Реакційну суміш продовжували перемішувати протягом 3 год при  $50^\circ\text{C}$ . Піридин випаровували, сухий залишок промивали 10 мл гексану, розчиняли в 10 мл хлороформу та отриманий розчин фільтрували через тонкий шар силікагелю. Розчинник випаровували до об'єму 2 мл і продукт осаджували 20 мл гексану. Вихід 0,5 г (73%).  $T_{пл} 188\text{--}190^\circ\text{C}$  (хлороформ-гексан, 1:5).  $R_f$  0,8. Знайдено, %: С 67,1; Н 5,7; N 13,2; S 9,6.  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$ . Обчислено, %: С 66,8;

H 5,3; N 13,0; S 9,9.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 3,97 с (8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 4,60 с (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ );  $\delta$  6,60–7,50 м (18H, Ar).

**1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)-біс-[2-(N-фенілсукцин-імідо-2-іліден)-2H-бензімідазолін] (8).** До розчину 0,3 г (0,75 ммоль) полімеру **2** в 3 мл піридину в атмосфері азоту при перемішуванні додавали розчин 0,27 г (1,5 ммоль) N-фенілмалеїміду в 2 мл піридину. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 2 год. Піридин випаровували, сухий залишок промивали 10 мл діетилового етеру, розчиняли в 10 мл дихлорметану та фільтрували через тонкий шар силікагелю. Розчин випаровували до об'єму 2 мл, продукт осаджували 20 мл діетилового етеру. Вихід 0,35 г (65 %).  $T_{\text{пл}}$  176–178 °С (дихлорметан-діетиловий етер, 1:5).  $R_f$  0,9. Знайдено, %: С 69,4; Н 5,6; N 11,5.  $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_6$ . Обчислено, %: С 69,8; Н 5,3; N 11,6.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 2,87 с (4H  $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ); 3,55 с (8H,

$\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,95 с (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ );  $\delta$  6,70–7,70 м (18H, Ar).

### Висновки

В роботі синтезовано стабільний тетраазафульвален **2**, що виявляє властивості криптокарбенів – в реакціях з неорганічними й органічними електрофілами, даючи продукти карбеноїдних перетворень, при тому зі сполуками перехідних металів (міді(I), срібла, нікелю та паладію) утворюються полімерні макроциклічні карбенові комплекси відповідних металів. Аналогічно одержано полімерні карбенові комплекси перехідних металів на основі макроциклічних бісімідазол-2-іліденів. Отримані результати мають значення для розвитку хімії стабільних карбенів та карбенових комплексонів; синтезовані карбенові комплекси металів, що містять макроциклічні фрагменти – для пошуку ефективних каталізаторів органічних реакцій.

### Список використаної літератури

- 1,1-(Pyridine-2,6-diyl)bis(3-benzyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-ylidene), a new multidentate N-heterocyclic biscarbene and its silver (I) complex derivative / A. Caballero, E. Diez-Barra, F.A. Jalon, S. Merino, J. Tejada // *J. Organomet. Chem.* — 2001. — Vol. 617–618. — P. 395–398.
- Tetrafluoroborate anion; B–F bond activation; unusual formation of a nucleophilic heterocyclic carbene:BF<sub>3</sub> adduct / D.J. Nielsen, K.J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White // *Inorg. Chim. Acta.* — 2003. — Vol. 352. — P. 143–150.
- Formation of Water-Soluble Pincer Silver(I)–Carbene Complexes: A Novel Antimicrobial Agent / A. Melaiye, R.S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C. Wesdemiotis, C.A. Tessier, W.J. Youngs // *J. Med. Chem.* — 2004. — Vol. 352. — P. 973–977.
- Douthwaite, R.E. The synthesis of a di-N-heterocyclic carbene-amido complex of palladium(II) / R.E. Douthwaite, J. Houghton, B.M. Kariuki // *Chem. Commun.* — 2004. — Vol. 40. — P. 698–699.
- Frank, M. Calix[4]arene-Supported N-Heterocyclic Carbene Ligands as Catalysts for Suzuki Cross-Coupling Reactions of Chlorotoluene / M. Frank, G. Maas, J. Schatz // *Eur. J. Org. Chem.* — 2004. — P. 607–613.
- Taton, T.A. A stable tetraazafulvalene / T.A. Taton, P. Chen // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1996. — Vol. 35, № 9. — P. 1011–1013.
- Liu, Y. Thermodynamics of a Diaminocarbene-Tetraaminoethylene Equilibrium / Y. Liu, P.E. Lindner, D.M. Lemal // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — Vol. 121. — P. 10626.
- Synthesis and Characterization of a Saddle-Shaped Nickel–Carbene Complex Derived from an Imidazolium-Linked meta-Cyclophane / M.V. Baker, B.W. Skelton, A.H. White, C.C. Williams // *Organometallics.* — 2002. — Vol. 21. — P. 2674.
- Template Synthesis of a Coordinated Tetracarbene Ligand with Crown Ether Topology / E.E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lügger, T. Pape, D. Le Van // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2005. — Vol. 44. — P. 3759–3763.
- The Generation of Aryl Anions by Double Electron Transfer to Aryl Iodides from a Neutral Ground-State Organic Super-Electron Donor / J.A. Murphy, S.-z. Zhou, D.W. Thomson, F.

Schoenebeck, M. Mahesh, S.R. Park, T. Tuttle, L.E.A. Berlouis // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2007. — Vol. 46. — P. 5178–5183.

11. Короткіх, М.І. Синтез похідних краункарбеноїдів / М.І. Короткіх, К.О. Марічев, А.В. Кисельов, О.П. Швайка // *Ukr. bioorg. acta.* — 2008. — Т. 6, 2. — С. 22–27.

12. Патент 62301 (Україна). С07D 233/00. Карбенові комплекси перехідних металів / М.І. Короткіх, В.Ш. Саберов, А.В. Кисельов, К.О. Марічев, Н.В. Глиняна, О.П. Швайка. — Заявл. 17.01.2011. — u 2011 00488. — Опубл. 25.08.2011, бюл. № 16.

13. Марічев, К.О. Антимікробна активність прото- та металокарбенових сполук ряду азолів і піридину / К.О. Марічев, Н.В. Глиняна, М.І. Короткіх, О.П. Швайка, А.В. Кисельов, А.В. Кнішевицький, Т.М. Пехтерева, Г.В. Дударенко, О.П. Комаровська-Порохнявець, В.П. Новіков, В.І. Лубенець // *Журн. орг. фарм. хім.* — 2011. — Т. 9, вип. 3 (35). — С. 72–79.

14. Snyder, L.R. *Introduction Liquid Chromatography* / L.R. Snyder, J.J. Kirkland – Second Ed. – N.-Y.: Willey-Interscience Publ. — 1979. — P. 864.

Надійшла до редколегії 15.11.2011

© Марічев К. О., Короткіх М. І., Кисельов А. В., Папаяніна О. С., Дударенко Г. В., Швайка О. П., 2012

УДК 542.943:547.571

**Э.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, И.П. Погорелова** (Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, г. Рубежное)

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТОФЕНОНА ОЗОНОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

*Исследовано жидкофазное окисление ацетофенона озоном. Найдено, что при озонировании в уксусной кислоте основным направлением реакции является озонлиз ароматической системы. Добавка  $H_2SO_4$  в значительной степени подавляет деструкцию бензольного кольца, окисление протекает с образованием бензойной кислоты. Изучена кинетика процесса.*

**Ключевые слова:** озон, окисление, ацетофенон, пероксидные соединения, енолизация, кинетика

*Досліджено рідкофазне окиснення ацетофенону озоном. Знайдено, що при озонуванні в оцтовій кислоті основним напрямком реакція є озоноліз ароматичної системи. Домішка  $H_2SO_4$  в значній мірі запобігає деструкції бензольного кільця, окиснення протікає з утворенням бензойної кислоти. Вивчено кінетику процесу.*

**Ключові слова:** озон, окиснення, ацетофенону, пероксидні сполуки, енолізація, кінетика.

Окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте является перспективным методом синтеза различных кислородсодержащих соединений [1–4]. В качестве достаточно устойчивых продуктов реакции образуются ароматические кетоны, которые способны подвергаться дальнейшим превращениям на более глубоких стадиях окисления. Следовательно, для расширения представлений о процессах окисления алкилбензолов, изучение превращений ароматических кетонов в условиях озонирования является актуальной зада-

чей. Учитывая, что в литературе практически отсутствуют результаты исследований по данной проблеме, в настоящей работе приведены результаты окисления ацетофенона озоном в уксусной кислоте.

#### Экспериментальная часть

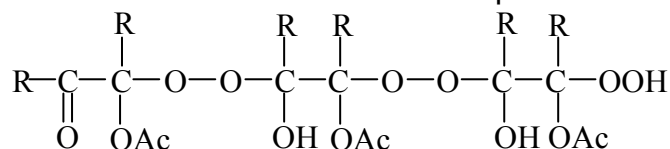
Окисление ацетофенона проводили в стеклянной термостатированной колонке с пористой перегородкой для диспергирования газа. В реактор загружали 0,05 л ледяной уксусной кислоты, расчетное количество ацетофенона, и подавали озono-воздушную смесь со скоростью  $10^{-2}$  л/с.

Концентрацію озона в газовой фазе определяли спектрофотометрически по поглощению в области 254–259 нм, содержание продуктов реакции перекисного характера — иодометрически. За изменением концентрации ацетофенона следили с помощью газо-жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 2 м × 2 мм, заполненной носителем — «Хроматон N-AW-DMCS», с нанесенной на него неподвижной фазой полиэтиленгликольадипината в количестве 15% от веса носителя. Концентрацию образовавшейся бензойной кислоты определяли по методике, описанной в работе [5].

Кинетику окисления ацетофенона изучали по убыли концентрации субстрата. Полученные кинетические кривые обрабатывали методом аппроксимации многочленом  $n$ -ой степени. Первая производная этого многочлена в точке  $\tau = 0$  принималась за начальную скорость реакции.

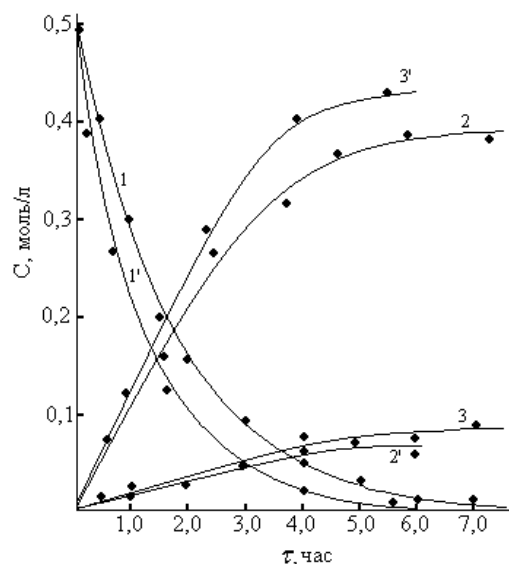
### Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было установлено, что в уксусной кислоте в интервале температур 20–80°C ацетофенон кислородом не окисляется. В присутствии озона окисление развивается медленно, но без индукционного периода, с образованием в качестве конечных продуктов реакции пероксидных соединений (78,6 %) и бензойной кислоты (17,2 %) (рис. 1).



где  $R = \text{— H; — COCH}_3$ .

В пользу существования тримеров свидетельствует характер их взаимодействия с йодистым калием, протекающим в две стадии: в течение первой, быстрой, выделяется молекулярный йод в количестве, эквивалентном одной пероксидной группе, и, в течение второй, медленной —



**Рис. 1.** Кинетические кривые расходования ацетофенона (1, 1') и накопления озонидов (2, 2'), бензойной кислоты (3, 3') при озонировании в уксусной кислоте при 20°C и в системе  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,8$  моль/л) (цифры со штрихом).  $[\text{ArCOCH}_3] = 0,5$  моль/л,  $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Выделенные после отгонки растворителя под вакуумом пероксиды представляют собой маслянистую вязкую жидкость светло-желтого цвета хорошо растворимую в уксусной кислоте, но плохо растворимую в четыреххлористом углероде. Устойчивость пероксидов к озону и полученный стехиометрический коэффициент по озону равный 2,83, позволяют предположить, что они являются продуктами озонолитической деструкции ароматической системы (озонидами) и представляют собой олигомеры линейного строения [6]:

еще двум (табл. 1). В соответствии с литературными данными [7] более легко вступают в реакцию с йодистым калием гидропероксидные группировки, значительно труднее восстанавливаются пероксидные группы, по своей природе соответствующие диалкилпероксидам.

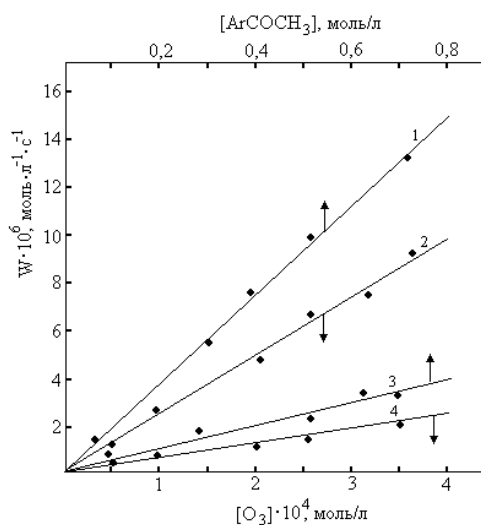
**Таблица 1.** Изменение текущей концентрации пероксидов при озонировании ацетофенона в уксусной кислоте при 20°C  
 $[ArCOCH_3] = 0,5$  моль/л,  $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Время окисления, час	Концентрация пероксидов		
	моль/л	после часа выдержки раствора, мг-экв/л	после 24 часов выдержки раствора, мг-экв/л
1	0,12	0,24	0,71
2	0,21	0,42	1,27
3	0,27	0,54	1,63
4	0,33	0,66	1,97
5	0,36	0,72	2,15
6	0,38	0,76	2,29
7	0,39	0,78	2,33

Кинетика расходования ацетофенона в реакции с озоном при 20°C подчиняется бимолекулярному закону и имеет первый порядок по каждому из реагирующих веществ (рис. 2):

$$-\frac{d[ArCOCH_3]}{dt} = k[ArCOCH_3][O_3] \quad (1)$$

где  $k = 0,045$  л/(моль·с).



**Рис. 2.** Зависимость начальной скорости расходования ацетофенона от  $[ArCOCH_3]$  при  $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л в  $CH_3COOH$  (1) и в  $CCl_4$  (3); от  $[O_3]$  при  $[ArCOCH_3] = 0,5$  моль/л в  $CH_3COOH$  (2) и в  $CCl_4$  (4).  $t = 20^\circ C$

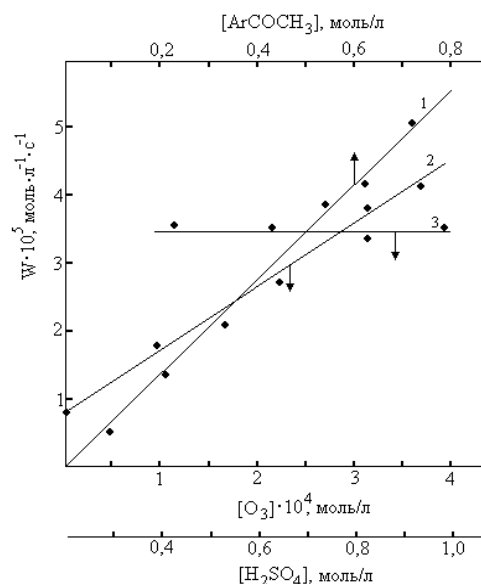
Учитывая, что окисление алкилбензолов озоном эффективно протекает в системе  $CH_3COOH - H_2SO_4$  [1], было интересно изучить влияние серной кислоты на процесс озонирования ацетофенона.

Как видно из рисунка 1, использование добавки серной кислоты в количестве 0,8 моль/л приводит к

некоторому увеличению скорости расходования ароматического кетона и к изменению состава продуктов реакции. В этом случае основным направлением является окисление заместителя, а стехиометрический коэффициент расходования озона снижается до 1,15.

Скорость расходования ацетофенона линейно растет с увеличением концентрации кетона и серной кислоты и не зависит от концентрации озона (рис 3).

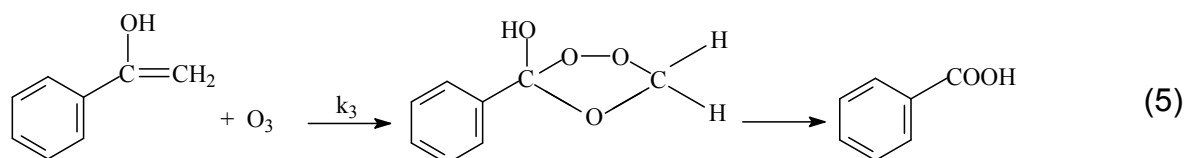
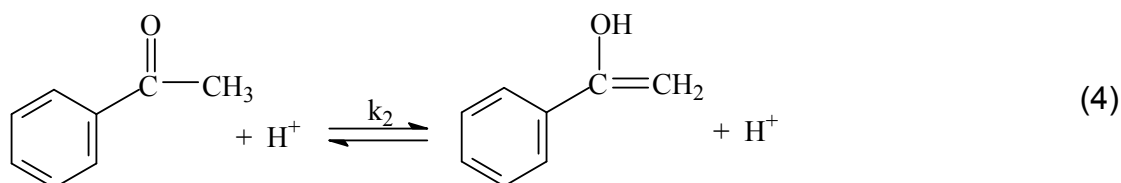
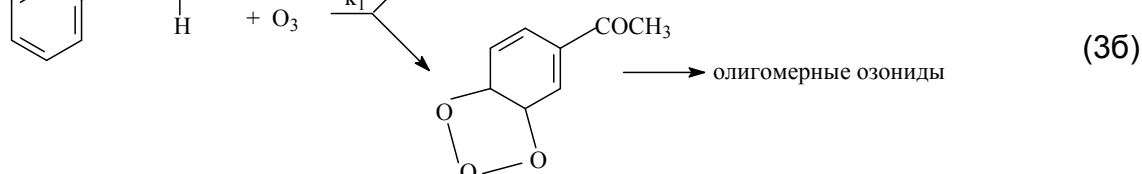
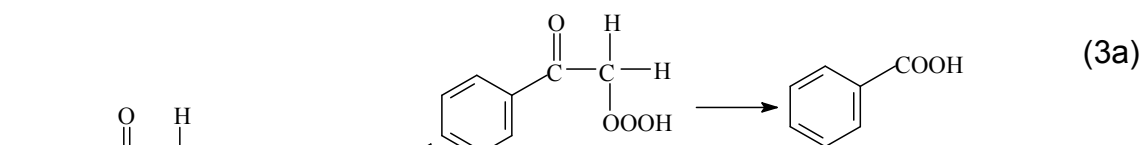
$$-\frac{d[ArCOCH_3]}{dt} = k[ArCOCH_3][H^+] \quad (2)$$



**Рис. 3.** Зависимость начальной скорости расходования ацетофенона при озонировании в системе  $CH_3COOH - H_2SO_4$  от  $[ArCOCH_3]$  при  $[H_2SO_4] = 0,8$  моль/л и  $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л; от  $[H_2SO_4]$  при  $[ArCOCH_3] = 0,5$  моль/л и  $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л; от  $[O_3]$  при  $[ArCOCH_3] = 0,5$  моль/л и  $[H_2SO_4] = 0,8$  моль/л.  $t = 20^\circ C$

Озон может реагировать как с кетонной, так и с енольной формой ацетофенона. На основании литературных [8–10] и полученных экспери-

ментальных данных можно предположить следующую схему расходования кетона:



При 20°C в уксусной кислоте ацетофенон, по-видимому, находится преимущественно в кетоформе. И как следствие, учитывая низкую реакционную способность α-CH<sub>3</sub>-группы (при озонировании метилэтилкетона в четыреххлористом углероде при 20°C  $k_1 = 7,2 \cdot 10^{-4}$  л/(моль·с) [11]), атака озона направлена на ароматическую систему (реакция 3б). Образование бензойной кислоты в этих условиях, вероятно, осуществляется через енольную форму ацетофенона (реакции 4–5).

Для подтверждения высказанного предположения были изучены кинетика окисления кетона и состав продуктов реакции в четыреххлористом углероде, т.е., в условиях, когда ацетофенон находится в кето-форме. В этом случае, реакция сопровождается исключительно озонлизом аро-

матического кольца (96,8%), а скорость расходования ацетофенона, как и при окислении в уксусной кислоте, так же линейно зависит от концентрации озона и кетона (рис. 2). Найденная константа скорости при 20°C равна 0,012 л/(моль·с).

Изменение направления реакции в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> можно объяснить смещением кето-енольного равновесия в сторону образования енольной формы ацетофенона, которая способна с высокой скоростью взаимодействовать с озоном ( $k_3 \sim 10^5$  л/(моль·с) [12]) с образованием бензойной кислоты (реакция 5). В подтверждение этому служит тот факт, скорость расходования кетона не зависит от концентрации озона.

В общем случае выражение для скорости расходования кетона может иметь следующий вид:

$$W = k_1[\text{ArCOCH}_3][\text{O}_3] + k_2[\text{ArCOCH}_3][\text{H}^+] = W_1 + W_2 \quad (6)$$

**Выводы**

Таким образом, в отсутствие серной кислоты окисление ацетофенона преимущественно осуществляется через кето-форму и скорость реакции линейно зависит от концентрации кетона и озона:  $W \approx W_1 = k_1[\text{ArCOCH}_3][\text{O}_3]$ . В присутствии серной кислоты (0,4–0

моль/л) скорость енолизации определяет скорость всего процесса:  $W \approx W_2 = k_2[\text{ArCOCH}_3][\text{H}^+]$ . Следовательно, величина константы скорости енолизации ( $k_2$ ), найденная из экспериментальных данных, представленных на рис. 3, составит  $8,4 \cdot 10^{-5}$  л/(моль·с).

**Список использованной литературы**

1. Потапенко Э.В. Окисление 3-нитроэтилбензола озоном в жидкой фазе / Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П. // Вопросы химии и хим. технологии. — 2010/ — № 6. — С. 27–30.
2. Шерешовец В.В. Окисление кумола озонированным кислородом / Шерешовец В.В., Комиссаров В.Д., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. — 1980. — Т. 22, № 2. — С. 245–251.
3. Галстян Т.М. Окисление 4-нитроэтилбензола озонированным кислородом в среде уксусной кислоты / Галстян Т.М., Галстян Г.А., Соколова С.М. // Укр. хим. журн. — 1995. — Т. 61, № 4. — С. 52–55.
4. Раковский С.К. Окисление кумола озонкислородной смесью в присутствии солей переходных металлов / Раковский С.К., Чернова Д.Р., Шопов Д.М. // Изв. АН СССР сер. химия. — 1979. — Т. 9. — С. 1991–1995.
5. Galstyan G.A. The kinetics and reaction mechanism with alkylbenzoles in liquid phase / Galstyan G.A., Potapenko E.V., Pluzhnik I.M., Romanenko A.G., Galstyan A.G. // Regional Conference on Ozone Generation and Application to Water and Waster Treatment. — Moscow. — 1998. — P. 667–694.
6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds. // Bailey P. S. — N-Y, L. Academic Press. — 1982. — 497 p.
7. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления // Эмануэль Н.М. — М.: Химия, 1969. — 495 с.
8. Галстян Г.А. Озон и его реакции с органическими соединениями в жидкой фазе // Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. — Луганск: ВНУ им. В. Даля. — 2004. — 272 с.
9. Герчиков А.Я. Кинетика окисления метилэтилкетона озонированным кислородом в водных растворах / Герчиков А.Я., Курамшин Э.М., Комиссаров В.Д., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. — 1974. — Т. 15, № 1. — С. 230–232.
10. Денисов Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. — Минск: Наука и техника, 1975. — 336 с.
11. Герчиков А.Я. Кинетика и продукты окисления метилэтилкетона озонированным кислородом в растворе четыреххлористого углерода / Герчиков А.Я., Комиссаров В.Д., Денисов Е.Т., Кочемасова Г.Б. // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13, № 5. — С. 1126–1130.
12. Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями // Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. — М.: Наука, 1974. — 322 с.

Надійшла до редколегії 10.11.2011

© Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П., 2012

УДК 548.736:546.561:614.84

**Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, О.М. Щербина** (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), **О.Б. Михалічко** (Львівський національний університет імені Івана Франка)

### АНІОННІ КОМПЛЕКСИ КУПРУМУ(I). СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$

Прямою взаємодією компонентів в системі  $\text{CuCl} - \text{OC}_4\text{H}_8\text{NH} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}$  – морфолін) отримано та рентгеноструктурно вивчено кристалічний комплекс  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ . Кристали моноклінні, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 11,543(5)$ ,  $b = 13,334(5)$ ,  $c = 6,188(3)$  Å,  $\beta = 93,44(3)^\circ$ ,  $V = 951(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Комплексоутворення морфоліній хлориду з купрум(I) хлоридом супроводжується появою в кристалах катіонів морфолінію (внаслідок протонування атомів нітрогену молекул морфоліну) та полімерних фрагментів комплексних аніонів  $\{[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]\}_n$ . Поряд з кулонієською взаємодією між іонами виникають міцні водневі зв'язки  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  2,22(5) Å, що стабілізують структуру комплексу.

**Ключові слова:** синтез, кристалічна структура, купрум(I) хлорид, морфолін, аніонні купрохлоридні комплекси.

Непосредственным взаимодействием компонентов в системе  $\text{CuCl} - \text{OC}_4\text{H}_8\text{NH} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}$  – морфолін) получен и рентгеноструктурно изучен кристаллический комплекс  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ . Кристаллы моноклинные, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 11,543(5)$ ,  $b = 13,334(5)$ ,  $c = 6,188(3)$  Å,  $\beta = 93,44(3)^\circ$ ,  $V = 951(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Комплексообразование хлорида морфолиния з хлоридом меди(I) сопровождается появлением в кристаллах катионов морфолиния (вследствие протонирования атомов азота молекул морфоллина) и полимерных фрагментов комплексных анионов  $\{[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]\}_n$ . Наряду с кулоновским взаимодействием между ионами возникают прочные водородные связи  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  2,22(5) Å, стабилизирующие структуру комплекса.

**Ключевые слова:** синтез, кристаллическая структура, хлорид меди(I), морфолін, анионные купрохлоридные комплексы.

#### Вступ

Солі купруму, зокрема, галогеніди вже давно використовуються як каталізатори багатьох перетворень органічних речовин [1]. Зокрема, завдяки своїй доступності купрум(I) хлориди і їхні концентровані водні розчини з  $\text{MCl}$  ( $\text{M}$  — катіони лужних металів, амонію та органічних амінів) широко застосовують в каталітичних перетвореннях ацетилену та його похідних [2]. Відмінна риса концентрованих водних розчинів — утворення поліядерних комплексних аніонів  $[\text{Cu}_m\text{Cl}_n]^{(n-m)-}$ , які беруть участь у каталітичних процесах, взаємодіючи з алкіновими вуглеводнями, утворюючи найрізноманітніші за складом та будовою проміжні комплекси [3].

Окрім каталітичної дії солі купруму спроможні також ефективно

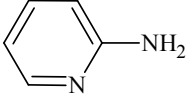
знижувати горючість ба, навіть, виявляти інгібуючу дію стосовно горіння органічних амінів, що у свою чергу окреслює широку перспективу використання сполук купруму для потреб пожежної безпеки. Так, однією із вирішальних стадій під час перебігу інгібування горіння нітрогенумісних вуглеводнів купрум(I) хлоридом [4] є хімічна взаємодія (комплексоутворення) [5] атомів  $d$ -металу з атомами N, яка супроводжується утворенням негорючих купрохлоридних  $\sigma$ -комплексів з органічними амінами [6].

Поглибленому розумінню процесів, що відбуваються під час як каталітичних перетворень ненасичених органічних сполук у водних розчинах  $\text{MCl}$  і  $\text{CuCl}$ , так і інгібування горіння органічних амінів і нітрлів солями

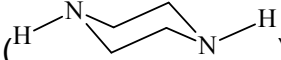


купрум(І) [7], сприяє аналіз хімічного складу та кристалічної будови утворених координаційних сполук.

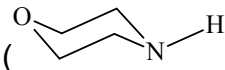
Проведене раніше вивчення комплексоутворення порошкоподібного купрум(І) хлориду з 2-

амінопіридином (  ) на

прикладі молекулярного  $\sigma$ -комплексу  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$  [8] та розчинів купрум(І) хлориду з піперазином

(  ) на прикладі аніонного комплексу  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$  [9] засвідчило, що атом нітрогену органічного аміну спроможний утворювати з атомом купрум(І) чи протоном  $\text{H}^+$  міцні координаційні зв'язки ( $E_{\text{хім. зв'язків}} \approx 200\text{--}280$  кДж) за донорно-акцепторним механізмом. При цьому внаслідок утворення  $\sigma$ -комплексу енергетичний стан органічного аміну у зв'язаному стані суттєво змінюється, що у підсумку є причиною зниження горючості N-умісних органічних речовин [10-12].

З огляду на це цікаво було вивчити стехіо- та стереохімічний аспект взаємодії горючого N-умісного вуглеводня з гідрохлоридним водним розчином  $\text{CuCl}$ . Як N-умісний вуглеводень нами був обраний морфолін

(  ) [13] – легкозаймиста речовина зі значним тепловмістом [14, 15], яка, до того ж, активно використовується у органічному синтезі, як розчинник, інгібітор корозії, компонент полірувальних паст, абсорбент для очищення газів від  $\text{CS}_2$  і  $\text{COS}$ , емульгатор (у комбінації з жирними кислотами), аналітичний реагент для визначення оксазолінів тощо.

**Мета роботи** – вивчити взаємодію купрум(І) хлориду з морфоліном у гідрогенхлоридному водному розчині та встановити точний

хімічний склад й будову продукту цієї взаємодії. Для досягнення мети нами був синтезований у вигляді якісних монокристалів аніонний купрум(І) хлоридний комплекс з катіоном морфолінію складу  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  та встановлена його кристалічна структура методом рентгеноструктурного аналізу (РСА).

### Експериментальна частина

Кристалічний комплекс  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  отримували безпосередньою взаємодією компонентів. Готували насичений водний розчин морфоліній хлориду: в хімічній склянці з водою розчиняли 0,1 моль (8,7 г) морфоліну, який нейтралізували концентрованою хлоридною кислотою. Розчин нагрівали до температури  $\sim 90^\circ\text{C}$  і розчиняли 0,2 моль (19,8 г)  $\text{CuCl}$ . Після охолодження реактора до кімнатної температури утворились безбарвні кристали  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ , придатні для РСА.

Зйомку монокристалу комплексу, який попередньо досліджували фотометодом, здійснювали на автоматичному дифрактометрі ДАРЧ ( $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання,  $\theta/2\theta$ -сканування). Відомості про кристали синтезованого комплексу, основні параметри зйомки і його рентгенографічні характеристики наведені в табл. 1.

Структуру комплексу розв'язували прямими методами за допомогою пакету програм CSD [16]. Для цього були локалізовані всі негідрогенові атоми і уточнювали модель кристалічної структури в ізотропному наближенні. Далі вводилась поправка на поглинання зразка за програмою DIFABS. Положення атомів гідрогену визначали на різницевих синтезах Фур'є. Координатні та теплові параметри атомів наведені в табл. 2.

**Таблиця 1** Кристалографічні характеристики і основні параметри зйомки моно-кристалу синтезованого комплексу

Хімічний склад комплексу	(OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH <sub>2</sub> )[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]
Просторова група симетрії	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Параметри елементарної комірки:	
<i>a</i> , Å	11,543(5)
<i>b</i> , Å	13,334(5)
<i>c</i> , Å	6,188(3)
β, град	93,44(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	951(1)
μ(МоК <sub>α</sub> ), см <sup>-1</sup>	54,13
ρ(екс.), г/см <sup>3</sup>	2,26(1)
ρ(теор.), г/см <sup>3</sup>	2,247(3)
<i>Z</i>	4
Розмір кристалу, мм	0,3×0,3×0,7
<i>F</i> (000)	632
2θ <sub>макс.</sub> , град	55
Кількість рефлексів	1556
Кількість незалежних рефлексів $ F \geq 4\sigma(F) ^*$	1408
Вагова схема ( <i>w</i> )	$[\sigma(F)^2 + 0,009\sigma(F)^2]^{-1}$
<i>R</i>	0,0570
<i>R<sub>w</sub></i>	0,0740

\* Введена поправка на фактори Лоренца і поляризації

**Таблиця 2** Координати атомів та їх теплові\* параметри в структурі (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH<sub>2</sub>)[Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>екв.</sub> , Å <sup>2</sup>
Cu(1)	0,4155(1)	0,2408(1)	0,0444(2)	5,99(5)
Cu(2)	0,1495(2)	0,2311(1)	0,9504(3)	6,66(5)
Cl(1)	0,0761(2)	0,1487(2)	0,2274(3)	3,62(5)
Cl(2)	0,5005(2)	0,1470(2)	0,3190(3)	3,44(5)
Cl(3)	0,2963(2)	0,1417(2)	0,7796(3)	3,56(5)
N	0,2829(6)	0,9889(6)	0,3229(13)	3,8(2)
O	0,8166(6)	0,1912(4)	0,8348(10)	3,9(2)
C(1)	0,7527(8)	0,1282(7)	0,9737(13)	3,8(2)
C(2)	0,6622(8)	0,0710(7)	0,843(2)	4,2(2)
C(3)	0,7944(7)	0,0732(7)	0,5451(13)	3,6(2)
C(4)	0,8774(8)	0,1302(7)	0,6918(15)	3,7(2)
H(1)	0,830(5)	0,033(4)	0,438(8)	0,4(10)
H(2)	0,331(6)	0,019(5)	0,389(10)	1,7(13)
H(3)	0,937(7)	0,069(6)	0,758(12)	3,5(18)
H(4)	0,619(7)	0,018(7)	0,899(13)	3,7(19)
H(5)	0,234(7)	0,051(6)	0,276(12)	3,5(18)
H(6)	0,747(6)	0,111(5)	0,467(10)	1,7(12)
H(7)	0,927(6)	0,187(6)	0,630(12)	2,7(15)
H(8)	0,725(15)	0,227(13)	0,018(30)	11,1(53)
H(9)	0,803(11)	0,094(9)	0,068(19)	7,0(28)
H(10)	0,633(6)	0,115(6)	0,812(11)	2,1(14)

\*Для негідрогенових атомів  $B_{\text{екв}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$ , для атомів H –  $B_{\text{ізо}}$ 

**Результати та їх обговорення**      су аніонних купрохлоридних ком-  
 Синтезована                              сполука                              плексів. Кристали цього комплексу  
 (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH<sub>2</sub>)[Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] належить до кла-      побудовані з дискретних одноза-

рядних катіонів морфолінію  $[\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2]^+$  та полімерних купрум(I) хлоридних аніонних фрагментів  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3^{2-}]_n$ . Будову структурного фрагменту комплексу  $[(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_3]_n$  показано на рис. 1.

Комплексний аніон  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  формується у вигляді ланцюгів, в якому атоми купруму(I) перебувають у тетраедричному оточенні з атомів хлору (табл. 3).

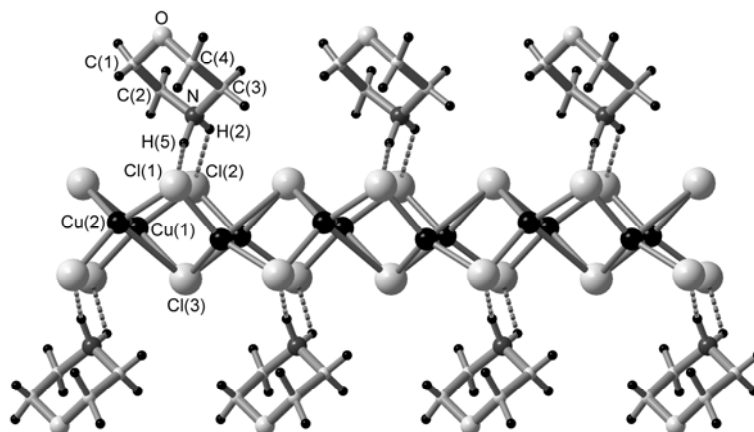


Рис. 1. Фрагмент структури комплексу  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$

Координаційні тетраедри атомів  $\text{Cu}(1)$  і  $\text{Cu}(2)$  сполучаються між собою через ребра, причому таке об'єднання відбувається як вздовж

ланцюга (вісь  $[001]$ ), так і перпендикулярно до нього. В результаті в структурі виникають здвоєні ланцюги  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-]_n$  (рис. 1).

Таблиця 3 Довжини зв'язків ( $d$ ) і валентні кути ( $\omega$ ) в структурі  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$

Зв'язок	$d$ , Å	Кут	$\omega$ , град
$\text{Cu}(1)\text{--Cl}(2)$	2,283(6)	$\text{Cl}(2)\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(2)^*$	128,8(1)
$\text{Cu}(1)\text{--Cl}(2)^*$	2,304(6)	$\text{Cl}(2)\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(3)$	113,5(1)
$\text{Cu}(1)\text{--Cl}(3)$	2,461(2)	$\text{Cl}(2)\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(3)^*$	97,6(1)
$\text{Cu}(1)\text{--Cl}(3)^*$	2,589(2)	$\text{Cl}(3)\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(3)^*$	113,9(1)
		$\text{Cl}(3)\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(2)^*$	100,8(1)
		$\text{Cl}(3)^*\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(2)^*$	101,9(1)
$\text{Cu}(2)\text{--Cl}(1)$	2,246(6)	$\text{Cl}(1)\text{--Cu}(2)\text{--Cl}(1)^*$	132,2(1)
$\text{Cu}(2)\text{--Cl}(1)^*$	2,249(6)	$\text{Cl}(1)\text{--Cu}(2)\text{--Cl}(3)$	114,0(1)
$\text{Cu}(2)\text{--Cl}(3)$	2,372(6)	$\text{Cl}(1)\text{--Cu}(2)\text{--Cl}(3)^*$	89,0(1)
$\text{Cu}(2)\text{--Cl}(3)^*$	3,081(6)	$\text{Cl}(3)\text{--Cu}(3)\text{--Cl}(3)^*$	101,0(1)
		$\text{Cl}(3)\text{--Cu}(2)\text{--Cl}(1)^*$	109,8(1)
		$\text{Cl}(3)^*\text{--Cu}(2)\text{--Cl}(2)^*$	100,6(1)
$\text{O--C}(1)$	1,437(5)	$\text{C}(1)\text{--O--C}(4)$	109,5(3)
$\text{O--C}(4)$	1,414(6)	$\text{O--C}(1)\text{--C}(2)$	110,5(3)
$\text{C}(1)\text{--C}(2)$	1,481(9)	$\text{O--C}(4)\text{--C}(3)$	110,3(3)
$\text{C}(4)\text{--C}(3)$	1,489(9)	$\text{C}(4)\text{--C}(3)\text{--N}$	109,1(3)
$\text{N--C}(3)$	1,505(6)	$\text{C}(1)\text{--C}(2)\text{--N}$	110,3(3)
$\text{N--C}(2)$	1,476(5)	$\text{C}(2)\text{--N--C}(3)$	111,4(3)
$\text{N--H}(5)$	1,05(5)		
$\text{N--H}(2)$	0,82(5)		
$\text{H}(5)\cdots\text{Cl}(1)$	2,22(5)	$\text{N--H}(5)\cdots\text{Cl}(1)$	159(4)
$\text{H}(2)\cdots\text{Cl}(2)$	2,63(6)	$\text{N--H}(2)\cdots\text{Cl}(2)$	136(5)

\* – атом, симетрично розмножений за допомогою відповідних елементів симетрії

Такі самі здвоєні ланцюги вперше були виявлені в структурі  $\text{Cs}[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  [17]. На противагу аніону  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$  в структурі з'являється катіон морфолінію з конформацією «крісло», який утворюється внаслідок протонування (донорно-акцепторна взаємодія  $\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$ ) атома нітрогену. Між обома структурними фрагментами  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$  і  $[\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2]^+$  виникає міцна електростатична (кулонівська) взаємодія, яка призводить до утворення іонних кристалів  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ . Аксонометричну проекцію елементарної комірки структури комплексу показано на рис. 2.

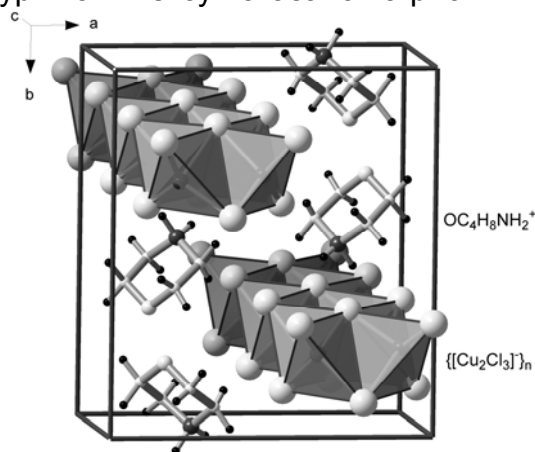


Рис. 2. Укладка складових структурних одиниць  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$  і  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2^+$  в елементарній комірці кристалів  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$

Атоми гідрогену протонованої аміногрупи органічного ліганду утворюють міцні водневі зв'язки типу  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  ( $\text{N}-\text{H}(5)\cdots\text{Cl}(1)$  2,22(5) Å), що свідчить про напрямлений характер іонної взаємодії [18]. Ці зв'язки поруч з іонними лише посилюють зв'язування горючого морфоліну з негорючою неорганічною складовою комплексу.

Варто зазначити, що у раніше дослідженого купрум(I) хлоридного комплексу з 2-амінопіридином [8], де функція акцепторів електронної пари аміногрупи належить атомам  $\text{Cu}(I)$ , спостерігається зовсім інший характер побудови структурних фрагментів комплексу. В кристалічній ґратці  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$  формуються

нескінченні неорганічні фрагменти  $(\text{Cu}_4\text{Cl}_4)_n$ , в яких частина атомів купруму(I)  $\sigma$ -координується з атомом нітрогену ароматичного ядра молекули 2-амінопіридину; в межах полімерного фрагменту  $\{[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_2]_n\}$  з'являються внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки, а самі фрагменти утримуються в кристалах комплексу слабкими міжмолекулярними зв'язками.

## Висновки

Дослідження процесу комплексоутворення, що відбувається в системі  $\text{CuCl} - \text{OC}_4\text{H}_8\text{NH} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  засвідчило, що взаємодія концентрованого гідрохлоридного водного розчину  $\text{CuCl}$  з морфоліном зумовлює утворення кристалічного аніонного комплексу  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ , в якому на 1 моль горючої органічної речовини припадає 2 моль негорючої неорганічної солі. В кристалічній ґратці цієї сполуки формуються полімерні комплексні аніони  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$  і дискретні катіони  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2^+$ , виникнення яких зумовлене протонуванням атомів нітрогену органічного ліганду; складові одиниці комплексу утримуються в структурі силами електростатичної взаємодії, яка завдяки водневим зв'язкам  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  суттєво посилюється. Все це якнайкраще сприяє міцному утримуванню легкозаймистого N-умісного вуглеводню в кристалічній ґратці комплексної сполуки та є причиною ефективного зниження горючості органічних амінів. Тому на практиці процеси комплексоутворення солей купруму з нітрогенумісними вуглеводнями з успіхом можна використовувати для підвищення пожежної безпеки хімічних виробництв, зокрема, для зберігання й транспортування в безпечній формі (зв'язаних у комплекс) легкозаймистих амінів чи нітрилів, необхідних потребам різних хіміко-технологічних циклів.

## Список використаної літератури

1. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты / О.Н. Темкин. — М.: Академкнига, 2008. — 918 с.
2. Темкин О.Н. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология / О.Н. Темкин, Г.К. Шестаков, Ю.А. Трегер — М.:Химия, 1991. — 416 с.
3. Мыхаличко Б.М. Полиядерные комплексы галогенидов меди(I): координационная химия и каталитические превращения алкинов / Б.М. Мыхаличко, О.Н. Темкин, М.Г. Мыськив // Успехи химии. — 2000. — Т. 69, № 11. — С. 1042–1070.
4. Годованець Н. Комплексоутворення в системі купрум(I) хлорид – N-вмісний органічний ліганд як ефективний чинник інгібування процесу горіння органічних амінів / Н. Годованець, Ю. Межерицька, Б. Михалічко, В. Баланюк, О. Щербина, Г. Винявська // Зб. Наук. Праць дванадцяті наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2009» — Львів, 2009. — С. Д18.
5. Годованець Н.Н. Влияние процесса комплексообразования солей меди с аминами и нитрилами на снижение горючести N-содержащих органических веществ / Н.Н. Годованець, О.Н. Щербина, Г.Ф. Вынявская, Б.М. Мыхаличко // Сб. матер. международной научно-практической конференции «Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации». — Ч. 2. — Гомель, 2010. — С. 163–165.
6. Ксандопуло Г.И. Влияние комплексных соединений олова, сурьмы и меди с аминами на горючесть эпоксидных смол / Г.И. Ксандопуло, С.П. Чувашева, К.М. Гибов // Матер. совещ. «Механизм ингибирования цепных газовых реакций». — Алма-Ата, 1971. — С. 229–235.
7. Годованець Н.М. Стереохімічний та термохімічний аналіз сполук купрум(I) як основа пошуку ефективних інгібіторів горіння органічних речовин / Н.М. Годованець, О.М. Щербина, О.В. Меньшикова, Б.М. Михалічко // Матер. міжнародної науково-практичної конференції «Пожежна безпека-2007». — Черкаси, 2007. — С. 36–37.
8. Годованець Н.М. Пошук інгібіторів горіння органічних амінів на основі комплексних сполук Cu(I). Синтез та кристалічна структура  $\sigma$ -комплексу купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином складу  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$  / Н.М. Годованець, Ю.В. Межерицька, Б.М. Михалічко, О.М. Щербина, Ю.І. Сливка // Пожежна безпека. — 2008. — № 12. — С. 55–60.
9. Годованець Н.М. Утворення комплексу  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$  в системі CuCl–піперазин–HCl як ефективний чинник інгібування горіння органічних амінів / Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, О.М. Щербина // Пожежна безпека. — 2009. — № 14. — С.84–91.
10. Годованець Н.М. Квантово-хімічне обчислення теплотворної спроможності купрум(I) хлоридного комплексу з 2-амінопіридином складу  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$  / Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, О.М. Щербина // Пожежна безпека. — 2008. — № 13. — С. 108–112.
11. Годованець Н.М. Квантово-хімічний та термохімічний аналізи горючих властивостей аніонного комплексу  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$  / Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, О.М. Щербина // Пожежна безпека. — 2009. — № 15. — С. 61–66.
12. Годованець Н.Н. Влияние процесса комплексообразования на снижение горючести анилина в солянокислом водном растворе хлорида меди(I) / Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, О.М. Щербина, Г.Ф. Вынявская // Пожарная безопасность. — 2010. — № 4. — С. 70–76.
13. Джилкрист Т. Н. Химия гетероциклических соединений / Т. Н. Джилкрист. — М.: Мир, 1996. — 464 с.
14. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : [справочник / под ред.: А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко]. — М.: Химия, 1990. — Ч. 1. — 496 с.; 1990. — Ч. 2. — 384 с.
15. Химическая энциклопедия : в 5 т. — М.: БРЭ, 1992. — Т. 3. — 641 с.
16. Аксельруд Л.Г. Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общее описание / Л.Г. Аксельруд, Ю.Н. Гринь, П.Ю. Завалий и др. — Львов, 1990.
17. Brink C. The crystal structure of  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$  and  $\text{CsAg}_2\text{I}_3$  / Brink C., Binnendijk N.F., van dt Linde J. // Acta Crystallogr. — 1954. — Vol. 7, N 2. — P. 176–180.
18. Desiraju G.R. Hydrogen Bridges in Crystal Engeniering. Interaction without Borders / Desiraju G.R. // Acc. Chem. Res. — 2002. — Vol. 35. — P. 565–573.

Надійшла до редколегії 21.10.2011

© Годованець Н.М., Михалічко Б.М., Щербина О.М., Михалічко О.Б. , 2012

**А. В. Голубев, Е. И. Збыковский, А. В. Дюбанов, А. А. Топоров** (Державний вищий навчальний заклад «Донецький національний технічний університет»)

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОХЛАЖДАЮЩЕГО ГАЗА В УСТАНОВКАХ СУХОГО ТУШЕНИЯ КОКСА

*Показана возможность моделировать движения охлаждающего газа в камерах сухого тушения кокса в прикладных программных пакетах. Проведено компьютерное моделирование разрабатываемого газораспределительного устройства.*

**Ключевые слова:** сухое тушение кокса, газораспределительное устройство, моделирование, охлаждающий газ.

*Показано можливість моделювання руху охолоджуючого газу, у камерах сухого гасіння коксу у прикладних програмних пакетах. Проведено комп'ютерне моделювання газорозподільного пристрою, що розроблюється.*

**Ключові слова:** сухе гасіння кокса, газорозподільний пристрій, моделювання, охолоджуючий газ.

Эффективной технологией, позволяющей повысить энергетическую эффективность коксового производства, облегчить выполнение жестких экологических требований, повысить качество кокса, является сухое тушение кокса [1].

За время развития процесса было предложено огромное количество устройств различных принципов действия и конструкций для его осуществления [1–3]. В настоящее время преимущественное распространение получили устройства с охлаждением кокса циркулирующим в замкнутом контуре газами и камерой-накопителем (форкамерой) для предварительной выдержкой кокса, размещенной непосредственно перед теплообменной камерой. Впервые такую конструкцию предложил проектный институт Гипрококс (г. Харьков, сейчас Украина) в конце 1950-х гг. [1]. Эти установки сухого тушения кокса (УСТК) позволяют:

- полезно использовать до 50 % тепла, израсходованного на коксование, с получением водяного пара с параметрами 410–540°C и 3,8–11,5 МПа [4]. На украинских предприятиях выработка пара энергетически пара-

метров (410°C и 3,8 МПа) составляет в среднем  $0,45 \frac{m}{m \text{ кокса}}$ ;

- улучшить качество металлургического кокса по показателям прочности реакционной способности, влажности. По усредненным данным российских и украинских предприятий среднее увеличение индекса CSR для кокса сухого тушения по сравнению с коксом мокрого тушения составляет 1,8% (абс.), уменьшение индекса CRI–0,8% (абс.) [5]. Комплексное улучшение качества кокса сухого тушения приводит к уменьшению его расхода в доменном процессе на 3–5% по сравнению с коксом мокрого тушения [6];

- выполнять жесткие экологические нормы. Полностью исключаются выбросы в атмосферу водяного пара ( $0,4–0,5 \frac{m}{m \text{ кокса}}$ ), содержащего фе-

нолы, коксовую пыль, цианиды, сернистые соединения. На мокрое тушение приходится значительная часть всех выбросов коксохимического производства (до 30%). Использование вторичных источников тепла позволяет сэкономить другие виды топлива (мазут, уголь, газ) и соответственно

уменьшить выбросы  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  в атмосферу.

Однако и для этих установок характерен ряд недостатков, которые препятствуют их повсеместному внедрению: потери кокса («угар») вследствие взаимодействия с окислительными компонентами циркулирующего газа, значительные капитальные затраты, большой расход электроэнергии на циркуляцию газов, загрязнение атмосферы избытком циркулирующего газа и пылью и др. Как показали исследования А. Г. Старовойта с сотрудниками, в значительной степени указанные недостатки обусловлены наличием в камере сухого тушения застойных зон вследствие неравномерности распределения потоков кокса и газа в поперечном сечении камеры [7].

Для решения проблемы неравномерности распределения потоков по сечению предложено большое количество различных устройств и конструкций камеры сухого тушения кокса. Провести физическое моделирование всех возможных вариантов конструктивного оформления трудно, а иногда и невозможно, так как для каждой новой конструкции требуется новая установка или трудоемкая и затратная доработка уже существующей, кроме того, необходимо затратить значительное время собственно на проведение исследований.

Моделирование процесса в специализированных прикладных программных пакетах позволяет обойти эти трудности и изучить влияние различных изменений в конструкции аппарата на технологический режим с минимальными затратами материальных ресурсов и времени. Прикладные программные пакеты получили значительное распространение в практике проектирования для расчета разнообразных технических систем и технологических процессов. Поэтому представляет интерес провести моделирование гидродинамики

потока охлаждающего для камеры сухого тушения кокса.

Для решения поставленной задачи возможно использование большого количества программ, применяющих различные методы. Эти пакеты базируются на последних достижениях вычислительной газо- и гидродинамики и позволяют рассчитывать широкий круг различных течений: двумерные и трехмерные, ламинарные, турбулентные и переходные, несжимаемые, сжимаемые в каналах и/или вокруг тел, с учетом гравитации, пограничного слоя, в том числе с учетом шероховатости стенок, с теплообменом между текучей средой и твердым телом; с расчетом теплопередачи в твердых телах, т. е. с решением задачи сопряженного теплообмена; течением через пористые среды как через рассредоточенные сопротивления и т.д. В качестве условий однозначности, геометрических и граничных условий могут быть заданы приточные или вытяжные вентиляторы, температура, тепловые потоки. Таким образом, существующие программные пакеты отвечают всем требованиям для имитации процесса охлаждения кокса в промышленной камере тушения.

В качестве твердотельной конструкции использовалась трехмерная сборка промышленной камеры тушения в масштабе 1 к 1 (рис. 1).

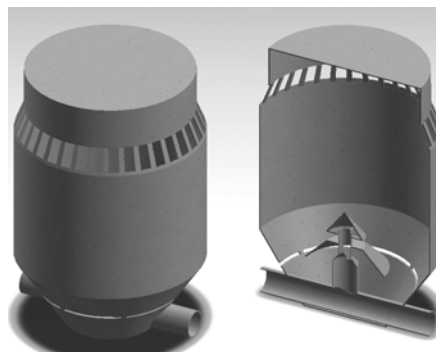


Рис. 1. Твердотельная модель камеры тушения

В качестве граничных условий и начальных приближений, исходя из

данных эксплуатации промышленной установки, были заданы:

1. Расход охлаждающего газа на входе в газовую систему колпака и периферийных ходов в количестве  $35,46 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$  ( $76948 \frac{\text{нм}^3}{\text{ч}}$ ), при температуре 453 К и давлении 102306 Па;

2. Температура газа на выходе из камеры 1073 К и давление 100344 Па.

Для моделирования коксовой засыпки внутри камеры тушения был создан пользовательский изотропный

материал, представляющий собой порозное тело с характеристиками соответствующими слою кокса.

Коксовая засыпка, двигаясь по камере тушения, вследствие естественной сегрегации имеет разные величины порозности в различных частях камеры, этот вопрос хорошо освещен в соответствующей литературе. Основываясь на этих данных, были разработаны объемные фигуры, соответствующие формам, приобретаемым коксовой засыпкой при ее движении по камере (рис. 2).

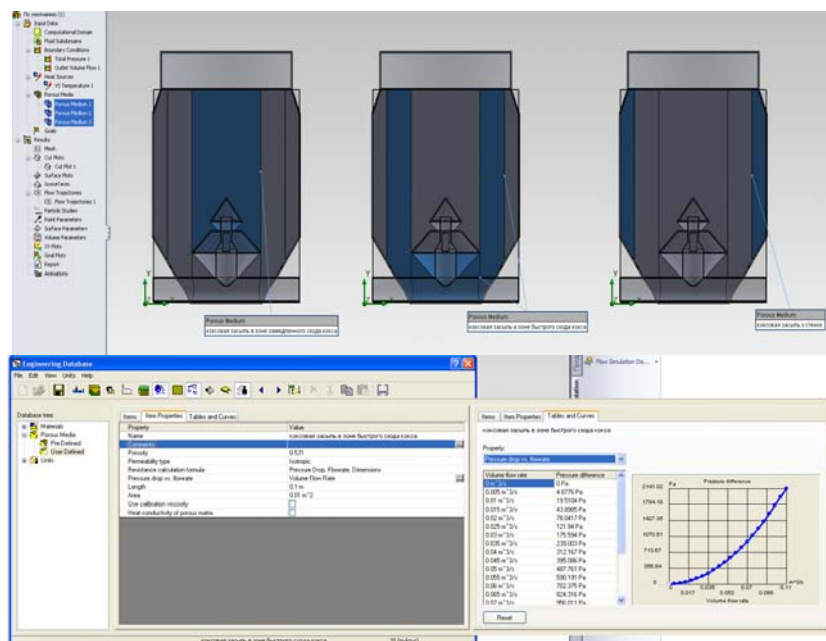


Рис. 2. Моделирование коксовой засыпки

Потери давления в слое кокса задавались по формуле предложенной Н.М. Жаворонковым [8, с. 264]:

$$\frac{dP}{dH} = \frac{4 * \lambda * \rho w^2}{d_s * 2},$$

где  $\lambda$  — безразмерный коэффициент, учитывающий потери давления как на трение, так и на местные сопротивления в слое кокса;  $\rho$  — плотность охлаждающего газа,  $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ;  $d_s$  — эквивалентный диаметр каналов, образованных кусками кокса,  $\text{м}$ ;  $w$  — истинная скорость газа в каналах,  $\frac{\text{м}}{\text{с}}$ .

В качестве элементарного объема при расчете потери давления по формуле Н.М. Жаворонкова задавался куб высотой 0,1 м и площадью поперечного сечения 0,01 м<sup>2</sup>.

Полученные результаты показали (рис. 3), что в центре камеры имеется значительный объем коксовой засыпки в форме конуса, не продуваемый охлаждающим газом, что соответствует данным промышленной эксплуатации. Распределение скоростей по периферии камеры также совпадает со сложившимися представлениями о движении газов в камере сухого тушения [7].



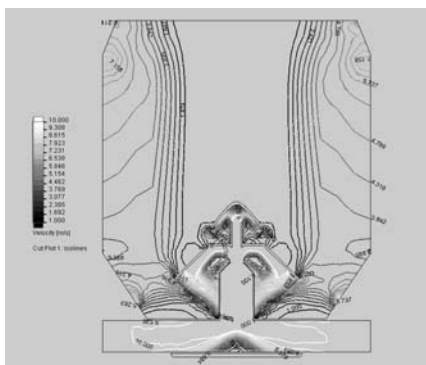


Рис. 3. Распределение скоростей в промышленной камере тушения по результатам моделирования

Так как результаты расчета на компьютерной модели совпали с данными о работе промышленной камеры, то возможным оказалось проведение моделирования движения охлаждающего газа для различных конструкций газораспределительного устройства, предлагаемых нами, для определения их эффективности.

Эффективность разрабатываемых устройств следует оценивать, исходя из следующего. Наличие непродуваемого конуса по центру камеры приводит к тому, что температура кокса в этом объеме уменьшается незначительно и кокс практически не охлажденным доходит до уровня дутьевого устройства, и только в нижней части камеры тушения он начинает контактировать с циркулирующим газом. Малое время контакта раскаленного кокса с циркулирующим газом в нижней части камеры тушения приводит к увеличению расхода охлаждающего агента по сравнению с

теоретически необходимым количеством. Вследствие этого увеличивается гидравлическое сопротивление и расход электроэнергии. Наличие кусков кокса с высокой температурой по всей высоте камеры сухого тушения приводит к увеличению потерь кокса вследствие угара. Поэтому, при разработке газораспределительного устройства необходимо обеспечить такое движение газа, которое максимально уменьшает объем непродуваемого конуса в центральной части камеры сухого тушения.

Равномерное распределение потоков кокса и газа может быть достигнуто при использовании распределительных устройств, в которых каналы для ввода газа и вывода кокса размещены равномерно по всему сечению камеры тушения.

Подобный принцип действия может достигаться, например, с помощью предложенной нами конструкции [9] (рис. 4).

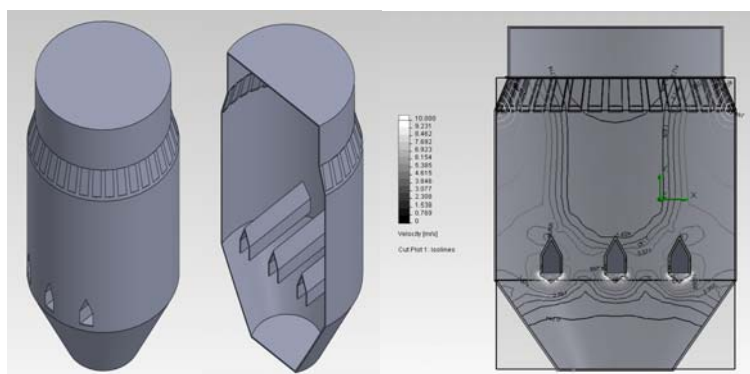


Рис. 4. Твердотельная модель предлагаемой конструкции камеры сухого тушения кокса и движение охлаждающего газа в ней по результатам компьютерного моделирования

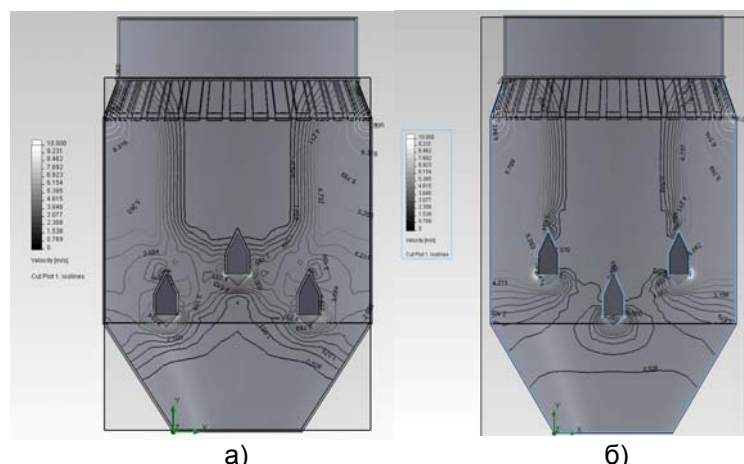
В соответствии с этой разработкой ввод охлаждающего газа по сечению камеры производится через систему каналов, образованных внутренней поверхностью нескольких поперечных балок небольшого по сравнению с установкой размера, размещенных равномерно в нижней части камеры тушения в один или несколько рядов. Под балками находятся устройства для разрыва потока кокса и его выгрузки из камеры тушения. В торцах каждой балки имеются окна, проходящие через стенки камеры и соединяющие периферийные распределительные каналы охлаждающего газа с каналами, образованные внутренней поверхностью балок. Циркулирующий газ из-под балок равномерно по длине распределяется в слое кокса.

Нами было проведено компьютерное моделирование движения охлаждающего газа для предлагае-

мой конструкции камеры сухого тушения кокса.

Как видно из представленных данных (рис. 4), происходит заметное уменьшение нижнего основания непродуваемого конуса вследствие уменьшения размеров газоподающего устройства по оси камеры. Уменьшение объема центральной непродуваемой зоны составляет примерно 30%. Проведенные исследования подтверждают большую эффективность предлагаемой конструкции по сравнению с традиционным дутьевым устройством.

Представляет интерес изучить движение газа в камере при расположении газораспределительных балок не в одной горизонтальной плоскости относительно друг друга, а в разных. На рис. 5 представлены варианты с приподнятой средней балкой и с приподнятыми двумя крайними балками.



**Рис. 5.** Движение охлаждающего газа в камере тушения с приподнятой центральной балкой а) и с приподнятыми крайними балками б) по результатам компьютерного моделирования

Как видно при приподнятой средней балке происходит еще большее уменьшение непродуваемого конуса, поэтому этот вариант можно считать оптимальным. При приподнятых крайних балках равномерность распределения охлаждающего газа по сечению ухудшается, что объясняется отсутствием возможности у циркулирующего газа двигаться по прямой к газоотводящим ходам из-за крайних балок. Вследствие этого

поток газа из центральной балки отесняется несколько вниз и, проходя под крайними балками, направляется в газоотводящие хода вдоль стен камеры.

Таким образом, применение предложенных технических решений может позволить:

- уменьшает объем застойных зон;
- снизить удельные капитальные затраты за счет уменьшения объема

застойных зон в камере сухого тушения;

- снизить удельный расход электроэнергии вследствие уменьшения гидравлического сопротивления системы.

Следует особенно подчеркнуть, что, согласно проведенным расчетам, в промышленной камере сухого тушения при попадании кусков кокса из непродуваемой зоны по центру

камеры в район дутьевого устройства интенсивность теплообмена настолько велика, что в куске возникают термические напряжения, способные приводить к образованию трещин. Уменьшение объема непродуваемого конуса, а, следовательно, и количества кокса, проходящего через эту зону, будет способствовать улучшению качества кокса и увеличению выхода доменного кокса.

### Список использованной литературы

1. Бертлинг Х. Развитие способа сухого тушения кокса / Х. Бертлинг, Х. Бэр // Глюкауф. — 1983. — № 13. — С. 25–30.
2. Климовицкая А. Б. Сухое тушение кокса (обзор) / А. Б. Климовицкая, Г. Е. Бородина, Г. И. Пивень // Кокс и химия. — 1990. — № 8. — С. 18–24.
3. О совершенствовании установок сухого тушения кокса / В. В. Бондаренко, Е. А. Данилин, Ю. М. Волович и др. // Кокс и химия. — 1991. — № 11. — С. 27–30.
4. Курунов И. Ф. Развитие и эффективность углеподготовки, технологии коксования и тушения кокса в Китае и Японии / И. Ф. Курунов, П. В. Лизогуб, О. В. Голубев // Кокс и химия. — 2010. — № 9. — С. 22–27.
5. Улановский М.Л. Взаимосвязь показателей механических и физико-химических свойств кокса мокрого и кокса сухого тушения / М.Л. Улановский // Кокс и химия. — 2010. — № 6. — С. 17–23.
6. Фальков М.И. Энергосбережение и энергоэффективность в проектах Гипрококса на предприятиях черной металлургии Украины / М.И. Фальков // Кокс и химия. — 2009. — № 7. — С. 69–72.
7. Старовойт А. Г. Кинетика движения и характер охлаждения кокса в камере УСТК / А.Г. Старовойт, В. А. Анисимов, В. Ф. Гончаров // Кокс и химия. — 1990. — № 3. — С. 9–10.
8. Гребенюк А. Ф. Расчеты процессов коксового производства. Пособие по проектированию / А. Ф. Гребенюк, А. И. Збыковский. — Донецк: Норд-пресс, 2008. — 322 с.
9. Камера сухого гасіння коксу: патент на корисну модель 31141: МПК (2007. 01) С10 В39/02 / Гребенюк А.В., Голубев А.В.; заявники і власники Україна, Донецький національний технічний університет. — № u2007 13694; заявл. — 07. 12. 2007; опубл. 25. 03. 2008, Бюл. № 6.

Надійшла до редколегії 22.12.2011

© Голубев А.В., Збыковский Е.И., Дюбанов А.В., Топоров А.А., 2012

УДК 579.841.222

**В. А. Єрохін, О. В. Карпенко** (Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України)

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АЕРАЦІЇ НА ПРОЦЕС КУЛЬТИВУВАННЯ ШТАМУ *PSEUDOMONAS SP. PS-17* – ПРОДУЦЕНТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Досліджено вплив аерації на ріст та біосинтез поверхнево-активних речовин штамом *Pseudomonas sp. PS-17*. Визначено оптимальні параметри аерації для культивування штаму *Pseudomonas sp. PS-17* у колбах та у ферментерах різних конструкцій. Підтверджено ефективність застосування інтегрального стехіометричного рівняння процесу ферментації для розрахунків параметрів аерації. Визначено, що оптимальною для синтезу біоПАР є конструкція біореактора з інжекційно-вихровою системою аерації. Встановлено, що керована подача кисню в процесі ферментації дозволяє суттєво оптимізувати процес мікробного синтезу біоПАР та збільшити вихід цільового продукту до 12,40 г/л.

**Ключові слова:** біореактор, системи аерації, мікробний синтез.

*Исследовано влияние аэрации на рост и биосинтез поверхностно-активных соединений штаммом *Pseudomonas* sp. PS-17. Определены оптимальные параметры аэрации для культивирования штамма *Pseudomonas* sp. PS-17 в колбах и ферментерах различных конструкций. Подтверждена эффективность использования интегрального стехиометрического уравнения процесса ферментации для расчетов параметров аэрации. Установлено, что конструкция биореактора с инжекционно-вихревой системой аэрации является оптимальной для синтеза биоПАВ. Показано, что управляемая подача кислорода в процессе ферментации позволяет существенно оптимизировать процесс микробного синтеза биоПАВ и увеличить выход целевого продукта до 12,40 г/л.*

**Ключевые слова:** биореактор, системы аэрации, микробный синтез.

### Вступ

З розвитком біотехнології особлива увага приділяється дослідженню біогенних поверхнево-активних речовин (біоПАВ, біосурфактанти) — продуктів микробного синтезу. Протягом останніх десятиліть біосурфактанти є об'єктом інтенсивних фундаментальних та прикладних досліджень у Німеччині, США, Канаді, Ізраїлі, Кореї та інших країнах [1]. ПАВ біологічного походження мають значні переваги перед синтетичними аналогами: вони є високоефективними, але разом з тим, нетоксичними, неалергенними та біодеградабельними [2]. Дослідження умов синтезу біогенних ПАВ має важливе значення для їх промислового виробництва та визначення напрямків застосування.

Серед широкого спектру перспективних мікроорганізмів-продуцентів ПАВ найбільшої уваги заслуговують представники роду *Pseudomonas*, які синтезують позаклітинні поверхнево-активні гліколіпіди з високою поверхневою, емульгувальною, піноутворювальною активністю [3].

Для проведення ефективного процесу біотехнологічного виробництва необхідним є визначення оптимальних параметрів культивування штаму-продуценту, насамперед складу поживного середовища, температури, рН-середовища, кількості посівного матеріалу та тривалості культивування. Разом із тим, ефективність ростових і біосинтетичних процесів аеробного мікроорганізму визначається також режимом аерації ферментаційного середовища, оскільки, залежно від ступеня його насиченості

киснем, змінюються такі параметри, як кількість біомаси, питома швидкість росту, інтенсивність споживання субстратів і накопичення цільових продуктів [4, 5].

Процеси метаболізму мікроорганізмів за участі кисню включають десятки біохімічних реакцій, тісно пов'язаних між собою. Врахувати в матеріальному балансі всі ці реакції практично дуже складно навіть із застосуванням сучасної комп'ютерної техніки. Достатньо точні з технологічної точки зору дані для визначення потреби мікроорганізмів в аерації, можна отримати, використовуючи інтегральне стехіометричне рівняння процесу ферментації [6].

Першочерговою задачею при масштабуванні лабораторного ферментаційного процесу до об'ємів промислового виробництва є вибір оптимальної моделі біореактора. На даний час у промисловості використовується велика кількість ферментерів, які відрізняються за конструкцією, способами аерації та перемішування. Кожен із них має свої переваги та недоліки. Найчастіше застосовуються біореактори для глибинного культивування аеробних мікроорганізмів, які традиційно поділяються на три групи (за способом підведення енергії на перемішування): з газовою фазою, з перемішувачем та комбіновані. Найбільш поширеними є комбіновані біореактори, в яких енергія передається як з газовою фазою (барботером), так і з перемішувачем (мішалкою).

Одними із основних критеріїв при виборі системи ферментера є за-

безпечення достатнього масообміну за киснем та рідкою фазою. Крім того, важливою проблемою, яку при цьому потрібно враховувати, є піноутворення при культивуванні мікроорганізмів.

Останнім часом ведуться дослідження щодо можливості використання ферментерів нових конструкцій, які б були більш ефективними у порівнянні з класичними біореакторами. До них належать реактори з самовсмоктуючими мішалками, струменеві, плівкові, газо-вихрові, інжекційні, реактори з пористим днищем, із напівпроникними перегородками та інші [7-10].

Мета даної роботи — дослідити та оптимізувати параметри аерації при культивуванні штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 у колбах та ферментерах різної конструкції, а також визначити оптимальну модель біореактора для промислового процесу біосинтезу поверхнево-активних речовин.

### Матеріали і методи

Об'єктом досліджень є бактеріальний штам *Pseudomonas* sp. PS-17 – продуцент позаклітинних ПАР–рамноліпідів, з колекції культур Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л.М.Литвиненка НАН України [11].

Культивування штаму проводили у колбах Ерленмейєра (750мл) з робочим об'ємом 150 мл на ротаційній качалці (WL-2000, JV Electronic, Poland) при швидкості обертів 40, 100, 160 і 220 об/хв. та амплітуді перемішування – 10 і 20 мм. Для культивування продуценту використовували також лабораторний скляний ферментер об'ємом 5л (SIMAX, Czech Republic), коефіцієнт заповнення змінювали в межах 0,4–0,8. Стерилізацію ферментера проводили разом з поживним середовищем протягом 45 хв. при температурі 125°C (стерилізатор BK-50,  $p = 2,1$  бар).

Ферментацію здійснювали за температури 30°C на оптимізованому поживному середовищі наступного складу (г/л): гліцерин – 30; натрію цитрат – 4,0;  $\text{NaNO}_3$  – 3,0;  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$  – 2,0;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1,2;  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,5 [12].

Як інокулят використовували 24-годинну культуру (титр клітин  $2 \times 10^8$  кл/мл) в експоненційній фазі росту, вирощену на середовищі з гліцерином (2% мас.) як джерелом вуглецю. Посівний матеріал брали в кількості 10% від об'єму культурального середовища.

Аерацію середовища здійснювали за допомогою компресора (SERA air550R, «Sera», Germany) з витратою повітря 0,25–6 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>·хв. і контролювали лабораторним ротаметром.

У процесі ферментації визначали кількість біомаси, рН середовища, температура, вміст розчиненого кисню в культуральній рідині, а також показники синтезу продукту: концентрація рамноліпідів, індекс емульгування, поверхневий натяг супернатанту КР та умовна концентрація ПАР. Значення рН середовища, температури та вмісту розчиненого кисню визначали за допомогою відповідних електродів з використанням автоматичного аналізатора «Експерт-001-4.0.1»(ООО «Эконикс-Эксперт», Росія) у режимі реального часу.

Біомасу бактерій визначали за оптичною густиною на спектрофотометрі КФК-2 (ПО «ЗОМЗ», Росія) при довжині хвилі 540 нм у кюветах 5мм [13].

Питому швидкість росту мікроорганізмів та тривалість лаг-фази розраховували, як описано в роботі [14].

Визначення концентрації рамноліпідів у культуральній рідині проводили після їх попередньої екстракції сумішшю хлороформ-ізопропанол (2:1) за орциновим методом на спектрофотометрі SHIMADZU-1250UV («Shimadzu», Japan) [15].

Визначення поверхневого натягу супернатанту КР та умовної концентрації ПАР проводили методом Дю-Нуї за допомогою платинового кільця [16] на тензіометрі KRÜSS K6 («KRÜSS» GmbH, Germany).

Індекс емульгування ( $E_{24}$ ) визначали за методом [17] з використанням вазелінової олії як гідрофобної фази.

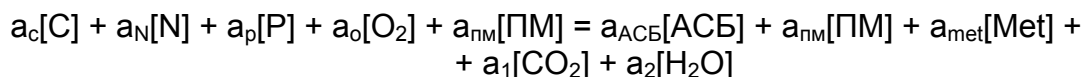
Розрахунок інтегрального стехіометричного рівняння, матеріального балансу процесу ферментації, теоретичного значення швидкості споживання кисню та об'ємного коефіцієнту масопереносу  $K_L a$  здійснювали як описано в роботі [6].

Швидкість розчинення кисню в середовищі, коефіцієнт масопереносу  $K_L a$  в реакторі та швидкість поглинання кисню в процесі культивування визначали за методом [18].

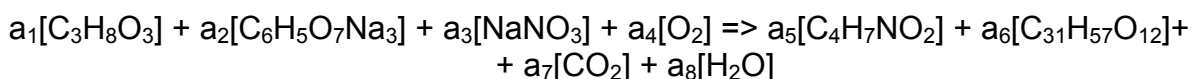
Вихід біомаси від субстрату (економічний коефіцієнт  $Y_{x/s}$ ) визначали за формулою:

$$Y_{x/s} = \frac{x - x_0}{S_0 - S}$$

де  $x_0$  та  $S_0$  — початкові концентрації біомаси та субстрату, а  $x$  та  $S$  — кінцеві концентрації біомаси та субстрату відповідно.



Джерелом вуглецю і енергії [C] є гліцерин ( $C_3H_8O_3$ ) та натрію цитрат ( $C_6H_5O_7Na_3$ ), джерелом азоту [N] — натрію нітрат ( $NaNO_3$ ). Джерелом фосфору в даному рівнянні можна знехтувати, оскільки у поживному середовищі фосфор міститься у надлишку у вигляді фосфатного буферу. Оскільки посівний матеріал в процесі біосинтезу не змінюється, то його можна вилучити з обох частин рівняння. Орієн-



Продуктивність культури  $P$  (г/л·год.<sup>-1</sup>) визначали за формулою:

$$P = \frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1}$$

де  $p_2$  та  $p_1$  — концентрація рамноліпідів в КР на момент часу  $t_2$  та  $t_1$ .

ПАР-синтезувальну здатність біомаси  $Y_{p/x}$  визначали як відношення виходу рамноліпідів (г/л) до концентрації біомаси (гАСБ/л) та виражали в гПАР/гАСБ.

Вихід ПАР від субстрату  $Y_{p/s}$  визначали як відношення вмісту рамноліпідів в культуральній рідині (г/л) до заданої концентрації субстрату (г/л) та виражали в г ПАР/г субстрату.

### Результати та обговорення

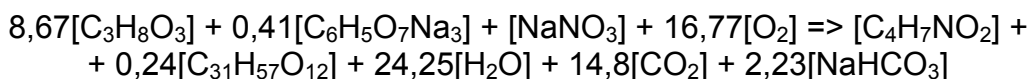
У попередніх дослідженнях визначено оптимальні умови для біосинтезу ПАР штамом *Pseudomonas* sp. PS-17 при культивуванні у колбах [19]. Але дослідження потреби в кисні не проводилося, що і стало першочерговим завданням даної роботи.

Для визначення теоретичного значення швидкості споживання кисню та об'ємного коефіцієнту масопереносу  $K_L a$  складено інтегральне стехіометричне рівняння матеріального балансу процесу ферментації. В загальному вигляді рівняння ферментації матиме такий вигляд [6]:

товний кількісний склад абсолютно сухої біомаси для бактерій роду *Pseudomonas* можна записати у вигляді  $C_4H_7NO_2$  [20]. Цільовим продуктом метаболізму є суміш монорамноліпиду RL1 ( $C_{26}H_{48}O_9$ ) та дирамноліпиду RL2 ( $C_{32}H_{58}O_{13}$ ) у співвідношенні 1:6 [21]. Таким чином, узагальнену формулу рамноліпідів можна записати у вигляді —  $C_{31}H_{57}O_{12}$ .

Розв'язавши дане рівняння, отримаємо інтегральне стехіометрич-

не рівняння ферментації штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 у вигляді:



На основі даного рівняння складено матеріальний баланс процесу ферментації (табл. 1).

**Таблиця 1.** Матеріальний баланс процесу ферментації

Взято, кг		Одержано, кг	
Гліцерин	30	АСБ	3,8
Натрію цитрат	4,0	Рамноліпіди	5,5
NaNO <sub>3</sub>	4,0	Ендогенна вода	16,5
Аераційний кисень	19,5	Вуглекислий газ	24,5
		NaHCO <sub>3</sub>	7,2
Всього	57,5	Всього	57,5

З матеріального балансу відомо, що для синтезу 3,8 кг АСБ необхідно 19,5 кг кисню, для синтезу 1 кг АСБ потрібно  $19,5/3,8=5,13$  кг O<sub>2</sub>/кг АСБ. Максимальна продуктивність процесу біосинтезу становить:

$$g = \frac{\mu \cdot X_k}{4} = \frac{0,18 \cdot 3,8}{4} = 0,171 \text{ кг АСБ}/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$$

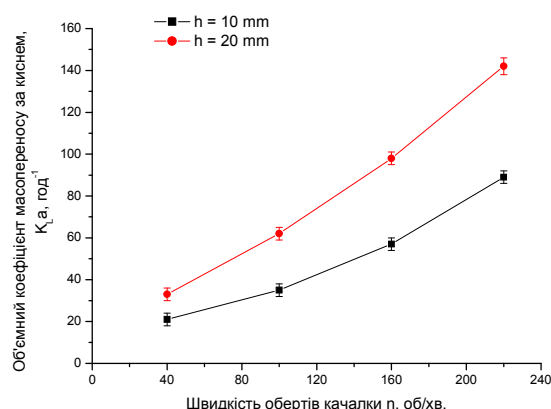
Тоді максимальна потреба в кисні буде становити  $0,171 \cdot 5,13 = 0,88$  кг O<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·год).

Кисень витрачається не тільки на синтез нової біомаси, але і на підтримку життєдіяльності вже синтезованої біомаси, тому практичну потребу в кисні потрібно збільшити на 10% [6]. Отже, дійсна потреба в кисні буде становити  $m = 1,1 \cdot 0,88 = 0,97 \approx 1$  кг O<sub>2</sub>/(м<sup>3</sup>·год). Згідно з вищезазначеною методикою об'ємний коефіцієнт масопереносу за киснем становить  $K_L a = 124 \text{ год}^{-1}$ .

Об'ємний коефіцієнт масопереносу за киснем залежить від багатьох факторів, наприклад від способу аерації, витрати повітря на аерацію, конструкції апарату, об'єму та висоти шару культуральної рідини, конструкції перемішуючого пристрою та пристрою для подачі повітря тощо. Наступним завданням було визначення оптимальних параметрів аерації для

досягнення заданого коефіцієнту масопереносу в умовах культивування у колбах та перевірка розрахованого значення  $K_L a$ .

Раніше встановлено, що при вирощуванні даного штаму у колбах оптимальним співвідношенням об'єму середовища до об'єму колби є 1:5. Але значний вплив на процес культивування також мають швидкість обертів та амплітуда качалки. З огляду на це, досліджено залежність константи масопереносу кисню  $K_L a$  від швидкості обертів качалки  $n$ , при різних значеннях амплітуди  $h$  (рис.1).



**Рис.1.** Залежність константи масопереносу  $K_L a$  від швидкості та амплітуди перемішування колби

Як видно з рисунку 1, зростання швидкості та амплітуди перемішу-

вання призводить до збільшення константи масопереносу. При цьому розрахункове значення  $K_{La}$  досягається тільки при швидкості перемішування 220 об/хв. і амплітуді 20 мм. Подальше збільшення кількості обертів качалки та її амплітуди є неефективним, оскільки призводить до різкого зрос-

тання енерговитрат та інтенсивного спінювання культуральної рідини в колбі.

Результати дослідження впливу цих параметрів на ріст та синтез ПАР штамом *Pseudomonas* sp. PS-17 наведені в таблиці 2.

**Таблиця 2.** Вплив параметрів роботи качалки на ріст штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 та синтез поверхнево-активних продуктів

Швидкість обертів качалки, об/хв.	АСБ, г/л	Рамноліпід, г/л	$E_{24}$ , %	$\sigma_s$ , мН/м	CMD
при амплітуді 10 мм:					
40	1,61±0,10	2,33±0,12	45±3	33,7±1,7	4,2±0,2
100	1,86±0,12	2,70±0,14	58±2	31,4±1,6	4,9±0,1
160	2,55±0,12	3,72±0,15	61±3	30,2±1,5	5,1±0,1
220	2,98±0,14	4,33±0,12	65±3	29,1±1,6	5,7±0,1
при амплітуді 20 мм:					
40	2,41±0,15	3,48±0,18	55±3	30,5±1,4	4,8±0,1
100	3,02±0,18	4,37±0,15	69±3	29,7±1,2	5,5±0,1
160	3,64±0,16	5,26±0,20	76±3	28,4±1,2	5,7±0,2
220	3,80±0,14	5,50±0,18	78±2	28,4±1,5	5,7±0,2

Найкращі показники виходу біомаси, рамноліпідів, емульгуючої активності та умовної концентрації ПАР (CMD) були одержані при 220 об/хв. і амплітуді 20 мм, що повністю узгоджується з даними рис.1.

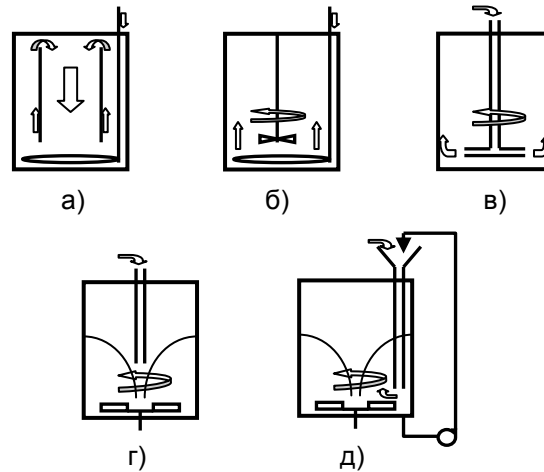
Отже, як видно з наведених результатів, оптимальними параметрами вирощування культури *Pseudomonas* sp. PS-17 в лабораторних колбах є: коефіцієнт заповнення колби – 0,2, швидкість обертів лабораторної качалки – 220 об/хв. при амплітуді – 20 мм.

Наступним етапом роботи було вивчення особливостей синтезу ПАР штамом *Pseudomonas* sp. PS-17 в біореакторі та визначення оптимальних параметрів аерації. Для досліджень обрано п'ять моделей лабораторних ферментерів, що відрізнялися між собою за конструкцією та системою аерації. Серед них були широко застосовувані в промисловості барботажно-аерліфтні біореактори та реактори

з барботером і перемішуючим пристроєм. Крім того, досліджувалися моделі менш розповсюджених біореакторів з самовсмоктуючою мішалкою та вихровою системою аерації, а також одна із новітніх конструкцій – біореактор з інжекційно-вихровою системою аерації. Принцип дії досліджуваних моделей біореакторів наведено на рис.2.

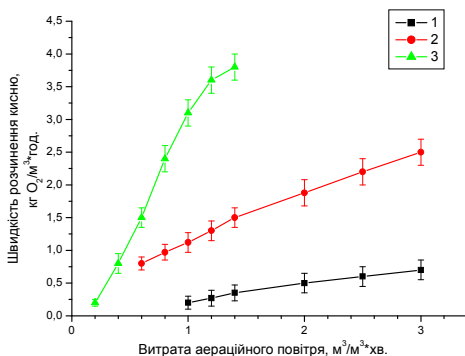
Досліджено залежність швидкості розчинення кисню в середовищі від ключових параметрів аерації: витрати аераційного повітря та швидкості обертів перемішуючого пристрою для реакторів вищенаведених конструкцій (рис.3, 4). Оскільки для ферментера з інжекційно-вихровою системою аерації визначальним фактором, що впливає на інтенсивність аерації, є швидкість проходження рідини через інжектор, то для даної моделі досліджено залежність швидкості розчинення кисню в середовищі від значення цієї величини (рис.5).





**Рис.2.** Принципова схема біореакторів: а) з барботажно-аерліфтною системою аерації; б) з барботером і мішалкою; в) з самовсмоктуючою мішалкою; г) з вихровою системою аерації; д) з інжекційно-вихровою системою аерації

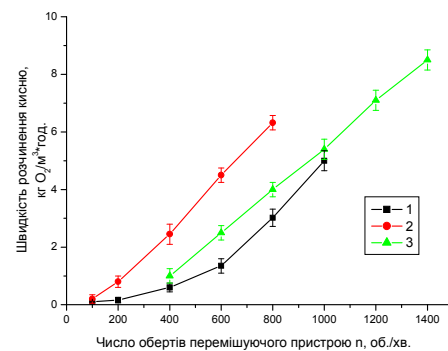
Як видно з наведених результатів, необхідна швидкість розчинення кисню ( $1 \text{ кг O}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$ ), а також відповідний коефіцієнт масопереносу за киснем в різних системах біореакторів досягається за різних умов аерації. Так, при використанні барботажно-аерліфтної системи аерації необхідна витрата повітря становитиме більше  $3 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{хв.})$ , тоді як при застосуванні перемішуючого пристрою достатньою буде витрата повітря  $1 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{хв.})$ , а при вихровій системі аерації –  $0,5 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{хв.})$  (рис.3).



**Рис.3.** Залежність швидкості розчинення кисню в середовищі від витрати аераційного повітря у біореакторі: 1) з барботажно-аерліфтною системою аерації; 2) з барботером і перемішуючим пристроєм; 3) з вихровою системою аерації

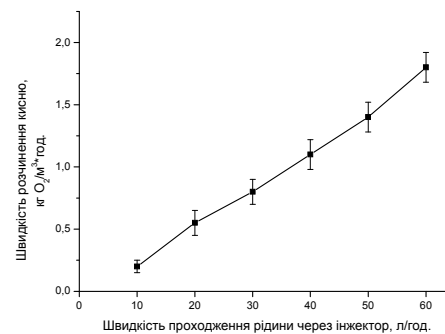
Аналіз залежності швидкості розчинення кисню в середовищі від числа обертів перемішуючого пристрою (рис.4) показав, що при використанні самовсмоктуючої мішалки

необхідне значення швидкості розчинення кисню забезпечується при  $200 \text{ об./хв.}$



**Рис.4.** Залежність швидкості розчинення кисню в середовищі від числа обертів: 1) турбінної мішалки; 2) самовсмоктуючої мішалки; 3) вихрової мішалки

При застосуванні ферментера з барботером і турбінною мішалкою необхідно забезпечити швидкість перемішуючого пристрою –  $600 \text{ об./хв.}$ ,

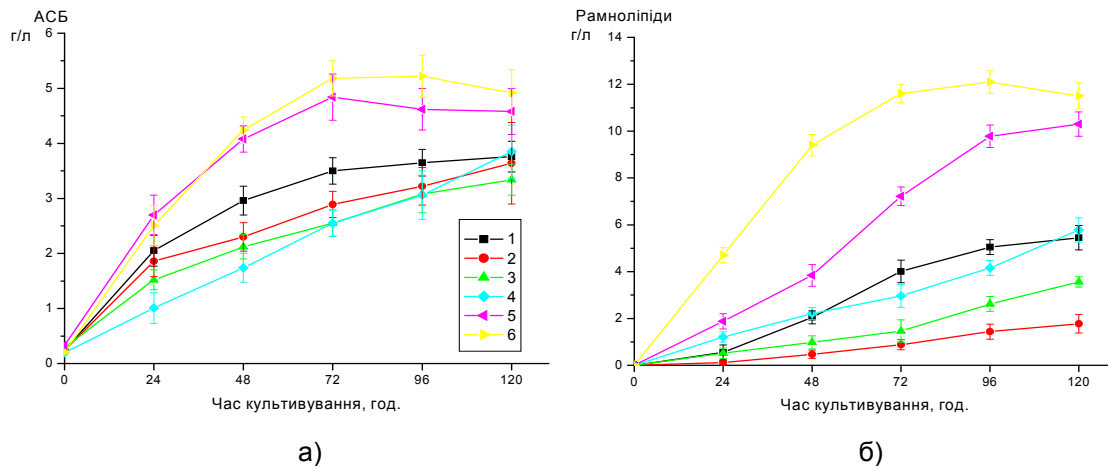


**Рис.5.** Залежність швидкості розчинення кисню в середовищі від швидкості проходження рідини через інжектор у інжекційно-вихровому біореакторі

а при вихровій системі аерації – 400 об./хв.

Швидкість розчинення кисню в середовищі при використанні інжекційно-вихрової системи аерації залежить тільки від конструкції інжектора та швидкості проходження через нього рідини. Для досліджуваної моделі інжекційно-вихрового біореактора задана швидкість розчинення кисню досягається за продуктивності циркуляційного насоса 40 л/год. (рис.5).

Досліджено динаміку росту штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 та накопичення продукту (поверхнево-активних речовин) у ферментерах з вищезгаданими системами аерації. Умови аерації в кожному варіанті підбрані для забезпечення необхідної швидкості розчинення кисню в середовищі та коефіцієнту масопереносу за киснем. Результати наведені на рисунку 6 та в таблиці 3.



**Рис.6.** Динаміка росту (а) і накопичення продукту (б) штамом *Pseudomonas* sp. PS-17 при різних системах культивування: 1) у колбах; 2) в ферментері з барботажно-аерліфтною системою; 3) з барботером і мішалкою; 4) з самовсмоктуючою мішалкою; 5) з вихровою системою аерації; 6) з інжекційно-вихровою системою аерації

**Таблиця 3.** Показники культивування штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 при різних системах ферментації

Умови вирощування	$X_{max}$ , г/л	$RL_{max}$ , г/л	$\tau_{(RLmax)}$ , год.	$\mu_{max}$ , год <sup>-1</sup>	$P_{max}$ , г/л·год <sup>-1</sup>	$Y_{x/s}$ , г/г	$Y_{p/s}$ , г/г	$Y_{p/x}$ , г/г
у колбах	3,80	5,50	120	0,18	0,082	0,127	0,183	1,447
у ферментері:								
- з барботажно-аерліфтною системою	4,25	2,00	144	0,16	0,023	0,142	0,067	0,471
- з барботером і мішалкою	3,34	4,08	144	0,16	0,048	0,111	0,136	1,222
- з самовсмоктуючою мішалкою	4,20	6,00	120	0,19	0,068	0,140	0,200	1,429
- з вихровою системою аерації	4,80	10,30	100	0,20	0,141	0,160	0,343	2,146
- з інжекційно-вихровою системою аерації	5,20	12,10	90	0,22	0,196	0,173	0,403	2,327

Примітка: n=4; p≤ 0,05

Як показують одержані результати, параметри росту та накопичення продукту при використанні ферментера з барботажно-аерліфтною системою аерації та ферментера з барботером і мішалкою були нижчими, ніж при культивуванні у колбах. Показники,

одержані при культивуванні штаму в біореакторі з самовсмоктуючою мішалкою, були подібними до результатів вирощування у колбах. У цей же час, застосування вихрової та інжекційно-вихрової систем аерації суттєво покращувало показники куль-

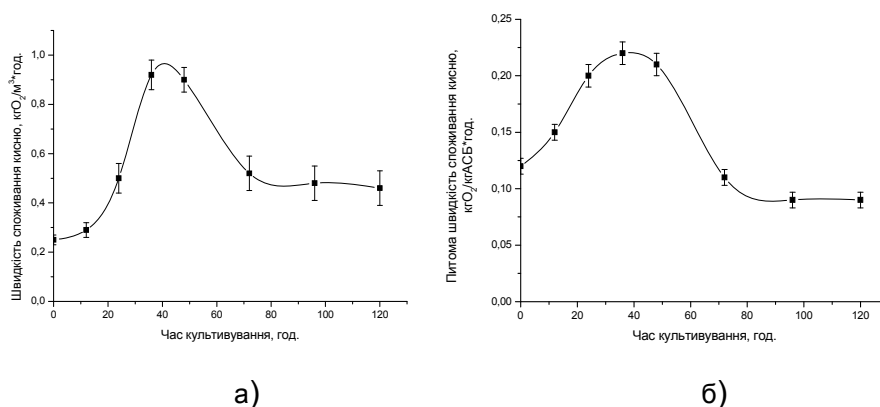
тивування. Так, при використанні інжекційно-вихрової системи аерації, продуктивність штаму та кінцевий вихід продукту зростали більше ніж у два рази, а час культивування зменшувався на 25% у порівнянні з культивуванням у колбах.

Відомо, що біосинтез поверхнево-активних речовин мікроорганізмами супроводжується інтенсивним піноутворенням, що являє собою одну із основних проблем при їх виробництві. При використанні перших трьох моделей ферментерів піноутворення було настільки інтенсивним, що використання механічної системи піногасіння виявилось неефективним. Разом з піною відбувалася втрата цільового продукту та зростала небезпека контамінації культурального середовища сторонньою мікрофлорою. Застосування хімічних піногасників (*Struktol SB2020* та *Struktol SB498* («Struktol AG» GmbH, Germany), «Ecmep C» (ТОВ НВП «ЕЛЕКТРОГАЗОХІМ», Україна), «СОФЕКСІЛ® - 1520» (ЗАТ НВК «СОФЕКС», Росія) інгібувало процес біосинтезу рамноліпідів, що призводило до різкого зменшення виходу продукту. Застосування біореакторів з вихровою та інжекційно-вихровою системами аерації

дозволяє вирішити проблему впливу піноутворення на процес ферментації.

Завдяки наявності у них вихрового потоку піна, що утворилася на поверхні рідкої фази, миттєво засмоктується всередину вихору і рівномірно розподіляється по всьому об'єму культурального середовища, насичуючи його киснем.

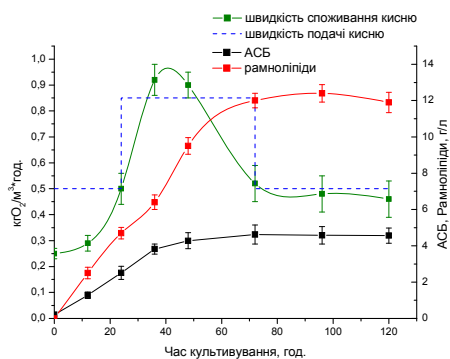
Таким чином, оптимальною моделлю ферментера для біосинтезу рамноліпідів штамом *Pseudomonas* sp. PS-17 є реактор з інжекційно-вихровою системою аерації. Для даної моделі експериментально визначено швидкість споживання кисню (рис.7 а) та питому швидкість споживання кисню в процесі культивування (рис.7 б). З наведених графіків видно, що на початку культивування потреба в кисні постійно зростає і досягає максимуму (1 кг  $O_2/m^3 \cdot год.$ ) на 24 – 48 год., тобто в експоненційній фазі росту. Далі швидкість споживання кисню зменшується до 0,5 кг  $O_2/m^3 \cdot год.$  і залишається незмінною впродовж усієї подальшої стаціонарної фази росту культури. Одержані експериментальні дані узгоджуються з теоретичними розрахунками на основі інтегрального стехіометричного рівняння ферментації штаму *Pseudomonas* sp. PS-17.



**Рис.7.** Залежність швидкості споживання кисню (а) та питомої швидкості споживання кисню (б) штамом *Pseudomonas* sp. PS-17 від тривалості культивування

З метою оптимізації біосинтезу поверхнево-активних продуктів та зменшення енерговитрат на аерацію культурального середовища в процесі культивування штаму PS-17 дослі-

джено ефективність керованої подачі кисню в реакторі з інжекційно-вихровою системою аерації. Результати наведені на рис.8.



**Рис.8.** Динаміка росту штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 та біосинтезу ПАР у ферментері з інжекційно-вихровою системою аерації з керованою подачею кисню

Подача кисню в культуральне середовище впродовж ферментації відбувалася у три стадії і регулювалася зміною продуктивності циркуляційного насоса. Перші 24 год. ферментації швидкість подачі кисню становила  $0,5 \text{ кг O}_2/\text{м}^3\cdot\text{год.}$  (продуктивність циркуляційного насоса  $20 \text{ л/год.}$ ), якої було достатньо для забезпечення киснем культури на цій стадії росту.

Далі швидкість подачі кисню збільшувалася до  $0,85 \text{ кг O}_2/\text{м}^3\cdot\text{год.}$  (продуктивність циркуляційного насоса  $30 \text{ л/год.}$ ) і підтримувалася на цьому значенні з 24-ї до 72-ї години культивування. Далі з 72 год. і до кінця ферментації подачу кисню знижувалася до рівня  $0,5 \text{ кг O}_2/\text{м}^3\cdot\text{год.}$

У момент максимальної потреби в кисні (36–48-а год.) його забезпечення стає недостатнім і біомаса переходить у стаціонарну фазу росту. Разом з цим спостерігається зростання швидкості утворення цільового продукту — рамноліпідів. Це можна пояснити тим, що в умовах недостатності кисню для росту біомаси метаболічні процеси в мікробній клітині переключаються на синтез вторинних метаболітів (рамноліпідів).

### Список використаної літератури

1. Banat I.M. Microbial biosurfactants production, applications and future potential / I.M. Banat, A. Franzetti, I. Gandolfi et. al. // Appl. Microbiol. Biotechnol. — 2010. — Vol. 87. — P.427–444.
2. Muthusamy K. Biosurfactants: properties, commercial production and application / K. Muthusamy, S. Gopalakrishnan, T.K. Ravi // Curr. Sci. — 2008. — Vol. 94. — P. 736–747.

Максимальна продуктивність синтезу рамноліпідів при даному режимі ферментації становила  $P_{max} = 0,258 \text{ г/л}\cdot\text{год}^{-1}$ , максимальний вихід продукту  $RL_{max} = 12,40 \text{ г/л}$ , час досягнення максимального виходу продукту  $\tau(RL_{max}) = 70 \text{ год.}$

Таким чином, керована подача кисню в процесі ферментації дозволила збільшити максимальну продуктивність біосинтезу та вихід цільового продукту, зменшити тривалість культивування, а також суттєво знизити енерговитрати на аерацію середовища на 30 – 40% у порівнянні з режимом ферментації без керованої подачі кисню.

### Висновки

1. Підтверджено ефективність застосування інтегрального стехіометричного рівняння процесу ферментації для розрахунків параметрів аерації.
2. Визначено оптимальні параметри аерації для вирощування штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 у колбах.
3. Досліджено процес культивування штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 у ферментерах п'яти різних конструкцій. Визначено, що оптимальною для синтезу рамноліпідів є конструкція біореактора з інжекційно-вихровою системою аерації, яка дозволяє отримувати високий вихід продукту і контролювати процес піноутворення без використання піногасників.
4. Встановлено, що керована подача кисню у ферментері з інжекційно-вихровою системою аерації дозволяє суттєво оптимізувати процес: збільшити вихід цільового продукту до  $12,40 \text{ г/л}$ , зменшити час культивування на 20% та енергозатрати на аерацію на 30–40% у порівнянні з ферментацією без керованої подачі кисню.

3. Abdel-Mawgoud A.M., Characterization of rhamnolipid produced by *Pseudomonas aeruginosa* isolate BS20 / A.M. Abdel-Mawgoud, M.M. Aboulwafa, N.A.H. Hassouna // Appl. Biochem. Biotechnol. — 2009. — Vol. 157. — P. 329–345.
4. Ждан-Пушкина С.М. Основы роста культур микроорганизмов / С.М. Ждан-Пушкина. — Л.: ЛГУ, 1983. — 187 с.
5. Манаков М.Н. Теоретические основы технологии микробиологических производств / М. Н. Манаков, Д. Г. Победимский. — М.: Агропромиздат, 1990. — 272 с.
6. Сидоров Ю.І. Процеси і апарати мікробіологічної та фармацевтичної промисловості. Навчальний посібник / Ю.І. Сидоров, Р.Й. Влязло, В.П. Новіков. — Львів: Інтелект-Захід, 2008. — 736 с.
7. Войнов Н.А. Улучшение экологичности и повышение эффективности биохимических производств / Н.А. Войнов // Химия растительного сырья. — 1998. — № 1. — С. 33–43.
8. Мертвецов Н.П. Газовихревые биореакторы «Биок». Использование в современной биотехнологии / Н.П. Мертвецов. — Новосибирск: Наука, 2002. — 118 с.
9. Kronemberger F. Oxygen-controlled biosurfactant production in a bench scale bioreactor / F. Kronemberger, L. Santa Anna, A. Fernandes // Appl. Biochem. Microbiol. — 2008. — Vol. 147. — P. 33–45.
10. Chisti Y. Aeration and mixing in vortex fermenters / Y. Chisti, M. Moo-Young // J. Chem. Tech. Biotechnol. — 1993. — Vol. 58. — P. 331–336.
11. Карпенко Е.В. Поверхностно-активные соединения культуры *Pseudomonas* sp. PS-17 / Е.В. Карпенко, А.Н. Шульга, А.А. Туровский // Мікробіол. журн. — 1996. — Т.58, № 5. — С. 18–24.
12. Єрохін В.А. Застосування методів математичного моделювання для визначення оптимальних умов мікробного синтезу поверхнево-активних речовин / В.А. Єрохін, О.В. Карпенко, Т.Я. Покинсьброда та ін.// Вісник Національного університету «Львівська політехніка», серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». — 2008. — № 609. — С. 135–140.
13. Методы общей бактериологии / под ред. Ф. Герхардта и др. — М.: Мир, 1983. — Т. 1. — 535 с.
14. Перт С.Дж. Основы культивирования микроорганизмов и клеток / С.Дж. Перт. — М.: Мир, 1978. — 331 с.
15. Guerra-Santos L.H. *Pseudomonas aeruginosa* biosurfactant production in continuous culture with glucose as carbon source / L.H. Guerra-Santos, O. Kappeli, A. Fiechter // Appl. Environ. Microbiol. — 1984. — Vol. 48. — P. 301–305.
16. Мицеллообразование, соллюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. Миттела. — М.: Мир, 1980. — 597 с.
17. Кучер Р.В. Емульгування вуглеводнів – нова властивість культури дріжджів *Phaffia rhodozyma* / Р.В. Кучер, О. Ю Лесик, О.В. Карпенко // Доп. АН УРСР. Сер.Б. Геол., хім. та біол. науки. — 1990. — № 8 — С. 49–53.
18. Ozabek B. The studies on the oxygen mass transfer coefficient in a bioreactor / B. Ozabek, S. Gayik // Process. Biochem. — 2001. — Vol. 36. — P. 729–41.
19. Вільданова-Марцишин Р.І. Біосинтез поверхнево-активних сполук штамми *Rhodococcus fascians* ВКМ АС- 1169, *Rhodococcus fascians* ВКМ АС-1163 і *Pseudomonas* sp. PS-17: Дис... канд. біол. наук: 03.00.20 / Вільданова-Марцишин Роза Іскандерівна. — Л., 2004. — 156 с.
20. Adams D. Application of stoichiometric and kinetic analyses to characterize cell growth and product formation / D.Adams, W.-S. Hu; R. Pörtner (ed.). — Humana Press, Totowa, NJ. 2007. — (Animal cell biotechnology: Methods and Protocols, Second Edition) (Methods in biotechnology, series 24).
21. Єрохін В.А. Поверхнево-активні препарати на основі продуктів біосинтезу штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 / В.А.Єрохін, Т.Я. Покинсьброда, О.В. Карпенко // Збірник наук. праць ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип. 134 (10). — С. 111–117.

Надійшла до редколегії 20.12.2011

© Єрохін В.А., Карпенко О.В., 2012

Л. Г. Гусакова, Н. А. Спиридонов, В. Ф. Раков, В. М. Погибко,  
Н. Г. Кисель (НТЦ Реактивэлектрон НАН України)

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ - НАТРИЯ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ

*Разработан способ получения тонкой (0,08–0,16 мм) керамики из бессвинцового пьезокерамического материала - ниобата калия-натрия - основанный на технологии шликерного литья. Исследованы условия шликерного литья тонких пленок с последующим их спеканием. Усовершенствована установка для литья шликера и получены шликерные пленки шириной 110 и толщиной от 0,05 до 0,23 мм, на основе которых изготовлены тонкие (0,08, 0,12 и 0,16 мм) керамические элементы с морфологической и частично кристаллографической текстурой.*

**Ключевые слова:** бессвинцовая пьезокерамика, ниобат калия-натрия (K,Na)NbO<sub>3</sub>, формование, шликерное литье, спекание, текстура.

*Розроблено спосіб одержання тонкої (0,08–0,16 мм) кераміки з бессвинцового п'єзокерамічного матеріалу - ніобату калію-натрію - заснований на технології шликерного лиття. Досліджено умови шликерного лиття тонких плівок з наступним їхнім спіканням. Удосконалено установку для лиття шликера й отримані шликерні плівки шириною 110 і товщиною від 0,05 до 0,23 мм, на основі яких були виготовлені тонкі (0,08, 0,12 і 0,16 мм) керамічні елементи з морфологічною й частково кристаллографічною текстурою.*

**Ключові слова:** безсвинцева п'єзокераміка, ніобат калію-натрію (K,Na)NbO<sub>3</sub>, формування, шликерне лиття, спікання, текстура.

В последние годы все большее внимание уделяется разработке многослойных пьезоэлектрических керамических элементов в частности, биморфных, которые используются в различных устройствах – туннельных микроскопах, приборах волоконной оптики и др. Не менее важное применение находят и тонкие (порядка 0,1 мм) однослойные пьезоэлементы [1] (микрофоны, датчики сигнализации и вибрации и пр.). В основе изготовления таких пьезоэлементов лежит технология шликерного литья, которая является одним из многих способов формования изделий из керамических порошков. На сегодняшний день эта технология в значительной мере несовершенна даже в приложении к традиционным пьезокерамическим материалам, например материалам на основе цирконата –титаната свинца (ЦТС) [2], а тем более к бессвинцовым материалам, которые в последнее время стали предметом пристального внимания исследователей в силу их повышенной экологической безопасности по сравнению со свинецсодержащими материалами. Не-

смотря на большое число выполненных исследований механизмов формования (компактирования) керамических порошков [2–5], теоретические основы этих процессов разработаны далеко недостаточно. Развитию научных представлений о процессах формования порошков способствовало создание П.А. Ребиндером теории физико-химической механики дисперсных систем [6]. В современном представлении пластичные керамические массы для формования рассматриваются как высококонцентрированные суспензии дисперсных минеральных частиц. Такие дисперсные системы относятся к коагуляционным структурам, в которых взаимодействие между твердыми частицами осуществляется через разделяющие их прослойки жидкости. По своим физико-механическим свойствам (прочность, вязкость, пластичность и пр.) эти структурированные системы занимают промежуточное положение между практически твердыми телами и жидкостями, приближаясь в своем поведении к первым или вторым в

зависимости от степени развития структуры.

В производстве пьезокерамики используют жидкотекучие суспензии порошков (шликеры) с введенными в них высокомолекулярными связующими добавками (связками), которые формируют вокруг керамических частиц адсорбционные оболочки, что предотвращает укрупнение частиц, замедляет их седиментационное осаждение, обеспечивает упрочнение пленки после ее высыхания. Связующие добавки сочетают с ПАВ для разжижения шликера (диспергаторами), а также с другими добавками (например, пластификаторами, растворителями и пр.), вводимыми для регулирования отдельных технологических свойств.

Объектом исследований в данной работе является ниобат калия-натрия  $(K,Na)NbO_3$  (KNN), который считается сегодня наиболее перспективным бессвинцовым материалом. Пьезокерамика на его основе характеризуется наиболее высокими пьезоэлектрическими параметрами среди всех известных в настоящее время бессвинцовых материалов. Однако по сравнению с ЦТС она менее технологична. KNN с трудом спекается до высокой плотности. При этом наблюдается улетучивание оксидов щелочных металлов, имеется склонность к рекристаллизации. Поэтому изготовление на основе KNN качественной тонкой керамики по технологии шликерного литья является крайне сложной технологической задачей, решение которой позволит не только получать высокоплотную керамику, но управлять ее микроструктурой. Известно, что формирование в керамике на основе ниобатов щелочных металлов текстуры приводит к повышению пьезомодуля  $d_{33}$  [1], а также коэффициента электрострикции, который является определяющим параметром для пьезокерамических рабочих элементов, выполняю-

щих прецизионные перемещения в силовых туннельных микроскопах.

Целью данной работы является изучение особенностей шликерного литья пленок на основе KNN с последующим их спеканием и исследованием морфологических особенностей спеченной керамики.

### Экспериментальная часть

Процесс получения тонких (от 0,08 мм) керамических элементов из KNN – порошка включал следующие этапы: дезинтеграция порошка в жидкой среде, приготовление шликера, литье пленки, прокатка пленки через валки (вальцевание), отделение пленки от лавсановой подложки; вырезание (вырубка) из полученной пленки заготовок заданной конфигурации и размеров, спекание заготовок.

Шликер готовили на основе KNN-порошка с удельной поверхностью  $S = 1,66 \text{ м}^2/\text{г}$ , морфология которого представлена на рис.1.

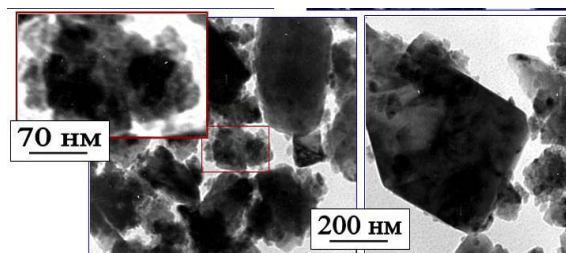
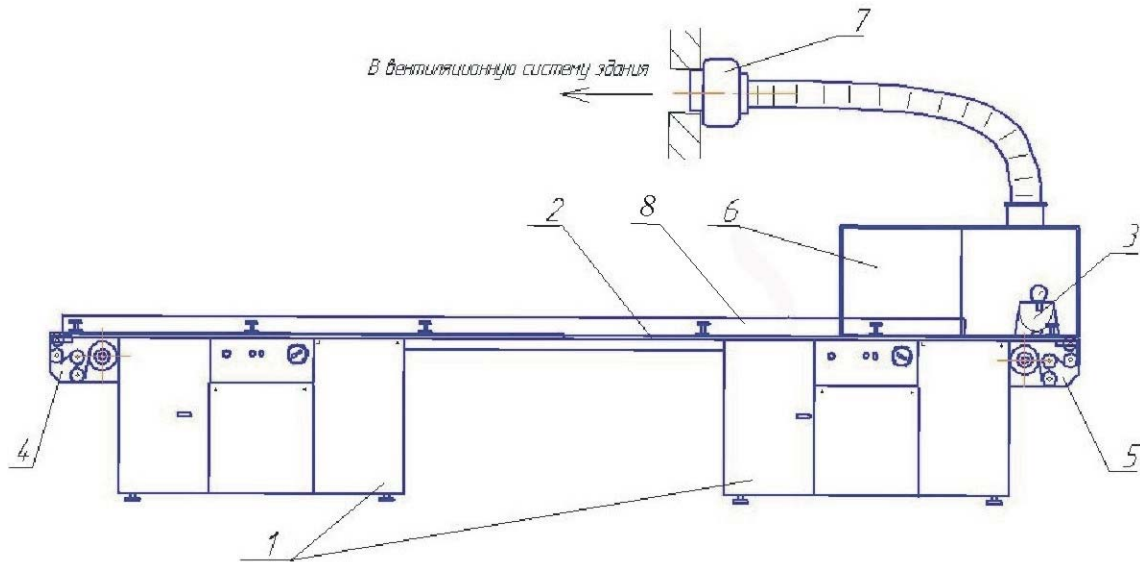


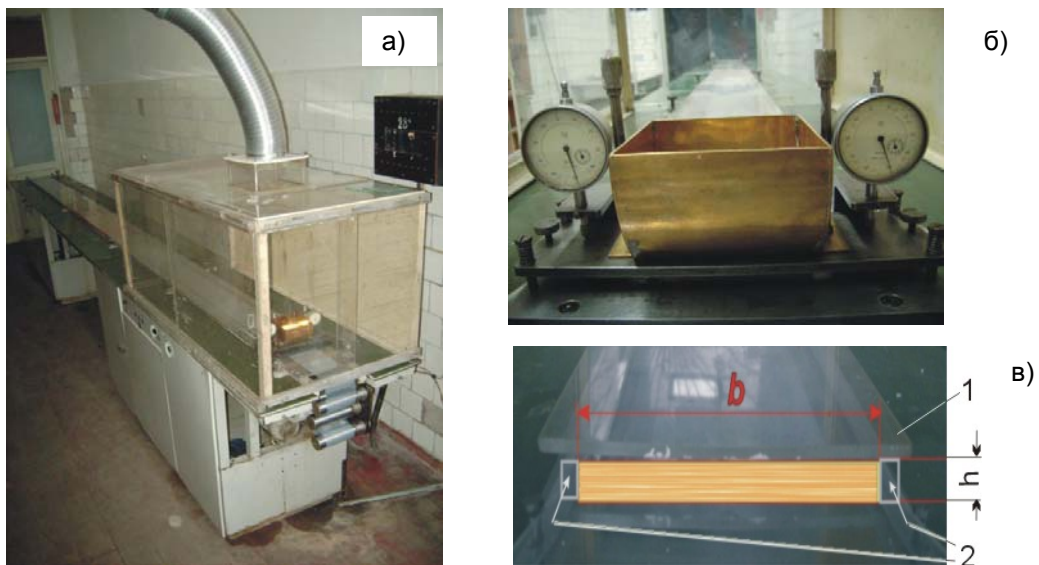
Рис.1. Морфология порошка KNN по данным ПЭМ

Для приготовления шликера в качестве связки использовали поливинилбутираль (ПВБ), в качестве диспергаторов и пластификаторов эфиры ряда предельных и непредельных кислот, в качестве растворителей — спирты (этанол, н-бутанол и др.). Смешивание компонентов проводили в агатовой шаровой мельнице типа «Пульверизегте-6» фирмы Fritsch (Германия). Для литья шликера использовали модернизированную литьевую установку типа УБ593, схема которой представлена на рис.2, общий вид и основные узлы — на рис.3а, 3б, 3в соответственно.



**Рис.2.** Схема установки для шликерного литья тонких пленок.

1 – каркас со съемными лицевыми кожухами; 2 – стол для отливки пленки; 3 – контейнер с фильтром для разлива шликера (рис.3б); 4 – привод протяжки ленты подложки; 5 – привод перемотки ленты подложки; 6 – кожух вентиляционный; 7 – устройство местной вытяжной вентиляции; 8 – литьевой канал (рис.3в)



**Рис.3** Установка для шликерного литья тонких пленок

а) — общий вид установки; б) — контейнер с фильтром для разлива шликера; в) — конструкция литьевого канала (1 — верхняя крышка; 2 — боковые стенки)

Установка включает контейнер с фильтром, в который заливается шликер и через щель выливается на движущуюся внутри закрытого литьевого канала подложку из полиэтилентерефталатной пленки (лавсан) толщиной  $25 \pm 0,1$  мкм и шириной 120 мм. Высота литьевого канала регулируется в пределах 1,5–6,0 см. Установка снабжена вариатором, позволяющим регулировать скорость движения

подложки от 5 до 30 см/мин, анемометром для регулирования скорости потока подогреваемого до 30–60°C воздуха (от 0,1 до 1,0 м/сек). Устройство контейнера с фильтром позволяет регулировать зазор  $\Delta b$  между литьевой щелью и подложкой в пределах от 0 до 3 мм. Смотровое окошко, встроенное в литьевой канал и расположенное сразу после фильтра, дает возможность визуально оце-



нивають однородность шликера. Электронагреватели, расположенные в пространстве под литьевым каналом, позволяют нагревать дно канала в различных его зонах (по длине) до 30–40°C.

Качество вылитой шликерной пленки оценивали по толщине, однородности (микроскоп МИМ-2), эластичности. Полученную пленку разрезали на отдельные отрезки, которые подвергали вальцеванию (прокатка между валками). Затем с помощью вырубных ножей из пленки вырезали элементы различной конфигурации, которые спекали при 1050–1125°C в течение 1–2 часов.

Синтезированные порошки и образцы спеченной керамики исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), методом БЭТ (определение удельной поверхности порошков). Для изучения особенностей микроструктуры (в том числе текстуры) керамики применяли метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM -6490LV фирмы JEOL, Япония)

### Результаты и обсуждение

Для выбора условий приготовления шликера с хорошими литейными свойствами (хорошая текучесть и седиментационная устойчивость, отсутствие в шликере пузырьков воздуха, способность образующейся пленки легко отделяться от подложки) его готовили 2-мя способами. В первом случае необходимое количество всех исходных компонентов помещали в барабан шаровой мельницы и вели смешивание при комнатной температуре, периодически добавляя небольшое количество растворителя. Второй способ заключался в следующем. Сначала готовили раствор ПВБ (связка) в спирте с добавлением диспергатора в гомогенизаторе (тип MPW-302) при нагревании до получения однородной массы. Затем в ша-

ровой мельнице готовили суспензию порошка в спирте и соединяли ее со спиртовым раствором органических добавок (связки и пластификатора). Смесь гомогенизировали в шаровой мельнице. Полученную однородную вязкую и текучую массу (шликер) подвергали деаэрации в закрытой емкости при нагревании. Соотношение керамический порошок – органическая добавка (в виде связки и диспергатора) изменяли от 96:4 до 83:17 (по массе). А соотношение ПВБ – диспергатор варьировали от 3:1 до 1:1. Соотношение порошок – растворитель изменяли от 1:1 до 1:7.

В результате проведенных работ по выбору метода приготовления шликерной массы было показано, что наиболее оптимальным способом приготовления является двухэтапный процесс. Этот способ при одном и том же количестве органических компонентов позволяет почти в два раза быстрее, по сравнению с первым способом, достигать высокой степени однородности шликера, хорошей его текучести, необходимой седиментационной устойчивости. Установлено, что предварительная дезинтеграция порошка в жидкой среде имеет важное значение для дальнейшего равномерного распределения частиц в растворе органических компонентов, что снижает возможность их агрегирования, обеспечивая таким образом необходимый уровень седиментационной устойчивости литьевого шликера. Имеет также значение и состояние поверхности керамических частиц. Введение соответствующих ПАВ на стадии дезинтеграции порошка, а также в состав шликера, благодаря их воздействию на активные центры поверхности частиц, приводит к улучшению смачиваемости частиц порошка связкой, усиливая таким образом ее эффективность. Как показал эксперимент, частицы компонентов в этом случае лучше эмульгируются и быстрее превращаются в однород-

ную массу без пузырьков воздуха и «сгустков».

Литье шликера проводили при ширине литьевого зазора 0,25; 0,75; 1,0; 1,25 мм, высоте литьевого канала 1,5, 3,0 и 6,0 см и скорости движения подложки 15, 25, и 30 см/мин, используя шликер разной вязкости (от 400 до 600 сП). Исследования процесса показали, что однородность пленки, определяемая «на просвет» через смотровое окошко, хорошо коррелирует с однородностью шликерной массы (равномерностью распределения в ней компонентов, отсутствием пузырьков воздуха и «сгустков»). Особенно критична к однородности шликера пленка толщиной 0,05–0,07 мм, получаемая при величине зазора  $\Delta b$ , равном 0,25 мм. С увеличением времени гомогенизации шликера пленка указанной толщины становится практически однородной. Характерно, что такие пленки менее критичны к условиям литья (скорости движения подложки), а также к условиям сушки.

С увеличением  $\Delta b$  до 0,5 мм и больше (0,75; 1,0; 1,25), что соответствует толщине пленки более 0,1 мм, однородность пленки «на просвет» в меньшей степени зависит от однородности шликера. Однако возникают трудности с получением пленки однородной по толщине. При вязкости шликера ниже 500 сП возникает неоднородность пленки по толщине за счет неконтролируемого растекания шликера за пределы подложки, а выше 500 сП в шликере легко образуются сгустки (вследствие коагуляции), из-за чего шликер неравномерно проходит через фильеру. На пленке в процессе литья появляются продольные полосы

Важной характеристикой шликерных пленок является эластичность. Установлено, что введение в шликер пластификатора в смеси со связкой в количестве 28–30% объемн., позволяет получать однородный с хорошими литьевыми качествами

шликер. Однако такой состав шликера не является оптимальным, т.к. пленка на его основе получается хрупкой. Поэтому содержание в шликере органической добавки в виде смеси пластификатора и ПВБ было увеличено на несколько % объемн. (в зависимости от толщины получаемой пленки) при соотношении ПВБ – пластификатор равном 2 : 1 (по массе).

Сушка вылитой пленки осуществлялась по мере ее продвижения по литьевому каналу длиной 5 м. Исследовались различные режимы сушки:

- в потоке подогретого (30–60°C) воздуха и с подогревом (до 30°C) или без подогрева дна литьевого канала;
- в потоке воздуха комнатной температуры с подогревом или без подогрева дна литьевого канала;
- в отсутствие потока воздуха с подогревом или без подогрева дна литьевого канала.

Обнаружено, что при сушке в потоке подогретого до 60°C воздуха, направленного вдоль движения подложки, наблюдается растрескивание пленок независимо от их толщины. Это указывает на слишком быстрый процесс сушки, при котором интенсивно испаряются и быстро выводятся из зоны сушки, в первую очередь, органические растворители, входящие в состав шликера, что ведет к вспениванию поверхности пленки, а в случае более толстых (0,1 мм и выше) пленок еще и к неравномерной их усадке по толщине.

Установлено, что на стадии сушки при подогреве движущейся пленки снизу наблюдается более равномерная усадка вылитой пленки по толщине, что снижает вероятность ее коробления и растрескивания. Положительный эффект при сушке дает также повышение упругости паров органических добавок над поверхностью пленки. В этом случае процесс испарения идет медленнее и обеспечивается удаление жидкой фазы из

всех слоев пленки, что исключает ее коробление и растрескивание.

Для обеспечения требуемых условий сушки была проведена модернизация литьевой установки.

В таблице 1 представлена характеристика «сырых» шликерных

пленок, полученных при разной скорости движения подложки и при температуре воздуха в зоне литьевого канала 30°C, которая была достигнута, благодаря подогреву дна литьевого канала и противотоку воздуха комнатной температуры при скорости 0,1 м/с.

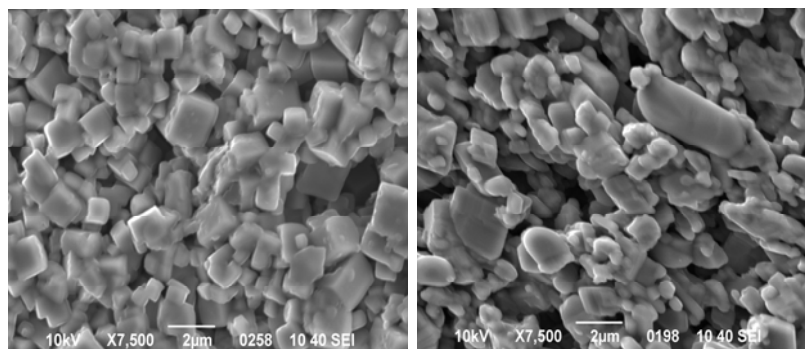
**Таблица 1.** Характеристика шликерных пленок на основе KNN- порошка

Скорость движения подложки, см/мин	Ширина зазора между литьевой щелью и подложкой, $\Delta b$ мм	Толщина пленки, мм (при ширине 110 мм)
15	0,25	0,07
	0,50	0,15
25	0,25	0,05
	0,50	0,13
30	0,25	0,06
	0,50	0,12
	0,75	0,23

Главным недостатком полученных пленок является высокая пористость – порядка 70%. Для повышения их плотности использовали вальцевание. Для этого фрагмент пленки вместе с лавсановой подложкой прокатывали между валками несколько раз подряд, измеряя толщину пленки. Как показали рентгеноструктурные исследования, на поверхности полученных пленок наблюдается частич-

ная ориентация кристаллов по плоскости 001.

Микроструктура керамического образца толщиной 0,12 мм, изготовленного из шликерной пленки и спеченного при 1100°C, представлена на рис.4 б. Для сравнения представлена микроструктура спеченного в этих же условиях объемного образца (диск диаметром 10 и толщиной 2,0 мм), изготовленного методом одноосного прессования (рис. 4 а).



**Рис. 4.** Микроструктура керамических образцов KNN, полученных с использованием разных способов формования: а — одноосное прессование  $P_{уд.}=3$  т/см<sup>2</sup>, б — шликерное литье. Температура спекания 1100°C

Видно, что в процессе шликерного литья с последующим вальцеванием полученных пленок формируется морфологическая текстура. Зерна керамики имеют не кубическую, как в случае объемной керамики, а вытянутую форму и ориентированы вдоль направления литья и вальцевания.

По данным РФА, основной преобладающей фазой полученных керамических образцов является перовскит с параметрами орторомбической решетки  $a = 5,651$  Å,  $b = 5,680$  Å и  $c = 3,948$  Å. В очень малых количествах присутствует также фаза  $(K,Na)Nb_8O_{21}$  [10].

**Выводы**

Разработан способ получения тонкой керамики из бессвинцового пьезокерамического материала — ниобата калия-натрия, основанный на технологии шликерного литья. Усовершенствована установка для литья шликера. Получены шликерные плен-

ки шириной 110 и толщиной от 0,05 до 0,23 мм, на основе которых изготовлены керамические элементы (в виде дисков) толщиной 0,08, 0,12 и 0,16 мм с выраженной морфологической и частично кристаллографической текстурой.

**Список использованной литературы**

1. Пьезокерамические электроакустические преобразователи мембранного типа / Н.А. Спиридонов, Л.Г. Гусакова, О.Г. Кременев и др. // Ж. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2006. — Т. 63, № 3. — С. 14–16.
2. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. — М.: Мир, 1974. — 290 с.
3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. — М.: Энергия, 1976. — 335 с.
4. Попильский Р.Я. Прессование порошковых керамических масс / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. — М.: Metallurgia, 1983. — 176 с.
5. Влияние поверхностно-активных веществ различной химической природы на формирование нанодисперсных ЦТС-порошков / Л.Г. Гусакова, Н.А. Спиридонов, В.М. Погибко и др. // Збірник наукових праць. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2004. — Т. 2, № 4. — С. 1269–1274.
6. Особенности компактирования нанодисперсных ЦТС-порошков методом прессования / Л.Г. Гусакова, В.Ф. Раков, Д.В. Кузенко и др. // Матеріали II Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур», 2008. — С. 374–378.
7. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / П.А. Ребиндер. — М.: Наука, 1978. — 368 с.
8. Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tan et al. // Nature. — 2004. — V. 432. — P. 84–87.
9. Материалы пьезокерамические. Технические условия: ОСТ 11044-87
10. Malik B. Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO<sub>3</sub> based piezoceramics / B. Malik, J. Bernard, J. Holic et al. // J.Europ.Ceram Soc. — 2005. — V. 25. — P. 2707–2711.

Надійшла до редколегії 24.06.2011

© Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Раков В.Ф., Погибко В.М., Кисель Н.Г., 2012

УДК 628.518:539.16

**Э.Б. Хоботова, Ю.С. Калмыкова** (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

### **МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОТВАЛЬНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА ПАО «МАРИУПОЛЬСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»**

*Исследован минералогический состав гранулометрических фракций отвального доменного шлака. Установлено хорошее соответствие результатов, полученных методом рентгенофазового и петрографического анализа.*

**Ключевые слова:** доменный шлак, минералогический состав, петрографический анализ, вяжущие материалы.

*Досліджено мінералогічний склад гранулометричних фракцій відвального доменного шлаку. Встановлено добру відповідність результатів, отриманих методом рентгенофазового і петрографічного аналізу.*

**Ключові слова:** доменний шлак, мінералогічний склад, петрографічний аналіз, в'язучі матеріали.

Металлургическая промышленность, включающая черную и цветную металлургию, коксовое и

прокатное производство, а также смежные вспомогательные объекты и процессы, является одной из наибо-

лее загрязняющих и нерациональных отраслей промышленности. В Украине отходы металлургических предприятий дополняют уже существующие горы отходов в среднем на 80–100 млн. т ежегодно, при этом выход доменных шлаков на 1 т чугуна составляет 0,6–0,7 т [1, 2].

Под отвалами шлаков «погребено» около 200 тыс. га плодородных земель. Поэтому в настоящее время особенно актуальной становится задача утилизации отходов металлургической промышленности, степень использования которых до сих пор остается недостаточной. Отечественная и зарубежная практика показывает, что большинство отходов может быть вторично эффективно использовано в металлургии, производстве строительных материалов и др. Дело в том, что в отличие от природных силикатов шлаковые расплавы имеют относительно постоянный химический состав [3]. Оксидный состав доменных шлаков, %: CaO 29-30, MgO 0-18, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-23 и SiO<sub>2</sub> 30-40. В небольшом количестве в них содержатся оксиды железа 0,2-0,6%, марганца 0,3-1%, а также сера 0,5-3,1%. Оксиды, входящие в шлаки, образуют разнообразные минералы, такие как силикаты, алюмосиликаты, ферриты и др. [1].

Преимущества использования металлургических шлаков в сфере природоохранной деятельности вместо естественных материалов состоят в следующем: низкая стоимость материала, возможность изготавливать из шлаковых материалов различные элементы конструкций, использование в качестве вяжущих материалов, высвобождение площадей из-под отвалов у предприятий-производителей, возможность экономии природных ресурсов и снижения нагрузки на природную среду в районах добычи полезных ископаемых [4].

Доменные шлаки находят широкое использование в дорожном строительстве, общестроительных работах при подготовке территорий, при производстве строительных материалов и изделий [4]. Из металлур-

гических шлаков получают шлаковый щебень, шлаковую вату, применяемую как теплоизоляционный материал. Гранулированные доменные шлаки используют для получения шлакопортландцемента и шлакощелочных цементов [1]. Перспективы использования в производстве вяжущих материалов в первую очередь определяются минералогическим составом отвальных доменных шлаков.

**Целью работы** являлось изучение минералогического состава гранулометрических фракций доменного шлака ПАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича» (ПАО «ММК»).

Экспериментальные методы исследования. Представительская проба доменного шлака отбиралась в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [5]. Рассеивание на гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит на виброплощадке. Выделены фракции, мм: >20, 10-20, 5-10, 2,5-5, 1,25-2,5, 0,63-1,25, <0,63. В дальнейшем исследованы фракции, мм: >20, 2,5-5, <0,63.

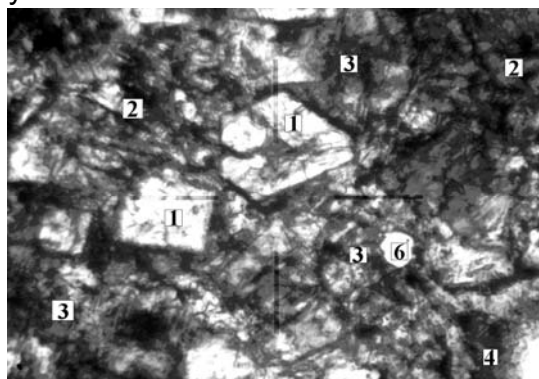
Петрографический анализ проб отвального доменного шлака ПАО «ММК» проводился при помощи микроскопа МИН-8 и Nu-2E в проходящем свете в иммерсионных препаратах и прозрачных шлифах. Исследованы кристаллическая и аморфная компоненты отвального доменного шлака.

**Результаты петрографического анализа фракций отвального доменного шлака ПАО «ММК».**

*Проба фракции >20 мм* неоднородна по структуре с преобладанием порфиоровидной и мелкокристаллической структур. Участки с определенной структурой имеют размер 0,4-4 мм. На поверхности присутствует большое количество пор округлой, овальной формы от 0,043 до 3,0 мм.

В участках с порфиоровидной структурой (рис. 1) зарегистрированы крупные кристаллы ранкинита 3CaO·2SiO<sub>2</sub> изометричной, идиоморфной, коротко-призматической

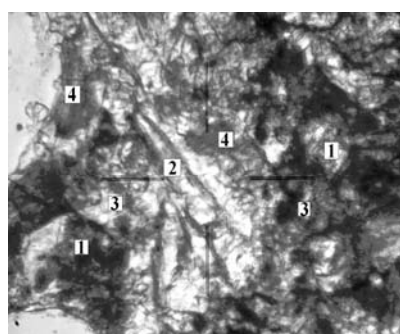
формы размером 40-160 мкм, максимум 160 мкм.



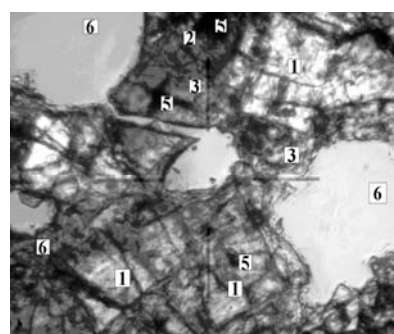
**Рис. 1.** Участок шлака фракции >20 мм с порфирированной структурой: 1 - ранкинит; 2 - псевдоволластонит; 3 - мелилиты; 4 - пироксены; 5 - сульфиды; 6 - поры

В небольшом количестве присутствуют удлиненно-призматические кристаллы псевдоволластонита до 120 мкм в длину (рис. 2 а). Оба эти минерала располагаются среди основной массы мелилита. Мелилит наблюдается в виде таблетчатых, призматических и неправильной формы зерен размером 15-40 мкм, максимум 60 мкм (рис. 2, б). Кристал-

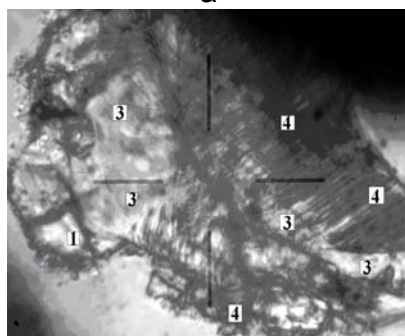
лы мелилита слабо-анизотропные и почти изотропные,  $N_{cp}=1,642-1,654$ , по составу близки к соотношению в твердом растворе 50% геленита и 50% окерманита. Иногда в кристаллах мелилита наблюдаются включения удлиненно-призматических кристаллов, изометричных и скелетных выделений до 40 мкм в длину  $\beta$ -CaO·SiO<sub>2</sub> (рис. 2б). Возможно также частичное образование  $\alpha$ -CaO·SiO<sub>2</sub>, так как ларнит, белит и бредигит не различаются под микроскопом. Выделены включения удлиненно-призматических (до 40 мкм в длину), субпараллельных кристаллов пироксенов зеленовато-буровой окраски, с плеохроизмом, по-видимому, диопсид — минерал гедембергитового ряда CaO(Mg, Fe)O·2SiO<sub>2</sub> (рис. 2 в). В кристаллах ранкинита и в основной массе иногда наблюдаются включения крестообразных сростков до 20 мкм длиной ольдгамита CaS с размером кристаллов 4-6 мкм (рис. 2 б, г).



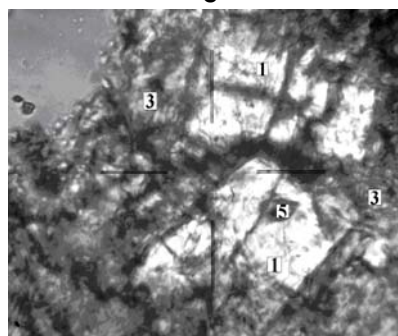
а



б



в

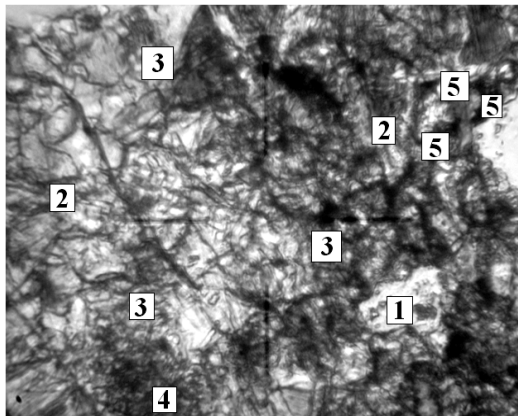


г

**Рис. 2.** Кристаллы участка шлака с порфирированной структурой фракции >20 мм. Обозначения аналогичны рис. 1

Встречаются включения кубических темных кристаллов сульфидов Fe: FeS, Fe<sub>1-n</sub>S, троллита, пирротина, иногда образующих скопления (рис. 2 б, г).

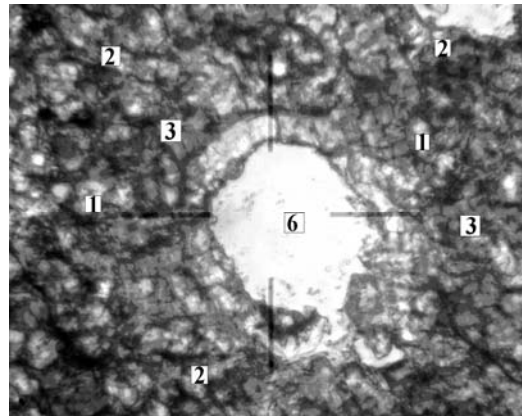
Различаются редкие пластинки с *N* близким к лейциту β-KSi<sub>2</sub>AlO<sub>6</sub>. В небольшом количестве в основной массе наблюдается частично девитрифицированное стекло и округлые



а

металлоподобные включения до 40 мкм размером.

Участки с мелкокристаллической структурой имеют аналогичный качественный минеральный состав, но отличаются размером кристаллов: от 4-12 мкм до 8-20 мкм, максимум 40 мкм (рис. 3 а, б). Количественное соотношение минералов в участках с различной структурой варьирует.



б

Рис. 3. Участки шлака фракции >20 мм с мелкокристаллической структурой. Обозначения аналогичны рис. 1

На поверхности обломков шлака наблюдается белая рыхлая корочка, состоящая из «вторичных» минералов, образовавшихся в процессе взаимодействия шлака с водой и воздухом. Различаются тонкозернистые (4–12 мкм) агрегаты, состоящие из кальцита CaCO<sub>3</sub> и портландита Ca(OH)<sub>2</sub>.

Проба фракции 2,5-5 мм на 50% состоит из обломков гранита и на 50% из обломков шлака. Гранит состоит из крупных монокристаллов кварца, полевых шпатов, слюдястых и темноцветных минералов. Среди полевых шпатов преобладает микроклин и ортоклаз — K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>, в небольшом количестве присутствуют плагиоклазы кислого состава альбит и олигоклаз Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> с 0–20% CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>. Из слюдястых минералов наблюдаются биотит K<sub>2</sub>O·6(Mg,Fe)O(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и мусковит K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Среди темноцветных минералов присутствуют роговая обманка, пироксены. Как включения в кварце присутствует

рутил, циркон, турмалин и другие акцессорные минералы. Присутствие гранитной компоненты отходов можно объяснить совместным складированием отходов различного происхождения на территории отвала и некорректностью отбора проб.

Шлак данной фракции имеет мелкокристаллическую структуру. Размер кристаллов в основном 4–12 мкм, максимум 20 мкм. В сравнении с пробой фракции >20 мм, проба фракции 2,5–5,0 мм отличается несколько большим содержанием β-2CaO·SiO<sub>2</sub> (или α'), в отдельных обломках β-2CaO·SiO<sub>2</sub> образует удлиненно-призматические кристаллы до 80 мкм в длину.

Проба фракции <0,63 мм. По минеральному составу и структуре проба <0,63 мм подобна пробе 2,5-5 мм. Она содержит 20–30% обломков гранита и 70–80% обломков шлака.

Количественные результаты петрографического анализа представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты петрографического анализа гранулометрических фракций отвального доменного шлака ПАО «ММК»

Примерное количественное соотношение минералов, %	Массовая доля (%) фаз в гранулометрической фракции, мм				
	>20	2,5–5,0		<0,63	
	Шлак 100%	Гранит 50%	Шлак 50%	Гранит 20-30%	Шлак 70-80%
1	2	3	4	5	6
Ранкинит $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	20-25	-	15-20	-	15-20
Псевдоволластонит $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$	13-17	-	10-15	-	15-20
Ларнит, бредигит $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$	4-6	-	8-12	-	10-12
Мелилиты (окерманит-геленит)	38-42	-	40-45	-	44-46
Пироксены	5-7	-	5-7	-	5-7
Ольдгамит CaS	2-4	-	3-5	-	3-5
Сульфиды железа	1-3	-	2-4	-	2-4
Стеклофаза	5-7	-	5-7	-	5-7
Лейцит	Следы до 1%	-	Следы	-	Следы
Металлические включения	Следы до 1%	-	Следы до 1%	-	Следы до 1%
Кварц	Следы	25-30	-	25-30	-
Микроклин, ортоклаз	-	30-35	-	30-35	-
Плагиоклазы (альбит- олигоклаз)	-	10-20	-	10-15	-
Слюды, мусковит, биотит	-	5-10	-	5-10	-
Темноцветные: пироксены, роговая обманка	-	5-10	-	5-10	-
Акцессорные минералы: рутил, циркон	-	Следы до 1%	-	Следы до 1%	-
«Вторичные» минералы: кальцит, портландит * - сверх 100 %	3-5 <sup>*</sup>	-	2-4 <sup>*</sup>	-	3-5 <sup>*</sup>

**Достоверность минералогического состава отвального доменного шлака ПАО «ММК»** доказана хорошим соответствием результатов количественного анализа, полученных различными методами исследования. Сравнительный анализ данных петрографического и ранее проведенного рентгенофазового [6, 7] анализа фракций шлака показывает хорошее соответствие массовых долей минералов ранкинита, псевдоволластонита, бредигита, мелилитов и пироксенов (энстатит). Вместе с тем, в данных петрографического анализа по сравнению с результата-

ми рентгенофазового исследования завышены массовые доли минералов ранкинита, псевдоволластонита и мелилитов во фракции 2,5–5,0 мм и занижено содержание пироксенов во фракциях 2,5–5,0 и <0,63 мм.

Отличительной чертой результатов петрографического анализа является дополнительное обнаружение небольших количеств ольдгамита, сульфидов железа, металлических включений и «вторичных минералов» (кальцит, портландит) в шлаковой компоненте фракций по сравнению с рентгенофазовым методом исследования.



**Расчет массовой доли аморфного состояния вещества в отвальном доменном шлаке ПАО «ММК».** Обычно присутствие веществ в аморфном состоянии подтверждается выраженным волнистым фоном на рентгеновских дифрактограммах образцов шлаков [8]. В рассматриваемом случае на дифрактограммах всех гранулометрических фракций шлака волнистый фон отсутствовал. Дифрактограммы соответствовали веществам в кристаллическом состоянии. Петрографическим же анализом было обнаружено небольшое количество стекла, большей частью девитрифицированного. Для более точного определения массовой доли кристаллического ( $a$ ) и аморфного состояния веществ ( $1-a$ ) во фракции

>20 мм отвального доменного шлака провели расчет по уравнению:

$$ax_1 + (1-a)x_2 = x_3,$$

где  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  — соответственно массовая доля (%)  $\text{SiO}_2$  в кристаллическом, аморфном состояниях и общее содержание  $\text{SiO}_2$  согласно элементному анализу во фракциях шлака.

$x_1 = 44,18\%$  определена по данным рентгенофазового анализа [7];

$x_2 = 5-7\%$  определена по данным петрографического анализа;

$x_3 = 30,22\%$  определена по данным микрорентгеновского анализа [7].

Результаты расчета среднего содержания кристаллического и аморфного состояний вещества приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Результаты расчета средней массовой доли кристаллического и аморфного состояния веществ во фракции >20 мм отвального доменного шлака ПАО «ММК»

Состояние вещества	Массовая доля (%) состояний веществ	
	максимальная	минимальная
кристаллическое	69,4	66,5
аморфное	33,5	30,6

Шлак на 66,5–69,4% состоит из веществ в кристаллическом состоянии. Массовая доля аморфного состояния достаточно высока, если принять во внимание, что шлак является отвальным, то есть медленно охлажденным. Однако сравнение расчетных данных с другими отвальными доменными шлаками, например, предприятия ОАО «Запорожсталь» [8], показывает, что содержание аморфного состояния веществ в отвальном шлаке ПАО «ММК» существенно ниже. Расчет проведен для фракции >20 мм отвального шлака. Для других гранулометрических фракций можно сделать предположение об уменьшении содержания аморфной компоненты, так как массовые доли шлака в образце менее 100%.

**Перспективы утилизации отвального доменного шлака ПАО «ММК»** определяются множеством факторов, среди которых минералогический состав является одним из основных. Минералогический и оксидный составы отвального шлака близки таковым для минеральных вяжущих веществ (портландцементного клинкера), поэтому отвальный шлак может быть рекомендован к использованию в производстве вяжущих материалов. В работе [7] нами показано, что согласно оксидному составу и модульной классификации отвального доменного шлака можно рекомендовать гранулометрическую фракцию 2,5–5,0 мм в качестве сырьевого компонента в производстве портландцементного клинкера вместо глинистого компонента. При обжиге минералы распадаются до оксидов,

из которых образуются минералы цементного клинкера. В данном случае малое содержание аморфной компоненты шлака не имеет существенного значения, так как при высокотемпературной обработке происходит кристаллизация стеклообразных соединений.

Второе направление утилизации отвального шлака в качестве компонента шлакопортландцемента при совместном помоле цементного клинкера и шлака связано с наличием в шлаке гидравлически активных минералов: окерманита, псевдоволластонита, бредигита. Безусловно, невысокое содержание аморфной компоненты несколько снижает химическую активность минералов шлака и, следовательно, его гидравлическую активность. Однако, высокая массовая доля гидравлически активных минералов, подтвержденная результатами петрографического анализа, позволяет утверждать, что фракции шлака (предпочтительно 2,5–5,0 мм) могут использоваться в качестве компонен-

та шлакопортландцемента без потери его минералами гидравлической активности.

#### **Выводы:**

– Доказана достоверность результатов по минералогическому составу отвального доменного шлака ПАО «ММК». Наблюдается хорошее соответствие массовых долей главных минералов шлака, обнаруженных различными методами исследования.

– Экспериментально определена высокая массовая доля минералов, обладающих гидравлической активностью: окерманита, псевдоволластонита, бредигита.

– Отвальный доменный шлак ПАО «ММК» является хорошо закристаллизованным. Массовая доля аморфного состояния вещества менее 33,5%.

– Обоснованы направления утилизации отвального доменного шлака ПАО «ММК» в производстве вяжущих материалов.

#### **Список использованной литературы**

1. Экология города: учебник / под ред. Стольберга Ф. В. — К.: Либра, 2000. — 464 с.
2. Эколого-экономические основы ресурсосбережения: монография / под ред. канд. экон. наук, доц. И.Н. Сотник. — Сумы: ИТД «Универсальная книга», 2006. — 229 с.
3. Краснянский М. Е. Утилизация и рекуперация отходов: учебное пособие / М.Е.Краснянский. — издание 2-е, исправленное и дополненное. — Х: Бурун и К. — К: КНТ, 2007. — 288 с.
4. Украинский опыт использования металлургических шлаков [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru>.
5. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР. — Киев, 1987. — С. 21.
6. Калмыкова Ю.С. Перспективы использования отвальных доменных шлаков как компонентов вяжущих веществ / Ю.С. Калмыкова // Сб. научн. трудов XVIII междунар. научно-технич. конф. «Экологич. и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». — Х.: УкрВОДГЕО, 2010. — С. 73–80.
7. Хоботова Э.Б. Отвальный доменный шлак как сырьевой компонент производства вяжущих веществ / Э.Б. Хоботова, Ю.С. Калмыкова // Экология и промышленность. — 2011. — № 1. — С. 35–40.
8. Уханёва М.И. Минералогия отвального доменного шлака и возможности его использования в строительстве / М.И. Уханёва, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер // Проблемы охраны навкол. природного середовища та екол. безпеки: Зб. наук. праць. — 2010. — Вип. XXXII. — С. 217–233.

*Надійшла до редколегії 12.07.2011*

*© Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С., 2012*

УДК 661.42:678.7

**А.И. Посторонко** (Украинская инженерно-педагогическая академия),  
**И.Л. Марченко** (Донбасская машиностроительная академия)

### ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАССОЛОВ

*В статье рассматривается применение высокомолекулярных флокулянтов в технологии приготовления очищенного рассола для производства кальцинированной соды аммиачным методом. Проанализирована возможность использования некоторых флокулянтов для интенсификации разделения шламовой суспензии при очистке рассола.*

**Ключевые слова:** флокулянты, очистка, рассол, разделение, суспензия, содовое производство.

*У статті розглядається застосування високомолекулярних флокулянтів в технології приготування очищеного розсолу для виробництва кальцинованої соди аміачним методом. Проаналізована можливість використання деяких флокулянтів для інтенсифікації розподілу шламової суспензії при очищенні розсолу.*

**Ключові слова:** флокулянти, очищення, розсол, розділення, суспензія, содове виробництво.

Проблема разделения производственных суспензий имеет большое значение для содовой промышленности. При производстве кальцинированной соды аммиачным способом в отделении приготовления очищенного рассола известково-содовым способом образуется суспензия, состоящая из  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , от скорости разделения которой зависит производительность цеха.

Технология приготовления качественного рассола для производства кальцинированной соды является одной из главных задач содового производства.

Сырой рассол содержит, кроме основных компонентов — хлористого натрия и воды, ряд примесей, находящихся, как в растворимом, так и в коллоидном, и грубодисперсном состоянии. Например, соли кальция и магния, если предварительно их не удалить из рассола, то в процессе производства соды при поглощении аммиака и  $\text{CO}_2$  из рассола будут выделяться в осадок плохо растворимые соединения углекислого кальция, гидроксида магния и т. д., что приведет к засорению аппаратуры, трубопроводов и готовой продукции. На содовых заводах для осаждения ионов кальция используют соду, а ионов магния — известко-

вое молоко. После смешивания природного рассола с осаждающими реагентами суспензию направляют в отстойник, где происходит разделение суспензии, являющейся лимитирующей стадией.

Образование грубодисперсных взвесей карбоната кальция и гидроксида магния и их отделение от рассола являются сложными физико-химическими процессами.

Наиболее медленная стадия процесса очистки рассола — отстаивание выпавшей твердой фазы или осветление рассола от выпавших в осадок примесей. Характер осаждения твердых частиц суспензии может быть свободным и совместным. При свободном осаждении каждая частица падает со скоростью, зависящей от ее размера. Поэтому при свободном отстаивании не наблюдается четкой границы между осветленной жидкостью и суспензией. Так как в составе суспензии обычно находятся очень мелкие частицы, осветляемая жидкость долгое время остается мутной. При очистке рассола образующиеся кристаллы  $\text{CaCO}_3$  имеют размер 5–10 мкм, в то время как частицы гидроксида магния составляют всего лишь несколько сотых долей микрона.

А.М. Агальцов для ускорения осаждения осадков при очистке рассола в производстве хлора предлагает добавлять последовательно (или одновременно) два коагулянта, каждый из которых усиливает действие другого — хлорное железо и крахмал [1], карбоксиметилцеллюлозу и хлорное железо [2], сульфат целлюлозу и хлорное железо [3], гидролизованные крахмал или полиакриламид, различные высокомолекулярные препараты [4].

Полиакриламид был опробован при очистке рассола [5]. Показано, что в присутствии полиакриламида происходит почти мгновенное образование хлопьев, быстрое отстаивание и хорошее уплотнение шлама [6]. Такое же влияние флокулянта было отмечено при осаждении других подобных неструктурированных частиц. Добавление полиакриламида значительно улучшает физические параметры взвеси, что позволяет успешно применять полиакриламид для очистки рассола. Однако, полиакриламид обладает и существенными недостатками, главными из которых является его вязкость, что затрудняет процессы дозирования, сложность аппаратного оформления при его растворении и т.д.

Авторы [7] исследовали влияние сульфо- и аминопроизводной полиакриамида на скорость разделения суспензий рассолоочистки. Показана эффективность производных, но внедрить в производство их так и не удалось из-за отсутствия выпуска производных.

В работе [8] были использованы для ускорения разделения суспензии рассолоочистки полиэлектролиты К-4, К-6 и полиакриламиды ПАА-1, Са-ПАА, синтезированные по методикам К.С.Ахмедова с сотрудниками, разработанными в лаборатории коллоидной химии Института химии АН Узбекистана.

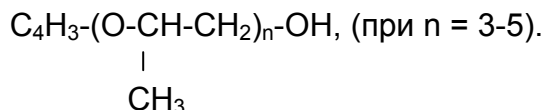
Целью настоящей работы является изучение влияния новых высокомолекулярных флокулянтов на разделение суспензии при очистке природных рассолов.

Для интенсификации процессов разделения шламовой суспензии при очистке рассола в последнее время широко используют высокомолекулярные флокулянты.

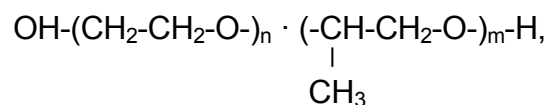
Большинство высокомолекулярных флокулянтов представляют собой полиэлектролиты, диссоциирующие в воде на ионы. Известны флокулянты анионного типа, при диссоциации которых образуются сложный полимерный органический анион и простые катионы (натрийкарбоксиметилцеллюлоза, полиакрилат натрия, альгинат натрия), и флокулянты катионного типа, диссоциирующие на сложные органические катионы и простые анионы (полиэтиленмин, полидиметиламиноэтилакрилатгидроацетат, поливинилбутилпиридинийбромид). Полиэлектролиты, имеющие одновременно кислотные и основные группы, называются катионно-анионными или амфотерными полиэлектролитами (белки, гидролизованный иолиакриламид).

В настоящем сообщении представлены результаты испытаний в качестве флокулянтов следующих полимеров: сополимеры метакриламида с гидрохлоридом N,N-диметиламиноэтилакрилатом (МГДА); сополимеры акриламида с N-акриламидопропил-N,N,N-триметиламмонийхлоридом (АТАХ); сополимеры акриламидов с метакрилатом гуанидина (АМГ); сополимеры N,N-диметиламинометакрилата и N-винилкапролактама (ДАМВ); сополимеры диалкиламиноэтилметакрилатов и аллилглицидилового эфира (ДАМА); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и полиэфиров с молекулярной массой 700 (ПААП-700); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и полиэфиров с молекулярной массой 1000 (ПААП-1000); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и полиэфиров с молекулярной массой 1700 (ПААП-1700); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и кубовых остатков стадии ректификации произ-

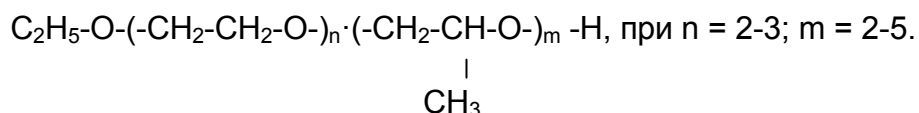
водства пропиленгликоля (ПААК); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и флотореагента, состоящего из смеси монобутиловых эфиров, пропиленгликолей общей формулы (ПААМ)



продукт взаимодействия ПАА, гидроксида натрия и технической смеси переменного состава, состоящего из смеси этиленпропиленгликолей общей структурной формулы



и этиловых эфиров общей структурной формулы



В опытах, которые проводили в лабораторных условиях, использовали сырой рассол Райгородского месторождения. Очистку рассола проводили по технологическому режиму содового завода. Использованный рассол содержал 305 г/л NaCl; 1,1 г/л Ca<sup>2+</sup> и 0,14 г/л Mg<sup>2+</sup>. Очистку рассола от катионов кальция и магния осуществляли каустифицированным содовым раствором с избытком соды (0,55 г/л) и щелочи (0,12 г/л). pH рассола составлял 9,5–10,2. В работе использовали 1%-е растворы полимеров, которые затем разбавляли рассолом до нужной концентрации.

Опыты проводили следующим образом. 500 мл сырого рассола вносили в реакционную колбу, добавляли расчетное количество полимера, перемешивали содержимое колбы в течение 5 минут. Затем производили очистку рассола от солей кальция и магния каустифицированной жидкостью, отобранной в цехе рассолоочистки содового завода. После очистки рассола содержимое колбы перенесли в градуированный цилиндр и наблюдали скорость разделения.

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2, и на рис. 1.

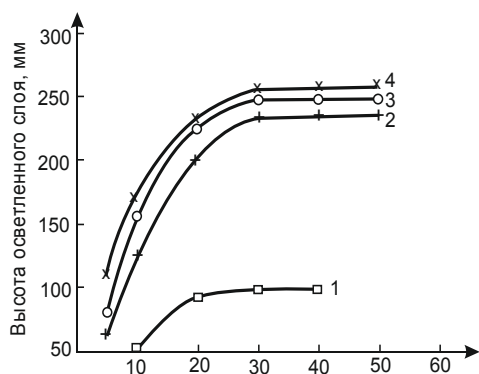
**Таблица 1.** Влияние концентрации флокулянтов на высоту осветленного слоя суспензии, мм (без добавки — 60 мм)

№ п/п	Наименование флокулянта	Высота осветленного слоя, мм						
		Концентрация флокулянта, %% масс.						
		0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
1	МГДА	124	180	210	230	239	218	160
2	АТАХ	145	180	229	250	264	250	223
3	АМГ	114	166	200	220	222	200	152
4	ДАМВ	80	133	190	215	218	202	164
5	ДАМА	150	182	232	255	263	255	203
6	ПААП-700	60	117	177	206	218	206	170
7	ПААП-1000	88	135	190	210	216	196	144
8	ПАПП-1700	72	117	172	196	200	178	128
9	ПААК	80	120	184	230	255	246	184
10	ПААМ	76	114	178	206	214	200	166
11	ПААЭ	82	134	204	256	260	202	124

**Таблица 2.** Влияние способа ввода флокулянта на высоту осветленного слоя суспензии ( $c_{\text{флок.}} = 0,03\%$  масс.), мм

№ п/п	Наименование флокулянта	В сырой рассол	В содовый раствор	В известковое молоко	В реакцию каустификации
1	МГДА	180	180	110	80
2	АТАХ	250	250	180	166
3	АМГ	170	180	120	80
4	ДАМВ	180	180	116	90
5	ДАМА	250	258	190	140
6	ПААП-700	122	136	180	188
7	ПААП-1000	118	124	170	186
8	ПАПП-1700	118	126	160	190
9	ПААК	140	180	134	110
10	ПААМ	160	196	126	106
11	ПААЭ	168	201	128	90

В табл. 1 представлены результаты исследования влияния концентрации флокулянтов на высоту осветленного слоя шламовой суспензии рассолоочистки.



**Рис. 1.** Зависимость высоты осветленного слоя или времени отстаивания (1 – без флокулянта; 2 – ПААЭ; 3 – АТАХ; 4 – ДАМА)

Использовали концентрации полимеров в пределах 0,005–0,05 масс. %. Установлено, что все исследуемые флокулянты в той или иной степени влияют на скорость разделения суспензий. Из сополимеров наилучшие результаты показали АТАХ, ДАМА при концентрации флокулянтов 0,03–0,04 масс. %. Из продуктов взаимодействия с ПАА наилучшие результаты показали ПААЭ, ПААК при тех же концентрациях добавок полимеров. Скорость разделения шламовой суспензии, по всей видимости, в целом зависит от молеку-

лярной массы полимеров и их структуры.

Совокупность приведенных данных дает возможность высказать некоторые соображения о возможном механизме флокуляции суспензии  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  водорастворимыми полимерами. Процесс происходит, очевидно, в две стадии: адсорбция добавки частицами дисперсной фазы; седиментация образованных вследствие адсорбции флокул.

Адсорбция добавок проходит через стадию, в которой лишь незначительная доля макромолекул связывается непосредственно с частицами, тогда как несвязанная ее часть свободно проникает в раствор и может образовывать связи с другими частицами.

В зависимости от количества внесенной в систему полимера изменяются форма и размер флокул. Когда в системе немного добавки, происходит лишь частичная флокуляция, то есть, не все частицы связываются добавкой и образованные флокулы довольно маленькие.

В результате исследований установлена возможность интенсификации процесса разделения суспензии шлама рассола в присутствии добавок полимеров. Концентрация дисперсной фазы должна быть в пределах 15–25 г/100 мл.

Представляет большой практический интерес и способ ввода флокулянта (табл. 2). Если вводит флокулянт в сырой рассол или содовый раствор, то скорость разделения суспензии намного больше, чем добав-

ление полимеров в известковое молоко или в реакцию коагуляции. Причем, качество осветления суспензии в 2–3 раза выше, что имеет большое практическое значение.

### Список использованной литературы

1. Агальцов А.М. Способ очистки рассола: А.с. №132616 СССР, Кл. 12 d, I<sub>01</sub> / А.М. Агальцов. – № 661692/23 – заяв. 4.04.60; опубл. 18.10.60, Бюл. № 20.
2. Агальцов А.М. Способ очистки рассола: А.с. №132617 СССР, Кл. 12 d, I<sub>01</sub> / А.М. Агальцов. – № 666538/23 – заяв. 13.05.60; опубл. 18.10.60, Бюл. № 20.
3. Способ интенсификации процесса очистки рассола для электролиза хлористого натрия: А.с. №138223 СССР, Кл. 12 d, I<sub>01</sub> / А.М. Агальцов. – № 676467/23 – заяв. 15.08.61; опубл. 12.05.61, Бюл. № 10.
4. Вейцер Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц. — М.: Стройиздат, 1984. — 201 с.
5. Шокин И.Н. Производство кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия / И.Н. Шокин, С.А. Крашенинников. — М.: Высшая школа, 1972. — 336 с.
6. С.С. Шрайбман, А.А. Фурман, И.Г. Сыркина // Вестник технической и экономической информации: НИИТЭХИМ. – 1960. — № 10. — С. 22–24.
7. Савицька М.М. Нові коагулянти для прискорення очистки розсолів у содовому виробництві / М.М. Савицька, Ю.Д. Холодова, А.І. Посторонко и др. // Хімічна промисловість. — 1963. — № 3. — С. 32–35.
8. Посторонко А.И. Влияние полиэлектролитов на разделение суспензии при очистке природных рассолов / А.И. Посторонко, В.В. Попов, А.Т. Лебедев и др. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2003. — Випуск 61. — С. 58–61.

Надійшла до редколегії 06.09.2011

© Посторонко А.И., Марченко И.Л., 2012

УДК 541.64:544.77.052.22

**Ю. В. Агаркова, А. В. Булавин (ДонНТУ), Т. Г. Тюрина, В. В. Зайцева (ИнФОУ НАНУ)**

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

*Проведено сравнительное изучение очистки воды (модельная смесь с каолином) от взвешенных частиц с использованием сополимера стирола с малеиновым ангидридом (стиромалея) и его этерифицированного бутиловым спиртом аналога, активной кремниевой кислоты, полиакриламида и полидиаллилдиметиламмоний хлорида в качестве флокулянтов. Лучшие и близкие показатели осветления получены за счет добавок полиакриламида и стиромалея. Обнаружено, что стиромаль может также эффективно связывать бихромат-ионы при pH 2-7.*

**Ключевые слова:** очистка сточных вод, дисперсные примеси, сополимер стирола с малеиновым ангидридом, полимерные флокулянты, связывание хроматов.

*Проведено порівняльне вивчення очищення води (модельна суміш з каоліном) від зв'язаних частинок з використанням кополімера стиролу з малеїновим ангідридом (стиромалея) і його етерифікованого бутиловим спиртом аналогу, активної кремнієвої кислоти, поліакриламід та полідіаліл-диметиламоній хлориду у якості флокулянтів. Найкращі і близькі показники освітління отримані при введенні поліакриламід та стиромалея. Виявлено, що стиромаль може також ефективно зв'язувати біхромат-іони при pH 2-7.*

**Ключові слова:** очищення стічної води, дисперсні домішки, кополімер стиролу з малеїновим ангідридом, полімерні флокулянти, зв'язування хроматів.

Потребление водных ресурсов постоянно возрастает, в связи с чем возникает потребность в очистке как природных, так и сбрасываемых в водоемы сточных вод. Все это вызывает необходимость усовершенствования технологии очистки воды, которая существенным образом зависит от интенсификации реагентной и, в частности, флокуляционной ее обработки [1].

Для регулирования стойкости дисперсных систем в последнее время все шире применяются разнообразные водорастворимые полимеры, очень малые добавки которых могут радикально изменить стабильность дисперсий [1–5]. Эти реагенты используются при очистке природных и промышленных сточных вод от дисперсных примесей, концентрировании и обезвоживании суспензий, для улучшения фильтрационных характеристик осадков и структуры грунтов и т.п. [2–5]. Присутствие в воде многозарядных ионов ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ), которые взаимодействуют с анионами полиэлектролитов с образованием нейтральных комплексов, делает возможным протекание процесса флокуляции, наряду с мостикообразованием, по механизму гетерокоагуляции частиц первичных структур с нейтральными комплексами, что способствует эффективности флокулянтов анионной природы при удалении отрицательно заряженных частицы дисперсии [2, 4]. В то же время ионы тяжелых металлов характеризуются специфическими токсичными свойствами и являются загрязнителями с кумулятивным действием [6], что заставляет постоянно искать новые способы их выделения из сточных вод.

Несмотря на наличие промышленно выпускаемых полимерных флокулянтов, потребность комплексной очистки сточных вод от взвешенных частиц и примесей солей тяжелых металлов делает необходимым поиск новых реагентов. Весьма перспективными для этого представля-

ются сополимеры малеинового ангидрида, которые способны связывать катионы металлов и коагулировать дисперсные примеси, как было показано нами ранее [7].

Целью данной работы является исследование возможности использования стиромалея и его этерифицированного бутиловым спиртом аналога в качестве флокулянтов, а также для удаления из воды ионов тяжелых металлов.

В работе была проведена оценка флокулирующей способности полимеров разного типа. Активная кремниевая кислота (АК) была выбрана как наиболее распространенный неорганический флокулянт. Кроме того, было изучено влияние добавок анионного флокулянта полиакриламида (ПАА) — одного из самых известных и часто используемых синтетических полимеров этого типа [2, 5], катионного реагента FLOBEADS DP/DB 45 PWG (полидиаллилдиметиламмоний хлорид) и синтезированного нами сополимера стирола с малеиновым ангидридом (Ст-МА), полученного согласно [7] (в диоксане,  $80^\circ\text{C}$ , АИБН,  $[\eta] = 0,213 \text{ дм}^3/\text{г}$  в ацетоне), а также продукта его этерификации бутиловым спиртом (Ст-МА-Э) [7].

В исследованиях использовалась модель воды, загрязненной взвешенными веществами, которую получали при интенсивном перемешивании на протяжении 20 мин смеси 0,1000 г каолина с 3  $\text{дм}^3$  дистиллированной воды. Оптическая плотность модельной смеси составляла от 0,150 до 0,190, что соответствует концентрации взвешенных веществ  $750\div 900 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Для каждой серии опытов использовалась свежеприготовленная суспензия глины и проводился эксперимент по природному осветлению воды. В качестве коагулянта использовали  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  при постоянной концентрации  $3,125 \text{ мг}/\text{дм}^3$ .

Растворы флокулянтов готовили следующим образом. Рабочий раствор АК получали разбавлением

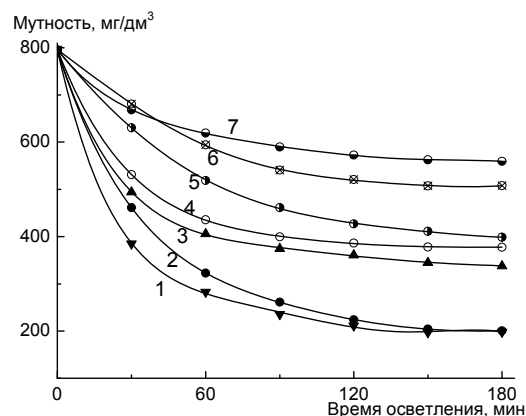


до содержания  $1 \text{ мг/см}^3 \text{ SiO}_2$ , в качестве активатора использовалась 20% серная кислота. Навеску сухого ПАА массой  $2,0000 \text{ г}$  заливали  $20 \text{ см}^3$  воды для набухания и оставляли на сутки, после чего к набухшему полимеру добавляли еще  $178 \text{ см}^3$  дистиллированной воды для получения 1%-ного ( $10 \text{ г/дм}^3$ ) раствора. Растворение проводили при постоянном перемешивании. Навеску флокулянта FLOBEADS DP/DB 45 PWG массой  $2,5000 \text{ г}$  растворяли в  $250 \text{ см}^3$  дистиллированной воды (рекомендованная рабочая концентрация  $10 \text{ г/дм}^3$ ). Сополимер Ст-МА переводили в солевую форму, выдерживая  $1,0200 \text{ г}$  в  $250 \text{ см}^3$  0,16%-ного раствора NaOH в течение двух суток, до получения раствора с концентрацией  $4,5 \text{ г/дм}^3$ , аналогичным образом готовили раствор Ст-МА-Э.

Мутность воды определяли фотоколориметрически. Предварительно получали калибровочную зависимость оптической плотности от концентрации взвеси в воде, для чего измеряли оптическую плотность взвесей, полученных разбавлением стандартного раствора, относительно дистиллированной воды с помощью фотоэлектроколориметра КФК 2МП (540 нм, кювета 5 см) [8, 9].  $1 \text{ дм}^3$  стандартного раствора каолина содержал  $1 \text{ мг}$  взвеси в  $1 \text{ см}^3$  и был стабилизирован  $200 \text{ см}^3$  0,1% раствора гексаметафосфата натрия.

Введение АК в количестве  $2,5\text{--}15 \text{ мг/дм}^3$  за период 90 мин не обеспечило эффект осветления взвесей. Поэтому далее рассматривалось только действие синтетических полимерных флокулянтов. Прежде всего, в условиях данного эксперимента мы изучили осветляющие свойства ПАА, как стандартного эффективного реагента. При совместном использовании с коагулянтом наилучшие результаты по осветлению воды ( $138 \text{ мг/дм}^3$ ) были достигнуты при максимальной дозе ПАА  $1,0 \text{ мг/дм}^3$ , но по-

сле 180 мин отстаивания. За 30 и 60 мин показатели оптической плотности были практически одинаковы для всех доз ПАА и составили около 400 и  $300 \text{ мг/дм}^3$  соответственно. При введении ПАА коагулянта найдено, что вполне удовлетворительные результаты дает добавка  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  ПАА: после 180 мин отстаивания мутность составила  $196 \text{ мг/дм}^3$ . Это несколько хуже результата осветления при введении системы ПАА- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  с дозой ПАА  $1,0 \text{ мг/дм}^3$ , однако лучше, чем при добавке  $0,8 \text{ мг/дм}^3$  ПАА (с  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Сополимер малеинового ангидрида и стирола (Ст-МА) также можно считать анионным флокулянтом. Дозы для исследования его флокулирующих свойств подбирались по аналогии с ПАА. Осветление модельных взвесей без использования коагулянта показало, что мутность воды снижается только при дозе Ст-МА  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ , причем действие этого сополимера лишь немногим слабее, чем ПАА (рис. 1, кривые 2 и 1).



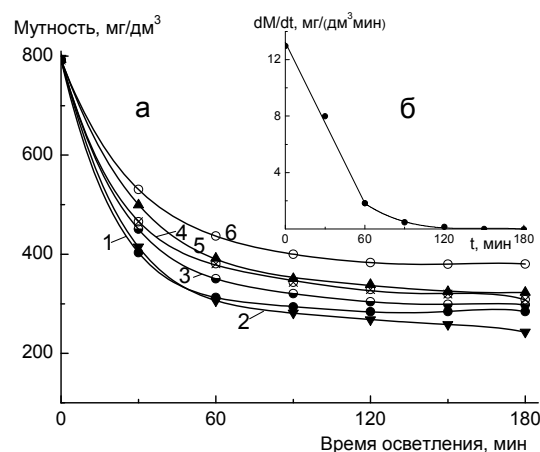
**Рис. 1.** Изменение мутности воды без коагулянта при использовании флокулянта ПАА (1); Ст-МА (2, 5-7); FLOBEADS DP/DB 45 PWG (3) и в отсутствие флокулянта (4). Доза флокулянта – 0,2 (1-3); 0,4 (5); 0,6 (7) и 1,0  $\text{мг/дм}^3$  (6)

При увеличении дозы Ст-МА осветление ухудшается по сравнению с «холостым» опытом, что может быть связано со стабилизацией взвешенных частиц при добавление полимера, макромолекулы которого

имеют одинаковый с коллоидными частицами взвеси отрицательный заряд. Если осветление воды проводили с использованием коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  и Ст-МА в качестве флокулянта, то в этом случае качество осветления в целом лучше. Максимальный эффект, как и ранее, достигается при введении  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  сополимера Ст-МА (рис. 2, кривая 1), а с дозой  $(0,4 \div 1,0) \text{ мг/дм}^3$  эффективность осветления увеличивается в  $(1,5 \div 2,0)$  раз по сравнению с опытом без коагулянта (рис. 2, кривые 3, 4). Такие результаты типичны для анионных флокулянтов в целом. Однако при использовании Ст-МА-Э остаточная мутность воды в процессе осветления была на уровне "холостой" пробы. Возможно, наличие гидрофобных боковых цепей в макромолекуле Ст-МА-Э приводит к его стабилизирующему действию на взвесь.

Катионные флокулянты, к которым относится FLOBEADS DP/DB 45 PWG (полидиаллилдиметиламмоний хлорид), способны снижать агрегативную стойкость дисперсных систем и могут обеспечить осветление без дополнительного введения коагулянта [1, 2]. В проведенных нами опытах наилучшие результаты были получены при дозе FLOBEADS DP/DB 45 PWG  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ , причем мутность воды после осветления с использованием коагулянта и без него оставалась на одном уровне (рис.2, кривая 5 и рис.1, кривая 3), что указывает на возможность использования FLOBEADS DP/DB 45 PWG без предыдущего коагулирования. При увеличении дозы Ст-МА осветление ухудшается по сравнению с «холостым» опытом, что может быть связано со стабилизацией взвешенных частиц при добавлении полимера, макромолекулы которого имеют одинаковый с коллоидными частицами взвеси отрицательный заряд. Если осветление воды проводили с использованием коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  и Ст-МА в качестве флокулянта, то в

этом случае качество осветления в целом лучше. Максимальный эффект, как и ранее, достигается при введении  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  сополимера Ст-МА (рис. 2, кривая 1), а с дозой  $(0,4 \div 1,0) \text{ мг/дм}^3$  эффективность осветления увеличивается в  $(1,5 \div 2,0)$  раз по сравнению с опытом без коагулянта (рис. 2, кривые 3, 4).



**Рис. 2.** Изменение мутности воды (а) и скорости осветления ( $dM/dt$ , б) в присутствии  $3,125 \text{ мг/дм}^3$  коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  и использовании в качестве флокулянта Ст-МА (1, 3, 4, б); ПАА (2); FLOBEADS DP/DB 45 PWG (5) и без флокулянта (6). Доза флокулянта –  $0,2$  (1, 2, 5, б);  $0,6$  (3) и  $1,0 \text{ мг/дм}^3$  (5)

Такие результаты типичны для анионных флокулянтов в целом. Однако при использовании Ст-МА-Э остаточная мутность воды в процессе осветления была на уровне «холостой» пробы. Возможно, наличие гидрофобных боковых цепей в макромолекуле Ст-МА-Э приводит к его стабилизирующему действию на взвесь.

Катионные флокулянты, к которым относится FLOBEADS DP/DB 45 PWG (полидиаллилдиметиламмоний хлорид), способны снижать агрегативную стойкость дисперсных систем и могут обеспечить осветление без дополнительного введения коагулянта [1, 2]. В проведенных нами опытах наилучшие результаты были получены при дозе FLOBEADS DP/DB 45 PWG  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ , причем мутность воды после осветления с использованием коагулянта и без него оставалась

лась на одном уровне (рис.2, кривая 5 и рис.1, кривая 3), что указывает на возможность использования FLOBEADS DP/DB 45 PWG без предыдущего коагулирования.

Анализ полученных зависимостей (рис. 1, 2) показывает, что оптимальной дозой флокулянтов для выбранных условий проведения процесса осветления является  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ . При сравнении результатов изменения мутности, полученных в присутствии этого количества трех изученных полимеров можно сделать вывод об одинаковом эффекте осветления при использовании сополимера Ст-Ма и ПАА (рис. 2, кривые 1 и 2) и существенно меньшей эффективности взятого здесь катионного флокулянта (рис. 2, кривая 3).

Для количественной оценки эффективности флокуляции в рамках программы Origin нами была рассчитана скорость процесса оседания частиц ( $dM/dt$ ) путем дифференцирования полученных значений мутности  $M$ , т.е. остаточной концентрации взвешенных примесей, по времени осветления  $t$ . Как оказалось, величина  $dM/dt$  максимальна в начале

осветления и линейно уменьшается с увеличением продолжительности процесса в течение 60 мин, а затем быстро снижается до 0, и мутность системы по достижении 120 мин остается практически неизменной. Пример такой зависимости для флокуляции с добавкой  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  Ст-МА и  $3,125 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$  приведен на рис. 2б. В присутствии других флокулянтов и без них кривые « $dM/dt - t$ » имеют аналогичный вид. Полученные значения скорости оседания взвешенных частиц для всех систем представлены в табл. 1. Как видим, наилучшие и примерно равные величины  $dM/dt$  в момент времени 30 мин были получены при применении таких флокулянтов, как ПАА и Ст-МА, причем для сополимера Ст-МА лучший результат получен при введении в исследуемую воду коагулянта. Такой же вывод следует из сопоставления данных наклона линейного участка зависимостей « $dM/dt - t$ ». Таким образом, стиромаль является эффективным флокулянтом для очистки воды от дисперсных примесей.

**Таблица 1.** Скорость оседания коллоидных частиц под действием добавки  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  полимеров разного типа

Тип флокулянта	Скорость осветления ( $dM/dt$ , за 30 мин), $\text{мг}/(\text{дм}^3 \cdot \text{мин})$		Наклон зависимости « $dM/dt - t$ » (0–60 мин)	
	без коагулянта	с $3,125 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$	без коагулянта	с $3,125 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$
ПАА	13,7	12,7	0,19	0,18
Ст-МА	11,1	13,0	0,13	0,19
FLOBEADS DP/DB 45 PWG	10,0	9,8	0,13	0,12
без флокулянта	8,8	8,7	0,11	0,11

Сополимер Ст-МА был опробован также в качестве адсорбента ионов  $\text{Cr}^{+6}$ . Содержание ионов хрома (+6) определяли колориметрическим методом [8, 9] по образованию фиолетового окрашивания в присутствии дифенилкарбазида, используя калибровочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации иона дихромата. Для его по-

строения готовили серию растворов дихромата калия. Навеску  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,7071 \text{ г}$  растворяли в мерной колбе емкостью  $250 \text{ см}^3$ , получая содержание ионов  $\text{Cr}^{+6}$   $1 \text{ мг/см}^3$ , а затем добавляли до  $0,002 \text{ мг/см}^3$  (рабочий раствор). Внося от 1 до  $50 \text{ см}^3$  этого раствора в мерные колбы емкостью  $100 \text{ см}^3$ , получали растворы с концентрацией  $[\text{Cr}^{+6}]$  от  $0,8 \cdot 10^{-6}$  до  $4 \cdot 10^{-5} \text{ мг/см}^3$ .

В них также добавляли по 3 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:3) и 0,5 см<sup>3</sup> раствора дифенилкарбазида. Через 10 минут на КФК 2МП в кюветах толщиной 5 мм определяли оптическую плотность растворов при 540 нм, которая составляла от 0,039 до 0,170.

Для изучения добавок сополимера Ст-МА добавляли 1 см<sup>3</sup> его раствора к тем, что готовились из рабочего раствора аналогично калибровочным. После перемешивания и выдержки в течении 30 мин определяли оптическую плотность и рассчитывали остаточную концентрацию Cr<sup>+6</sup> в растворе, а также степень снижения концентрации по формуле (1)

$$n = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{ост}}$  — исходная и остаточная концентрация Cr<sup>+6</sup> в исследуемой воде соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Оказалось, что при постоянной добавке Ст-МА, равной 0,45 мг/дм<sup>3</sup>, и изменении pH среды в диапазоне 2–7 оптическая плотность раствора составляет 0,288–0,094, что соответствует остаточной концентрации Cr<sup>+6</sup> 0,081–0,027 мг/дм<sup>3</sup>, тогда как  $C_{\text{исх}} =$

100 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, наблюдается высокая степень очистки воды от ионов хрома, которая незначительно увеличивается при возрастании pH и превышает 99%. Влияние количества добавки Ст-МА на изменение концентрации ионов Cr<sup>+6</sup> было изучено при постоянном pH=7. Наилучший результат был достигнут при введении 1,35 мг/дм<sup>3</sup> сополимера ( $D = 0,090$ ;  $[Cr^{+6}] = 0,025$  мг/дм<sup>3</sup>), хотя снижение концентрации хрома (+6) незначительно зависело от добавки Ст-МА в диапазоне 0,45–2,70 мг/дм<sup>3</sup> и во всех опытах было стабильно высоким, более 99%. В то же время остается неясным участие сополимера в комплексообразовании со всеми компонентами раствора и влияние этих факторов на результат определения.

Таким образом, полученные результаты можно рассматривать как предварительные, указывающие на возможность успешного использования сополимера стирола с малеиновым ангидридом очистки воды от ионов Cr<sup>+6</sup>, однако требующие усовершенствования методики определения.

### Список использованной литературы

1. Гетманцев С.В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами М.: АСВ, 2008 // <http://ecology.qf6.ru/60974-getmancev>
2. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. — М., 1975. — 472 с.
3. Панарин Е. Ф. Водорастворимые полимеры для очистки сточных вод / Е. Ф. Панарин // Усп. химии. — 1991. — Т. 60, № 3. — С. 629–630.
4. Полиэлектролиты в решении экологических проблем / В. А. Кабанов, А.Б. Зезин, В. А. Касаикин и др. // Усп. химии. — 1991. — Т. 60, № 3. — С. 595–601.
5. Куренков В.Ф. Флокулирующие свойства полимеров / В.Ф. Куренков, С.В. Снигирев. — Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2000. — 32 с.
6. Гончарук В.В. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды / В.В. Гончарук, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина // Химия и технология воды. — 2006. — Т. 28, № 1. — С. 3–95.
7. Синтез и этерификация сополимеров стирола с малеиновым ангидридом / Т.Г. Тюрина, В.В. Зайцева, А.В. Булавин и др. // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — № 2. — С. 78–81.
8. Методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму з курсу «Технологія очищення стічних вод» / Укл. О.А.Трошина, І.Л.Жисліна, Г.В.Чудаєва. — Донецьк: ДонНТУ, 2002. — 37 с.
9. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: в 2 т. / Л.А. Кульский, И.Т. Горонковский, А.М. Когановский и др. — К.: Наукова думка, 1980. — Т. 1. — 848 с.

Надійшла до редколегії 03.11.2011

© Азаркова Ю.В., Булавин А.В., Тюрина Т.Г., Зайцева В.В., 2012

УДК 621.794.42:546.56

**Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, И. В. Грайворонская** (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

### АКТИВИЗАЦИЯ УЧЕБНОЙ РАБОТЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ДИСЦИПЛИНЫ «ЭКОЛОГИЯ ЧЕЛОВЕКА»

*Показана необходимость активизации всех видов учебной работы при изучении специальных дисциплин. Выявлено значение химических знаний для дисциплин экологического профиля.*

**Ключевые слова:** экология человека, химические знания, активизация учебной работы, индивидуальное задание

*Показано необхідність активізації усіх видів учбової роботи при вивченні спеціальних дисциплін. Виявлено значення хімічних знань для дисциплін екологічного профілю.*

**Ключові слова:** екологія людини, хімічні знання, активізація учбової роботи, індивідуальне завдання

**Проблема и ее связь с научными и практическими задачами.** В современных условиях главной задачей высшей школы Украины является повышение уровня конкурентоспособности специалистов, их профессиональной компетентности, оригинальности мышления и целеустремленности при решении текущих практических задач. Продуктом образовательной деятельности является квалифицированный специалист, который в процессе обучения приобрел теоретико-методическую подготовку, практические умения по определенному направлению и способный реализовать свои знания в практической деятельности [1, 2]. В условиях увеличения объема научной информации при ограниченном лимите времени обучения возрастает значение методов интенсификации учебного процесса, как за счет современных технических средств обучения, так и за счет активизации самого учебного процесса. С данной точки зрения интересны разработки по современным перспективным методам обучения [3, 4].

**Анализ исследований и публикаций.** Цель, задачи и содержание учебных дисциплин должны ориентироваться на поиск новых методических способов и приемов, позволяющих осуществлять процесс обучения в направлении формирования профессиональных качеств будущего специалиста. Необходимо научить

студентов методам, с помощью которых они могут разобраться в производственной ситуации и оперативно принять решение. Для получения студентами настоящих знаний необходимо организовать специальную учебную активную деятельность, то есть внедрять в учебный процесс развивающую систему подготовки специалистов [5]. В работе [6] показано, что формы и методы активизации мыслительной деятельности студентов должны использоваться как при изучении фундаментальных, так и профессионально-ориентированных дисциплин.

Проблемное обучение является одним из перспективных методов обучения. Его элементы могут использоваться во всех видах учебной деятельности: лекционных, практических занятиях, курсовых работах (проектах) и индивидуальных заданиях. В центре проблемного обучения находится проблемная ситуация, являющаяся двигателем мышления и источником творческого поиска знаний. В этом и состоит отличие проблемного обучения от традиционного, для которого характерна подача готовых знаний с расчетом на запоминание [7–9]. Подход к работе с проблемными ситуациями может быть системным. В ходе анализа проблемной ситуации студенты должны выявить внутренние причины, а не внешние проявления какого-либо

процесса или явления. Авторами работ [10–13] показано, что студенты должны продемонстрировать понимание законов и подходов, описанных в курсе дисциплины, а также умение использовать их для анализа конкретной ситуации и разработки рекомендаций. Подобный подход приводит к активному участию студентов в процессе усвоения знаний, выработке навыков профессиональной деятельности и нестандартного мышления, повышению инициативности. Если студенты будут встречаться с проблемными ситуациями во время обучения специальным дисциплинам, то задания, которые встанут перед ними в реальной профессиональной деятельности, будут им знакомы, а их решение – прогнозированным.

**Цель работы** — обобщение опыта методической работы по активизации изучения студентами профессионально-ориентированных дисциплин, выявление значения химических знаний для специальных дисциплин экологического профиля.

Дисциплина «Экология человека» входит в разряд профессионально-ориентированных дисциплин при обучении бакалавров по направлению «Экология, охрана окружающей среды и сбалансированное природопользование». Целью изучения дисциплины является подготовка бакалавра в области взаимодействия человека с антропогенно-измененной биосферой и применение полученных знаний в профессиональной деятельности. Предмет учебной дисциплины — это методически-адаптированная система понятий о законах (закономерностях), определяющих взаимодействие человека с окружающей средой и использование их для улучшения состояния здоровья человека.

Под основными задачами дисциплины понимаются: формирование у студентов совокупности знаний, учений и представлений об основных законах и принципах формирования антропогенных источников

загрязнения окружающей среды, влияющих на здоровье человека; закономерностях движения токсических соединений, характере их миграции по алиментарным цепям; медицинских аспектах взаимодействия общества и природы. Приобретенные знания и умения необходимы для выполнения профессиональных задач по специальности.

В результате изучения дисциплины «Экология человека» студенты должны:

- знать основные природные и антропогенные факторы, влияющие на состояние здоровья и трудоспособность человека. Основные источники загрязнения биосферы, их классификацию по степени опасности. Степень биологической агрессивности основных загрязнителей окружающей среды: физических, химических, механических, биологических. Закономерности миграции токсических веществ по цепям питания. Нормы ПДК вредных веществ в воздухе, воде, почве и продуктах питания. Основы гигиены. Главные положения медицинской географии и картографии;

- уметь использовать основные закономерности миграции токсических веществ во всех составляющих биосферы, параметры токсичности и опасности промышленных ядов и физических факторов для оценки здоровья населения. Оценивать ПДК вредных веществ в воздухе, воде и продуктах питания. Выявлять отдаленные последствия влияния физических и химических факторов на здоровье человека. Оценивать природные и социально-экономические факторы с позиций медицинской географии. Составлять компонентные медико-географические карты. Проводить комплексные экологические исследования в условиях промышленного химического загрязнения с медико-географическими аспектами.

- иметь представление об основных факторах, влияющих на здоровье

населения и методы борьбы с их отрицательным влиянием.

В отличие от всех специальных экологических дисциплин, изучающих воздействие человека на окружающую среду, «Экология человека» изучает обратный отклик, то есть воздействие антропогенно-измененной окружающей среды на качество современного человека, основным показателем которого является состояние здоровья. При составлении рабочей программы дисциплины учитывались межпредметные связи с дисциплинами химического профиля: химией, биогеохимией, токсикологией и др. Тот факт, что «Экология человека» опирается на химические знания, объясняется реальным преобладанием химических вредных факторов в биосфере и возможностью использования знаний и умений по химии для реализации путей защиты человека от вредных факторов. Системное формирование химических знаний у студентов экологической специальности способствует подготовке специалистов квалифицированно подходить к решению химико-экологических задач, рассматриваемых дисциплиной «Экология человека».

Курс дисциплины разбит на 4 блока модулей (всего 8 содержательных модулей). К каждому блоку модулей строятся логико-дидактические структуры, что позволяет выявить логические связи между отдельными учебными элементами изучаемых модулей, последовательность в изучении содержания занятий и конечную цель обучения. Основными видами учебной деятельности, наравне с лекциями, практическими занятиями, консультациями и самостоятельной работой студентов, являются выполнение тестовых и индивидуальных заданий. Все виды учебных занятий в комплексе обеспечивают качественное усвоение материала, появление умений и практических навыков.

*Лекционные занятия* занимают ведущее положение. В ходе них студенты получают основные знания,

здесь формируется их научно-теоретическая подготовка. Лекционный курс более всего структурирован по содержательным модулям. Первый блок модулей «Влияние современной антропогенной деятельности на изменение основных законов экологии» содержит сведения по экологической демографии. Студенты знакомятся с показателями здоровья населения и их связью с загрязнением окружающей среды. Показатели экологической безопасности человека включают технические критерии безопасности, в частности, индекс качества среды, расчет которого основан на индексе загрязнения среды. Пылевое загрязнение и его влияние на организм человека в основном представлено материалом по аэрозолям фиброгенного действия и мерам профилактики пылевых заболеваний. Из физических факторов, оказывающих влияние на здоровье человека, студенты изучают шум, инфра- и ультразвук, методы борьбы с шумовым загрязнением.

Второй блок модулей «Экологические аспекты загрязнения почв и влияние агрохимикатов на здоровье человека» в основном связан с химическим загрязнением почв. Студенты изучают основные принципы нормирования допустимой концентрации вредных веществ в почве, критерии санитарного состояния почв, влияние минеральных удобрений на состояние почв, качество продуктов питания и здоровье человека, способы санитарной охраны окружающей среды от загрязнения компонентами удобрений.

Огромное значение имеет изучение высокотоксичных агрохимикатов — пестицидов и их влияние на организм человека. В первую очередь это связано с высоким уровнем загрязнения пестицидами почв Украины и использованием запрещенных пестицидов и препаратов с истекшим сроком годности. Студенты должны знать классификационные признаки пестицидов. Их мета-

болизм в почвах и организме человека, биологическое действие, отдаленные последствия и детоксикационные методы при отравлениях пестицидами.

Главным теоретическим материалом, представленным в третьем блоке модулей «Экологические проблемы питания человека», является состав пищевых продуктов. Студенты изучают три группы веществ в продуктах питания: питательные, биологически активные вещества и пищевые добавки, ксенобиотики. Студенты должны знать основные пути и принципы поступления чужеродных веществ с продуктами питания и способы уменьшения содержания загрязняющих веществ в пищевой цепи.

В четвертом блоке содержательных модулей студенты знакомятся с основами медицинской географии и картографии; значением факторов внешней среды в образовании нозокомплексов и нозоареалов, принципами формирования техногенных и специфических патологий, основами комплексных экологических исследований в условиях технического загрязнения с медико-географическими аспектами, санитарно-гигиеническим состоянием населения Украины.

*Тематика практических занятий* позволяет студентам овладеть практическими навыками и умениями. Уровень приобретенных знаний, их прочность, умение применять во время решения определенных заданий во многом зависит от способов передачи как новых знаний, так умений и навыков. При изучении дисциплины «Экология человека» практические занятия максимально приближены к реальным условиям существования человека, к факторам, влияющим на его здоровье. Главной целью практических занятий является научить студентов методам, с помощью которых они могли бы быстро разобраться в реальной ситуации и

оперативно принять оптимальное решение.

На отдельных примерах практических занятий можно проследить их общую направленность. Методики работы на научном оборудовании студенты осваивают по отдельным содержательным модулям. Например, замеры уровней шума с помощью шумомера в различных районах города, на пересечениях автомагистралей позволяют составить шумовую карту города, что является целью нескольких практических занятий. На практическом занятии «Расчет эквивалентных уровней шума от точечных источников и автотранспорта» студенты имеют возможность сравнить полученные результаты с определенными в предыдущие годы эквивалентными уровнями шума, проследить динамику их изменений.

На практическом занятии «Расчет критериев экологической безопасности человека и экологотехнических критериев безопасности» студенты могут с помощью аспирационного насоса провести заборы проб воздуха в промышленных районах города и анализировать их с помощью газоанализатора. Индекс качества воздушной среды  $F$  оценивается на основе экспериментальных данных по уравнению:

$$F = \frac{1}{1 + M}, \quad (1)$$

где:  $M$  – индекс загрязнения сред. Он рассчитывается согласно формуле:

$$M = \frac{1}{m} \sum_i \frac{C_i - C_{i\phi}}{[\text{ПДК}]_i} \cdot K_i, \quad (2)$$

где:  $C_i$ ,  $C_{i\phi}$  – концентрации  $i$ -й примеси в момент оценки и фоновая концентрация;  $m$  – число примесей загрязнителей;  $K_i$  – вес, характеризующий разницу в характере воздействия различных веществ.

Индекс  $F$  может изменяться от 0 до 1. Согласно полученной величине  $F$  студенты могут сделать вывод о качестве воздушной среды района города. Экспериментальные резуль-



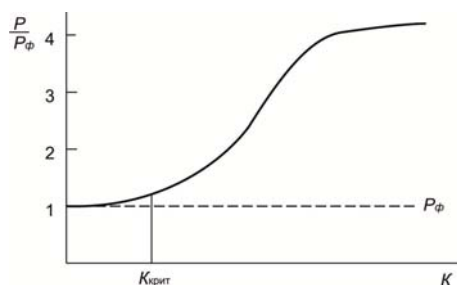
таты пополняют базу данных по загрязнению атмосферного воздуха крупного промышленного центра.

Практическое занятие «Связь показателей здоровья с загрязнением окружающей среды» проводится иначе. Студенты анализируют статистические данные по заболеваемости населения в определенных районах города. Обработка большого числа медицинских данных позволяет установить закономерность влияния загрязненности среды на общую заболеваемость:

$$P/P_{\phi} = 1 + \frac{P_m - P_{\phi}}{P_{\phi}(1 + 10^{a-b \cdot K})}, \quad (3)$$

где:  $P/P_{\phi}$  – отношение общей заболеваемости и фоновой заболеваемости при отсутствии экологической патологии;  $P_m$  – условная максимальная заболеваемость, соответствующая крайней эпидемиологической ситуации (100%-ая заболеваемость из-за загрязнения среды);  $K$  – общая загрязненность среды;  $a, b$  – экспериментальные константы.

Согласно статистическим данным студенты строят графическую зависимость, один из вариантов которой приведен на рисунке. Критерием безопасности человека служит минимальное значение  $K$ , при котором прирост заболеваемости за счет экологической патологии становится статистически значимым (указано на графике).



Практическое занятие на тему «Оценка рисков влияния окружающей среды на здоровье человека» включает расчеты потенциального риска здоровью населения, связанного с загрязнением окружающей среды, химическим загрязнением атмосферного воздуха, питьевой воды при

комбинированном влиянии загрязнения окружающей среды. Расчеты приводятся на основании экспериментальных данных, полученных для разных областей Украины. В результате оценки рисков для здоровья населения в результате техногенной нагрузки студенты должны выделить основные направления и определить оптимальный объем мероприятий, направленных на оздоровление среды, предложить наиболее рациональное с точки зрения экологии направление развития территории с минимальным вредом для здоровья населения.

Методы расчета уровней загрязнения различных объектов пестицидами изучаются на практическом занятии «Расчет количественных критериев пестицидного загрязнения цепей питания». Расчет суточного количества пестицида в рационе  $M$  студенты проводят на основе количества входящих в рацион продуктов питания за сутки, которые могут содержать пестициды, и ПДК для каждого пестицида:

$$M = \sum \text{ПДК}_i \cdot m_i, \text{ мг/сут}, \quad (4)$$

где:  $[\text{ПДК}_i]$  = мг/кг (продуктов питания);  $[m_i]$  = кг/сут, масса продуктов питания, содержащих пестицид.

Допустимая суточная доза пестицидов (ДСД) для человека рассчитывается на основе экспериментально определенной пороговой дозы или МНД – максимально недействующей дозы. ДСД – это суточная доза, ежедневное поступление которой в течение всей жизни человека не должно оказывать вредного действия на организм:

$$\text{ДСД} = \frac{\text{МНД}_{\text{жив}} \cdot m_{\text{чел}}}{K_6}, \quad (5)$$

где:  $m_{\text{чел}}$  – масса тела человека, кг;  $K_6$  – коэффициент безопасности, обычно 100–200.  $K_6$  ввели для пересчета данных МНД животных для человека.  $K_6$  показывает, во сколько раз должна быть уменьшена МНД животных при определении МНД человека.

Соотношение  $M$  и ДСД позволяет сделать вывод о критичности суточного поступления пестицида в организм человека. Например, если  $M < \text{ДСД}$ , то норма потребления пестицидов соблюдена.

$$\text{МНД}_{\text{жив}} = \frac{\text{ЛД}_{50}}{100} \text{ — малокумулятивные соединения;} \quad (7)$$

$$\text{МНД} = \frac{\text{ЛД}_{50}}{1000} \text{ — среднекумулятивные соединения;} \quad (8)$$

$$\text{МНД} = \frac{\text{ЛД}_{50}}{100000} \text{ — сверхкумулятивные соединения.} \quad (9)$$

Допустимое остаточное количество пестицидов в продуктах питания студенты рассчитывают, исходя из того, что 80% МНД пестицида поступает в организм человека с пищей. Причем в сутки человек потребляет 0,9 кг пищевых продуктов растительного происхождения. Таким образом, величина допустимого остаточного количества (ДОК) составляет:

$$\text{ДОК} = \frac{0,8 \cdot \text{МНД}_{\text{чел}}}{0,9}, \text{ мг/кг.} \quad (10)$$

*Индивидуальные задания в виде разрешения проблемной ситуации* являются одним из видов интерактивных методов в экологическом образовании [14, 15]. При реализации проблемного метода обучения главной целью является максимальная активизация познавательной деятельности студентов. Все разработанные по дисциплине «Экология человека» индивидуальные задания базируются на исходном уровне знаний студентов и одновременно на их развитии. Индивидуальные задания имеют частично-поисковый характер и предусматривают получение новых дополнительных знаний. При этом важное место отводится овладению навыками по сбору, упорядочению и анализу полученной информации. В этом и заключается двойственный характер проблемных заданий, их внутреннее противоречие, что является двигательной силой обучения. Предлагаемые студентам проблемные ситуации индивидуальных зада-

Студенты также проводят расчет МНД по уравнению:

$$\lg \text{МНД} = 0,9 \lg \text{ЛД}_{50} - 360, \quad (6)$$

и с учетом кумулятивных свойств по шкале Красовского:

ний, как правило, не ограничиваются одной темой. Рассмотрение ситуации, построенной на взаимосвязи с другими вопросами, позволяет студентам проследить как межтематические, так и межпредметные связи. Приступая к выполнению индивидуального задания, студент должен представлять весь объем работы и уровень ее сложности. Преподаватель может рекомендовать студентам разбить основную проблему на подпроблемы, составить программу, план, выбрать систему действий и операций для их разрешения.

При контроле знаний и умений студентов по определенному содержанию модулю возможны различные подходы: решение задач, тестовых заданий различных типов и видов или выполнение определенного раздела индивидуального задания. Взаимосвязь и взаимозаменяемость различных видов учебной деятельности можно показать на примере содержательного модуля «Расчет количественных критериев пестицидного загрязнения цепей питания», который более полно раскрывает необходимость химических знаний в «Экологии человека».

**Практические занятия.** На практических занятиях возможно решение задач следующих типов:

1. *«Рассчитайте ДСД малокумулялирующегося ксенобиотика, если его среднелетальная доза  $\text{ЛД}_{50}$ , определенная в опытах на животных, составляет 485 мг/кг».*

При решении данной задачи студент должен учесть кумулятивные свойства токсического вещества, уметь пользоваться шкалой Красовского для расчета МНД<sub>жив.</sub> (уравнение (7)) и подобрать коэффициент  $K_6$  в формуле (5) (для малокумулятирующего яда  $K_6=30$ ).

2. «Определите является ли опасным для здоровья человека ежедневное потребление 500 г плодово-овощной продукции, загрязненной пестицидом А, если его характеристики следующие: ПДК<sub>д</sub>=0,05 мг/кг, МНД<sub>жив.</sub>=0,2 мг/кг, коэффициент безопасности  $K_6=100$ ».

При решении задачи студент последовательно определяет: по уравнению (4) – количество  $M$  пестицида А, ежедневно поступающее с плодово-овощной продукцией; по уравнению (5) – допустимую суточную дозу (ДСД) пестицида А. Вывод об опасности потребления можно сделать при сравнении  $M$  и ДСД. Если  $M > \text{ДСД}$ , то потребление плодово-овощной продукции в указанном количестве недопустимо и наоборот.

3. «Определите ОДК пестицида в почве, если препарат обладает сверхкумулятивными свойствами и повышенной стойкостью в окружающей среде, а его ЛД<sub>50</sub> в

опытах на животных составляет 35 мг/кг».

Решение задач подобного типа требует понимания взаимосвязи между количественными показателями загрязнения различных сред, в данном случае продуктов питания и почвы. Студент должен последовательно рассчитать: МНД<sub>жив.</sub>, воспользовавшись шкалой Красовского (уравнение (9)); сделать пересчет МНД<sub>жив.</sub> на МНД<sub>чел.</sub> с использованием коэффициента безопасности  $K_6$  (для сверхкумулятивных ядов  $K_6=100$ ); согласно величине МНД<sub>чел.</sub> по уравнению (10) рассчитать допустимое остаточное количество пестицида в продуктах питания ДОК; на основании ДОК определить остаточную допустимую концентрацию ОДК пестицида в почве согласно эмпирической формуле

$$\text{ОДК} = 1,23 + 0,48 \lg \text{ДОК}.$$

**Тестовые задания** по данной теме представлены формами открытой и закрытой. Как пример можно привести тестовые задания закрытой формы.

1. Установите соответствие между цифрами и буквами ответов (тип восстановления ответных частей, принцип соответствия)

Количественные критерии пестицидного загрязнения пищевых цепей

Расчетная величина	Уравнение
1. Максимально недействующая доза пестицидов для животных	А. $= 1,23 + 0,48 \lg \text{ДОК}$
2. Максимально недействующая доза пестицидов для человека	Б. $= \frac{\text{ЛД}_{50}}{100}$
3. Допустимое остаточное количество пестицидов в продуктах питания	В. $= \sum \text{ПДК}_i \cdot m_i$
4. Допустимая суточная доза пестицидов	Г. $= 0,9 \lg \text{ЛД}_{50} - 360$
5. Остаточная допустимая концентрация пестицидов в почве	Д. $= \frac{\text{МНД}_{\text{жив.}} \cdot m_{\text{чел.}}}{K_6}$
6. Суточное потребление пестицидов с продуктами питания	Е. $= \frac{0,8 \cdot \text{МНД}_{\text{чел.}}}{0,9}$
	Ж. $= \frac{\text{МНД}_{\text{жив.}}}{K_6}$

2. *Восстановите правильную последовательность* (тип восстановления последовательности)

Расположите пестициды в порядке увеличения их остаточной допустимой концентрации в почве при условии:

А. пестицид обладает среднекумулятивными свойствами,  $ЛД_{50}$  в опытах на животных равна 410 мг/кг;

Б. малокумулятивирующийся пестицид,  $ЛД_{50} = 1500$  мг/кг;

В. сверхкумулятивирующийся пестицид,  $ЛД_{50} = 820$  мг/кг.

3. *Укажите букву правильного ответа* (тип альтернативного выбора, принцип простой альтернативы)

Ежесуточное потребление плодово-овощной продукции человеком массой 65 кг является безопасным в ситуации \_\_\_\_\_.

Ситуация	Масса ежесуточно потребляемой растительной продукции, г	ПДК пестицида, мг/кг	$MND_{жив.,м}$ г/кг	$K_6$
А	560	0,05	11	50
Б	700	0,1	75	100
В	450	0,15	215	200

Тестовые задания эффективны при использовании их студентами для самостоятельной подготовки. С этой целью разработаны пакеты тестовых заданий по специальным экологическим дисциплинам, включающие все разнообразие заданий, расположенных по отдельным содержательным модулям дисциплины, а в пределах модуля — по формам, типам, принципам и видам.

#### **Индивидуальные задания.**

Выполнение индивидуальных заданий позволяет студентам проявить творческую инициативу и неординарность мышления. В каждом задании предполагается литературный поиск, работа со статистическими данными, выбор необходимого материала, его анализ, описание свойств ксенобиотиков цепей питания и отнесение их к определенным группам по всем возможным классификациям. В расчетной части задания студенты по отобранному данным определяют количественные показатели пестицидного загрязнения трофических уровней и прогнозируют изменение показателей здоровья человека. Студенты также должны разработать рекомендации по снижению отрицательных последствий пестицидного загрязнения трофической цепи, по детоксикации поверхностных вод, почв и антидотной терапии человека. Как пример при-

ведем пример индивидуального задания по рассматриваемому содержанию модулю.

*Описание ситуации:* В течение 6 лет на полях овощеводческого фермерского хозяйства в эмульсионной форме применяли пестицидные препараты метилмеркаптофос, севин, акваклин, далапон, 2,4-ДМ, минурон и фенурон. (Прилагаются данные по фермерскому хозяйству: виды и количества выращиваемой овощной продукции; количества, нормы и очередность применения препаратов, экспериментально определенные остаточные концентрации пестицидов в почвах хозяйства.)

#### *Цели задания:*

1. На основе классификаций по механизму действия, производственной, химической и гигиенической (по показателям: токсичности при введении в желудок, поступлении через кожу, степени летучести, кумуляции и стойкости) определите пестицидные препараты однонаправленного действия, дайте рекомендации по изъятию особо токсичных препаратов из применения, их замене и корректировке норм внесения.

2. Охарактеризуйте группу препаратов «Производные карбоновых кислот» с позиций опасности миграции и метаболизма в почве, транслокации в культурные растения. Пред-

ложите методы расчета количеств каждого из пестицидов указанной химической группы в почве. Сравните изменение количеств пестицидов в почве в течение 6 лет.

3. Выберите расчетные методы определения допустимых остаточных количеств производных карбоновых кислот в выращиваемых овощных культурах, с помощью которых рассчитайте возможные превышения допустимого уровня загрязнения продуктов питания. Рекомендуйте безопасный предел потребления плодово-овощной продукции, содержащей препараты производные карбоновых кислот.

4. Дайте прогноз качественному и количественному изменению уровня здоровья населения, постоянно потребляющего овощную продукцию фермерского хозяйства.

Самостоятельность, творческий поиск являются необходимыми составляющими разработанных индивидуальных заданий. Они проявляются в каждом его пункте. Выполнение первого пункта задания требует тщательного поиска в литературе описаний свойств применяемых пестицидов. Студенты проявляют инициативу в подборе литературы и справочных пособий. Разработка рекомендаций по замене одного пестицида другим требует изучения направленности и механизма их действия.

По второму пункту задания необходимо выделить только те пестициды, которые относятся к группе производных карбоновых кислот. Их миграция в почве может быть описана несколькими процессами: продвижением по почвенному профилю, фильтрацией, сорбцией, противодействующей ей десорбцией. Студенты могут оценить миграцию в почве и опасность транслокации в культурные растения в баллах согласно соответствующим классификациям. Чем больше процессов почвенной миграции и метаболизма будет изучено,

тем легче будет выполнение последующих пунктов задания.

Расчет количеств пестицидов в почвах может быть проведен по нескольким эмпирическим уравнениям. Сравнение результатов по несколькими расчетным методам может привести к выбору методики наиболее подходящей для данной группы пестицидов. Построение графических зависимостей временных изменений отдельных пестицидов в почве и их анализ должно завершать выполнение данного пункта задания.

По третьему пункту задания также возможен широкий выбор расчетных методов. Особенно ценным является нестандартный подход к выбору расчетных уравнений. Студенты в справочной литературе должны самостоятельно найти величины ДОК для возможно большего количества производимых хозяйством продуктов питания. Расчет допустимой суточной дозы и сравнение ее с реальным количеством пестицида, поступающего в организм, приводит к рекомендации безопасного предела потребления плодово-овощной продукции.

Четвертый пункт наиболее трудный для выполнения. Он требует проявления инициативы по сбору медицинской информации и выделения той ее части, которая связана с поступлением в организм пестицидов.

**Выводы:** Показана необходимость химических знаний при изучении профессионально-ориентированной дисциплины экологического профиля. Использование новых методических приемов должно быть направлено на активизацию учебной работы. Выполнение индивидуальных заданий в виде разрешения проблемной ситуации будет способствовать развитию и совершенствованию способности студентов к творческой деятельности, выработке активной жизненной позиции, более эффективных навыков получения и применения знаний на практике.

**Список использованной литературы**

1. Капітанов В.П. Структурні якості підготовки фахівця / В.П. Капітанов // Матер. XIII міжнар. науково-метод. конф. «Управління якістю підготовки фахівців». Ч. 1. — Одеса, 2008. — С. 88–91.
  2. Коган Ю.Н. Качество образования и проблемы его диагностики / Ю.Н. Коган // Тези доповідей Всеукр. науково-практ. конф. «Актуальні проблеми безперервної освіти». — Х., 2003. — С. 64–65.
  3. Методы обучения – фактор повышения эффективности подготовки специалистов / Р.Ф. Смоловик, Е.И. Линник, В.И. Яровая и др. // Тези доповідей Всеукр. науково-практ. конф. «Актуальні проблеми безперервної освіти». — Х., 2003. — С. 101.
  4. Небеснова Т.В. Приоритетные направления научно-методической работы с целью интенсификации учебного процесса / Т.В. Небеснова, В.О. Быченко // Матер. XIII міжнар. науково-метод. конф. «Управління якістю підготовки фахівців». Ч. 1. — Одеса., 2008. — С. 132–134.
  5. Говаленкова О.Л. Підвищення активної пізнавальної діяльності студентів / О.Л. Говаленкова // Матер. науково-метод. конф. «Харківська вища школа: методичні пошуки на рубежі століть». — Х., 2001. — С. 117–119.
  6. Бабанский Ю.К. Интенсификация процесса обучения / Ю.К. Бабанский. — М., 1987. — 286 с.
  7. Фурман О.А. Роль проблемного навчання в активізації навчально-пізнавальної діяльності майбутніх вчителів біології у процесі вивчення інформаційних технологій / О.А. Фурман // Збірник наукових праць «Теорія та методика навчання математики, фізики, інформатики». — 2008. — Вип. VII. — С. 323–328.
  8. Корнілов О.В. Активні методи навчання як умова формування сучасного економічного мислення / О.В. Корнілов // Матер. науково-метод. конф. «Харківська вища школа: методичні пошуки на рубежі століть». — Х., 2001. — С. 159–160.
  9. Коваленко В.Г. Проблемний підхід до навчання математики: метод. посібник / В.Г. Коваленко, І.Ф. Тесленко. — К.: Рад. шк., 1985. — 88 с.
  10. Бляшенко Г.С. Проблемный подход при обучении физике / Г.С. Бляшенко, В.Н. Дубовик // Тези доповідей Всеукр. науково-практ. конф. «Актуальні проблеми безперервної освіти». — Х., 2003. — С. 41–42.
  11. Моторіна В.Г. Застосування активних методів навчання в процесі професійної підготовки вчителя математики / В.Г. Моторіна // Харківська вища школа: методичні пошуки на рубежі століть: матер. науково-метод. конф. — Х., 2001. — С. 170–172.
- Как отмечают авторы работ. Використання ситуаційних завдань у навчальному процесі / Г.В. Ковальчук // Управління якістю підготовки фахівців: матер. XIII міжнар. науково-метод. конф. — 2008. — Ч. 1. — С. 94–96.
12. Бордовская Н.В. Педагогика / Н.В. Бордовская, А.А. Реан. — СПб: Изд-во «Питер», 2000. — 234 с.
  13. Немець Л.М. Активні методи навчання у вузі як основа розвитку особистості / Л.М. Немець // Матер. науково-метод. конф. «Харківська вища школа: методичні пошуки на рубежі століть». — Х., 2001. — С. 179–181.
  14. Богатищев О.М. Удосконалення форм і методів навчальної та наукової роботи студентів при вивченні курсу «Основи екології» / О.М. Богатищев // Матер. науково-метод. конф. «Харківська вища школа: методичні пошуки на рубежі століть». — Х., 2001. — С. 234–236.
  15. Кряж И.В. Игровые методы в экологическом образовании / И.В. Кряж // Сучасні технології навчання у навчальному процесі вищих освітніх закладів. Ч. II. — Рівне., 1999. — С. 164–169.

*Надійшла до редколегії 12.07.2011 г.*

*© Хоботова Э.Б., Уханёва М.И., Грайворонская И.В., 2012*

### РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ АВТОРОВ сборника «Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія»

Рукопись статьи предоставляется в напечатанном виде на одном из трех языков: русском, украинском или английском, пронумерованных с первой до последней страницы. Кроме того, предоставляется электронная копия статьи на лазерном диске.

В соответствии с требованиями ВАК Украины (Бюл. ВАК України, 2003. — №1. — С. 2) статья должна включать: постановку проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими задачами; анализ литературных источников; выделение нерешенных ранее частей общей проблемы, которым посвящается данная статья; формулировка целей статьи (постановка задачи); изложение основного материала исследования с полным обоснованием полученных научных результатов; выводы и перспективы дальнейших разработок в данном направлении.

Структура статьи:

- УДК;
- фамилии и инициалы авторов, ученая степень, звание;
- наименование организации;
- название статьи;
- краткая аннотация;
- ключевые слова (до 20 слов);
- текст (**без размещенных по тексту рисунков**);
- список библиографических ссылок;
- на отдельных страницах рисунки и подписи к рисункам;
- на отдельной странице **русский, английский и украинский перевод УДК, ФИО авторов, названия статьи, аннотации, ключевых слов.**

Таблицы, набранные в редакторе Word, размещаются по тексту. На полях рукописи карандашом отмечается место рисунков.

Текст должен быть отпечатан через один интервал на одной стороне листа бумаги формата А4 (210x297 мм), шрифт Arial, размер шрифта 12 пт. Поля страниц: левое и правое — 2,5 см, верхнее и нижнее — 2 см. Не допускаются отклонения от стандартных приемов набора в редакторе Word: лишние и жесткие пробелы, искусственные переносы, смешение шрифтов, уплотнение или разрежение шрифта и т.п.

При выборе единиц измерения авторы должны придерживаться международной системы единиц СИ (СТ СЗВ 1052—78).

**Уравнения и формулы.** Все математические уравнения должны быть набраны в редакторе формул Word. Все символы элементов в химических формулах и математические символы ( $\lim$ ,  $\sin$ ,  $\exp$  и т.д.) набираются прямым шрифтом. Физические величины ( $R$ ,  $T$ ,  $E_A$ ,  $k$  и т.д.) набираются курсивным шрифтом, цифры — прямым. Цифровые коэффициенты и индексы в химических формулах набираются прямым шрифтом, буквенные — курсивом. Нумеровать следует только те формулы, на которые имеются ссылки. Все пронумерованные формулы выключаются в красную строку, а номер ставится справа в круглых скобках.

Все вновь встречающиеся величины в уравнениях и формулах должны быть пояснены с указанием их размерности ("где  $x$  — расстояние от оси, м; ...").

**Таблицы.** Таблицы нумеруются и размещаются непосредственно по тексту. Заголовки таблиц и граф необходимо писать с максимально допустимой краткостью, но полностью, без сокращений, с указанием единиц измерения. В таблицах следует помещать только переменные величины, постоянные условия опытов даются в тексте или заголовке к таблице в скобках. Все строки таблиц должны быть пронумерованы в соответствующей колонке. Следует обратить внимание на правильность текста и его набора в головке таблицы. Сноски и примечания к таблице печатаются непосредственно под ней. Не допускается представление в таблицах больших необработанных массивов экспериментальных данных.

**Иллюстрации.** Рисунки должны быть представлены в распечатанном из соответствующих графических файлов виде, а в электронном виде сохранены как отдельные файлы.

Надписи в поле рисунка следует по возможности заменять цифрами или буквами, которые расшифровываются в подписях к ним; кривые нумеруются арабскими цифрами. Изображение на рисунках структурных и других формул нежелательно. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе на одном рисунке. Рекомендуется применять несколько масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок.

Фотографии печатаются только в случае крайней необходимости; они должны быть четкими и контрастными.

Размер рисунков — не более 10 × 15 см, микрофото — 8 × 8 см.

Подписи к рисункам на отдельной странице должны быть максимально краткими. Все иллюстрации должны быть пронумерованы в последовательности, соответствующей упоминанию их в рукописи, и номерами привязаны к подрисуночным подписям. На распечатках рисунков следует обозначить его порядковый номер, фамилию автора, название статьи.

**Библиографические ссылки.** Список библиографических ссылок составляется в порядке упоминания источников в тексте, где они отмечаются цифрами, заключенными в квадратные скобки, и дается в конце статьи на отдельной странице. Ссылки на иностранные источники приводятся на языке оригинала (вписанные от руки не принимаются). На неопубликованные материалы ссылки не допускаются.

Библиографический список составляют в соответствии с ДСТУ ГОСТ 7.1:2006 «Система стандартов по информации, библиотечной и издательской деятельности. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления»

• **К рукописи необходимо приложить:**

- сопроводительное письмо от организации, где выполнена работа;
  - выписку из протокола заседания Ученого совета организации (либо Акт экспертизы) с выводом о возможности опубликования материалов статьи в открытой печати;
  - рецензию на статью;
  - данные об авторах — фамилия, полное имя и отчество, место работы, контактные телефоны (домашний, рабочий, мобильный), адрес для переписки, E-mail.
- Отклонив рукопись, редакция оставляет за собой право не возвращать автору экземпляр статьи.
- Несоблюдение авторами при оформлении рукописей правил нашего сборника является основанием для отклонения представляемых статей.