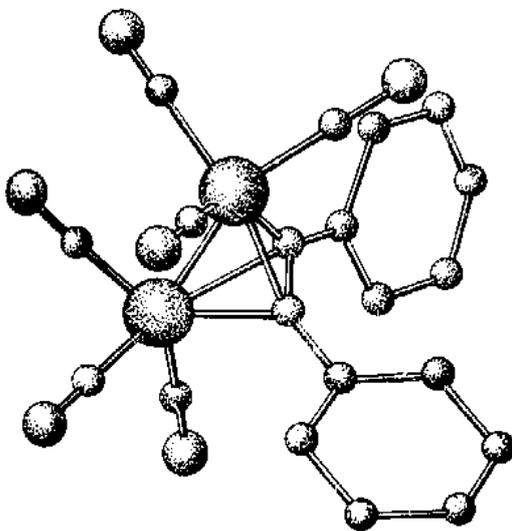


**Наукові праці  
Донецького національного  
технічного університету**

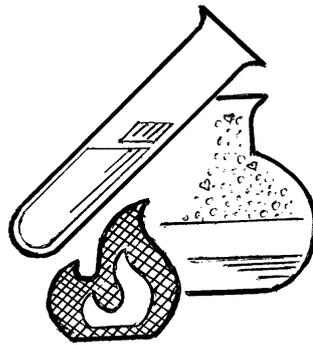


**Серія: Хімія  
і хімічна технологія**

***19(199)'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 19(199)***

**Донецьк – 2012**

---

## ЗМІСТ

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

### РОЗДІЛ 1: НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

<i>Васильев А.О., Высоцкий Ю.Б.</i> ОРБИТАЛЬНО-ОРБИТАЛЬНЫЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ ДИПОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	12
--	----

<i>Фомина Е.С., Беляева Е. А., Смирнов Я.Ю., Высоцкий Ю.Б.</i> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ.....	18
--	----

<i>Приседский В.В., Волкова Е.И.</i> КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ СКОЛЬЖЕНИЯ, ЛИНЕЙНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРЕ ПЕРОВСКИТА .....	31
--	----

<i>Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С., Траховцов Н.Ю., Кулик В.В.</i> ФЛЮИДНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА–ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ– $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОН ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ..	40
--	----

<i>Александров В.Д., Соболев А.Ю.</i> ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ КАРБОНАТ НАТРИЯ ДЕСЯТИВОДНЫЙ – СУЛЬФАТ НАТРИЯ ДЕСЯТИВОДНЫЙ МЕТОДОМ ДТА..	45
--	----

<i>Сазонова О.І., Білоусова К.Є., Розанцев Г.М., Щепіна Н.Д.</i> ДЕЯКІ УТОЧНЕННЯ СТАНУ АНІОНІВ МОЛІБДЕНУ(VI) У ПІДКИСЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ.....	48
---	----

<i>Гетьман Е.И., Борисова Е.В., Лобода С.Н., Игнатов А.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .....	56
--	----

### РОЗДІЛ 2: ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

<i>Толкунов В.С.</i> СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АМИНО-5-МЕТИЛ-4-СУЛЬФАНИЛАМИДОИЗОКСАЗОЛОВ .....	60
---	----

<i>Мисик Р.Д., Білоус В.В., Мисик Д.Д.</i> 6-ОКСО-6Н-БЕНЗО[с]ХРОМЕН-3,8-ДИСУЛЬФОХЛОРИД ТА СУЛЬФАМІДИ НА ЙОГО ОСНОВІ .....	65
---	----

<i>Смирнова О.В., Бережной В.С., Ефимова И.В., Хилько С.Л.</i> АНТИОКИСДАНТНАЯ И ПРООКИСДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ.....	72
---	----

<i>Рыбаченко В.И., Дикун А.М., Илькевич Н.С., Чотий К.Ю., Гребенюк Л.В.</i> ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА .....	75
---	----

<i>Рыбаченко В.И., Шредер Г., Невечеря О.И., Чотий К.Ю., Семенова Р.Г.</i> КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТИ ПОЛИПОДАНДОВ НА ОСНОВЕ ТРИТОН X-100 .....	80
--	----

<i>Ефимова И.В.</i> ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ.....	88
---	----

---

**Помещенко А.И., Ефимова И.В., Опейда Й.А.** СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СУПЕРОКСИД-АНИОНА В ИНГИБИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА .....92

**Суйков С.Ю., Яковлева А.В., Луцик О.І.** ФОРМУВАННЯ ТЕСТОВОГО НАБОРУ ДАНИХ ТА ОЦІНКИ ЕФЕКТИВНОСТІ МОДЕЛЕЙ РОЗПОДІЛУ Н-ОКТАНОЛ / ВОДА.....95

### РОЗДІЛ 3: ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

**Голубев А.В., Збыковский Е.И., Збыковский А.И., Дюбанов А.В.** ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОКСОВОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ АЦЕТИЛЕНА.....101

**Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В., Ветров И.В., Бутузов Г.Н.** ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕТРАДИЦИОННЫХ КОКСОВЫХ ШИХТ НА ОСНОВЕ УГЛЕЙ ДОНБАССА.....107

**Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В., Кулакова В.О., Ветров И.В.** ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕТРАДИЦИОННЫХ УГОЛЬНЫХ ШИХТ ДОНБАССА ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....116

**Сафин В.А., Бутузова Л.Ф., Стефанова М., Коренкова И.Н.** ТЕРМОХИМОЛИЗ РАЗНОВОССТАНОВЛЕННЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА .....122

**Ржесик К.А., Матвиенко В.Г., Бирюков А.Н.** О ТРОТИЛОВОМ ЭКВИВАLENTE ВЗРЫВА ИЗОБУТАНА ПРИ УТЕЧКЕ ИЗ КОМПРЕССОРНОЙ СИСТЕМЫ.....128

**Крутько И.Г., Каулин В.Ю., Сацюк К.А.** ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ.....133

**Крутько І.Г., Пульникова Ю.В.** КОАЛЕСЦЕНЦІЯ ВОДНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ НА МІНЕРАЛЬНИХ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛАХ.....138

**Хилько С.Л., Самойлик В.Г.** РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ ИЗ УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА .....142

**Хилько С.Л., Ковтун А.И.** ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛ-АММОНИЙ БРОМИДА И СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ.....146

**Клименко А.А., Вечерко В.Н., Кукоба Л.И., Шаповалов В.В., Ванин В.И.** О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕ- И ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ БЕСЩЕЛОЧНОГО СЫРЬЯ С ИЗВЕСТНЯКОМ.....151

**Горбатко С.В.** МЕТОД КЕРАМИЧЕСКОЙ НАПЛАВКИ КАК СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ШАМОТНОЙ ФУТЕРОВКИ ШАХТНОЙ ПЕЧИ .....157

### РОЗДІЛ 4: ХІМІЧНА ОСВІТА

**Волкова О.І., Мнускіна І.В.** МІЖПРЕДМЕТНІ ЗВ'ЯЗКИ У ВИКЛАДАННІ КУРСУ «КОМПОНЕНТНА БАЗА РАДІОЕЛЕКТРОННИХ ЗАСОБІВ».....162

**Рекомендації для авторів** .....166

---

## TABLE OF CONTENTS

<i>Abstracts (Engl.)</i> .....	7
--------------------------------	---

### PART 1: INORGANIC CHEMISTRY

<i>Vasylyev A., Vysotsky Yu.</i> ORBITAL-ORBITAL POLARIZABILITIES IN THE SEMIEMPIRIC CALCULATIONS OF DIPOLE ELECTRIC POLARIZABILITIES HYDROCARBONS.....	12
---	----

<i>Fomina E., Belyaeva E., Smirnov Ya., Vysotsky Yu.</i> QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF DIMERIZATION THERMODYNAMICS OF ALIPHATIC AMIDES AT THE AIR/WATER INTERFACE .....	18
--	----

<i>Prisedsky V., Volkova E.</i> CRYSTALLOGRAPHIC ANALYSIS OF SLIDING SYSTEMS, LINEAR AND PLANAR DEFECTS IN THE STRUCTURE OF PEROVSKIT .....	31
---	----

<i>Matvienko V., Nifantova L., Trahovtsev N., Kulik V.</i> FLUID PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM CARBON DIOXIDE – DIETHYLENE GLYCOL – $\gamma$ -BUTIROLACTONE AT ELEVATED TEMPERATURES .....	40
---	----

<i>Alexandrov V., Sobolev A.</i> THERMAL EFFECTS AT MELTING AND CRYSTALLIZATION IN THE SODIUM CARBONATE DECAHYDRATE – SODIUM SULPHATE DECAHYDRATE SYSTEM STUDIED BY DTA METHOD.....	45
---	----

<i>Sazonova O., Belousova K., Rozantsev G., Shchepina N.</i> REFINEMENT OF THE STATE OF MOLYBDENUM(VI) ANIONS IN ACIDIFIED AQUEOUS SOLUTIONS.....	48
---	----

<i>Getman E., Borisova E., Loboda S., Ignatov A.</i> OBTAIN AND STUDY $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .....	56
---	----

### PART 2: ORGANIC CHEMISTRY

<i>Tolkunov V.</i> SYNTHESIS OF NOVEL SULFONAMIDE DERIVATIVES OF 3-AMINO-5-METHYLISOXAZOLE.....	60
---	----

<i>Mysyk R., Bilous V., Mysyk D.</i> 6-OXO-6H-BENZO[C]CHROMENE-3,8-DISULFOCHLORIDE AND SULFAMIDES ON ITS BASIS .....	65
--	----

<i>Smirnova O., Efimova I., Khil'ko S., Opeida I., Rybachenko V.</i> ANTIOXIDANT AND PROOXIDANT ACTIVITY OF GIMATOMELANIC ACID IN THE PROCESSES OF RADICAL-CHAIN OXIDATION.....	72
---	----

<i>Rybachenko V., Dykun A., Ilkevych N., Chotiy C., Grebenjuk L.</i> TAUTOMERIC EQUILIBRIA AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF GOSSYPOL IMINE DERIVATIVES .....	75
---	----

<i>Rybachenko V., Schroeder G., Nevecherya O., Chotiy C., Semenova R.</i> COMPLEXING AND REACTIVITY ABILITIES OF PODANDS CONTAINING TRITON X-100 .....	80
--	----

<i>Efimova I.</i> ABOUT THE SPECIFIC FEATURES OF RADICAL-CHAIN OXIDATION OF CUMENE AND ASCORBIC ACID.....	88
---	----

---

<b>Pomeshchenko O., Efimova I., Opeida I.</b> SYNERGETIC EFFECT OF SOME PHENOLIC COMPOUNDS AND SUPEROXIDE-ANION IN THE INHIBITION OF CUMENE OXIDATION PROCESS.....	92
<b>Sujkov S., Yakovleva A., Lutsyk A.</b> FORMING THE TEST DATA SET AND THE ESTIMATION OF THE EFFECTIVENESS OCTANOLE/WATER PARTITION MODELS .....	95

### PART 3: CHEMICAL TECHNOLOGY

<b>Golubev A., Zbykovsky E., Zbykovsky A., Djubanov A.</b> PLASMA-CHEMICAL PROCESSING OF COKING GAS WITH ACETYLENE PRODUCTION .....	101
---	-----

<b>Butuzova L., Makovsky R., Vetrov I., Butuzov G.</b> TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF NON-TRADITIONAL COKE CHARGES ON THE BASE OF DONBASS COALS.....	107
--	-----

<b>Butuzova L., Kulakova V., Makovsky R., Vetrov I.</b> RESOURCES FOR CONTROL OF THERMAL DECOMPOSITION OF NON-TRADITIONAL COAL CHARGES OF DONBASS COALS BY ADDITION OF CHEMICAL SUBSTANCES..	116
--	-----

<b>Safin V., Butuzova L., Stefanova M., Korenkova I.</b> THERMOCHEMOLYSIS OF DONBASS REDUCED AND LOW-REDUCED COALS .....	122
--	-----

<b>Rjesik K., Matvienko V., Biryukov A.</b> ON THE REAL EXPLOSION TNT EQUIVALENT MASS OF ISOBUTANE LEAKAGE FROM COMPRESSOR SYSTEMS .....	128
--	-----

<b>Krutko I., Kaulin V., Satsyuk K.</b> THERMAL ANALYSIS OF MODIFIED COAL TAR PITCHES.....	133
--	-----

<b>Krutko I., Pulnikova Yu.</b> COALESCENCE OF WATER COAL EMULSIONS ON MINERAL FIBRED MATERIALS.....	138
--	-----

<b>S. Khil'ko, V. Samoilik</b> RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF WATER-COAL SUSPENSIONS FOR A SERIES OF COAL METAMORPHISM.....	142
---	-----

<b>Khil'ko S., Kovtun A.</b> EFFECT OF pH ON THE SURFACE RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MIXTURES OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE AND SALTS OF HUMIC ACIDS .....	146
---	-----

<b>Klimenko A., Vecherko V., Kukoba L., Shapovalov V., Vanin V.</b> ABOUT POSSIBILITY OF ALUMINA PRODUCTION FROM WASTES OF COAL AND MINERAL MINING INDUSTRIES BY SINTERING OF NON-ALKALINE RAW MATERIALS WITH LIMESTONE .....	151
---	-----

<b>Gorbatko S.</b> CERAMIC SURFACING METHOD AS A WAY TO RESTORE FIRE-CLAY LINING IN SHAFT FURNACES .....	157
--	-----

### PART 4: CHEMICAL EDUCATION

<b>Volkova O., Mnuskina I.</b> INTERSUBJECT CONNECTIONS IN TEACHING THE COURSE «COMPONENT BASE OF THE RADIOELECTRONIC SYSTEMS» .....	162
--	-----

<b>Recommendations for authors</b> .....	166
--	-----

---

## ABSTRACTS

## PART 1: INORGANIC CHEMISTRY

UDC 539.19+536.722-13+541.66

**A. Vasylyev, Yu. Vysotsky** ORBITAL-ORBITAL POLARIZABILITIES IN THE SEMIEMPIRIC CALCULATIONS OF DIPOLE ELECTRIC POLARIZABILITIES IN HYDROCARBONS

The methods of calculation of electric polarizabilities of different classes of hydrocarbons are offered on the basis of calculation of orbital-orbital polarizabilities within the framework of the constrained theory of perturbation in the method of MO LCAO, which was used before for description of influence of chemical substitution on thermodynamics properties of molecules. The results of calculations describe well enough available experimental data.

UDC 539.192

**E. Fomina, E. Belyaeva, Ya. Smirnov, Yu. Vysotsky** QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF DIMERIZATION THERMODYNAMICS OF ALIPHATIC AMIDES AT THE AIR/WATER INTERFACE

In the framework of semiempirical method PM3, thermodynamic and structural parameters of formation and dimerization were calculated for aliphatic amides with general formula  $C_nH_{2n+1}CONH_2$  ( $n = 6-16$ ). On the base of two optimized monomer structures the structures of dimers with consecutive and parallel order of functional groups were built. The tilt angle between hydrocarbon radical and normal to the phase interface in considered dimer structures were shown to be  $\delta=10^\circ$  and  $\varphi=20,5^\circ$  respectfully. It was shown that thermodynamic parameters of dimerization of considered dimer structures depend stepwise on the length of a hydrocarbon radical.

UDC 541.1

**V. Prisedsky, E. Volkova** CRYSTALLOGRAPHIC ANALYSIS OF SLIDING SYSTEMS, LINEAR AND PLANAR DEFECTS IN STRUCTURE OF PEROVSKITE

The structure-sensitive properties of functional materials depend strongly on their defect structure. In this paper, possible structures and energetic stability of planar defects in the perovskite structure is analyzed by crystallographic methods, in particular, packing defects which appear during plastic deformation and not connected to changes in stoichiometry.

UDC 541.123

**V. Matvienko, L. Nifantova, N. Trahovtsev, V. Kulik** FLUID PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM CARBON DIOXIDE – DIETHYLENE GLYCOL –  $\gamma$ -BUTIROLACTONE AT ELEVATED TEMPERATURES

In a cell with variable volume, liquid-vapor and liquid-liquid-vapor equilibria for the carbon dioxide – diethylene glycol –  $\gamma$ -butirolactone system at temperatures 0–50°C and pressures up to 9 MP have been studied. Concentration boundaries for liquid – liquid equilibrium have been determined.

UDC 546.06

**V. Alexandrov, A. Sobolev** THERMAL EFFECTS AT MELTING AND CRYSTALLIZATION IN THE SODIUM CARBONATE DECAHYDRATE – SODIUM SULPHATE DECAHYDRATE SYSTEM STUDIED BY DTA METHOD

By the DTA method the diagram of state of the crystal hydrate  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  —  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  system, studied earlier by the TA method, has been analyzed and refined. A proposed composition of the eutectics has been defined based on Tamman triangle and

calculation of liquidus line by the Shreder equation. a bifurcation of thermal effects of crystallization of the mixture relatively to the liquidus and solidus lines has been established.

UDC 546.881

**O. Sazonova, K. Belousova, G. Rozantsev, N. Shchepina** REFINEMENT OF THE STATE OF MOLYBDENUM (VI) ANIONS IN ACIDIFIED AQUEOUS SOLUTIONS

A model was advanced to describe polycondensation in acidified solutions  $\text{MoO}_4^{2-}$ . The model adequately describes pH-potentiometric titration data. Distribution diagrams of molybdenum (VI) polyanions were plotted for the range of pH values from 1 to 8 ( $Z=0-2,5$ ) and in the concentration range  $C^0(\text{Mo}) = 0,01-0,05$  M on the background of nitrate ions. It was shown that when  $Z < 1,5$  polymolibdate anions  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  and  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  are formed; when  $1,5 < Z < 2,5$  anions  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$  and  $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{2-}$  are formed. The concentration constants of formation were determined for polyanions. The influence of the concentration on the solution on polycondensation was observed. The existence of anions was confirmed by chemical and IR spectroscopic studies of the salts prepared  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

UDC 546.284:549.753

**E. Getman, E. Borisova, S. Loboda, A. Ignatov** OBTAIN AND STUDY  $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Obtained and studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, sodium and gadolinium silicate  $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  with the structure of apatite. It is shown that the synthesis of ceramic method for the selected method of sublimation of sodium oxide does not occur. By the Rietveld method revealed that the sodium atoms in the structure are ordered (in position 4f). The oxygen atoms O(4), not included in the silicate ions are located in the centers of the triangles of the Gd(2). The presence of a sufficiently large distances Gd-Gd (3,85 Å) indicates the possible existence of luminescent properties.

## PART 2: ORGANIC CHEMISTRY

UDC 547.78+521

**V. Tolkunov** SYNTHESIS OF NOVEL SULFONAMIDE DERIVATIVES OF 3-AMINO-5-METHYLISOXAZOLE

A number of novel sulfonamide derivatives of 3-amino-5-methylisoxazole were synthesized and characterized.

UDC 547.81:547.541.52

**R. Mysyk, V. Bilous, D. Mysyk** 6-OXO-6H-BENZO[C]CHROMENE-3,8-DISULFOCHLORIDE AND SULFAMIDES ON ITS BASIS

6-oxo-6h-benzo[c]chromene-3,8-disulfochloride and sulfamides on its basis were synthesized through oxidation of 9-fluorenone-2,7-disulfochloride by ammonium persulfate in sulfuric acid.

UDC 547.22:541.13:541.8:541.127

**O.Smirnova, I.Efimova, S.Khil'ko, I.Opeida, V.Rybachenko** ANTIOXIDANT AND PROOXIDANT ACTIVITY OF GIMATOMELANIC ACID IN THE PROCESSES OF RADICAL-CHAIN OXIDATION

Action of gimatomelanic acid in the processes of radical-chain oxidation of model substrata were investigated by volumetric method. It was shown that gimatomelanic acid can behave as an inhibitor or prooxidant of radical-chain oxidation depending on the substratum structure.

UDC 547.57

**V. Rybachenko, A. Dykun, N. Ilkevych, C. Chotiy, L. Grebenjuk** TAUTOMERIC EQUILIBRIA AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF GOSSYPOL IMINE DERIVATIVES

Gossypol Schiff bases with 2,5-dimethoxyaniline and p-anisidine were synthesized. Their structure and tautomeric equilibria were studied by NMR(1H), NMR(13C) and IR-spectroscopy methods. Antioxidant activity of gossypol imines were evaluated using DPPH method.

UDC 544.421:547.39 + 547.315

**V. Rybachenko, G. Schroeder, O. Nevecherya, C. Chotiy, R. Semenova** COMPLEXING AND REACTIVITY ABILITIES OF PODANDS CONTAINING TRITON X-100

The interaction of a number of tritoncontaining podands with sodium bromide was studied. It is shown that the sodium cation interacts with all oxygen atoms in oxyalkyl groups of the supramolecular complexes and is localized mainly in the first CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O groups. It is established that supramolecular complexes of triton podands with alkali metals are effective activators of the disintegration of benzoyl peroxide in acetonitrile solutions. The kinetic characteristics of this process are determined.

UDC 547.22:541.13:541.8:541.127

**I. Efimova** ABOUT THE SPECIFIC FEATURES OF RADICAL-CHAIN OXIDATION OF CUMENE AND ASCORBIC ACID

The oxidation of cumene in the homophase and heterophase conditions in the presence of ascorbic acid in a wide range of concentrations were investigated by volumetric method.

UDC 547.22:541.13:541.8:541.127

**O. Pomeshchenko, I. Efimova, I. Opeida** SYNERGETIC EFFECT OF SOME PHENOLIC COMPOUNDS AND SUPEROXIDE-ANION IN THE INHIBITION OF CUMENE OXIDATION PROCESS

By volumetric method the AIBN initiated radical-chain oxidation of cumene in the presence of both the anion radical of oxygen and some phenolic compounds are investigated. It was found that in the presence of O<sub>2</sub><sup>-</sup> and gallic acid or quercetin inhibitors synergetic effect is observed.

UDC 547.22:541.13:541.8:541.127

**S. Sujkov, A. Yakovleva, A. Lutsyk** FORMING OF THE TEST DATA SET AND THE ESTIMATION OF THE EFFECTIVENESS OF OCTANOLE/WATER PARTITION MODELS

The prognosis results of the empirical octanol-water partition models was analyzed by the methods of exploratory data analysis. It was proposed the new testing data set of Pow and the methods of efficiency analysis. It was selected the most effective models. It was shown that the most adequate is the prognosis of difference in Pow to the known similar compounds.

### PART 3: CHEMICAL TECHNOLOGY

UDC 662.533

**A. Golubev, E. Zbykovsky, A. Zbykovsky, A. Djubanov** PLASMA-CHEMICAL PROCESSING OF COKING GAS WITH ACETYLENE PRODUCTION

A variant of technology for production of acetylene from coking gas at coke-chemical factories by plasma-chemical processing is considered in the work. The material and thermal balance of plasma-chemical processing of coking gas is provided.

UDC 662.7:552.57

**L. Butuzova, R. Makovsky, I. Vetrov, G. Butuzov** TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF NON-TRADITIONAL COKE CHARGES ON THE BASE OF DONBASS COALS

The composition, plastometric and strength characteristics of non-traditional coking blends with higher content of weak-coking and sulfur coals have been studied in the work. It has been established that the high-sulfur coking coal can coke about 50% of weakly coking gaseous coal. The additives of organic substances enhancing the effectiveness of caking and desulfuration processes during coking have been proposed.

UDC 552.574

**L. Butuzova, V. Kulakova, R. Makovsky, I. Vetrov** RESOURCES FOR CONTROL OF THERMAL DECOMPOSITION OF NON-TRADITIONAL COAL CHARGES OF DONBASS COALS BY ADDITION OF CHEMICAL SUBSTANCES

For the first time a systematic complex study of the processes of thermal and thermochemical treatment of coal charges based on Donbas sulfur coals is carried out under the conditions of semi-coking standard method. The effect of chemical additives on the yield and composition of solid, liquid and gaseous products have been studied. The possibilities of thermal decomposition process control for reduced and low-reduced coal charges by their chemical pretreatment have been shown.

UDC 662.7:552.57

**V. Safin, L. Butuzova, M. Stefanova, I. Korenkova** THERMOCHEMOLYSIS OF DONBASS REDUCED AND LOW-REDUCED COALS

For the first time thermochemolysis of hard coals was carried out in this work. Objects of study were reduced and low-reduced coals of brand D and G with different composition and technological properties. It is shown that the main differences in structure of reduced and low-reduced coals and their technological properties are connected to the degree of vegetable residue destruction at the stage of diagenesis.

UDC 621.57:614.841.43

**K. Rjesik, V. Matvienko, A. Biryukov** ON THE REAL EXPLOSION TNT EQUIVALENT MASS OF ISOBUTANE LEAKAGE FROM COMPRESSOR SYSTEMS

The possibility of formation of isobutane-air mixture as a result of leakage in the compression system of household refrigerators is shown. The mixture may ignite by an ignition source and not only burn, but also explode locally. The method of calculation of the thermal effect of combustion of isobutane, as well as TNT equivalent mass of explosion of leakages from the compressor system of modern domestic refrigerators is developed.

UDC 661.8

**I.Krutko, V.Kaulin, K.Satsyuk** THERMAL ANALYSIS OF MODIFIED COAL TAR PITCHES

The influence of polyvinylchloride on the thermochemical transformations of coal tar pitch was studied. The method of thermal analysis of pitch-PVC determined that the PVC decomposition process initiates the reactions of polymerization and polycondensation in the system.

UDC 662.74.002.5

**I.Krutko, Yu.Pulnikova** COALESCENCE OF WATER COAL EMULSIONS ON MINERAL FIBRED MATERIALS

The effect of various factors and parameters (flow rate, packing density, filter's construction, temperature) on the efficiency of water coal emulsions separation is studied.

UDC 541.183:622.333

**S. Khil'ko, V. Samoilik** RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF WATER-COAL SUSPENSIONS FOR A SERIES OF COAL METAMORPHISM

By means of the method of rotational viscometry the rheological characteristics of coal-water slurry were studied for a series of coal metamorphism - energy coal of low metamorphic stages (grade «D», «G») and high rank coals «T» and «A», as well as the middle stage of coalification of coal grade «F». It is found that by modeling of the solid phase water-coal suspensions can be prepared with desired technological properties.

UDC 544.72:541.183 + 547.992

**S. Khil'ko, A. Kovtun** EFFECT OF pH ON THE SURFACE RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS of MIXTURES of CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE AND SALTS OF HUMIC ACIDS

Rheological characteristics of mixed cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/sodium humate adsorption layers at the water-air interface were studied by dilation rheology method. It was shown that rheological characteristics of sodium humate/CTAB mixtures are defined by the proportion of components in the mixture and depend on the pH of solution. One can receive foams with optimal properties by varying the proportion of components in sodium humate/CTAB mixtures and pH of solution and taking into account the properties of surfactants and peculiarities of their interaction in different conditions.

UDC 669.712

**A. Klimenko, V. Vecherko, L. Kukoba, V. Shapovalov, V. Vanin** ABOUT POSSIBILITY OF ALUMINA PRODUCTION FROM WASTES OF COAL AND MINERAL MINING INDUSTRIES BY SINTERING OF NON-ALKALINE RAW MATERIALS WITH LIMESTONE

Two-component mixture (argillite-chalk, kaolin-chalk) has been studied using method of alumina extraction from non-alkaline raw materials sintered with limestone. Temperature conditions of sintering ensuring cake self-scattering and high level of alumina extraction have been found.

UDC 662.741

**S. Gorbatko** CERAMIC SURFACING METHOD AS A WAY TO RESTORE FIRE-CLAY LINING IN SHAFT FURNACES

Extending the life of the lining of shaft furnaces is an issue due to increasing prices for refractories. Ceramic surfacing method allows to restore the destroyed lining in the firing zone of shaft furnaces.

#### PART 4: CHEMICAL EDUCATION

UDC 621.794

**O. Volkova, I. Mnuskina** INTERSUBJECT CONNECTIONS IN TEACHING THE COURSE «COMPONENT BASE OF THE RADIOELECTRONIC SYSTEMS»

For understanding of the governing laws determining the material conduct under various conditions a specialist must have knowledges in various areas of physics, chemistry, electrical engineering and electronics, to know properties of materials and apply these knowledges at planning of radioelectronic facilities. Therefore for the successful mastering of the course «Component base of the radioelectronic systems» knowledges of fundamental scientific disciplines are needed, foremost physics and chemistry.

**А.О. Васильев (ДонНУЭТ), Ю.Б. Высоцкий (ДонНТУ)**

## **ОРБИТАЛЬНО-ОРБИТАЛЬНЫЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ ДИПОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**

*Предложена методика расчета электрической поляризуемости различных классов углеводородов на основе расчета орбитально-орбитальных поляризуемостей в рамках связанной теории возмущений в методе МО ЛКАО, которые ранее были использованы при описании влияния химического замещения на термодинамические характеристики молекул. Результаты расчета достаточно хорошо описывают имеющиеся экспериментальные данные.*

**Ключевые слова:** электрические поляризуемости, теория возмущений, орбитально-орбитальные поляризуемости, углеводороды.

*Запропоновано методику розрахунку електричної поляризуємості різних класів вуглеводнів на основі розрахунку орбітально-орбітальних поляризуємостей у рамках зв'язаної теорії збурень в методі МО ЛКАО, які раніше були використані при описі впливу хімічного заміщення на термодинамічні характеристики молекул. Результати розрахунку досить добре описують наявні експериментальні дані.*

**Ключові слова:** електричні поляризуємості, теорія збурень, орбітально-орбітальні поляризуємості, вуглеводні.

Вычисление и измерение статических электрических поляризуемостей органических веществ является актуальной задачей экспериментальной и теоретической химии как с точки зрения фундаментального изучения структуры и свойств таких систем, так и дальнейшего развития нанотехнологий и их применения в технике, охране окружающей среды и моделирования электрических свойств органических макромолекул.

В литературе имеется достаточно много различных методов вычисления дипольных поляризуемостей органических молекул, начиная с простых аддитивных схем [1,2], аддитивных схем с введением дополнительных параметров, учитывающих ближайшее окружение атомов и связей, [3, 4], и кончая *Ab Initio* расчетами с использованием различных базисов [5-8]. Все эти методы обладают как определенными преимуществами, так и недостатками. Как правило, достаточная точность описания при этом ограничивается кругом веществ,

для которых и определялись параметры моделей.

Ранее была изучена возможность применения квантово-химической теории возмущений для описания электрических [9,10] и магнитных свойств [11,12] π-электронных систем, а также учета влияния химического замещения на термодинамические характеристики алканов [13,14] (включая и температурные зависимости этих величин [15]). Показано, что в последнем случае существенную роль играют само- и взаимные орбитально-орбитальные поляризуемости, рассчитав которые в рамках тех или иных полуэмпирических методов (MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3), можно описать изменения термодинамических характеристик под влиянием введения в молекулу заместителя [15]. В настоящей работе продемонстрировано, что имея рассчитанные значения само- и взаимных орбитально-орбитальных поляризуемостей легко рассчитать электрические характеристики, в частности компоненты тензора ди-

польной электрической поляризуемости различных классов углеводородов.

Действительно уравнение метода самосогласованного поля в формализме матрицы плотности имеет следующий вид [16]:

$$F^0 Y^0 Y^1 + Y^1 Y^0 F^0 - G(Y^1) + Y^0 G(Y^1) Y^1 = H^1 - Y^0 H^1 Y^0 \quad (2)$$

где  $G(A)$ -оператор усредненного межэлектронного взаимодействия.

Выражение для матричных элементов матрицы  $H^1$  определяется характером описываемой молекулярной характеристики, в частности для описания электрических свойств

$$H^1_{pq} = \delta_{pq} X_q, \quad (3)$$

здесь  $X_q$  — координата атома, которому принадлежит орбиталь  $q$ .

Если в качестве возмущения выбрать конечномерную функцию Дирака

$$H^1_{pq,ik} = \delta_{pi} \delta_{qk}, \quad (4)$$

где  $\delta_{pi}$  и  $\delta_{qk}$  символы Кронекера, то решая уравнения (2) с возмущением (4) — получаем четырехмерную матрицу само- и взаимных поляризуемостей  $\pi_{jk,pq}$ .

В матрице  $H^1_{pq,ik}$  имеется единственный не равный нулю матричный элемент  $i$ -к, который равен единице.

Отметим, что любую матрицу возмущения можно разложить по матрицам (4), например, в этом случае матрица (3) имеет следующий вид

$$H^1_{pq} = \sum_k \delta_{pk} \delta_{pq} X_k \quad (5)$$

В силу линейности уравнения (2) поправку к матрице плотности, обусловленную наличием этого возмущения можно представить как линейную комбинацию матриц  $\pi_{ik,pq}$ .

Используя конкретный вид матрицы возмущения и соответству-

ющие формулы для поправок к энергии, легко получают формулы для свойств второго порядка. Например, для тензора электрических поляризуемостей имеем:

$$\alpha_{xy} = \sum_{pk} \pi_{kk,pp} X_k Y_p, \quad (6)$$

где  $X_i$  и  $Y_p$  координаты соответствующих атомов, а сумма берется по всем орбиталям атомов молекулы.

Отметим, что, зная матрицу само- и взаимных поляризуемостей, можно получить поправки к матрице плотности не только первого порядка по малому параметру возмущения, но и более высокие.

Таким образом, вычисление компонентов тензора дипольной поляризуемости в предлагаемом подходе сводится к вычислению атоматомных поляризуемостей, которые для углеводородов различных классов были вычислены ранее, например [17].

В табл. 1. для сравнения представлены значения компонент тензора электрической поляризуемости, полученные в рамках предлагаемой модели и экспериментальные данные (в скобках указаны литературные источники).

В табл. 2 представлены результаты расчетов, выполненных по формуле (6) в рамках различных квантово-химических полуэмпирических методов (Расчет).

Таблица 1 Компоненты тензора электрической поляризуемости молекул

Молекула	Метод вычислений	Компоненты тензора электрической поляризуемости		
		$\alpha_{xx}, \text{Å}^3$	$\alpha_{yy}, \text{Å}^3$	$\alpha_{zz}, \text{Å}^3$
ацетилен	MINDO/3	5,19	2,4	2,4
	MNDO	6,78	1,71	1,71
	AM1	7,10	1,45	1,45
	PM3	7,04	1,98	1,98
	Экспер.[23]	4,67	2,67	2,67
этилен	MINDO/3	4,65	3,75	4,35
	MNDO	6,17	4,63	1,95
	AM1	6,22	4,97	1,56
	PM3	5,93	4,71	2,11
	Экспер.[8]	5,19	3,85	3,31
бензол	MINDO/3	12,4	12,4	6,1
	MNDO	15,7	15,7	0
	AM1	16,8	16,7	0
	PM3	16,7	16,3	0
	Экспер.[3]	11,68	11,68	7,91
метан	MINDO/3	1,84	1,82	1,77
	MNDO	2,18	2,12	2,11
	AM1	2,36	2,31	2,27
	PM3	2,11	2,08	2,07
	Экспер.[22]	2,59	2,59	2,59
этан	MINDO/3	3,73	3,39	3,41
	MNDO	4,37	4,10	4,13
	AM1	4,60	4,54	4,54
	PM3	4,30	4,14	4,15
	Экспер.[4]	4,99	4,22	4,22
пропан	MINDO/3	5,98	5,23	5,49
	MNDO	6,81	6,42	6,45
	AM1	7,30	6,69	6,86
	PM3	6,82	6,42	6,51
	Экспер.[4]	7,66	5,74	5,74
бутан	MINDO/3	7,86	6,96	7,54
	MNDO	9,06	8,33	8,79
	AM1	9,71	9,04	9,51
	PM3	9,09	8,46	9,11

Расчетные данные сопоставлены с результатами прямых расчетов в пакете MORAC 2000 (Расчет 1 и 2), а также с рассчитанными значениями, полученные другими авторами в рам-

ках наиболее адекватных полуэмпирических схем (Расчет 3) [18] и с экспериментальными данными (Экспер.).

Таблица 2 Статическая электрическая поляризуемость ряда углеводородов, А<sup>3</sup>

Молекула	Метод расчета	Расчет	Расчет 1	Расчет 2	Расчет 3	Экспер.
Ацетилен	MINDO/3	3,33	1,73	1,43	3,62	3,33 [18] 3,33; 3,93 [22]
	MNDO	3,33	2,73	2,73		
	AM1	3,33	1,765	1,76		
	PM3	3,33	1,74	1,74		
Этилен	MINDO/3	4,25	2,82	2,27	4,41	4,25 [8,18] 4,12 [8]
	MNDO	4,25	3,875	3,875		
	AM1	4,25	2,47	2,47		
	PM3	4,25	2,22	2,22		
Метан	MINDO/3	1,81	1,69	1,69	3,00	2,59 [18]
	MNDO	2,14	2,46	2,46		
	AM1	2,31	1,31	1,31		
	PM3	2,08	1,12	1,12		
Этан	MINDO/3	3,51	3,54	2,69	5,20	4,47[3,18] 4,43;4,47[22]
	MNDO	4,20	4,365	4,36		
	AM1	4,56	2,56	2,56		
	PM3	4,20	2,22	2,22		
Пропан	MINDO/3	5,56	5,32	4,00	7,39	6,29; 6,37 [22]
	MNDO	6,56	6,24	6,24		
	AM1	6,95	3,74	3,74		
	PM3	6,58	3,25	3,25		
Бутан	MINDO/3	7,45	7,15	5,36	9,58	8,2 [22]
	MNDO	8,73	8,13	8,13		
	AM1	9,42	4,93	4,93		
	PM3	8,89	4,29	4,29		
Бензол	MINDO/3	10,3	8,38	6,77	10,8	10,3 [18] 10,74;10,32;10,0 [22]
	MNDO	10,47	10,19	10,19		
	AM1	11,17	7,22	7,22		
	PM3	11,00	6,755	6,75		

В среде MOPAC 2000 расчет проводился двумя способами: на основе численного дифференцирования энтальпии образования (Расчет 1) и дипольного момента (Расчет 2) в процедуре «Static» и прямым анализом волновых функций в процедуре «Polar». Результаты, полученные при помощи этих двух процедур для данных веществ, практически совпадают, поэтому в таблице в качестве сравнения приводятся только результаты, полученные в процедуре «Static».

Следует отметить, что как в рамках полуэмпирических методов, так и в аддитивных схемах при расчетах π-электронных систем необходи-

мо дополнительно учитывать поляризуемость π-электронов по оси перпендикулярной плоскости симметрии. Так, в рамках аддитивных схем рассмотрена возможность увеличения точности учета такого вклада π-электронов в поляризуемость в рамках Thole-models на основе экспоненциальной зависимости. Мы предлагаем проводить учет этого вклада при помощи одной аддитивной постоянной исходя из экспериментальных данных.

В табл. 2 для сравнения приведены расчетные значения электрических поляризуемостей из работы [18] (Расчет 3), в которой предложена аддитивная полуэмпирическая схема

расчета молекулярных поляризуемостей, основанная на правилах Слэйттера. Как указывают авторы этой работы, предложенная ними схема расчета электрических поляризуемостей позволяет достаточно точно и просто, а самое главное быстро проводить вычисления. При этом погрешность метода при расчете 64 различных органических молекул составляет 12,5%. Отметим, что в предлагаемой нами методике расчета дипольных поляризуемостей, используются орбитально-орбитальные поляризуемости которые были уже вычислены ранее при описании различных свойств углеводородов, т.е. нам необходимо только провести суммирование по формуле (6). Если рассмотреть ряд углеводородов метан-этан-пропан-бутан и сравнить результаты вычислений, то по методике из работы [18] ошибка описания составит 16%, а по формуле (6) в рамках метода AM1 9%.

При прямом расчете в MOPAC 2000 метод MNDO наиболее адекватно описывает все выбранные вещества. Так как в этом методе ведены поправки для определенного числа химических элементов, которые позволяют проводить расчет электрических поляризуемостей с высокой точностью на основе экспериментальных значений. Для остальных методов ошибка описания статической электрической поляризуемости по данным руководства пользователя [19,20] может составлять порядка 50%.

Отметим что, в работе [8] приведены рассчитанные *Ab Initio*, в различных базисах и экспериментальные значения дипольной поляризуемости этилена и пропилена, а также главные компоненты тензора их молекулярной поляризуемости. Полученные в различных базисах результаты, позволили сделать выводы о влиянии выбора базиса волновых функций на качество

и скорость компьютерных вычислений для электрических свойств этилена, пропилена и их производных. В работе [7] авторы приводят значения поляризуемости этана и этилена рассчитанные *Ab Initio* и соответственно равные 4,48  $\text{Å}^3$  и 4,07  $\text{Å}^3$ .

Расчету молекулярной поляризуемости бензола и его производных посвящено немало работ [5-8]. Так например, в работе [5], проведен расчет *Ab Initio*, расчет по схеме Мюллера, расчет в методе AM1 и объемным методом. Заметим, что результаты расчета поляризуемости бензола в методе AM1 совпадают с полученными нами в рамках этого же метода в процедуре «Static». Для метода Мюллера приводится значение 10,43  $\text{Å}^3$ , для объемного метода – 332,58  $\text{Å}^3$ , при *Ab Initio* расчете получено значение 9,97  $\text{Å}^3$ . В работе [6] те же авторы приводят для бензола не только значение поляризуемости, полученное при *Ab Initio* расчете 10,21  $\text{Å}^3$ , но и значения компонент тензора поляризуемости, полученные в рамках этого расчета. В статье [21] приведены результаты вычислений поляризуемости молекул бензола и значений компонент тензора поляризуемости, полученные в рамках метода MNDO-FF в пакете MOPAC. Приведенные значения хорошо согласуются с результатами данной работы и составляют 10,18  $\text{Å}^3$ .

Таким образом, данный подход позволяет проводить быстрый расчет дипольных поляризуемостей углеводородов в рамках известных полуэмпирических квантово-химических методов с достаточной точностью на основе вычисленных ранее орбитально-орбитальных поляризуемостей, которые были использованы для описания влияния заместителей на термодинамические характеристики.

## Список использованной литературы

1. Kenneth J. Miller Additivity methods in molecular polarizability / Kenneth J. // Journal of the American chemical society. — 1990. — Vol. 112. — P. 8533–8542.
2. Kenneth J. Miller A new empirical method to calculate average molecular polarizabilities / Kenneth J. Miller and John A. Savchik // Journal of the American chemical society. — 1979. — Vol. 101, No. 24. — P. 7206.
3. Piet Th. van Duijnen Molecular and atomic polarizabilities: Thole's Model Revisited / Piet Th. van Duijnen and Marcel Swart // J.Phys. Chem. A. — 1998. — Vol. 102, No 14. — P. 2399–2407.
4. Thole B.T. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction / Thole B.T. // Chemical Physics. — 1981. — Vol. 59. — P. 341–350.
5. Alan Hinchliffe Density Functional Studies of Dipole Polarizabilities of Substituted Stilbene, Azoarene and Related Push-Pull Molecules / Alan Hinchliffe, Beatrice Nikolaidi, Humberto J. Soscun Machado // Int. J. Mol. Sci. — 2004. — Vol. 5. — P. 224–238.
6. Alan Hinchliffe Functional Studies of Molecular Polarizabilities. 7. Anthracene and Phenanthraene / Alan Hinchliffe, Humberto J. Soscun Machado Density // Int. J. Mol. Sci. — 2000. — Vol. 1. — P. 8–16.
7. Alan Hinchliffe Functional Studies of Molecular Polarizabilities. 10. Fulvenes and Fulvalenes / Alan Hinchliffe, Humberto J. Soscun Machado Density // Int. J. Mol. Sci. — 2000. — Vol. 1. — P. 39–48.
8. Ladislav Ehn Dipole Polarizabilities of Fluorinated Hydrocarbons / Ladislav Ehn, Ivan Cernusak, Pavel Neogrady // Croat. Chem Acta. — 2009. — Vol. 82(1). — P. 253–259.
9. Yu. B. Vysotskii Effect of chemical substitution on the ionization potentials and electron affinity of systems with conjugated bonds / Yu. B. Vysotskii // Theoretical and Experimental Chemistry. — 1981. — Vol. 17. — P. 363–371.
10. Yu. B. Vysotskii Calculation of molar Kerr and Cotton-Mouton constants of azines as aza-substituted benzenoid hydrocarbons / Yu. B. Vysotskii // Theoretical and Experimental Chemistry. — 1992. — Vol. 28. — P. 108–113.
11. Yu. B. Vysotskii Effect of  $\pi$ -electronic charges on the magnetic properties of molecules / Yu. B. Vysotskii // Journal Structure Chemistry. — 1974. — Vol. 15. — P. 485–490.
12. Yu. B. Vysotskii Influence of perturbations on the magnetic characteristics of molecules / Yu. B. Vysotskii // Journal Structure Chemistry. — 1972. — Vol. 13. — P. 711–713.
13. Yu. B. Vysotskii Enthalpy-of-formation calculations for monosubstituted hydrocarbons / Yu. B. Vysotskii and E.G. Eilazyan // Theoretical and Experimental Chemistry. — 1991. — Vol. 27. — P. 551–554.
14. Высоцкий Ю.Б. Теория возмущений в термодинамических расчетах. Теплоемкости монозамещенных углеводородов / Ю.Б. Высоцкий, А.О. Васильев // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип. 134(10). — С. 23–26.
15. Высоцкий Ю.Б. Эффекты заместителей в химической термодинамике. Квантово-химический подход / Ю.Б. Высоцкий, А.О. Васильев, Е.А. Беляева, Э.Г. Эйлазян. — Донецьк. — ДонНУЕТ, 2009. — 196 с.
16. Местечкин М.М. Метод матрицы плотности в теории молекул / М.М. Местечкин. — К.: Наукова Думка, 1977. — 352 с.
17. Yu. B. Vysotskii MINDO/3 calculation of the atom-atom self- and mutual polarizabilities for a hydrocarbon series / Yu. B. Vysotskii, V.V. Volodarets, E.G. Eilazyan and L.S. Gutyrva // Theoretical and Experimental Chemistry. — 1995. — Vol. 3, No. 4. — P. 184–188.
18. Robert C. Glen A fast empirical method for the calculation of molecular polarizability / Robert C. Glen // Journal of Computer-Aided Molecular Design. — 1994. — Vol. 8. — P. 457–466.
19. James J.P. Stewart Mopac 2000 manual Fujitsu limited 1999. — 534 p.
20. James J.P. Stewart Mopac 2009 <http://openmopac.net/manual/index.html>.
21. Yuh-Jy Lu Semi-empirical calculations of the nonlinear optical properties of polycyclic aromatic compounds / Yuh-Jy Lu, Shyi-Long Lee // Chemical Physics. — 1993. — Vol. 179. — P. 431–444.
22. David R. Lide Handbook of Chemistry and Physics CRC Press, 2004. — 2475 p.
23. A.J. Sadlej Molecular electric polarizabilities IV. Near-HF dipole polarizabilities of acetylene and ethylene using EFV GTO's / A.J. Sadlej // Molecular physics. — 1978. — Vol. 36, № 6. — P. 1701–1708.

Надійшла до редколегії 12.01.2012.

© Васильев А.О., Высоцкий Ю.Б., 2012

Е.С. Фомина, Е. А. Беляева, Я.Ю. Смирнов, Ю.Б. Высоцкий (ДонНТУ)

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ

*В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ рассчитаны термодинамические и структурные параметры образования и димеризации алифатических амидов с общей формулой  $C_nH_{2n+1}CONH_2$  ( $n=6-16$ ). На основе полученных двух оптимизированных структур мономеров были построены димеры с последовательным и параллельным расположением функциональных групп. Выявлено, что гидрофобные цепи молекул алифатических амидов в рассматриваемых типах димеров могут располагаться под различными углами наклона относительно нормалей к межфазной поверхности:  $\delta=10^\circ$  и  $\varphi=20,5^\circ$ . Показано, что энтальпия, энтропия и энергия Гиббса димеризации всех рассмотренных структур димеров ступенчато зависят от длины углеводородного радикала.*

**Ключевые слова:** амиды, термодинамика, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса димеризации, метод РМЗ, торсионный угол, структурные параметры, ступенчатая зависимость.

*В рамках квантово-хімічного напівемпіричного методу РМЗ розраховані термодинамічні та структурні параметри утворення та димеризації аліфатичних амідів із загальною формулою  $C_nH_{2n+1}CONH_2$  ( $n=6-16$ ). На основі отриманих двох конформацій мономерів були побудовані димери із послідовним та паралельним розташуванням функціональних груп. Знайдено, що гідрофобні ланцюги молекул аліфатичних амідів у досліджуваних типах димерів можуть розташовуватись під різними кутами нахилу відносно нормалі до між фазної поверхні:  $\delta=10^\circ$  та  $\varphi=20,5^\circ$ . Показано, що ентальпія, ентропія та енергія Гіббса димеризації усіх досліджуваних структур димерів ступінчасто залежить від довжини вуглеводневого ланцюга.*

**Ключові слова:** аміди, термодинаміка, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса димеризації, метод РМЗ, торсійний кут, структурні параметри, ступінчаста залежність.

### Введение

Известно, что амидная функциональная группа входит в состав многих биологических соединений, таких как полипептиды и белки [1], широкое изучение которых в данное время особенно актуально в связи с развитием технологий, позволяющих на их основе дальнейшее конструирование синтетических биологических мембран [2] и сенсоров [3]. Это также обуславливает проявление интереса к изучению поведения монослоев ПАВ, в частности, амидов жирных кислот, на поверхности раздела фаз вода/воздух. Кроме того, изучение монослоев амидов интересно с позиции фундаментальных исследований влияния взаимодействия между аминокруппой и карбонильным кислородом в молекуле амида на начало самопроизвольной кластеризации данного класса соединений. Следует также отметить, что на основе аминоксодержащих ПАВ возможно создание так называемых

«зеленых» полимеров, поддающихся биodeградации [4, 5].

В отличие от других классов ПАВ, практическое изучение монослоев жирных амидов ограничивается несколькими работами [6, 7]. Так, исследование [6] вязкости монослоев различных классов ПАВ (спиртов, карбоновых кислот, аминов и амидов) в зависимости от ориентации и плотности упаковки молекул в монослое, их длины радикала, поверхностного давления, а также рН водной фазы, показало, что для алифатических амидов возможно образование стабильных мономолекулярных пленок для молекул с длиной гидрофобного радикала более 13 углеродных атомов. При этом, как показано в [7], где изучали зависимость структуры образующихся монослоев жирных амидов от наличия кислотного или амидного корастворителя в водной фазе, важную роль в образовании монослоя жирных амидов играют водородные связи, реализующиеся как между молекулами са-

мих ПАВ, так и между молекулами ПАВ и корастворителя. Отметим также, что исследования [8] смешанных монослоев амидов с карбоновыми кислотами и фосфолипидами выявили достаточно сильную связь между фосфатной группой дипальмитоилфосфатидилхолина и амидным азотом, что может играть существенную роль при синтезе биомембран с определенными свойствами. Большинство теоретических исследований посвящено изучению структуры простейших амидов (формамида и ацетамида) [9-12], энергии их димеризации [13-15] и сольватации [14].

В данной работе мы ставим перед собой цель рассчитать структурные и термодинамические параметры димеризации алифатических амидов  $C_nH_{2n+1}CONH_2$  ( $n=6-16$ ) на поверхности раздела фаз вода/воздух при температуре 298 К как первой стадии процесса кластеризации.

### Методы расчета

Расчеты структурных и энергетических параметров кластеризации алифатических амидов на поверхности раздела фаз вода/воздух, как и ранее, проводились в квантово-химическом программном пакете Морас 2000 [16] с использованием полуэмпирического метода РМ3. Данный метод параметризован по теплотам образования [17, 18]. Следует отметить, что хотя применение метода РМ3 имеет некоторые ограничения (переоценка силы  $CH\cdots HC$ -взаимодействий между гидрофобными цепями молекул ПАВ) [19], тем не менее, лишь он адекватно описывает экспериментальные данные относительно образования монослоев различных классов дифильных соединений, что было показано нами ранее [20-28]. Кроме того, в работах [20, 21] было показано, что геометрические параметры элементарных ячеек гомо- и гетерохиральных пленок  $\alpha$ -аминокислот, полученные в рамках метода РМ3, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [29]. Все вышесказанное обусловило применение квантово-

химического полуэмпирического метода РМ3 в работах, посвященных исследованию термодинамических параметров кластеризации различных классов замещенных алканов [22-28].

### Результаты и обсуждение Мономеры

Первым этапом данной работы стало проведение конформационного анализа мономеров.

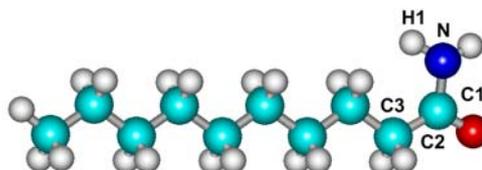


Рис.1. Торсионные углы функциональных групп деканамида

Для этого была построена поверхность потенциальной энергии мономера от величины двух торсионных углов, определяющих положение аминогруппы внутри гидрофильной части молекулы жирных амидов и общее положение «головы» молекулы:  $\angle \alpha = C2-C1-N-H1$  и  $\angle \beta = C3-C2-C1-N$  соответственно (см. рис.1).

Значения обоих торсионных углов варьировали в пределах от  $0^\circ$  до  $360^\circ$  с шагом  $15^\circ$ . Полученная поверхность потенциальной энергии мономера от величины соответствующих торсионных углов для тридеканамида приведена на рис.2.

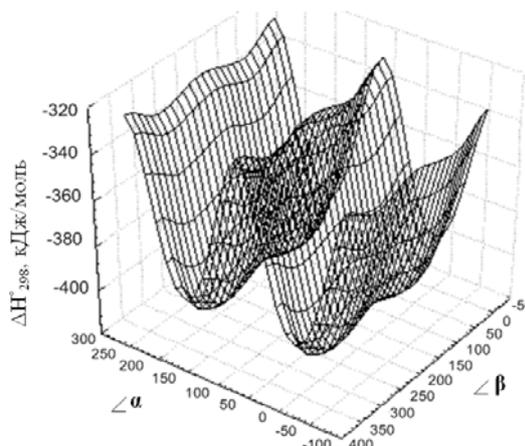


Рис.2. Поверхность потенциальной энергии мономера тридеканамида

Здесь можно выделить четыре минимума, дополнительная оптими-

зация которых подтвердила существование четырех устойчивых конформаций мономеров со следующими значениями торсионных углов  $\alpha$  и  $\beta$ :  $165^\circ$  и  $78^\circ$ ,  $165^\circ$  и  $-84^\circ$ ,  $-31^\circ$  и  $84^\circ$ ,  $-31^\circ$  и  $-78^\circ$  соответственно.

Отметим, что среди найденных четырех конформеров два из них попарно зеркально идентичны (см. рис.3 на примере нонанамида).

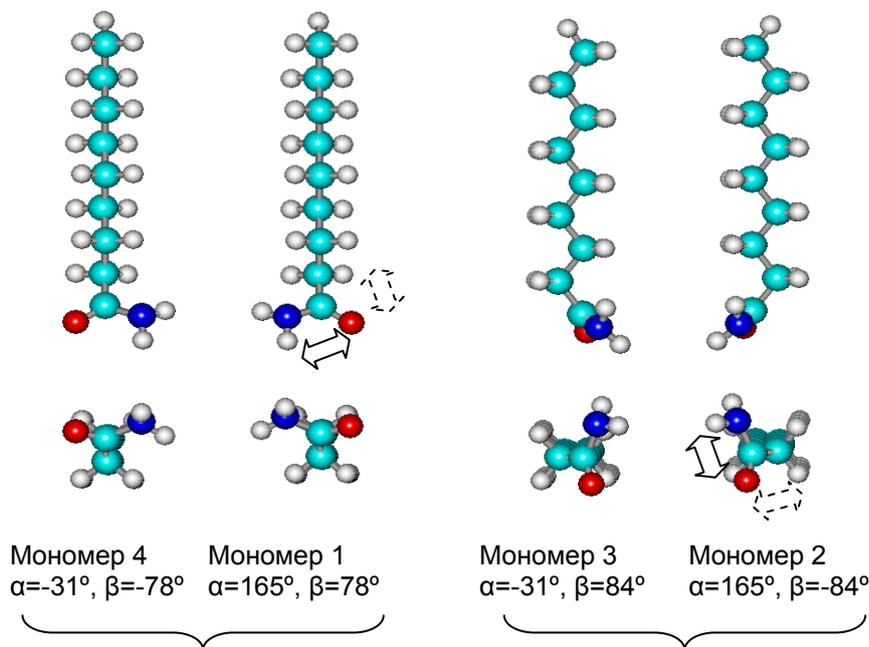


Рис. 3. Геометрические структуры конформеров алифатических амидов ( $n=9$ )

Это пары конформеров Мономер1 и Мономер4, а также Мономер2 и Мономер3. Поэтому далее мы будем рассматривать лишь структуры мономеров 1 и 2. В табл.1 приведены значения длин связей, плоских и двугранных углов расположения атомов функциональных групп в оптимизированных структурах алифатических амидов, полученные в рамках метода РМ3, и соответствующих структурных параметров ацетамида (см. рис.4), полученных в рамках методов *ab initio* [10-12], а также имеющиеся экспериментальные данные [30]. Сравнение значений соответствующих структурных параметров, полученных различными методами, свидетельствует о корректности применения метода РМ3 для описания структуры молекул данного класса ПАВ.

Из рис.3 видно, что в обеих структурах мономеров реализуется два внутримолекулярных взаимодействия, одно из которых одинаково для обоих конформеров: это взаимодей-

ствие между одним из атомов водорода аминогруппы и карбонильным кислородом (черная сплошная стрелка).

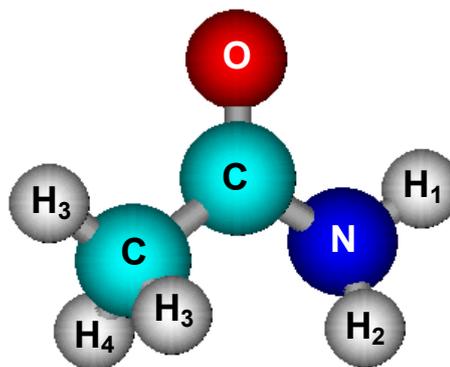


Рис.4. Структура молекулы ацетамида

В то время как второе внутримолекулярное взаимодействие осуществляется между карбонильным кислородом и  $\alpha$ -водородом метиленовой группы радикала для Мономера1 и  $\beta$ -водородом для Мономера2 соответственно (черная пунктирная стрелка).

Таблица 1. Значения структурных параметров ацетамида

Структурный параметр	HF 6-31+G** [10]	MP2 6-31+G** [10]	PM3	Эксперимент [30]
r(C-O)	1,201	1,232	1,223	1,220
r(C-C)	1,512	1,511	1,504	1,519
r(C-N)	1,355	1,371	1,422	1,380
r(N-H <sub>1</sub> )	0,994	1,007	0,994	1,022
r(N-H <sub>2</sub> )	0,991	1,005	0,996	1,022
r(C-H <sub>3</sub> )	1,080	1,085	1,098	-
r(C-H <sub>4</sub> )	1,084	1,088	1,098	1,124
r(C-H <sub>5</sub> )	1,086	1,089	1,098	-
∠CCO	122,2	122,7	124,56	123,0
∠NCO	122,0	121,9	117,52	121,9
∠H <sub>1</sub> NC	118,4	117,1	115,44	118,5
∠H <sub>2</sub> NC	122,5	121,1	114,00	120,0
∠H <sub>3</sub> NC	108,8	108,6	111,53	-
∠H <sub>4</sub> NC	112,5	112,3	110,93	109,8
∠H <sub>5</sub> NC	108,7	109,0	111,36	-
τNCOC	181,4	179,9	176,03	-
τH <sub>1</sub> NCO	2,0	10,7	18,97	-
τH <sub>2</sub> NCO	178,7	167,6	152,86	-
τH <sub>2</sub> CCO	27,6	30,1	5,23	-
τH <sub>4</sub> CCO	149,6	151,6	125,42	-
τH <sub>5</sub> CCO	-90,3	-87,8	-114,52	-

Такая геометрическая структура мономеров обуславливает близость значений их термодинамических параметров образования. Так, теплоты образования этих двух конформеров практически одинаковы, но среди них энергетически чуть более выгодным является второй мономер ( $\alpha=165^\circ$ ,  $\beta=-84^\circ$ ). Расчетные значения энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования обоих конформаций мономеров алифатических амидов приведены в табл.2. Отметим, что при расчете стандартной энтропии не учитывалось свободное вращение метиленовых групп. Как было показано ранее [22-25], поправка на свободное вращение метиленовых групп различных классов ПАВ практически не зависит от природы функциональной группы и составляет для аминов 7,08, спиртов 6,6, тиоспиртов 7,03 и карбоновых кислот 6,1 Дж/(моль·К). Поэтому в данном

случае было использовано среднее значение поправки равное 6,7 Дж/(моль·К). Исправленные значения абсолютной энтропии и свободной энергии Гиббса приведены в табл.2 в скобках.

Следует отметить, что в литературе [31, 32] экспериментальных данных по стандартным термодинамическим характеристикам образования алифатических амидов мало (первые пять-шесть членов гомологического ряда). Кроме того, в случае пропионового и бутанового амидов эти данные касаются твердой фазы данных соединений. Однако, зная стандартную энтальпию образования кристаллической фазы, например, пропионамида (-338,2 кДж/моль [31]) и теплоту его сублимации (85,9 кДж/моль [32]), нетрудно рассчитать стандартную теплоту образования газообразной формы пропионамида, которая составляет: -252,3 кДж/моль.

Таблица 2. Термодинамические параметры образования мономеров алифатических амидов

Система	Мономер 1	Мономер 2	Эксперимент	Система	Мономер 1	Мономер 2
$\Delta H_{298, \text{ мон.}}^0$ , кДж/моль						
$C_2H_5CONH_2$	-231,78	-233,21	-252,3 [31,32]	$C_9H_{19}CONH_2$	-390,38	-391,60
$C_3H_7CONH_2$	-254,48	-255,68	-261,0 [31,32]	$C_{10}H_{21}CONH_2$	-413,06	-414,28
$C_4H_9CONH_2$	-277,04	-278,32	-290,2 [33]	$C_{11}H_{23}CONH_2$	-435,73	-436,96
$C_5H_{11}CONH_2$	-299,70	-300,94	-324,3 [33]	$C_{12}H_{25}CONH_2$	-458,42	-459,64
$C_6H_{13}CONH_2$	-322,35	-323,59	-	$C_{13}H_{27}CONH_2$	-481,10	-482,32
$C_7H_{15}CONH_2$	-345,03	-346,26	-362,7 [33]	$C_{14}H_{29}CONH_2$	-503,78	-505,00
$C_8H_{17}CONH_2$	-367,70	-368,93	-	$C_{15}H_{31}CONH_2$	-526,46	-527,68
			-	$C_{16}H_{33}CONH_2$	-549,15	-550,37
$\Delta S_{298, \text{ мон.}}^0$ , кДж/(моль·К)						
$C_2H_5CONH_2$	326,64 (340,04)	321,65 (335,05)	-	$C_9H_{19}CONH_2$	552,06 (612,36)	547,41 (607,71)
$C_3H_7CONH_2$	359,20 (379,30)	353,98 (374,08)	-	$C_{10}H_{21}CONH_2$	583,60 (650,60)	578,95 (645,95)
$C_4H_9CONH_2$	391,33 (418,13)	386,51 (413,31)	-	$C_{11}H_{23}CONH_2$	615,28 (688,98)	610,71 (684,41)
$C_5H_{11}CONH_2$	423,70 (457,20)	418,81 (452,31)	-	$C_{12}H_{25}CONH_2$	646,12 (726,52)	641,32 (721,72)
$C_6H_{13}CONH_2$	455,70 (495,90)	451,17 (491,37)	-	$C_{13}H_{27}CONH_2$	678,45 (765,55)	673,55 (760,65)
$C_7H_{15}CONH_2$	488,07 (534,97)	483,50 (530,40)	-	$C_{14}H_{29}CONH_2$	709,33 (803,13)	704,94 (798,74)
$C_8H_{17}CONH_2$	519,88 (573,48)	515,38 (568,98)	-	$C_{15}H_{31}CONH_2$	741,40 (841,90)	736,58 (837,08)
			-	$C_{16}H_{33}CONH_2$	771,31 (878,51)	767,31 (874,51)
$\Delta G_{298, \text{ мон.}}^0$ , кДж/моль						
$C_2H_5CONH_2$	-128,77 (-130,48)	-128,71 (-130,42)	-	$C_9H_{19}CONH_2$	-70,30 (-72,01)	-70,14 (-71,85)
$C_3H_7CONH_2$	-120,57 (-122,28)	-120,21 (-121,92)	-	$C_{10}H_{21}CONH_2$	-61,78 (-63,49)	-61,61 (-63,32)
$C_4H_9CONH_2$	-112,10 (-113,81)	-111,94 (-113,65)	-	$C_{11}H_{23}CONH_2$	-53,29 (-55,00)	-53,15 (-54,86)
$C_5H_{11}CONH_2$	-103,80 (-105,51)	-103,58 (-105,29)	-	$C_{12}H_{25}CONH_2$	-44,56 (-46,27)	-44,35 (-46,06)
$C_6H_{13}CONH_2$	-95,38 (-97,09)	-95,27 (-96,98)	-	$C_{13}H_{27}CONH_2$	-36,27 (-37,98)	-36,03 (-37,74)
$C_7H_{15}CONH_2$	-87,10 (-88,81)	-86,96 (-88,67)	-	$C_{14}H_{29}CONH_2$	-27,55 (-29,26)	-27,46 (-29,17)
$C_8H_{17}CONH_2$	-78,64 (-80,35)	-78,53 (-80,24)	-	$C_{15}H_{31}CONH_2$	-19,18 (-20,89)	-18,96 (-20,67)
			-	$C_{16}H_{33}CONH_2$	-10,17 (-11,88)	-10,20 (-11,91)

На основе расчетных значений энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования жирных амидов, приведенных в табл. 2, были построены корреляционные зависимости данных характеристик от числа метиленовых звеньев углеводородно-

го радикала. Как и в случае других классов ПАВ, исследованных ранее в работах [20-28], данные зависимости имеют линейный характер.

Значения углового коэффициента, характеризующего энергетический вклад метиленовых групп ради-

кала Мономеров 1 и 2, для энтальпии составляет  $-22,78$  и  $-22,77$  кДж/моль, для энтропии  $31,46$  и  $30,50$  Дж/(моль·К) соответственно. Величина свободного члена, характеризующего вклад гидрофильной части молекулы в энергетику образования,

$$\Delta H_{298, \text{mon}}^0 = -(22,67 \pm 0,03) \cdot n - (187,03 \pm 0,27) \\ [S = 0,64 \text{ кДж/моль}; N = 30], \quad (1)$$

$$S_{298, \text{mon}}^0 = (31,82 \pm 0,11) \cdot n + (262,08 \pm 1,10) \\ [S = 2,62 \text{ Дж/моль·К}; N = 30]. \quad (2)$$

Значения угловых коэффициентов (см. (1), (2)), характеризующих вклады метиленовых групп, хорошо согласуются с соответствующими коэффициентами, рассчитанными ранее для других классов ПАВ (см. [20-28]). Стандартные погрешности описания энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования алифатических амидов не превышают соответствующие значения для исследованных ранее классов дифильных соединений, а коэффициенты корреляций соответствующих регрессионных зависимостей превышают 0,9999.

### Димеры

На основе полученных конформаций мономеров были построены димеры, структура которых проиллюстрирована на рис. 5 (на примере

для энтальпии составляла  $-186,65$  и  $-187,94$  кДж/моль, для энтропии  $263,67$  и  $258,65$  Дж/(моль·К). Близость значений угловых коэффициентов, а также свободных членов корреляции позволяет объединить эти частные корреляции в общую:

структур, образованных на основе Мономера 2). Здесь стрелкой обозначен вектор, условно проведенный через центры атомов азота аминогруппы и углерода  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группы и направленный от углерода к азоту и определяющий взаимное ориентирование «голов» мономеров в димере. В соответствии с таким обозначением, структуры димеров условно разделены на два типа – с параллельной (*p*) и последовательной (*s*) взаимной ориентацией «голов». Например, обозначение «Димер 2,*s*» означает, что структура данного димера была построена на основе Мономера 2, при этом гидрофильные «головы» молекул мономеров расположены последовательно в димере (см. рис.5, б).

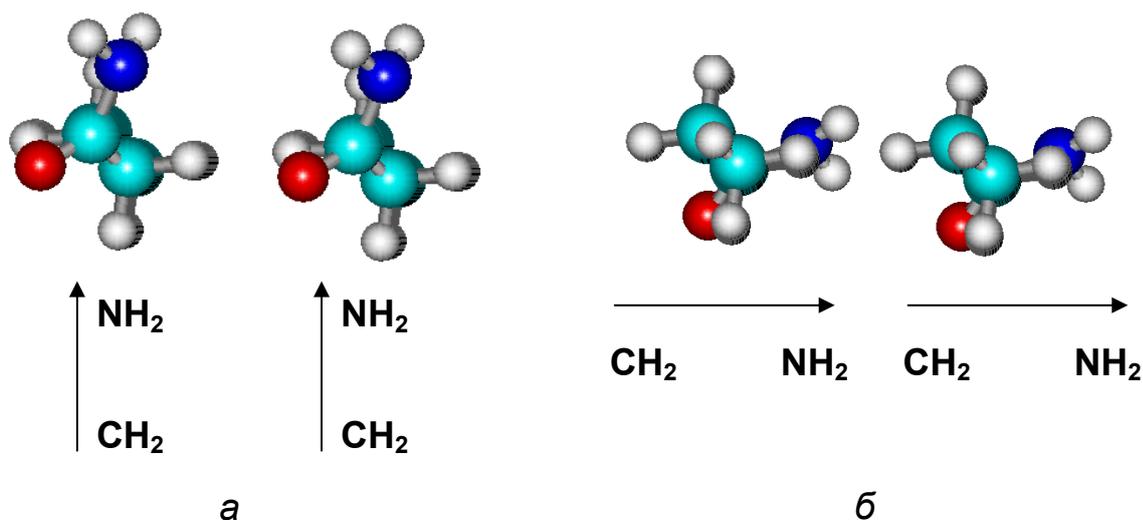
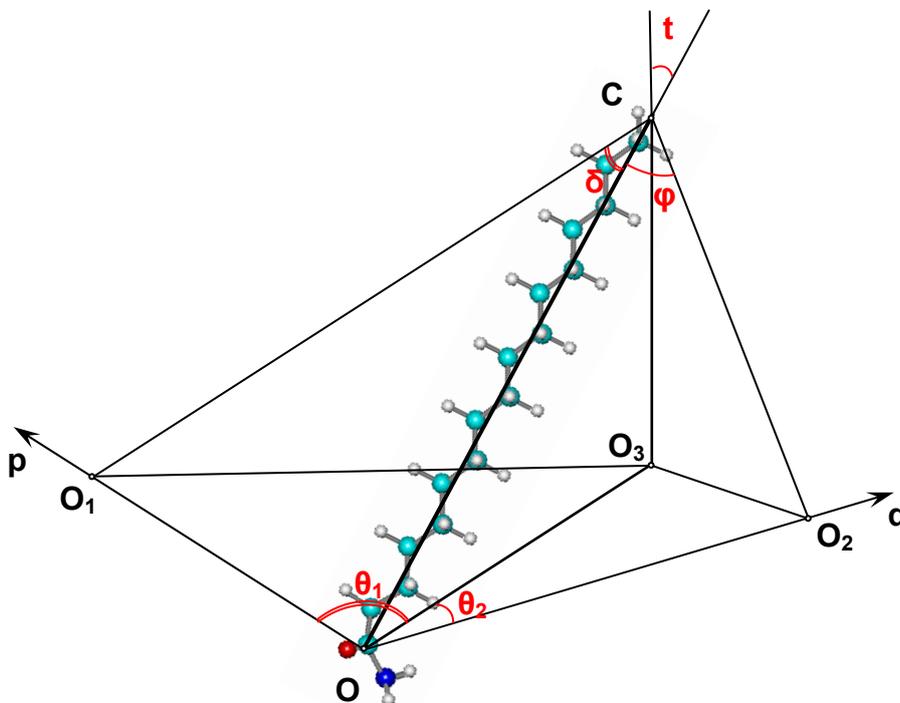


Рис.5. Взаимное расположение мономеров алифатических амидов в димере: а – параллельное (*p*); б – последовательное (*s*).

Отметим, что при построении димеров, которые являются базовыми единицами для более крупных кластеров вплоть до 2D-пленок, возможна реализация различных углов

наклона углеводородных цепей молекул амидов  $\delta$  и  $\varphi$  относительно нормалей к  $p$ - и  $q$ -направлениям элементарной ячейки кластера соответственно (см. рис.6).



**Рис.6.** Ориентация молекулы алифатических амидов относительно поверхности раздела фаз вода/воздух

Далее на основе найденных значений углов  $\varphi$  и  $\delta$  возможно построение более крупных ассоциатов, в частности, тетрамеров, которые можно рассматривать в качестве элементарной ячейки соответствующего монослоя, и определить общий

$$t = \arcsin\left(\frac{\sin \delta}{\cos \theta_1}\right), \quad \theta_1 = \arctg\left(\frac{\sin \varphi}{\sin \delta \cdot \sin \theta} - \text{ctg} \theta\right), \quad (3)$$

где  $\delta$  – угол наклона молекул ПАВ в направлении  $p$ -оси элементарной ячейки кластера,  $\varphi$  – угол наклона молекул ПАВ в направлении  $q$ -оси элементарной ячейки кластера,  $\theta$  – угол между  $p$ - и  $q$ -направлениями элементарной ячейки кластера.

Для определения углов наклона молекул жирных амидов относительно нормалей к  $p$ - и  $q$ -направлениям элементарной ячейки кластера следует воспользоваться следующей процедурой. Из двух молекул амидов

угол наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности  $t$ . Как описано ранее [21], угол наклона молекул ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности можно рассчитать по формулам:

образуем димеры с «последовательной» и «параллельной» ориентацией «голов» соответственно и реализацией «а»-типа  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий (на рис.7 обозначены красными стрелками). Параллельно смещая одну молекулу относительно другой в каждом из исследуемых направлений, строим зависимость энергии Гиббса димеризации от угла наклона молекул относительно нормали к  $p$ -оси ( $\delta$ ) и  $q$ -оси ( $\varphi$ ) соответственно.

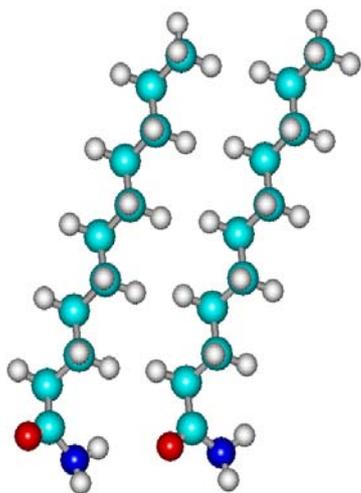


Рис.7. Определение угла наклона молекул к нормали в  $q$ -направлении

Зависимость энергии Гиббса димеризации для структуры Димера 2,s от величины угла наклона радикала молекул относительно нормали к  $q$ -направлению приведена в табл.3.

**Таблица 3.** Зависимость энергии Гиббса димеризации алифатических амидов от величины угла ( $\varphi$ ) наклона молекул к нормали в  $q$ -направлении

Угол наклона молекул, $\varphi$ , °	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$ , kJ/mol	$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$ , J/(mol·K)	$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$ , kJ/mol
53,51	-67,07	-261,09	10,74
48,39	-73,41	-294,53	14,36
36,40	-81,38	-292,52	5,79
36,44	-81,38	-292,45	5,77
30,33	-90,50	-361,93	17,35
21,21	-87,24	-315,69	6,83
20,51	-88,06	-295,98	0,14
20,57	-88,06	-296,12	0,18
11,30	-87,28	-287,55	-1,59
9,95	-85,71	-311,13	7,01
1,53	-86,99	-359,25	20,07

Следует отметить, что в структуре Димера 2,s реализуется межмолекулярное взаимодействие между водородом аминогруппы одной молекулы амида и карбонильным кислородом другой молекулы (на рис.7 показано обоюдно сплошной синей стрелкой), что обуславливает ориентирование димера под углом  $\varphi_2=20,5^\circ$  к нормали относительно  $q$ -направления. Наличие такого взаимодействия между двумя молекулами амидов подтверждается также в ряде

Из приведенных данным видим, что минимальной энергией Гиббса димеризации обладают структуры димеров со значениями  $\varphi_2$ , равным  $11,3^\circ$  и  $20,5^\circ$ . Дополнительная оптимизация данных структур димеров показала существование лишь одной устойчивой структуры с  $\varphi_2=20,5^\circ$ . Наличие второго минимума энергии Гиббса димеризации, которому отвечают структуры с  $\varphi_2=36,4^\circ$ , характерны для димеров, в которых реализуется на одно  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействие меньше, чем в структуре димера ундеканамида, приведенного на рис.7. Потеря одного  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия сказывается на увеличении энергии Гиббса димеризации, т.е. меньшей предпочтительности данных структур по сравнению с теми, в которых реализуется максимальное их число.

теоретических исследований, посвященных изучению структуры димеров ацетамида [11, 13, 14], а также согласуется с данными рентгеноструктурного анализа кристаллов амидов [34, 35]. Отметим, что проведение данной процедуры для структуры Димера 1, s показало, что в данном случае минимуму энергии Гиббса димеризации соответствует значение  $\varphi_1=9,5^\circ$ . При этом в данной структуре Димера 1,s реализуется меньше на одно  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействие меньше,

нежели в соответствующем Димере 2,s (для структур с четным числом метиленовых фрагментов в гидрoфобной цепи).

Для димеров с «параллельной» ориентацией «голов» минимальному значению энергии Гиббса димеризации отвечает угол наклона  $\delta_1 = \delta_2 = 10^\circ$  для димеров, построенных на основе структур Мономеров 1 и 2 соответственно. При этом в Димере 1,p реализуется наибольшее число  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий «а»-типа (например, восемь для димера гептадециламида), а также отсутствует межмолеку-

лярная водородная связь между атомом водорода аминогруппы одного мономера с карбонильным кислородом. В то время как структура Димера 2,p подобна структуре Димера 2,s, поскольку в нем реализуется такое же число  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и присутствует межмолекулярная водородная связь между функциональными группами «голов» мономеров, входящих в этот димер, как и в Димере 2,s. Оптимизированные структуры димеров жирных амидов приведены на рис.8.

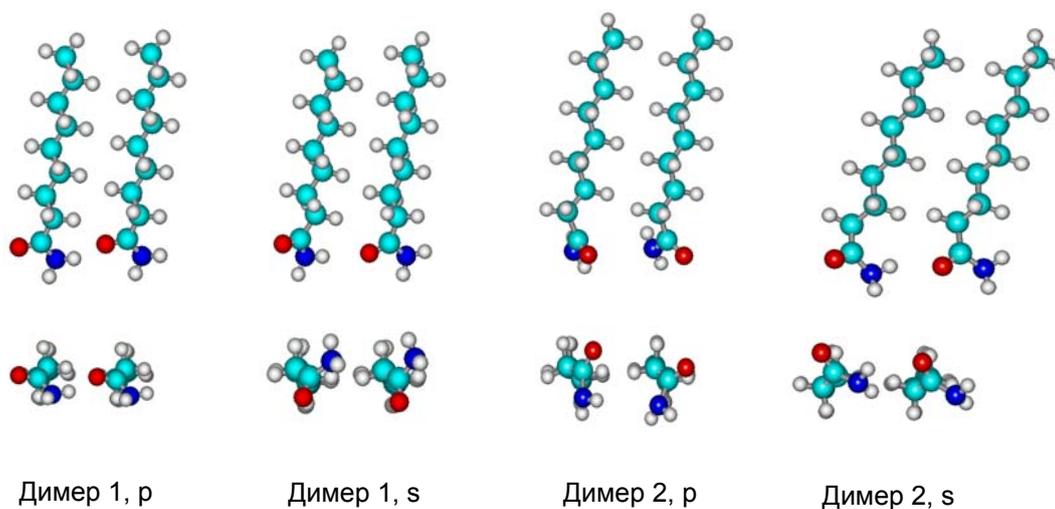


Рис.8. Оптимизированные геометрические структуры димеров жирных амидов

В табл.4 приведены рассчитанные термодинамические параметры кластеризации рассмотренных типов димеров, построенных на основе обеих конформаций мономеров. Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса димеризации были рассчитаны по следующим формулам:  $\Delta H_T^{\text{dim}} = \Delta H_T^0 - 2 \cdot H_{T,\text{mon}}^0$ ;  $\Delta S_T^{\text{dim}} = S_T^0 - 2 \cdot S_{T,\text{mon}}^0$ ;  $\Delta G_T^{\text{dim}} = \Delta H_T^{\text{dim}} - T \cdot \Delta S_T^{\text{dim}}$ , где  $\Delta H_T^0$  и  $S_T^0$  – энтальпия и энтропия соответствующих кластеров при температуре  $T=298$  К;  $H_{T,\text{mon}}^0$  и  $S_{T,\text{mon}}^0$  – энтальпия и энтропия соответствующих мономеров при той же температуре  $T$ . Для всех рядов рассчитанных термодинамических параметров димеризации (энтальпии, энтропии и энергии

Гиббса) были построены корреляционные зависимости от числа межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий ( $K_a$ ), реализуемых в исследуемых структурах димеров.

Параметры корреляционных уравнений соответствующих термодинамических характеристик приведены в табл.5. Из приведенных данных видно, что значения углового коэффициента регрессий  $a$ , характеризующего вклад  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий в значения термодинамических параметров димеризации практически одинаков и близок к аналогичным коэффициентам для исследованных ранее классов ПАВ (спиртов, насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот,  $\alpha$ -аминокислот, аминов, тиоспиртов).

Таблица 4. Термодинамические характеристики димеризации алифатических амидов в приближении метода РМЗ

Система	$\Delta H_{298,m}^{\text{dim}}$ кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{\text{dim}}$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{\text{dim}}$ кДж/моль	Система	$\Delta H_{298,m}^{\text{dim}}$ кДж/моль	$\Delta S_{298,m}^{\text{dim}}$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298,m}^{\text{dim}}$ кДж/моль
Димер 1, p							
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CONH <sub>2</sub>	-31,46	-167,88	18,57	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> CONH <sub>2</sub>	-61,83	-244,12	10,92
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CONH <sub>2</sub>	-36,39	-188,28	19,71	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> CONH <sub>2</sub>	-69,75	-263,12	8,66
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> CONH <sub>2</sub>	-41,27	-196,31	17,23	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> CONH <sub>2</sub>	-72,19	-270,88	8,54
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> CONH <sub>2</sub>	-46,71	-214,87	17,33	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CONH <sub>2</sub>	-80,06	-286,12	5,21
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> CONH <sub>2</sub>	-51,50	-220,81	14,30	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> CONH <sub>2</sub>	-82,61	-290,77	4,04
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> CONH <sub>2</sub>	-59,41	-238,06	11,53				
Димер 1, s							
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CONH <sub>2</sub>	-30,33	-184,45	24,63	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> CONH <sub>2</sub>	-60,84	-262,73	17,45
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CONH <sub>2</sub>	-38,04	-205,51	23,20	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> CONH <sub>2</sub>	-68,76	-279,96	14,66
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> CONH <sub>2</sub>	-40,15	-209,16	22,18	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> CONH <sub>2</sub>	-71,22	-288,95	14,88
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> CONH <sub>2</sub>	-48,12	-228,36	19,93	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CONH <sub>2</sub>	-79,15	-306,16	12,09
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> CONH <sub>2</sub>	-50,48	-237,01	20,15	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> CONH <sub>2</sub>	-81,62	-313,00	11,65
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> CONH <sub>2</sub>	-58,41	-254,13	17,32				
Димер 2, p							
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CONH <sub>2</sub>	-27,89	-149,78	16,74	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> CONH <sub>2</sub>	-58,18	-224,06	8,59
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CONH <sub>2</sub>	-30,08	-173,82	21,71	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> CONH <sub>2</sub>	-60,76	-238,77	10,40
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> CONH <sub>2</sub>	-37,97	-178,91	15,35	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> CONH <sub>2</sub>	-68,50	-252,58	6,77
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> CONH <sub>2</sub>	-40,25	-197,87	18,71	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CONH <sub>2</sub>	-71,09	-266,47	8,32
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> CONH <sub>2</sub>	-48,20	-204,88	12,85	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> CONH <sub>2</sub>	-78,85	-277,80	3,94
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> CONH <sub>2</sub>	-50,48	-218,52	14,64				
Димер 2, s							
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CONH <sub>2</sub>	-36,28	-168,40	13,91	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> CONH <sub>2</sub>	-67,29	-245,19	5,78
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CONH <sub>2</sub>	-37,43	-165,07	11,76	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> CONH <sub>2</sub>	-68,64	-245,44	4,50
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> CONH <sub>2</sub>	-46,57	-195,74	11,76	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> CONH <sub>2</sub>	-77,67	-271,86	3,34
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> CONH <sub>2</sub>	-47,82	-193,16	9,74	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CONH <sub>2</sub>	-79,04	-269,89	1,39
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> CONH <sub>2</sub>	-56,92	-220,97	8,93	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> CONH <sub>2</sub>	-88,06	-295,15	-0,10
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> CONH <sub>2</sub>	-58,20	-217,42	6,60				

Таблица 5. Параметры корреляционных уравнений термодинамических характеристик кластеризации жирных амидов  $y = (a \pm \Delta a) \cdot K_a + (b \pm \Delta b)$  (объем выборки N=11)

Система	$\Delta H_{298}^{\text{dim}}$ , кДж/моль			
	(a ± Δa)	(b ± Δb)	R	S
Димер 1, p	-10,36±0,40	-8,57±2,00	0,993	2,12
Димер 1, s	-10,17±0,25	-8,94±1,25	0,097	1,32
Димер 2, p	-10,09±0,24	-	0,997	1,29
Димер 2, s	-10,31±0,13	-5,98±0,73	0,999	0,70
$\Delta S_{298}^{\text{dim}}$ , Дж/(моль·К)				
Димер 1, p	-24,24±0,69	-120,05±3,42	0,996	3,64
Димер 1, s	-25,35±0,77	-131,92±3,84	0,096	4,09
Димер 2, p	-23,43±1,79	-93,13±9,81	0,975	1,60
Димер 2, s	-25,73±0,30	-90,55±1,66	0,999	9,49
$\Delta G_{298}^{\text{dim}}$ , кДж/моль				
Димер 1, p	-3,14±0,27	27,20±1,36	0,968	1,44
Димер 1, s	-2,61±0,07	30,37±0,33	0,997	0,35
Димер 2, p	-3,11±0,31	28,94±1,73	0,957	1,67
Димер 2, s	-2,65±0,20	21,01±1,10	0,975	1,06

Вклад от взаимодействия гидрофильных частей молекул амидов в энтальпию и энтропию димеризации был больше (по абсолютному значению) для обоих типов димеров, построенных на основе Мономера1. В случае же Димера 2, р вкладом взаимодействия «голов» в энтальпию димеризации можно пренебречь. Для энтропии димеризации обоих типов димеров, построенных на основе Мономера2, вклад от взаимодействия гидрофильных частей молекул амидов примерно одинаков с учетом стандартного отклонения. В итоге наименьший дестабилизирующий вклад в энергию Гиббса димеризации вносит взаимодействие «голов» Димера 2, s. Однако, поскольку в структурах димеров, построенных на основе Мономера1, как с «последова-

тельной», так и «параллельной» ориентацией «голов» реализуется меньшее число межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий, чем в соответствующих димерах, образованных на основе Мономера2, то образование последних будет более энергетически предпочтительно. При этом более предпочтительным является образование димеров с «параллельным» расположением «голов» в них по сравнению со структурами димеров, в которых гидрофильные «головы» мономеров ориентируются «последовательно».

Близость рассчитанных угловых коэффициентов частных корреляций для димеров алифатических амидов позволяет объединить их в общую:

$$\Delta H_{298}^{\text{dim}} = -(10,23 \pm 0,13) \cdot K_a - (8,90 \pm 0,69) \cdot (n_{1,p} + n_{1,s}) - (1,94 \pm 0,82) \cdot n_{2,p} + (6,39 \pm 0,82) \cdot n_{2,s},$$

[N=44; R = 0,9997; S = 1,40 кДж/моль]; (4)

$$\Delta S_{298}^{\text{dim}} = -(24,69 \pm 0,52) \cdot K_a - (117,94 \pm 2,98) \cdot n_{1,p} - (135,05 \pm 2,98) \cdot n_{1,s} - (86,50 \pm 3,22) \cdot n_{2,p} - (96,03 \pm 3,22) \cdot n_{2,s},$$

[N=4; R = 0,9998; S = 5,54 Дж/(моль·K)]; (5)

$$\Delta G_{298}^{\text{dim}} = -(2,88 \pm 0,12) \cdot K_a + (25,97 \pm 0,68) \cdot n_{1,p} + (31,62 \pm 0,68) \cdot n_{1,s} + (27,72 \pm 0,73) \cdot n_{2,p} + (22,23 \pm 0,73) \cdot n_{2,s},$$

[N=44; R = 0,9963; S = 1,26 кДж/моль]; (6)

где  $K_a$  – число межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий, реализующихся в рассматриваемом димере; его можно определить по следующим формулам:

- для димеров, построенных на основе Мономера1:

$$K_a = \left\{ \frac{n-1}{2} \right\}, \quad (7)$$

- для димеров, построенных на основе Мономера2:

$$K_a = \left\{ \frac{n}{2} \right\}, \quad (8)$$

$n$  – число метиленовых звеньев углеводородной цепи молекул алифатических амидов;  $n_{i,s}$  и  $n_{i,p}$  – дескрипторы взаимодействия соответственно последовательно и параллельно расположенных функциональных групп «голов» в структуре димера;  $i$  отвечает номеру мономера, из которого образован соответствующий димер. Если взаимодействие функциональных групп «голов» реализуется в структуре димера, то  $n_{i,s}=1$  или  $n_{i,p}=1$ , если данное взаимодействие отсутствует, то значение соответствующего дескриптора равно нулю.

Отметим, что значения стандартных отклонений для энтальпии и

энтропии димеризации жирных амидов не превышают таковые для исследованных ранее классов дифильных соединений [20-28].

Графики зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса димеризации алифатических амидов от длины углеводородной цепи приведены на рис. 9–11. На представленных рисунках сплошными линиями изображены регрессионные зависимости, а точками – результаты прямого расчета. Видно, что результаты прямого расчета хорошо согласуются со значениями, полученными на основе корреляционных зависимостей. Из анализа данных, приведенных на данных можно предсказать, что порог самопроизвольной димеризации для Димеров 2,s и Димеров 1,r, Димеров 2,r и Димеров 1,s составит 16, 19, 20 и 21 углеродных атомов в цепи соответственно. Это связано с тем, что, как уже отмечалось ранее, в структуре Димеров 2,s, в отличие от Димера 1,s, реализуется максимально возможное число межмолекулярных  $\text{C-H}\cdots\text{N-C}$ -взаимодействий и присутствует водородная связь между водородом аминокруппы одной молекулы амида и карбоксильным кислородом другой молекулы. Полученные результаты полезны для дальнейшего построения аддитивной схемы для расчета термодинамических параметров кластеризации ассоциатов жирных амидов любой размерности вплоть до 2D-пленок.

### Выводы

Таким образом, в данной работе в рамках полуэмпирического метода РМЗ была изучена термодинамика

процесса димеризации алифатических амидов нормального строения и длиной цепи от 6 до 16 углеродных атомов на поверхности раздела фаз вода/воздух. Установлены структурные параметры четырех устойчивых конформаций мономеров, которые попарно идентичны и являются зеркальными изомерами. Значениями торсионных углов, определяющих положение аминокруппы внутри гидрофильной части молекулы жирных амидов ( $\alpha$ ) и общее положение «головы» молекулы ( $\beta$ ) составили  $164^\circ$  и  $78^\circ$  - для Мономера1 и  $164^\circ$  и  $-84^\circ$  - для Мономера2 соответственно.

Показано, что зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от длины углеводородных цепей для мономеров линейны; соответствующие коэффициенты корреляции превышают 0,999. На основе двух конформаций мономеров были построены димеры с «последовательной» и «параллельной» ориентацией гидрофильных «голов» мономеров в них. Зависимости термодинамических параметров димеризации для них имеют ступенчатый характер, как и в случае изученных ранее классов дифильных соединений.

Выявлено, что самопроизвольная димеризация димера, построенного на основе Мономера2 ( $\alpha=164^\circ$ ,  $\beta=-84^\circ$ ) с «последовательной» ориентацией функциональных групп в нем, возможно при длине углеводородной цепи в 16 атомов углерода, в то время как для остальных димеров она начинается при больших длинах углеводородных радикалов.

### Список использованной литературы

1. Barton, D. Comprehensive organic chemistry [Text] / Barton, D., Ollis, W. D. - N.-Y., Pergamon Press. Carboxylic Acids. Phosphorus compounds, 1979. — V. 2. — 1329 p.
2. Maloney, K. M. Membrane microstructural templates for enzyme domain formation [Text] / Maloney, K. M., Grandbois, M., Salesse, C., Grainger, D. W., et al. // J. Mol. Rec. — 1996. — V. 9. — P. 368–374.
3. Samoylov, A. M. Peptide biosensor for recognition of cross-species cell surface markers [Text] / Samoylov, A. M., Samoylova, T. I., Pathirama, S. T., Globa, et al. // J. Mol. Rec. — 2002. — V. 15. — P. 197–203.

4. Maran, M. C. «Green» amino acid-based surfactants [Text] / Maran, M. C., Pinazo, A., Perez, L., Clapes, P., et al. // *Green Chem.* — 2004. — V. 6. — P. 233–240.
5. Gresshoff, P. M. Amide metabolism of *Chlamydomonas reinhardtii* [Text] / Gresshoff, P. M. // *Arch. Microbiol.* — 1981. — V. 128. — P. 303–306.
6. Jarvis, N. L. Surface Viscosity of Monomolecular Films of Long-Chain Aliphatic Amides, Amines, Alcohols, and Carboxylic Acids [Text] / Jarvis, N. L. // *J. Phys. Chem.* — 1965. — V. 69. — P. 1789–1797.
7. Weinbach, S. P. Effect of cosolvent on the lateral order of spontaneously formed amphiphilic amide two-dimensional crystallites at the air-solution interface [Text] / Weinbach, S. P., Jacquemain, D., Leveiller, F., Kjaer, K., et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1993. — V. 115. — P. 11110–11118.
8. Antunes, P. A. Langmuir films of an amide extracted from *Piperaceae* and its interaction with phospholipids [Text] / Antunes, P. A., Oliveira Jr., O. N., Aroca, R. F., Chierice, G. O., et al. // *Applied Surface Science.* — 2005. — V. 246. — P. 323–326.
9. Susnow, R. Study of amide structure through sensitivity analysis [Text] / Susnow, R., Nachbar, Jr., R. B., Shchutt, C., Rabitz, H. // *J. Phys. Chem.* — 1991. — V. 95. — P. 10662–10676.
10. Wong, M. W. Structure of acetamide: planar or nonplanar? [Text] / Wong, M. W., Wiberg, K. B. // *J. Phys. Chem.* — 1992. — V. 96. — P. 668–671.
11. Watson, T. M. Density Functional Theory Vibrational Frequencies of Amides and Amide Dimers [Text] / Watson, T. M., Hirst, J. D. // *J. Phys. Chem. A.* — 2002. — V. 106. — P. 7858–7867.
12. Dobbs, K. D. Reliable Reaction Enthalpies for Neutral Amide Hydrolysis and the Heat of Formation for Formamide [Text] / Dobbs, K. D., Dixon, D. A. // *J. Phys. Chem.* — 1996. — V. 100. — P. 3965–3973.
13. Papamokos, G. V. Vibrational Frequencies of Amides and Amide Dimers: The Assessment of PW91<sub>XC</sub> Functional [Text] / Papamokos, G. V., Dementropoulos, I. N. // *J. Phys. Chem. A.* — 2004. — V. 108. — P. 7292–7300.
14. Kang, Y. K. Which Functional Form Is Appropriate for Hydrogen Bond of Amides? [Text] / Kang, Y. K. // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — V. 104. — P. 8321–8326.
15. Spector, T. I. Investigation of the Anomalous Solvation Free Energies of Amides and Amines: FEP Calculations in Cyclohexane and PS-GVB Calculations on Amide–Water Complexes [Text] / Spector, T. I., Kollman, P. A. // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — V. 102. — P. 4004–4010.
16. Stewart J. J. MOPAC 2000.00 Manual [Text] / Stewart J. J. — Tokyo, Fujitsu Limited, 1999. — 555 p.
17. Соловьев М.Е. Компьютерная химия [Текст] / М.Е. Соловьева, М.М. Соловьев. — М., СОЛОН-Пресс, 2005. — 536 с.
18. Stone, A. J. The theory of intermolecular force [Text] / Stone, A. J. — Oxford, Clarendon Press, 1996. — 264 p.
19. Csonka, G.I. The origin of the problems with the PM3 core repulsion function [Text] / Csonka, G.I., Angyan, J.C. // *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. — 1997. — V. 393. — P. 31–38.
20. Vysotsky, Yu.B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of  $\alpha$ -Amino Acids at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu.B., Fomina, E.S., Belyaeva, E.A., Aksenenko E.V. et al. // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — V. 113. — P. 16557–16567.
21. Vysotsky, Yu. B. Quantum-Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of Racemic  $\alpha$ -Amino Acids at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E.A., Fainerman, V.B., et al. // *J. Phys. Chem. B.* — 2011. — V. 115. — P. 2264–2281.
22. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd  $n$ -Alcohols at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V.S., Fainerman, V.B., Vollhardt, D. // *J. Phys. Chem. B.* — 2002. — V. 106. — P. 11285–11294.
23. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — V. 111. — P. 15342–15349.
24. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of  $n$ -Carboxylic Acids at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L., Fainerman, V. B., et al. // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.
25. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of  $n$ -Thioalcohols at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.

26. Vysotsky, Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of Cis Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., et al. // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 4347–4359.
27. Vysotsky, Yu. B. Quantum-Chemical Description of the Thermodynamic Characteristics of Clusterization of Melamine-type Amphiphiles at the Air/Water Interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Shved, A. A., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., et al. // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 13235–13248.
28. Vysotsky, Yu. B. Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface [Text] / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Aksenenko, E. V., et al. // J. Coll. Int. Sci. — 2008. — V. 326. — P. 339–346.
29. Weissbuch, I. Separation of Enantiomers and Racemate Formation in Two-Dimensional Crystals at the Water Surface from Racemic  $\alpha$ -Amino Acid Amphiphiles: Design and Structure [Text] / Weissbuch, I., Berfeld, M., Bouwman, W., Kjaer, K., et al. // J. Am. Chem. Soc. — 1997. — V. 119. — P. 933–942.
30. Kitano, M. Molecular Structure of Acetamide as Studied by Gas Electron Diffraction [Text] / Kitano, M., Kuchitsu, K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1973. — V. 46. — P. 3048–3051.
31. Stull, D. R.; Westrum, E. F., Jr.; Sinke, G. C. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds [Text] / Stull, D. R.; Westrum, E. F., Jr.; Sinke, G. C. — N.-Y., John Wiley & Sons, 1969. — 865 p.
32. Dean, J. Lange's handbook of chemistry [Text] / Dean, J.-N.-Y., McGRAV-HILL, INC., 1999. — 1000 p.
33. Pedley, J. B. Thermochemical Data of Organic Compounds, 2<sup>nd</sup> ed. [Text] / Pedley, J. B., Naylor, R. D., Kirby, S. P.-N.-Y., Capman and Hall, 1986. — 792 p.
34. Taylor, R. The geometry of the N-H...O=C hydrogen bond. 3. Hydrogen-bond distances and angles [Text] / Taylor, R., Kennard, O., Versichel, W. // Acta Cryst. B. — 1984. — V. B40. — P. 280–288.
35. Baker, E. N. Hydrogen bonding in globular proteins. [Text] / Baker, E. N., Hubbard, R.E. // Prog. Biophys. Mol. Biol. — 1984. — V. 44. — P. 97–179.

Надійшла до редколегії 12.01.2012.

© Фомина Е.С., Беляева Е. А., Смирнов Я.Ю., Высоцкий Ю.Б., 2012

УДК 541.1

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

### **КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ СКОЛЬЖЕНИЯ, ЛИНЕЙНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРЕ ПЕРОВСКИТА**

*Формирование структурно-чувствительных свойств функциональных материалов связано с их дефектностью. В данной работе методами кристаллографии проанализировано возможное строение и энергетическая устойчивость плоскостных дефектов в структуре перовскита, в частности дефектов упаковки, образующихся при пластической деформации и не связанных с нарушением стехиометрии.*

**Ключевые слова:** структура перовскита, модель жестких сфер, протяженные дефекты, дислокации, дефекты упаковки, плоскости скольжения.

*Формування структурно-чутливих властивостей функціональних матеріалів пов'язане з їх дефектністю. У даній роботі методами кристаллографії проаналізовано можливу будову і енергетичну стійкість площинних дефектів в структурі перовскіту, зокрема дефектів упаковки, що утворюються при пластичній деформації і не пов'язаних з порушенням стехіометрії.*

**Ключові слова:** структура перовскіту, модель жорстких сфер, протяжні дефекти, дислокації, дефекти упаковки, площина ковзання.

Широко известна роль протяженных дефектов (дислокаций, дефектов упаковки и др.) в формировании важнейших свойств – пластичности и прочности – металлов и сплавов

[1, 2–6]. Исследования протяженных дефектов в неметаллических объектах длительное время сдерживались трудностью изготовления из них тонких фольг для просвечивающей элек-

тронной микроскопии – наиболее мощного средства прямого наблюдения линейных и поверхностных дефектов. Создание и развитие техники ионного утонения, совпавшее по времени с годами интенсивного изучения лунных минералов, устранили принципиальные методические трудности, а полученные результаты микроскопических исследований опровергли распространенное ранее мнение о несущественной роли протяженных дефектов в малопластичных неметаллических веществах, стимулировав огромный интерес к их изучению [7, 8].

Цель настоящей работы – теоретический кристаллографический анализ строения возможных протяженных дефектов в структуре перовскита, на основе которой реализуются целые семейства материалов с особыми функциональными свойствами. Рассмотрим сначала несовершенства, не связанные с нарушением стехиометрии.

Структура перовскита  $ABO_3$  характеризуется плотнейшей упаковкой ионов кислорода и металла А (рис.1). Плотнупакованные плоскости  $\{111\}$  содержат в направлениях  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  плотноупакованные ряды, состоящие только из анионов, которые через один чередуются с рядами, составленными попеременно анионами и катионами А. Все тетраэдры  $AO_3$  в плотнейшей упаковке образованы тремя анионами и одним катионом А и не заселены. Из каждых четырех октаэдров в упорядоченной структуре три  $A_2O_4$  образованы четырьмя анионами и двумя катионами А, занимающими противоположные вершины, а один  $O_6$  – только анионами. Все октаэдрические узлы первого типа в плотнейшей упаковке не заселены, в то время как все пустоты внутри анионных октаэдров заняты катионами металла В.

Кристаллографический анализ плотноупакованных структур по существу основан на применимости к составляющим кристалл частицам модели жестких сфер. Эта модель достаточно удачно отвечает основным

особенностям взаимодействия частиц в кристаллах с ненаправленными химическими связями (т.е. металлическими, ионными, ван-дер-ваальсовыми): быстрое нарастание сил отталкивания вследствие перекрытия заполненных электронных оболочек при сближении атомов на расстояния меньше равновесных, центральную симметрию и ненаправленность сил притяжения.

Согласно выводам теории дислокаций [1, 5], подвижность дислокаций, а значит, и возможность пластической деформации тем выше (а барьер Пайерлса – критическое напряжение старта дислокаций – тем ниже), чем меньше величина вектора Бюргерса  $\vec{b}$  (энергетический критерий Франка) и больше межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$  по нормали к плоскости скольжения. Поэтому направление скольжения почти всегда совпадает с плотноупакованным, а плоскостями легкого скольжения являются кристаллографические плоскости с малыми индексами и высокой ретикулярной плотностью. Если в скольжении принимают участие расщепленные дислокации, плоскостью скольжения должна быть плоскость с низкой энергией дефекта упаковки.

В структуре перовскита наибольшие межплоскостные расстояния следующие:  $d_{111} = a/\sqrt{3} = 0,577 a$ ,  $d_{100} = 0,500 a$ ,  $d_{110} = a/(2\sqrt{2}) = 0,354 a$ , где  $a$  – параметр элементарной ячейки. Рассмотрим соответствующие им системы скольжения.

### 1. Скольжение в плоскостях типа $\{111\}$ .

Если пренебречь различием между катионами А и анионами О, последовательность атомных слоев  $\{111\}$  в структуре перовскита аналогична упаковке в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке (рис.1 а).

При обсуждении плотноупакованных структур общепринято обозначать последовательность атомных (шаровых) слоев вдоль  $\langle 111 \rangle$  ГЦК решетки как  $abcabc$ , а вдоль  $[0001]$



чен узел катиона А, а номерами 2, 3 и 4 – анионные узлы. Все остальные узлы (или шары при их правильной упаковке) в каждом из слоев могут быть получены тождественными трансляциями выбранных четырех неэквивалентных позиций и таким образом приобретают соответствующие обозначения (рис.1б). На рисунке 1б обозначены также узлы третьего слоя с, атомы которого не изображены на проекции. Последовательность *abc* полностью характеризует повторяемость упаковки вдоль  $\langle 111 \rangle$  в перовскитовой структуре, и, следовательно, система обозначений узлов плотноупакованных слоев в проекции на  $\{111\}$  (рис.1б) является полной.

Все проекции тетра- или октаэдрических пустот, образуемых плот-

ноупакованными шарами, совпадают с какими-либо из уже обозначенных позиций. Так каждый из тетраэдрических (незаселенных) узлов между атомами слоев *a* и *b* проектируется в атом нижнего *a* или *b* верхнего слоя, а каждый из октаэдрических узлов – в один из атомов слоя *c*. Это позволяет присвоить пустотам в плотнейшей упаковке соответствующие обозначения из числа уже введенных. Например, катионы В в октаэдрических узлах между слоями *a* и *b* занимают позиции *c1*, между слоями *b* и *c* – *a1*, между слоями *a* и *c* – *b1*.

Заселенность структуры перовскита по слоям  $\{111\}$  в принятой системе обозначения узлов схематически представлена в табл. 1.

**Таблица 1.** Заселенность слоев  $\{111\}$  в перовскитовой структуре

$z \cdot 2 \sqrt{3} / a$	Заселенные узлы	Заселяющие ионы
4	<i>c1, c2, c3, c4</i>	А, О, О, О
3	<i>a1</i>	В
2	<i>b1, b2, b3, b4</i>	А, О, О, О
1	<i>c1</i>	В
0	<i>a1, a2, a3, a4</i>	А, О, О, О
-1	<i>b1</i>	В
-2	<i>c1, c2, c3, c4</i>	А, О, О, О

Рассмотрим скольжение плотноупакованного слоя *b* (а с ним и всей верхней части кристалла) по слою *a*. Возможные направления векторов Бюргерса скользящих дислокаций указаны на рис.1б. Наиболее низкий барьер Пайерлса отвечает направлениям элементарных смещений типа  $\langle \bar{2}11 \rangle$ : при этом шар верхнего слоя по «желобу» смещается из лунки *b* в соседнюю лунку *c* между атомами нижнего слоя. Кратчайший вектор тождественной трансляции  $a \langle \bar{1}10 \rangle$  лежит в плотноупакованном направлении и согласно энергетическому критерию Франка является наиболее вероятным вектором Бюргерса полной дислокации. На уровне элементарных смещений шаров прохождения полной дислокации  $a \langle \bar{1}10 \rangle$  не

является одноступенчатым процессом. Например, при векторе Бюргерса  $[\bar{1}01]$  ион А, находящийся первоначально в регулярном положении *b1*, будет смещаться к соседнему регулярному положению по маршруту

$$b1 - c1 - b3 - c2 - b1 \quad (1)$$

(от лунки к лунке в слое *a*). Ввиду устойчивого положения шаров в лунках плотноупакованного слоя в плоскости скольжения могут возникнуть области, где ионы верхнего слоя занимают нерегулярные положения относительно ионов нижнего слоя. Эти области представляют собой дефекты упаковки, а границы между ними и между дефектами упаковки и совершенной частью кристалла – частичные дислокации. Для системы сколь-

жения  $\langle \bar{1}01 \rangle$   $\{111\}$  полная дислокация может расщепиться на четыре частичных дислокаций, соответствующих дислокациям Шокли в ГЦК ре-

шетке, и три дефекта упаковки, как показано схематически на рис.2а. Расщепление соответствует следующей дислокационной реакции

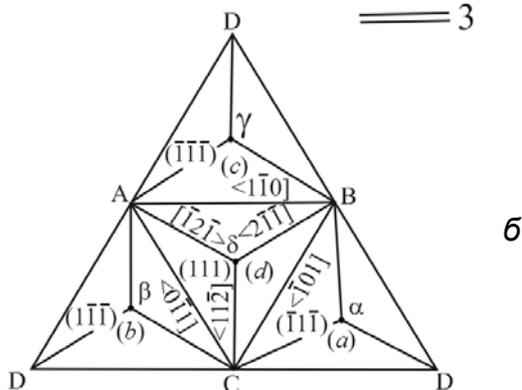
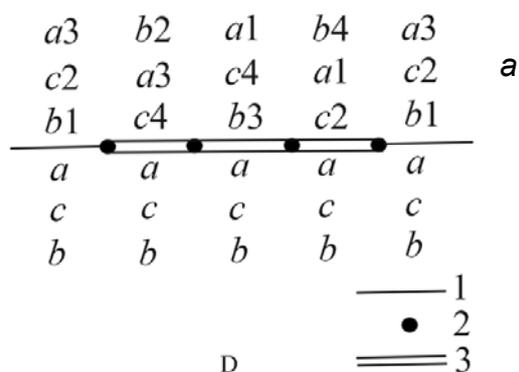
$$\langle \bar{1}01 \rangle = \frac{1}{6} \langle \bar{2}11 \rangle + \frac{1}{6} \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle + \frac{1}{6} \langle \bar{2}11 \rangle + \frac{1}{6} \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle \quad (2)$$

или

$$2\text{СВ} = \text{С}\delta + \delta\text{В} + \text{С}\delta + \delta\text{В} \quad (2a)$$

где последнее уравнение записано в символике стандартного тетраэдра Томпсона (рис.2б), удобного для анализа дислокационных процессов в ГЦК структурах [166, 261, 264].

лородные октаэдры  $\text{O}_6$ , зато появляются октаэдры с одним катионом  $\text{AO}_5$  и октаэдры  $\text{A}_2\text{O}_4$  с двумя катионами, расположенными на одном ребре. Вместо тетраэдров состава  $\text{AO}_3$  появляются чисто кислородные тетраэдры  $\text{O}_4$  и тетраэдры состава  $\text{A}_2\text{O}_2$ .

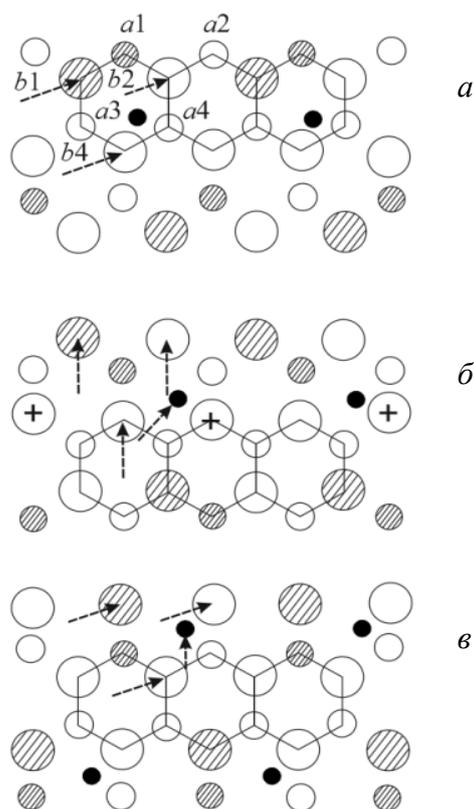


**Рис. 2.** Схема расщепления полной дислокации  $1/2 \langle \bar{1}10 \rangle$  в плоскости скольжения  $\{111\}$  (а). 1 – плоскость скольжения, 2 – частичная дислокация  $1/6 \langle \bar{2}11 \rangle$ , 3 – дефект упаковки. В каждом из слоев выше плоскости скольжения один из ионов выбран в качестве реперного и указаны его новые положения после сдвига.

Принятые обозначения в стандартном тетраэдре Томпсона (б)

Дефекты упаковки, образующиеся при расщеплении скользящей дислокации с  $\bar{b} \langle \bar{1}01 \rangle$ , обладают рядом особенностей (рис.3).

Прежде всего, необходимо отметить изменение характера координационных полиэдров. В плоскости скольжения исчезают чисто кис-



**Рис. 3.** Структуры дефектов упаковки, возникающие в решетке перовскита при скольжении  $\langle \bar{1}01 \rangle$   $\{111\}$ . Смещения ионов верхнего слоя составляют:  $b_1$ – $c_4$  (а),  $b_1$ – $b_3$  (б),  $b_1$ – $c_2$  (в)

Пунктирными стрелками на рисунке показаны смещения атомов верхнего слоя  $b$  при последовательном прохождении частичных дислокаций типа  $\frac{1}{6} \langle \bar{2}11 \rangle$ , которое соот-

ветствует рассматриваемому маршруту (4.1) смещений иона из регулярного положения  $b_1$ . При скольжении плотноупакованных слоев друг по другу катионы В, занимающие октаэдрические междоузлия в регулярной структуре, не могут, очевидно, сохранить свое первоначальное положение по отношению к каждому из слоев и должны смещаться в новые октаэдрические узлы. Направления смещений ионов В отличаются при этом на  $\sim 60^\circ$  от направлений смещений ионов в плотноупакованных слоях. Такой механизм движения катионов в плотноупакованной структуре анионов впервые наблюдался Кронбергом в корунде и назван синхросдвигом [9, 10]. В результате несимметричного расположения катионов А в октаэдрах плотнейшей упаковки катионы В смещаются из центров октаэдров.

С помощью кристаллографических признаков легко установить неустойчивость строения дефектов упаковки в плоскостях  $\{111\}$  перовскитовой решетки. Согласно закону Полинга в устойчивой ионной структуре валентность каждого аниона равна сумме валентных усилий соседних с ним катионов [11]. Под валентным усилием подразумевается отношение  $z/K$ , где  $z$  — валентность катиона, а  $K$  — его координационное число. Для катионов А, занимающих смежные вершины октаэдров, и для анионов в вершинах тетраэдров  $O_4$  (обозначены знаком «+» на рис.3б) в ближайшем окружении не хватает одного иона противоположного знака. Отклонение от правила Полинга для обоих ионов равно  $1/6$ . Неустойчивость (повышенная энергия) структуры дефектов упаковки обусловлена силами отталкивания ионов одного знака, оказавшихся в результате скольжения в соседних узлах.

Таким образом, дефекты упаковки, возникающие при скольжении в плоскостях  $\{111\}$  перовскитовой решетки, должны иметь достаточно вы-

сокую энергию образования, что соответствует очень малым расстояниям между частичными дислокациями, возникающими при диссоциации по реакции (2). В то же время структуры всех трех типов дефектов упаковки весьма близки между собой. Поэтому частичные дислокации в плоскости скольжения  $\{111\}$  должны легко расщепляться. Например

$$\frac{1}{2} \langle \bar{1}01 \rangle = \frac{1}{6} \langle \bar{2}11 \rangle + \frac{1}{6} \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle \quad (3)$$

или

$$CB = C\delta + \delta B \quad (3a)$$

## 2. Скольжение в плоскостях типа $\{100\}$

Плоскости  $\{100\}$  перовскитовой решетки содержат два взаимноперпендикулярных плотноупакованных ряда:  $\langle 011 \rangle$  и  $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$ . В направлениях  $\langle 011 \rangle$  попеременно чередуются слои состава АО) ионы А и О чередуются в плотноупакованных направлениях) и  $VO_2$  (чисто кислородные плотноупакованные ряды).

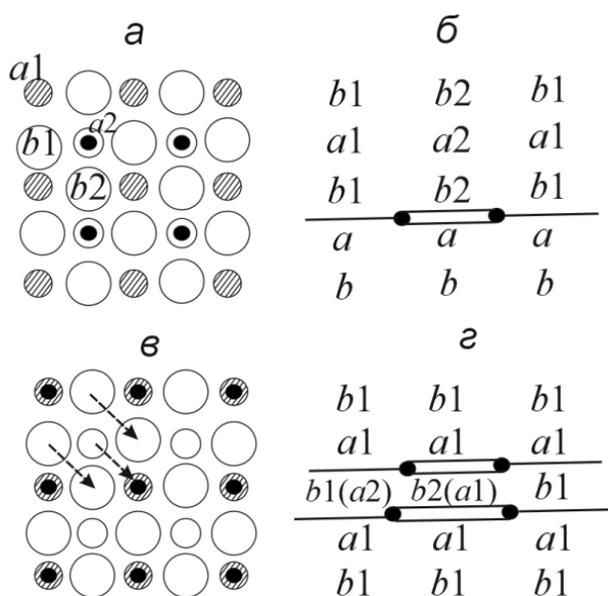
В каждом слое могут быть выделены по две кристаллографически неэквивалентные позиции в плотноупакованных рядах:  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$  (рис.4а).

Позиции катионов В в слоях  $b$  проектируются в узлы  $a_2$  соседнего слоя  $a$  регулярной структуры. В терминах принятой системы обозначений узлов заселенность слоев  $\{100\}$  описывается так, как показано в табл. 2.

**Таблица 2.** Заселенность слоев  $\{100\}$  перовскитовой решетки

Высота слоя $z' \cdot 2/a$	Заселенные узлы	Заселяющие ионы
2	$a_1, a_2$	А, О
1	$a_2, b_1, b_2$	В, О, О
0	$a_1, a_2$	А, О
-1	$a_2, b_1, b_2$	В, О, О

Кратчайший вектор тождественного преобразования  $\langle 010 \rangle$  лежит в направлении чередования знаков заряда ионов и поэтому не может быть направлением легкого скольже-



**Рис. 4.** Скольжение в плоскостях  $\{100\}$ : проекция регулярной структуры в направлении  $\langle 100 \rangle$  (а), схема образования (б) и структура (в) дефекта упаковки  $1/2\langle 100 \rangle\{100\}$ ; схема расщепления на половинные дислокации в двух смежных плоскостях скольжения  $\{100\}$  (г)

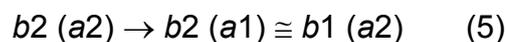
ния в ионном кристалле. Ряды одинаково заряженных ионов вытянуты вдоль направлений  $\langle 011 \rangle$ . В плоскостях  $b$  вектор  $1/2\langle 011 \rangle$  соответствует тождественной трансляции в подрешетке кислорода. Это наводит на мысль о возможности расщепления полной дислокации с вектором Бюргерса  $\langle 011 \rangle$  на частичные (половинные)

$$\langle 011 \rangle = \frac{1}{2}\langle 011 \rangle + \frac{1}{2}\langle 011 \rangle \quad (4)$$

Схема расщепления по реакции (4) приведена на рис.4б, а структура образующегося дефекта упаковки – на рис.4в. Дефект упаковки не нарушает когерентность кислородной подрешетки, но производит «сбой» в подрешетке катионов А: выше плоскости дефекта они занимают положения  $a2$ , ниже –  $a1$ . Если рассматривать ионные составляющие А и О перовскитовой решетки как компоненты упорядоченного раствора, то подобный сбой следует трактовать как антифазную границу. Все координационные октаэдры с центрами в слое  $b$  непосредственно над плоскостью

скольжения имеют нерегулярный состав  $AO_5$ . Энергия дефекта упаковки повышена из-за электростатического отталкивания между близко расположенными катионами А и В.

Существует интересная возможность значительного расщепления дислокация при скольжении в плоскостях  $\{100\}$ . Представим, что расщепление полных дислокаций по реакции (4) происходит одновременно в двух соседних плоскостях скольжения по обе стороны слоя  $b$ . Как видно из схемы такого процесса (рис.4г), по обе стороны сдвоенного дефекта упаковки кристаллические решетки когерентны. Когерентна и кислородная подрешетка в слое  $b$ , лежащего между дефектами упаковки, так как смещение  $b1$  —  $b2$  составляет полную трансляцию в этой подрешетке. Нарушение когерентности связано со сбоем только в подрешетке ионов В, пока они сохраняют в слое свои первоначальные позиции  $a2$ . Однако при скольжении катионы В могут быть смещены по механизму синхросдвига в соседние узлы  $a1$ :



Заселение слоя  $b2(a1)$  полностью тождественно слою  $b1(a2)$ , различие состоит лишь в выборе порядка нумерации неэквивалентных позиций в кислородной подрешетке. В результате кристаллическая структура оказывается полностью когерентной при пересечении двойного дефекта упаковки и его энергия равна нулю (по существу, в этом месте решетки теперь вообще нет дефекта). Некоторая избыточная энергия будет связана, конечно, с отталкиванием двух частичных дислокаций одного знака по каждую из сторон двойного дефекта. В результате отталкивания «двойной дефект» будет окаймлен единичным дефектом между частичными дислокациями, структура которого рассмотрена выше.

Таким образом, анализ показывает возможность значительного расщепления на половинные дислокации переползанием и скольжением по системе  $\langle 011 \rangle \{100\}$  в двух смежных плоскостях, граничащих с кислородными слоями  $b$ .

### 3. Скольжение в плоскостях типа $\{110\}$

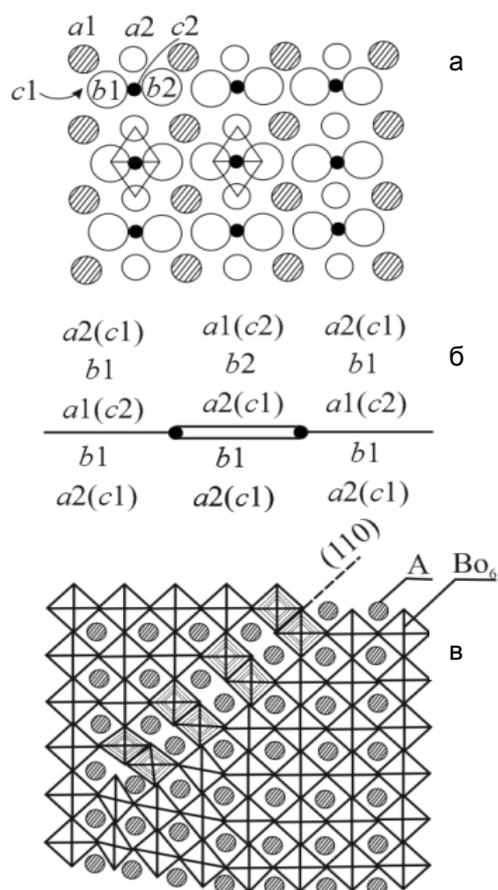
Каждая из таких атомных плоскостей содержит плотноупакованные ряды только в одном направлении  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . В направлении  $\langle 110 \rangle$  попеременно чередуются плоскости составов  $ABO$  ( $a$ ) и  $O_2$  ( $b$ ). Катионы  $B$  не проектируются ни в один из узлов плотноупакованных рядов на плоскости  $\{110\}$  и для занимаемых ими позиций необходимо ввести специальные обозначения (рис.5а). Периодичность чередования слоев, как видно из табл.3, характеризуется последовательностью ...  $a1\ b\ a2\ b\ \dots$

**Таблица 3.** Заселенность слоев  $\{110\}$  перовскитовой решетки

Высота слоя	Заселенные узлы	Заселяющие ионы
2	$a1, a2, c1$	A, O, B
1	$b1, b2$	O, O
0	$a1, a2, c2$	A, O, B
-1	$b1, b2$	O, O
-2	$a2, a1, c1$	A, O, B

В чисто кислородных слоях  $b$  кратчайший вектор плотноупакованного направления  $1/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle$  отвечает тождественной трансляции; следовательно, расщепление дислокаций по реакции (4) вероятно и в плоскостях скольжения  $\{110\}$ . Для структуры возникающего дефекта упаковки (рис.5б) характерен «сбой фазы» катионных плоскостей на противоположных сторонах дефекта. Эта особенность очень ясно видна на проекции вдоль направления  $\langle 001 \rangle$  (рис.5в).

В плоскости дефекта упаковки кислородные октаэдры сопряжены своими ребрами. Пользуясь терминологией, используемой для упоря-



**Рис. 5.** Скольжение в плоскостях  $\{110\}$ : проекция регулярной структуры в направлении  $\langle 110 \rangle$  (а), схема образования (б) и структура (в) дефекта упаковки (антифазной границы)  $1/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle \{110\}$

доченных сплавов, такой дефект следует классифицировать как антифазную границу. Энергия антифазной границы  $1/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle \{110\}$ , очевидно, достаточно велика – она обусловливается сильным электростатическим отталкиванием ионов одинакового знака в соседних с плоскостью скольжения плотноупакованных рядах  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Следовательно, значительное расщепление по реакции (4) в одной плоскости скольжения  $\{110\}$  маловероятно.

Однако, как и в случае скольжения  $\langle 011 \rangle \{100\}$ , при одновременном расщеплении полных дислокаций на половинные в соседних плоскостях скольжения по обе стороны от чисто кислородного слоя  $b$  когерентность решетки при пересечении двойного дефекта полностью восстанавливается. Отметим, что в данном случае

для восстановления когерентности нет необходимости каких-либо дополнительных смещений ионов, например, синхросдвига катионов В. Таким образом, в системе скольжения  $\langle 1\bar{1}0 \rangle \{110\}$  также возможно значительное расщепление на половинные дислокации в двух смежных плоскостях скольжения.

Сопоставляя результаты анализа систем скольжения в плоскостях  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ , отметим, что хотя в указанной последовательности их перечисления значительно снижаются межплоскостные расстояния (и, следовательно, повышается глубина лунок — высота барьеров Пайерлса, определяющих легкость скольжения дислокаций), в этом же направлении повышается вероятность образования двойного дефекта упаковки с малой энергией. Поэтому легкость скольжения по плоскостям  $\{100\}$  и  $\{110\}$ , очевидно, не только не меньше, но даже больше, чем по плотноупакованным плоскостям  $\{111\}$ .

Низкая энергия двойного дефекта упаковки связана с восстановлением когерентности решетки при расщеплении на половинные дислокации в двух смежных плоскостях скольжения, между которыми заключен слой, содержащий только кислородные плотноупакованные ряды, либо дополнительно к анионным рядам малые катионы В. В последнем случае для восстановления когерентности необходим дополнительный синхросдвиг в подрешетке В.

Обратим внимание, что чисто кислородные слои  $O_3$  с плотноупакованными рядами имеются и в системе плоскостей  $\{112\}$  перовскитовой решетки, где они чередуются с чисто

катионными слоями состава АВ. Отсюда следует возможность значительного расщепления по реакции (4) в двух смежных слоях АВ и, следовательно, можно предсказать существенную роль скольжения по системе  $\langle 1\bar{1}0 \rangle \{112\}$ .

### Выводы

Методами кристаллографии проанализированы возможное строение и энергетическая устойчивость плоскостных дефектов в структуре перовскита, в частности дефектов упаковки, образующихся при пластической деформации и не связанных с нарушением стехиометрии. Установлена высокая энергия дефектов упаковки, возникающих при диссоциации полных дислокаций в плотноупакованных плоскостях  $\{111\}$ , которая обусловлена искажениями координационных полиэдров и значительными отклонениями от выполнения правил Полинга устойчивости структур ионных кристаллов.

Показана возможность энергетически выгодной диссоциации ядер полных дислокаций на половинные по реакции

$$\langle 011 \rangle = \frac{1}{2}\langle 011 \rangle + \frac{1}{2}\langle 011 \rangle$$

путем переползания в соседнюю плоскость скольжения относительно атомного слоя, составленного из чисто анионных плотно упакованных рядов. Такая диссоциация составляет механизм легкого дислокационного скольжения в структуре перовскита. В соответствии с этой моделью малоиндексными плоскостями легкого скольжения являются:  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{211\}$ .

### Список использованной литературы

1. Хирт Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. — М.: Атоиздат, 1972. — 599 с.
2. Фридель Ж. Дислокации / Ж. Фридель. — М.: Мир, 1967. — 626 с.
3. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций / С. Амелинкс. — М.: Мир, 1968. — 440 с.
4. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. — М.: Металлургия, 1975. — 208 с.
5. Полухин П.И. Физические основы пластической деформации / П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Воронцов. — М.: Металлургия, 1982. — 584 с.

6. Миркин Л.И. Физические основы прочности и пластичности / Л.И. Миркин. — М.: Изд-во МГУ, 1968. — 538 с.
7. Электронная микроскопия в минералогии / Сб. под ред. Венка Г.-Р. — М.: Мир, 1979. — 541 с.
8. Application of Transmission Electron Microscopy to Engineering Practice in Ceramics (a Special Issue) // J. Amer. Ceram. Soc. — 1979. — V. 62, № 5–6. — P. 225–304.
9. Hornstra J. Dislocation, Stacking Faults and Twins in the Spinel Structure / Hornstra J. // J. Phys. Chem. Solids. — 1960. — V. 15, № 3/4. — P. 311–323.
10. Kronberg M.L. Plastic Deformation of Single Crystals of Sapphire: Basal Slip and Twinning / Kronberg M.L. // Acta Metall. — 1957. — V. 5, № 9. — P. 508–524.
11. Prisedsky V.V. Electron Microscopy Study of Structure Defects in PZT Materials / Prisedsky V.V., Pan'ko G.F., Klimov V.V. // Abstracts of Fifth International Meeting on Ferroelectricity, Penn-State University. — 1981. — P. 16–31.

Надійшла до редколегії 30.01.2012.

© Приседский В.В., Волкова Е.И., 2012

УДК 541.123

**В.Г.Матвиенко, Л.С.Нифантова, Н.Ю.Траховцов, В.В.Кулик (ДонНТУ)**

### **ФЛЮИДНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА-ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОН ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ**

*В ячейке переменного объема изучено равновесие жидкость – пар, жидкость – жидкость – пар в системе диоксид углерода – диэтиленгликоль –  $\gamma$ -бутиролактон при температурах 0–50°C и давлениях до 9 МПа. Установлены концентрационные границы области расщепления в жидкой фазе.*

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, природный газ, диоксид углерода, осушка газа.

*В комірці змінного об'єму вивчено рівновагу рідина – пара, рідина – рідина – пара в системі диоксид вуглецю – диетиленгліколь –  $\gamma$ -бутиролактон при температурах 0–50°C і тиску до 9 МПа. Встановлені концентраційні межі області розшарування в рідкій фазі.*

**Ключові слова:** фазові рівноваги, природний газ, диоксид вуглецю, осушка газу.

При подготовке природного газа к транспорту, а также при очистке технологических газов, применяемых в качестве сырья для синтеза разнообразных органических продуктов, в качестве осушителя широкое распространение получил диэтиленгликоль (ДЭГ) [1, 2]. Эффективность осушки газа существенно увеличивается при понижении температуры процесса. Однако из-за высокой вязкости и высокой температуры кристаллизации ДЭГ невозможно использовать для этих целей при температурах ниже 10°C.  $\gamma$ -бутиролактон ( $\gamma$ -БЛ) по сравнению с ДЭГ обладает гораздо меньшей вязкостью и более низкой температурой кристаллизации. Смеси ДЭГ с  $\gamma$ -БЛ имеют невысокую вяз-

кость и низкие температуры кристаллизации и могут быть использованы в процессах низкотемпературной осушки газа. Одним из распространенных компонентов природного газа, который необходимо удалять перед подачей газа в магистральные газопроводы, является диоксид углерода [1]. На кафедре физической и органической химии Донецкого национального технического университета ранее была изучена растворимость диоксида углерода в  $\gamma$ -БЛ и ДЭГ [3,4]. При высоком парциальном давлении этого газа растворимость его в ДЭГ настолько велика, что ДЭГ можно использовать и в качестве поглотителя CO<sub>2</sub>. Растворимость диоксида углерода в ДЭГ носит ограниченный характер, то есть

возникает расслоение в жидкой фазе, при этом с понижением температуры область гетерогенности жидкость<sub>1</sub> + жидкость<sub>2</sub> сужается. Вторая (легкая) жидкая фаза появляется при давлении, совпадающем (в пределах ошибок определения) с давлением сжижения чистого диоксида углерода [3], что свидетельствует об очень малой концентрации в ней ДЭГ. Растворимость диоксида углерода в  $\gamma$ -БЛ носит неограниченный характер [4], однако при температурах, превышающих критическую температуру летучего компонента — диоксида углерода (+31,04°C), наблюдается расслоение в жидкой фазе в области составов с высоким содержанием диоксида углерода, причем с ростом температуры область расслоения расширяется. Поскольку в литературе отсутствуют данные по фазовым равновесиям в системе CO<sub>2</sub> - ДЭГ -  $\gamma$ -БЛ, нами было проведено экспериментальное исследование фазового поведения этой системы при температурах 0–50°C и давлениях до 9 МПа.

Экспериментальное исследование проводилось на установке с ячейкой переменного объема [5]. Установка включала в себя снабженную малогабаритным вентилям ячейку равновесия из прозрачного кварцевого стекла, содержимое которой сжималось ртутным поршнем и перемешивалось с помощью внутренней никелевой мешалки. Движение последней вызывалось осевым перемещением наружного кольцевого магнита.

По навескам компонентов (ДЭГ и  $\gamma$ -БЛ) на аналитических весах готовились двухкомпонентные растворители нужного состава, которые помещались в запаиваемые стеклянные ампулы, откуда они отбирались в требуемом количестве при загрузке ячейки равновесия. Во взвешенную на аналитических весах ячейку равновесия (масса около 60 г) с помощью шприца с длинной иглой загру-

жалось определенное количество двухкомпонентного растворителя и при вакуумировании ячейки проводилось дегазирование жидкости, после чего ячейка вновь взвешивалась для определения массы загруженного растворителя. После этого в ячейку намораживался диоксид углерода при погружении ампулы ячейки в жидкий азот. Перед подачей в ячейку диоксид углерода осушался при пропускании через слой прокаленного хлорида кальция.

Эксперимент проводился в такой последовательности. Ячейка с исследуемой системой с помощью резиновой пробки вставлялась снизу в прозрачный плексигласовый термостат и присоединялась к ртутной линии разделителя масло – ртуть. После термостатирования содержимого ячейки с помощью масляного пресса в разделителе масло – ртуть создавалось давление, превышающее возможное давление внутри ячейки при заданной температуре термостата. При открывании вентиля ячейки равновесия в последнюю поступала ртуть из разделителя, сжимая ее содержимое. Затем после установления равновесия с помощью катетометра измерялись высоты столбов жидкой и газовой фаз в ячейке. По этим данным, используя предварительно проведенную калибровку ампулы ячейки по воде, находили объемы газовой и жидкой фаз. Массу диоксида углерода в газовой фазе определяли по ее объему и литературным значениям коэффициента сжимаемости CO<sub>2</sub> при температуре и давлении эксперимента [6]. После этого определялась масса растворенного диоксида углерода и концентрация раствора.

Температура поддерживалась и измерялась нормальным термометром с погрешностью 0,02 С. Измерение давления с помощью образцового манометра МО-100 проводилось с максимальной ошибкой 40 кПа. Высота столбов фаз в ячейке измерялась катетометром В-630 с абсолютной

ошибкой 0,015 мм при высотах столбов фаз 30–100 мм. В условиях эксперимента равновесие устанавливалось в течение 2–7 минут, что определялось по постоянству давления в процессе перемешивания.

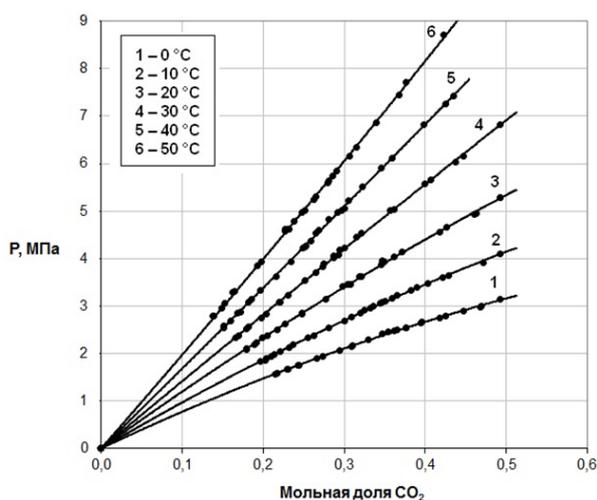
Диэтиленгликоль квалификации «ч» перегонялся при давлении 0,2–0,4 кПа. Отбиралась средняя фракция дистиллята, запаивалась в стеклянные ампулы и затем использовалась в эксперименте. Показатель преломления полученного ДЭГ  $n^{20} = 1,4470$ , содержание воды – 0,036%.

Технический  $\gamma$ -бутиролактон перегоняли при давлении 0,2–0,4 кПа и для проведения эксперимента отбирали среднюю фракцию, которая запаивалась в стеклянные ампулы емкостью 15 мл. Показатель преломления полученного  $\gamma$ -бутиролактона  $n^{20} = 1,4360$ . Содержание воды в таком реактиве, определенное по методу Фишера, составляло 0,07 масс. %.

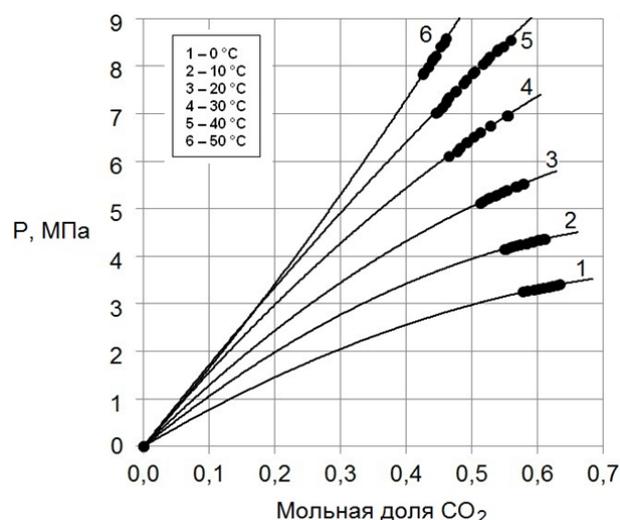
Диоксид углерода (углекислота пищевая), выпущенный из стандартного баллона, конденсировался в стальном баллончике емкостью 100 см<sup>3</sup> при погружении последнего в жидкий азот. Затем три раза прово-

дился цикл вакуумирование – оттаивание – замораживание для удаления следов неконденсирующихся примесей. Выходящий из баллончика диоксид углерода после осушки над плавным хлоридом кальция использовался для загрузки ячейки равновесия. Чистота диоксида углерода проверялась по его критическим параметрам: критической температуре и критическому давлению. В наших опытах критическая температура составляла 31,1°C (литературные данные — 31,04–31,1°C); критическое давление 7,38 МПа совпадало с литературным в пределах ошибок эксперимента.

На рис.1 приведены изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ с мольной долей ДЭГ, равной 0,6754, на рис.2 — изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,4920.



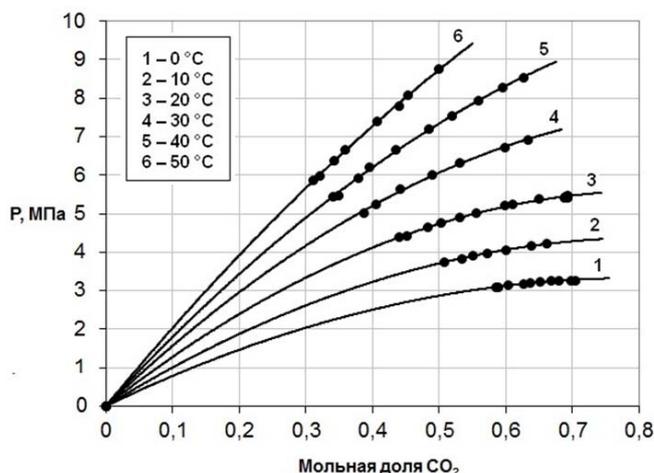
**Рис.1.** Изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,6754



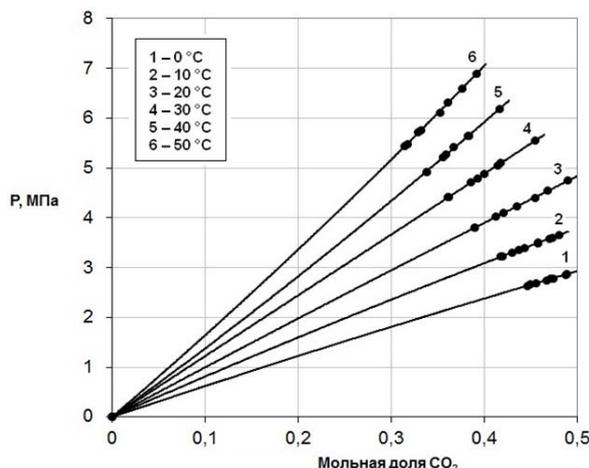
**Рис.2.** Изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,4920

На рис.3 показаны изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ —  $\gamma$ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,3633, на рис.4 приведе-

ны изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ —  $\gamma$ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,3008.



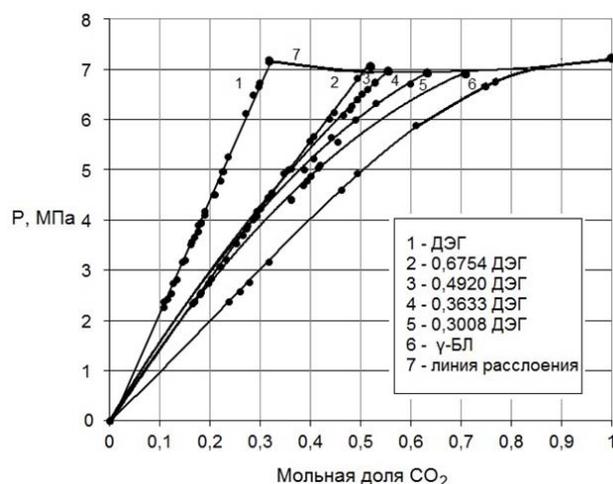
**Рис.3.** Изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,3633



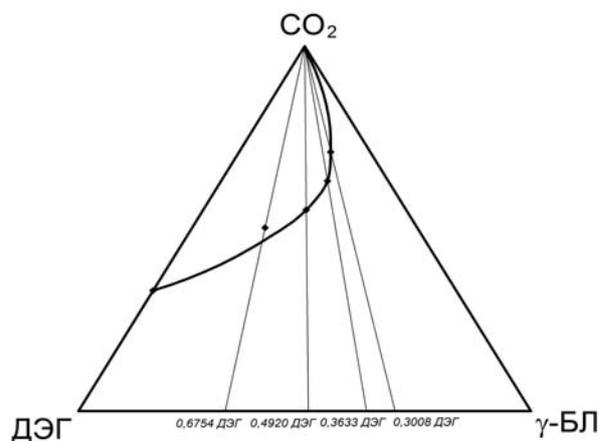
**Рис.4.** Изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,3008

На рис.5 даны проекции изотерм зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в ДЭГ,  $\gamma$ -БЛ, смесях ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ различного состава при температуре 30°C на грань ДЭГ –

СО<sub>2</sub>.объемной диаграммы состояния системы ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ – СО<sub>2</sub>, на рис.6 показана кривая расслоения в жидкой фазе системы диоксид углерода — ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ при температуре 30°C на треугольнике составов.



**Рис.5.** Проекция изотерм зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в ДЭГ,  $\gamma$ -БЛ, смесях ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ различного состава при температуре 30°C на грань ДЭГ – СО<sub>2</sub>



**Рис.6.** Кривая расслоения в жидкой фазе системы диоксид углерода – ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ при температуре 30°C на треугольнике составов

Как и следовало ожидать, в трехкомпонентной системе диоксид углерода — ДЭГ– $\gamma$ -БЛ наблюдается ограниченная растворимость в жидкой фазе, причем область расслоения сужается при увеличении содержания  $\gamma$ -БЛ в растворителе. Анализ полученных данных приводит к выводу о том, что с повышением температуры область гетерогенности жидкость<sub>1</sub> + жидкость<sub>2</sub> в трехкомпонентной системе расширяется, критическая точка ее бинодали приближается с стороне CO<sub>2</sub> –  $\gamma$ -БЛ и при температуре 34°C касается в нижней критической точке равновесия жидкость<sub>1</sub> + жидкость<sub>2</sub> этой двухкомпонентной системы. Начиная с указанной температуры поле гомогенности трехкомпонентной системы разбивается на две изолированные области, которые сужаются с повышением температуры. При этом точка пересечения двух крайних коннод (на сторонах диоксид углерода - ДЭГ и диоксид углерода –  $\gamma$ -БЛ) — вершина диоксида углерода. Все это говорит о том, что кривая расслоения жидкость<sub>1</sub> + жидкость<sub>2</sub> в трехкомпонентной системе должна быть резко ассиметричной относительно ее критической точки, то есть вторая (легкая) жидкая фаза в этой системе представляет собой диоксид углерода с очень малым содержанием других компонентов (ДЭГ

и  $\gamma$ -БЛ). При движении точки по лучу в сторону вершины диоксида углерода в гетерогенной области жидкость<sub>1</sub> + жидкость<sub>2</sub> трехкомпонентной системы давление меняется очень слабо, особенно для растворителей, богатых  $\gamma$ -БЛ. Так, например, при температуре 30°C для растворителя с мольной долей  $\gamma$ -БЛ 0,6992 интервал давлений, в котором объем газовой фазы в ячейке равновесия лежал в пределах от 60 до 0% от объема всей системы, составил 69,01–69,25 бар, то есть всего 0,25 бар. Это означает, что движение точки, отвечающей смеси двух жидких фаз, проходит почти по конноде (на самом деле — по лучу), то есть конноды практически располагаются на лучах, исходящих из вершины диоксида углерода.

Полученные экспериментальные данные позволяют определить такие важные термодинамические характеристики диоксида углерода в растворе как дифференциальные молярные теплоты растворения, активности и коэффициенты активности, избыточные энергии Гиббса, энтропии и другие. Эти данные могут быть использованы для расчета и оптимизации процессов осушки и очистки от диоксида углерода природного газа с использованием смесей ДЭГ –  $\gamma$ -БЛ.

### Список использованной литературы

1. Коуль А.Л. Очистка газа / А.Л. Коуль, Ф.С. Ризенфельд. — М.: Недра, 1968. — 411 с.
2. Семенова Т.А. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес и др. — М.: Химия, 1969. — 392 с.
3. Матвиенко В.Г. Равновесие жидкость-пар в системе диоксид углерода. – диэтиленгликоль / В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. Випуск 144 (12). — 2009. — С. 67–74.
4. Матвиенко В.Г. Равновесие жидкость-пар и объемные свойства жидкой фазы в системе  $\gamma$ -бутиролактон – диоксид углерода при повышенных давлениях / В.Г. Матвиенко, Н.Л. Ярым-Агаев // ЖПХ. — 1999. — Т. 72, № 7. — С. 1085–1089.
5. Ярым-Агаев Н.Л. Растворимость аргона в бензоле и гексане при повышенных давлениях / Н.Л. Ярым-Агаев, В.Г. Матвиенко, Ю.Л. Грознер // — ЖПХ. — 1995. — Т.68, № 2. — С. 198–202.
6. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода / В.В. Алтунин. — М.: Изд-во стандартов, 1975. — 552 с.

Надійшла до редколегії 12.03.2012.

© Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С., Траховцев Н.Ю., Кулик В.В., 2012

УДК 546.06

**В.Д. Александров, А.Ю. Соболев** (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

**ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ КАРБОНАТ НАТРИЯ ДЕСЯТИВОДНЫЙ – СУЛЬФАТ НАТРИЯ ДЕСЯТИВОДНЫЙ, УСТАНОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ДТА**

*Методом дифференциального термического анализа проанализирована и уточнена полученная ранее методом ТА диаграмма состояния системы кристаллогидратов  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . По построенному треугольнику Таммана, и расчёту вида линии ликвидус по уравнению Шредера определён предполагаемый состав эвтектики. Установлено раздвоение тепловых эффектов кристаллизации смеси относительно линии ликвидус и солидус.*

**Ключевые слова:** кристаллогидраты, метод дифференциального термического анализа, треугольник Таммана, уравнение Шредера, раздвоение тепловых эффектов.

*Методом диференційного термічного аналізу проаналізована й уточнена отримана раніше методом ТА діаграма стану системи кристалогідратів  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . З побудованого трикутника Таммана, й розрахунку виду лінії ліквідус за рівнянням Шредера визначений передбачуваний склад евтектики. Встановлено роздвоєння теплових ефектів кристалізації суміші відносно лінії ліквідус та солідус.*

**Ключові слова:** кристалогідрати, метод диференційного термічного аналізу, трикутник Таммана, рівняння Шредера, роздвоєння теплових ефектів.

В работе [1] нами методом термического анализа (ТА) была построена диаграмма состояния бинарных кристаллогидратов в системе

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (КН-10) —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (СН-10).

Эта диаграмма имела необычный вид с непрерывной U-образной кривой ликвидуса и эвтектической прямой при температуре  $T_{\text{э}} = 270\text{K}$ . Линия ликвидус описывалась эмпирическим уравнением

$$T_{\text{л}} = T_{\text{л}} + = -0,45x + 0,48 \cdot 10^{-2}x^2, \quad (1)$$

(где  $x$  – содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в системе КН-10–СН-10), с минимумом  $T_{\text{мин}} = 294\text{K}$  и концентрацией  $x(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 47$  мол%.

Для уточнения типа этой диаграммы в данной работе нами был использован метод дифференциального термического анализа (ДТА).

**Методика эксперимента.** В данной работе исследовались составы с теми же концентрациями, что и в работе [1]. Все смеси в системе СН-10—КН-10 изучались в условиях, в которых индивидуальные кристал-

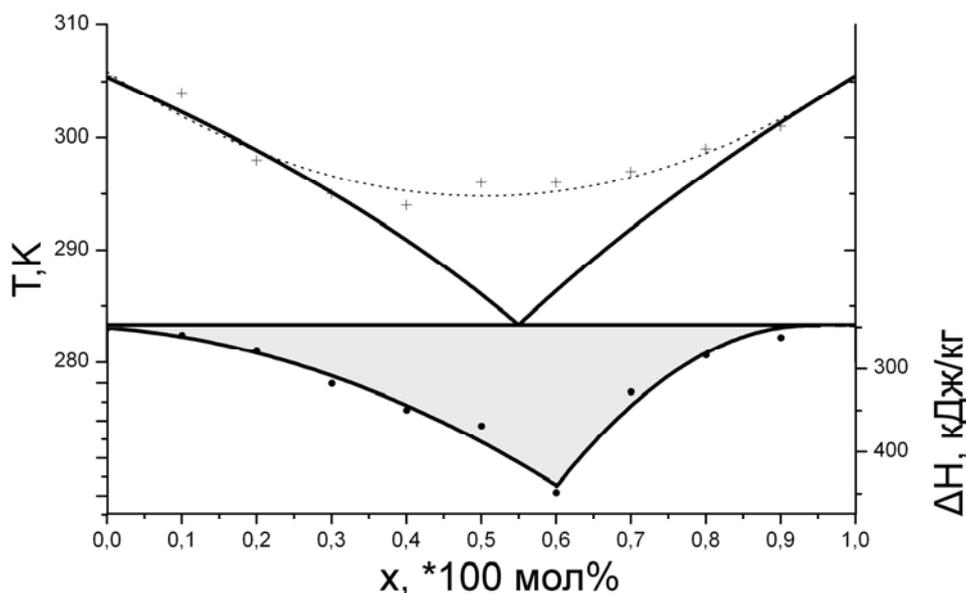
логидраты имели достаточно хорошее переохлаждение. Исследовали смеси, содержащие 0(I), 11 (II), 22(III), 33(IV), 43(V), 53(VI), 63(VII), 72(VIII), 82(IX), 91(X), 100(XI) мол % СН-10. Образцы готовили по стандартной методике [1]. Все образцы, имеющие одинаковые массы по 1 г, помещали в стеклянные пробирки с притёртыми крышечками. Нагрев и охлаждение образцов осуществляли с помощью печи сопротивления в интервале температур от  $-20$  до  $+50^\circ\text{C}$ . Интервал температур подобран так, чтобы все составы имели хорошее переохлаждение. Печь и образцы помещали в морозильную камеру, работающую при температуре  $-30^\circ\text{C}$ . Скорости нагрева и охлаждения подбирались примерно одинаковыми и варьировались в диапазоне 0,1–0,2 К/с. Запись кривых ДТА, а также управление процессами нагрева-охлаждения производилось при помощи измерителя-регулятора ТРМ202 фирмы «Овен» и компьютера. Образцов каждого состава приготавливалось не менее 3-х, количество термоциклов

на каждом составе — не менее 10.

*Результаты и обсуждение.*  
Результаты измерений по ДТА-граммам средних температур ликвидуса  $\langle T_L \rangle$ , солидуса  $\langle T_S \rangle$  и энтальпий  $\langle \Delta H_L \rangle$  занесены в таблицу 1. По данным таблицы 1 построена диаграмма состояния в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , которая оказалась аналогичной диаграмме состояния, построенной методом ТА в работе

[1] (рис.1).

Для уточнения возможного эвтектического состава были привлечены данные по энтальпиям плавления. Пользуясь ими, построен треугольник Таммана и получен предполагаемый состав эвтектики (59 мол%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  + 41 мол%  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (рис.1, нижняя часть).



**Рис. 1.** Диаграмма состояния, построенная по экспериментальным точкам (пунктирная линия) и теоретическим расчетам (сплошная линия)

**Таблица 1.** Составы образцов и соответствующие им средние температуры ликвидуса  $T_L$ , солидуса  $T_S$ , и энтальпии в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

№ образца	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Содержание КН-10 в СН-10, моль %	0	11	22	33	43	53	63	72	82	91	100
$\langle T_L \rangle$ , К	305,5	302	299	297	295,5	294,5	295	296,5	298	302	305,4
$\langle T_S \rangle$ , К	0	-0,5	-2	-2	-1,5	-1	-0,9	-0,8	-0,2	-0,4	-0,8
$\langle \Delta H_L \rangle$ , кДж/кг	251	260	278	318	350	369	449	328	284	263	247

Состав эвтектики также был рассчитан по уравнениям Шрёдера (2), (3) (жирная сплошная линия на рис. 1).

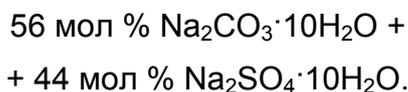
$$T_L = \frac{\Delta H_{\text{КН-10}}}{\frac{\Delta H_{\text{КН-10}}}{T_{\text{КН-10}}} - \frac{R}{M_{\text{КН-10}}} \ln(x_{\text{КН-10}})} x \leq x_3$$

(доэвтектическая область) (2)

$$T_L = \frac{\Delta H_{\text{CH-10}}}{\frac{\Delta H_{\text{CH-10}}}{T_{\text{CH-10}}} - \frac{R}{\mu_{\text{CH-10}}} \ln(x_{\text{CH-10}})},$$

$x \geq x_3$  (заэвтектическая область) (3)

На основании этих уравнений получена эвтектика примерно следующего состава:



Вид линии ликвидус (пунктирная линия) на рис. 1 возможно связан с особенностями строения жидкого раствора, характеризующегося двумя типами водородных связей между молекулами воды, между водородом

воды и кислородом, ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . По-видимому, близость параметров решёток СН-10 и КН-10 способствует непрерывному характеру растворимости этих кристаллогидратов в общей кристаллизационной воде при малых концентрациях одного из компонентов.

В жидком состоянии молекулы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  диссоциируют на ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  с близкими по характеру водородными связями с непрерывным чередованием анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  [2]: однотипными (рис.2) и разнотипными (рис.3).

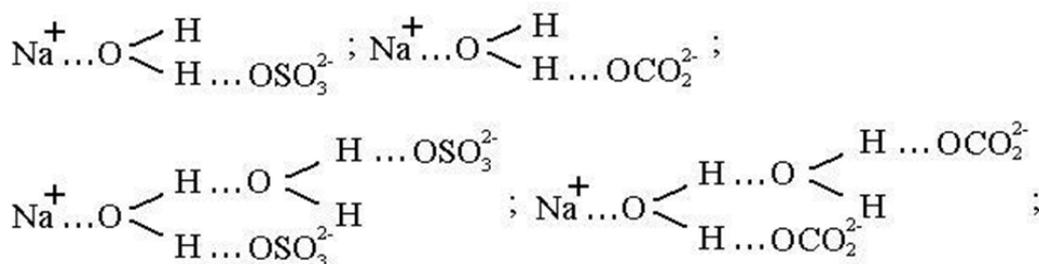


Рис. 2. Однотипные водородные связи

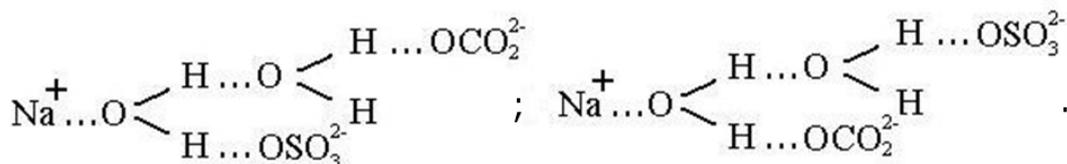


Рис. 3. Разнотипные водородные связи

Подобный порядок Н-связей с анионами может быть обусловлен тем, что энергия прочных водородных связей воды с анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  (7,2–7,4 эВ) несколько меньше подобной связи с анионами  $\text{CO}_3^{2-}$  (7,4–8,2 эВ) и с близостью менее прочных Н – связей: 4,5–4,7 эВ для  $\text{Na}^+$  и 4,5–4,9 эВ для  $\text{CO}_3^{2-}$ .

При кристаллизации подобных растворов последовательность формирования кристаллогидратов, возможно, будет происходить в порядке:  $\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + n\text{H}_2\text{O}$ , т.к. энергии водородных связей в си-

стеме СН-10 больше, чем в системе КН-10 ( $E_{\text{H}} > E_{\text{H}'}$ ). При этом до концентраций ~ 50% будут преобладать кристаллы СН-10, а выше 50% состава растворов – кристаллы КН-10. Наличие смешанных кристаллов, схожих по кристаллохимическим параметрам, вероятнее всего приводит к тому, что линия ликвидус имеет вид, представленный на рис.1. Линия солидуса характеризует, прежде всего, кристаллизацию остатков воды и незакристаллизованных мелких кристаллогидратов обоого типа.

При анализе экзотермических эффектов, наблюдаемых при кристаллизации смесей кристаллогидратов установлено, что наиболее интенсивное тепловыделение при таком фазовом превращении регистрирует-

ся при температурах ликвидуса и солидуса (рис. 4). В то же время, в промежутке между этими температурами признаков тепловыделения на ДТА-граммах не выявляется.



Рис. 4. ДТА-граммы исследованных образцов

На рис. 4, демонстрирующем вид линий ДТА, виден автономный характер экзотермических эффектов при кристаллизации. Необходимо отметить, что подобные ДТА-граммы характерны для всех составов данной системы (включая крайние составы).

Это явление достаточно необычно, поскольку считается, что

процесс тепловыделения при кристаллизации должен происходить непрерывно от температуры ликвидуса до температуры солидуса [3]. Подобное раздвоение термических эффектов иногда наблюдается на практике [4], однако пока не находит своего объяснения.

### Список использованной литературы

1. Александров В.Д. Построение диаграмм состояния резорцин-гидрохинон и пирокатехин-гидрохинон / В.Д. Александров, А.Ю. Соболев, О.В. Соболев // Украинский химический журнал. — 2012. — Т. 78, № 2. — С. 88–93.
2. Коулсон Ч. Валентность / Ч. Коулсон. — М.: Мир, 1965. — 426 с.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. — М.: Metallurgy, 1968. — 288 с.
4. Щebetовская Н.В. Построение диаграмм состояния резорцин-гидрохинон и пирокатехин-гидрохинон методами термического анализа / Н.В. Щebetовская // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2011. — Вып. 16(184). — С. 32–36.

Надійшла до редколегії 06.03.2012.

© Александров В.Д., Соболев А.Ю., 2012

УДК 546.881

О.І. Сазонова, К.Є. Білоусова, Г.М. Розанцев, Н.Д. Щепіна (Донецький національний університет)

### ДЕЯКІ УТОЧНЕННЯ СТАНУ АНІОНІВ МОЛІБДЕНУ(VI) У ПІДКИСЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Запропоновано модель процесів поліконденсації в підкислених розчинах  $\text{MoO}_4^{2-}$ , яка адекватно описує результати рН-потенціометричного титрування, побудовано діаграми розподілу поліаніонів Молибдену (VI) в інтервалі  $C^0(\text{Mo}) = 0,01\text{--}0,05 \text{ M}$  і  $\text{pH} = 1\text{--}8$  ( $Z = 0\text{--}2,5$ ) в присутності нітрат-іонів. Показано, що при  $Z < 1,5$  утворюються полімолибдат-аніони  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  і  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ; а при  $1,5 < Z < 2,5$  – аніони  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$  і  $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{2-}$ . Визначено концентраційні константи утворення поліаніонів і відмічено вплив концентрації на протікання процесів поліконденсації в розчинах. Існування аніонів підтверджено хімічним та ІЧ-

спектроскопічним дослідженням синтезованих солей  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

**Ключові слова:** поліаніони, поліконденсація, Молибден(VI), полімолибдат-аніони, рН-потенціометричне титрування, математичне моделювання.

Предложена модель процессов поликонденсации в подкисленных растворах  $\text{MoO}_4^{2-}$ , адекватно описывающая результаты рН-потенциометрического титрования, построены диаграммы распределения полианионов Молибдена(VI) в интервале  $C^0(\text{Mo}) = 0,01\text{--}0,05\text{ M}$  и  $\text{pH}=1\text{--}8$  ( $Z=0\text{--}2,5$ ) на фоне нитрат-ионов. Показано, что при  $Z<1,5$  образуются полимолибдат-анионы  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ; а при  $1,5<Z<2,5$  – анионы  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$  и  $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{2-}$ . Определены концентрационные константы образования полианионов и отмечено влияние концентрации на протекание процессов поликонденсации в растворах. Существование анионов подтверждено химическим и ИК-спектроскопическим исследованием синтезированных солей  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

**Ключевые слова:** полианионы, поликонденсація, Молибден(VI), полимолибдат-анионы, рН-потенціометрическое титрование, математическое моделирование.

## Вступ

Розвиток хімії й технології рідкісних елементів поставив перед дослідниками низку проблем, які пов'язані з вивченням стану іонів високовалентних елементів у водних розчинах. Такі іони рідкісних елементів схильні до гідролізу, гідролітичної полімеризації або утворення комплексних сполук із різноманітними лігандами. Ці особливості взаємодії іонів використовують на практиці при отриманні сполук певного складу, в процесах гідрохімічної переробки сировини та в аналітичній хімії. Необхідність глибокого і всебічного вивчення хімії Молибдену(VI) визначається тим, що розвиток різних галузей нової техніки, зокрема, квантової електроніки, виробництва напівпровідників, лазерів, висуває завдання в області одержання нових матеріалів, які б задовольнили різноманітні вимоги. Останнім часом вивчається застосування сполук Молибдену(VI) в фармакології та медицині [1, 2]. Методи синтезу молибдатів із різними катіонами з водних розчинів дають змогу вирішити питання, які пов'язані з підвищенням чистоти продуктів, їх однорідності та відтворюваності фізико-хімічних властивостей.

Однак на шляху вирішення цієї проблеми існує низка труднощів. Характер взаємодії іонів або полімерних форм, склад і властивості продуктів реакції залежать від стану іонів у розчині, а той у свою чергу залежить від концентрації  $\text{MoO}_4^{2-}$  та кислотності

середовища, і при одержанні молибдатів певного складу із водних розчинів необхідно підтримувати відповідне значення рН для осадження сполуки. Отже, для цілеспрямованого синтезу дуже важливим є вивчення стану іонів Молибдену (VI) в розчинах у широкому інтервалі концентрацій і рН, моделювання ситуації та оптимізація умов синтезу за допомогою сучасних математичних методів і комп'ютерних програм.

Стан іонів молибдену, склад і властивості його сполук вивчаються вченими всього світу дуже давно. Основний матеріал наукових робіт ХХ ст. зібрано у відомому огляді Поупа [3]. Французькими вченими вже в ХХІ ст. було зроблено огляд структурних особливостей будови відомих поліоксометалатів, в тому числі і полімолибдатів, але переважно з органічними катіонами та лігандами у своєму складі [4]. Про стан іонів у водному середовищі відомо, що у розведених розчинах Молибдену (VI) при підкисленні спостерігається тільки протонування іонів. Невідповідності існують тільки у поясненні терміну «розведений», бо різні автори зазначають різну верхню концентраційну межу. Деякі вчені зазначають верхню межу при  $C < 10^{-3}\text{ M}$ , а інші – при  $C < 10^{-2}\text{ M}$  [3]. В будь-якому випадку в розведеному розчині співіснують три основні мономірні форми:  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{HMoO}_4^-$  (іноді записується у вигляді гідрату  $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$ ) та  $\text{H}_2\text{MoO}_4$

(або  $\text{Mo}(\text{OH})_6$ ). Можна виділити таку межу значень рН існування різних мономерних форм Молібдену (VI): при  $\text{pH} \geq 5$  – домінує  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; при  $\text{pH} \sim 4,5$ – $2,5$  – співіснують разом три форми  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{HMoO}_4^-$  (або  $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$ ) і  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (або  $\text{Mo}(\text{OH})_6$ ), причому кількість другої з них одразу зростає, а потім падає разом з ростом концентрації третьої; при  $\text{pH} \sim 2,5$ – $1,0$  – домінує форма  $\text{Mo}(\text{OH})_6$  (або  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) із сумішшю  $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$  і  $\text{Mo}(\text{OH})_5^+$ ; а при  $\text{pH} < 1$  – зникає форма  $\text{Mo}(\text{OH})_6$  й існують тільки катіонні форми. А також, за даними Хойнацької [5, 6], концентрація  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  досягає максимуму при  $\text{pH} = 3,2$ – $1,8$  (для розчинів, які підкислені  $\text{HNO}_3$ ) або при  $3,2$ – $2,1$  (для  $\text{HClO}_4$ ). Підвищення верхньої межі значень рН цієї області, порівняно із даними Набиванця [7], найбільш імовірно пояснюється більш високою концентрацією розчинів.

Основною особливістю процесів, що відбуваються при підкисленні розчинів Молібдену(VI) із  $C > 10^{-3}$  М, є поліконденсація  $\text{MoO}_4^{2-}$  з утворенням поліаніонів, а ступінь поліконденсації залежить від концентрації Молібдену(VI) та іонів водню в розчині. Причому, в дослідженнях різних авторів [5–7] існують розбіжності у значеннях рН, які майже немінучі при використанні цієї величини в якості характеристики кислотності системи. Потрібно відзначити, що у водних розчинах у системі  $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  кислотність середовища правильніше характеризувати не величиною рН, а ступенем кислотності ( $Z$ ), оскільки перша із зазначених величин є функцією не тільки від  $Z$ , але і від інших чинників (констант дисоціації протонуваних форм, температури тощо). Навпаки,  $Z$  — величина незалежна і може з великою точністю задаватися дослідником.

Ясність в питаннях стану іонів Молібдену(VI) у водних розчинах почала з'являтися після публікації робіт Ліндквіста з співавторами [8, 9], який виходив із припущення, що в тверду

фазу осідають ті ж іони, які існують у водному розчині. За допомогою рентгенівських досліджень він переконливо показав наявність гепта- і октамірних груп в кристалічній решітці відомих твердих гідратів полімолібдатів, вважаючи, що першим продуктом реакції поліконденсації є гептамолібдат-іон, який при подальшому підкисленні переходить в октамолібдат. Такий підхід дав змогу вище зазначеним авторам з безлічі запропонованих в літературі комплексів виділити ті, які реально існують:  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$  і  $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ . Ними ж наводяться дані про константи рівноваги реакцій в системі  $\text{lg}K \sim 4,1; 57,7; 62,1; 65,7$  відповідно. Висновки Ліндквіста про утворення при  $Z=1,50$  октамолібдат-аніону  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  теж вважаються вірними.

Роботи Ліндквіста [8, 9] підтвердили Сілен [10] і Евестон із співробітниками [11], які переконливо довели утворення гепта- і октамолібдатів. В роботі Кібі [12] детально досліджено також вплив іонної сили розчину на процес поліконденсації. В присутності нейтральної солі перший «стрибок» на кривій титрування завжди спостерігається при кислотності  $Z=1,14$ , тобто першим продуктом реакції завжди є утворення гептамолібдат-іону. Кількість солі, що додається в розчин для досягнення цього ефекту, залежить від природи її катіона. Тимчасову затримку перетворення гептамолібдата в октамолібдат автори пояснюють утворенням нових іонів, які їм вдалося виявити експериментально. Морачевський та Лебедева [13] стверджували утворення ди- і тетраполіаніонів на підставі даних спектрофотометрії.

Утворення дімолібдат-аніону часто передбачається як проміжна стадія утворення складніших полімолібдатів. Добути солі з цим аніоном вдалося з рідкоземельними елементами [14] та твердофазним синтезом солі з катіоном калію [15]. Тетрамолібдат-аніон досі достовірно зафіксувати не вдалося. Останнім часом вче-

ним вдалося отримати солі та вивчити будову гексамолібдат-аніону [16, 17] та октамолібдат-аніону [18], але лише в органічному середовищі з органічними катіонами у складі.

Різні автори знаходять сполуки, що містять залежно від кислотності середовища від 2 до 36 атомів молібдену [3–18]. Однак одному і тому ж значенню  $Z$  можна приписати утворення іонів різного складу (табл. 1).

**Таблиця 1.** Склад іонів, які утворюються при деяких дискретних значеннях  $Z$

№ з/п	$Z$	Склад аніонів
1	2,00	$\text{H}_2\text{MoO}_4^0, \text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}^0$
2	1,75–1,88	$\text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{3-}, \text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}, \text{H}_7\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{5-}, \text{H}_9\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{3-}$
3	1,57–1,63	$\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}, \text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$
4	1,43–1,50	$\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}, \text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6^{2-}, \text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}, \text{HMo}_6\text{O}_{20}^{3-}, \text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{3-}, \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$
5	1,29–1,33	$\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}, \text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}, \text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$
6	1,14–1,17	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}, \text{HMo}_6\text{O}_{21}^{5-}$ (або $\text{H}_7\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{5-}$ )
7	1,00	$\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}, \text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}, \text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}, \text{HMoO}_4^-$
8	0,50	$\text{HMo}_2\text{O}_8^{3-}$ (або $\text{H}_7\text{Mo}_2\text{O}_{11}^{3-}, \text{H}_5\text{Mo}_2\text{O}_{10}^{3-}$ )

На практиці при будь-якого роду титруваннях спостерігається протікання реакцій при  $Z = 0,5; 1,0; 1,14-1,17$  і  $1,50-2,00$ . Але в літературі найчастіше згадуються взаємодії при  $Z = 1,14-1,17$  і  $Z = 1,50$  чи  $1,43$ . Достовірно невідомо, які процеси протікають в розчинах при низьких кислотностях.

Отже, незважаючи на велику кількість робіт, присвячених вивченню стану полімолібдат-аніонів в кислих розчинах, повної ясності в цьому питанні ще не досягнуто.

В літературі досить переконливо доведено існування аніонів  $\text{MoO}_4^{2-}, \text{HMoO}_4^-, \text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}, \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}, \text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$  і вельми вірогідне утворення іону  $\text{HMo}_2\text{O}_8^{3-}$ . Існування ж тетра- та гексамолібдат-іонів у водних розчинах досі під сумнівом. Сучасні вчені більш схильні до синтезу та вивчення сполук Молібдену(VI) в органічному середовищі, з органічними катіонами для застосування цих сполук в медицині та фармакології [1, 2], а стан іонів Молібдену(VI) у водних розчинах досі не уточнений.

#### Експериментальна частина

Вивчення стану іонів Молібдену(VI) в розчині проводили методом рН-потенціометричного титрування на іонометрії рН 410 за температури  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Розчини готували на дис-

тильованій воді, яку очищували від  $\text{CO}_2$  за ДЕСТ 451787 (СТ СЕВ 435-86). Розчин молібдату натрію готували розчиненням наважки  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), точну концентрацію якого встановлювали гравіметричним методом (гравіметрична форма  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\delta = \pm 0,5\%$ ). Розчин нітратної кислоти готували з концентрованої  $\text{HNO}_3$  (х.ч.), точну концентрацію якого встановлювали титруванням наважки тетраборату натрію у присутності метилового оранжевого ( $\delta = \pm 0,8\%$ ).

Дослідження проводили при початкових концентраціях розчину молібдату натрію  $C^\circ(\text{Mo}) = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$  та  $0,05$  моль/л. У розчинах підтримували постійну іонну силу додаванням розрахованої кількості нітрату натрію до значення  $\mu = 0,5$  моль/л. Кількість кислоти, яку додавали при титруванні, відповідала величині  $Z = C^\circ(\text{H}^+)/C^\circ(\text{Mo})$ , де  $C^\circ(\text{H}^+)$  – загальна концентрація  $\text{H}^+$  у водному розчині  $C^\circ(\text{Mo})$  – початкова концентрація компонента ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) з кроком  $\Delta Z = 0,05$  в інтервалі  $Z = 0-2,5$ . Іонний добуток води у відповідному розчині розраховували за формулою  $K_w = K_w^\circ / f_{\pm}^2$ , де  $K_w^\circ = 10^{-14}$ ,  $f_{\pm}$  – середній коефіцієнт активності іонів води, який розраховано за рівнянням Дебая-

Хюккеля з урахуванням іонної сили розчину, яку задано фоновим електролітом. Отримані дані використано для побудови графічних залежностей  $pH = f(Z)$ .

Вивчення фізико-хімічними методами зон існування різних ізополіаніонів в розчині не дає можливості представити повну картину їх розподілу через складні рівноваги між ними. Для аналізу результату і вивчення надійності інформації про рівноваги в складних рівноважних системах оптимальним виявився метод математичного моделювання на ЕОМ [19, 20]. Математичне моделювання проведено за допомогою програми CLINP 2.1, яку призначено для розрахунку констант рівноваги і фізико-хімічних параметрів реагентів за залежністю склад-властивість, розробленою співробітниками Харківського національного університету [20]. В основі алгоритму лежить нелінійний метод найменших квадратів, який зводиться до пошуку невідомих параметрів ( $\lg K_i$ ), що приводять до мінімуму зважену суму квадратів помилок між розрахованою і виміряною величинами pH. При обробці даних методу pH-потенціометрії статистична вага однакова для всіх вимірів і дорівнює  $1/\sigma^2$ , де  $\sigma^2$  — рахунках у файл результатів записується кількість невикористаних операцій, величина зваженої суми квадратів похибок, залишкова дисперсія, значення розрахованих параметрів ( $\lg K_i$ ) і їх квадратична матриця. Для розрахунку кожної експериментальної точки видається рівноважний склад. Для всіх досліджених розчинів і в усіх аналітичних позиціях видаються похибки.

Для синтезу сполук з катіоном натрію до аликвоти початкового розчину додавали необхідну кількість азотної кислоти до отримання заданого Z. Далі до розчину додавали інертний розчинник – ацетон. Після розшарування рідини неорганічну фазу зливали в чистий стакан, охолоджували і відстоювали до випадання

осаду. Отримані осади перекристалізували, промивали крижаною дистильованою водою і висушували на повітрі. Аналіз зразків на молібден та воду проводили гравіметричним методом, кількість молібдену в зразках визначали у формі  $PbMoO_4$  ( $\delta = \pm 0,5\%$ ). Масову частку натрію визначали методом атомної абсорбції на спектрометрі Сатурн-3 ( $\delta = 2-3\%$ ). ІЧ – спектри записували на спектрометрі Perkin-Elmer в області поглинання  $400-2000\text{ см}^{-1}$ . Зразки готували у вигляді таблеток в матриці з KBr. Точність методу  $0,6-0,8\text{ см}^{-1}$ .

### Результати та їх обговорення

Експериментально одержані залежності  $pH = f(Z)$  було використано для проведення моделювання процесів, які протікають у водних розчинах (рис. 1).

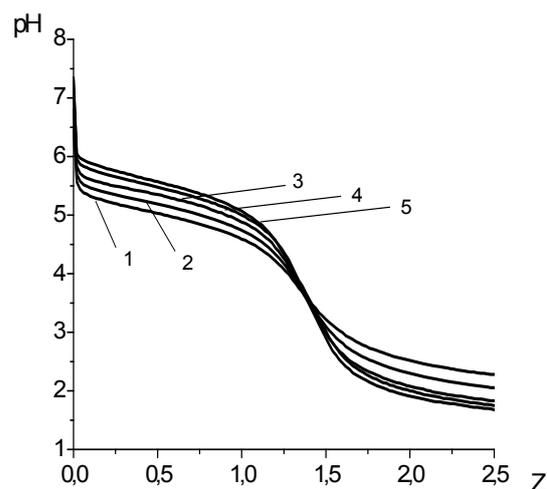


Рис. 1. Криві титрування в системі  $MoO_4^{2-} - H^+ - H_2O$  при  $\mu = 0,5$  моль/л і  $C^\circ(Mo)$ , моль/л: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 5 – 0,05

Для математичного представлення експериментальних даних (рис. 1) формували сукупність найбільш вірогідних реакцій утворення полімолібдат-аніонів на основі теоретичних даних (табл. 1), що є ефективним способом прискорення збігання результатів розрахунку та експерименту.

Потім проводили послідовну оптимізацію моделі шляхом включення до її складу реакцій утворення тільки тих комплексів, які покращували статистичні характеристики моделі

(критеріальна функція,  $\chi^2$ -критерій, математичне очікування) в порівнянні з отриманими на попередніх етапах моделювання. За такого підходу отримували моделі, в яких враховували всі частинки, кількість яких в розчині має найбільше значення, незалежно від того, з якої з них починали добудовувати модель. Виявилось, що експериментальна залежність  $pH = f(Z)$  надійно відтворюється ( $\Delta pH < 0,06$ ; рис. 1) набором рівноважних реакцій утворення таких полімо-

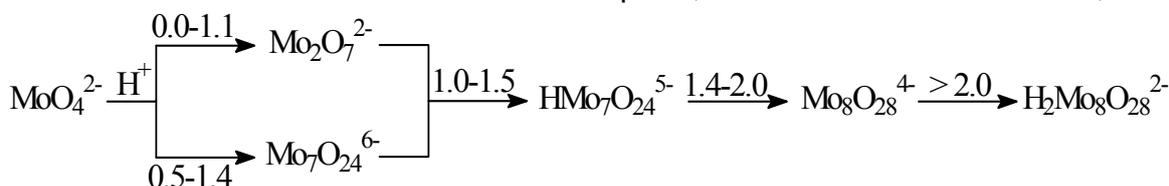
лібдат-аніонів:  $Mo_2O_7^{2-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $HMo_7O_{24}^{5-}$ ,  $Mo_8O_{28}^{4-}$ ,  $H_2Mo_8O_{28}^{2-}$ .

В результаті проведеного за допомогою програми CLINP 2.1 моделювання було підбрано процеси, що адекватно описують експериментальні залежності  $pH = f(Z)$ . Для них із довірчою імовірністю 95 % було розраховано концентраційні константи утворення ізополімолібдат-аніонів ( $lgK_C$ ) у водному розчині з  $H^+$  та  $MoO_4^{2-}$ , а також їх середні значення, які зведено до табл. 2, де  $S$  — середньоквадратичне відхилення  $lgK_C$ .

**Таблиця 2.** Концентраційні константи утворення іонних форм в системі  $MoO_4^{2-} - H^+ - H_2O$  при  $C^\circ(Mo) = 0,01-0,05$  М і  $\mu = 0,5$  моль/л

№ з/п	Частинка	$lgK(S)$ при $C^\circ(Mo)$ , моль/л					$lgK_{сеп.}(S)$
		0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	
1	$Mo_2O_7^{2-}$	11,05 (0,08)	10,30 (0,08)	10,29 (0,11)	10,74 (0,12)	10,43 (0,15)	10,56 (0,33)
2	$Mo_7O_{24}^{6-}$	52,28 (0,19)	52,04 (0,08)	52,22 (0,05)	52,69 (0,05)	53,00 (0,06)	52,45 (0,39)
3	$HMo_7O_{24}^{5-}$	57,71 (0,04)	57,27 (0,04)	57,56 (0,03)	57,99 (0,03)	58,08 (0,05)	57,72 (0,33)
4	$Mo_8O_{28}^{4-}$	72,31 (0,05)	71,81 (0,05)	72,11 (0,03)	72,80 (0,04)	72,73 (0,06)	72,35 (0,42)
5	$H_2Mo_8O_{28}^{2-}$	77,04 (0,07)	76,54 (0,06)	76,18 (0,05)	77,00 (0,05)	76,75 (0,07)	76,70 (0,35)

За розрахованими значеннями констант рівноваги побудовано діаграми розподілу аніонів Молібдену (VI) у водних розчинах, які представлено на рис. 2.



Виявилось, що поліконденсація Молібдену (VI) проходить не тільки за послідовною схемою, але й утворення деяких аніонів йде паралельно. Одержану схему перетворень в подальшому використовували для цілеспрямого синтезу солей із необхідним полімолібдат-аніоном.

Кристалічні осадки було отримано додаванням інертного розчинника – ацетону. Отримані зразки забарвлені

За побудованими діаграмами розподілу можна запропонувати схему переходу іонів Молібдену (VI) в розчинах у системі  $MoO_4^{2-} - H^+ - H_2O$  при  $C^\circ(Mo) = 0,01-0,05$  М і  $\mu = 0,5$  моль/л в області  $Z = 0-2,5$ :

від білого до жовтуватого. У табл. 3 наведено результати хімічного аналізу кристалічних зразків.

Ідентифікацію аніонів синтезованих порошкоподібних та кристалічних продуктів проводили методом ІЧ-спектроскопії. У табл. 4 представлені частоти коливань на ІЧ-спектрах в області  $400-1200$   $cm^{-1}$ , де фіксуються коливання характеристичних угруповань аніонів Молібдену (VI).

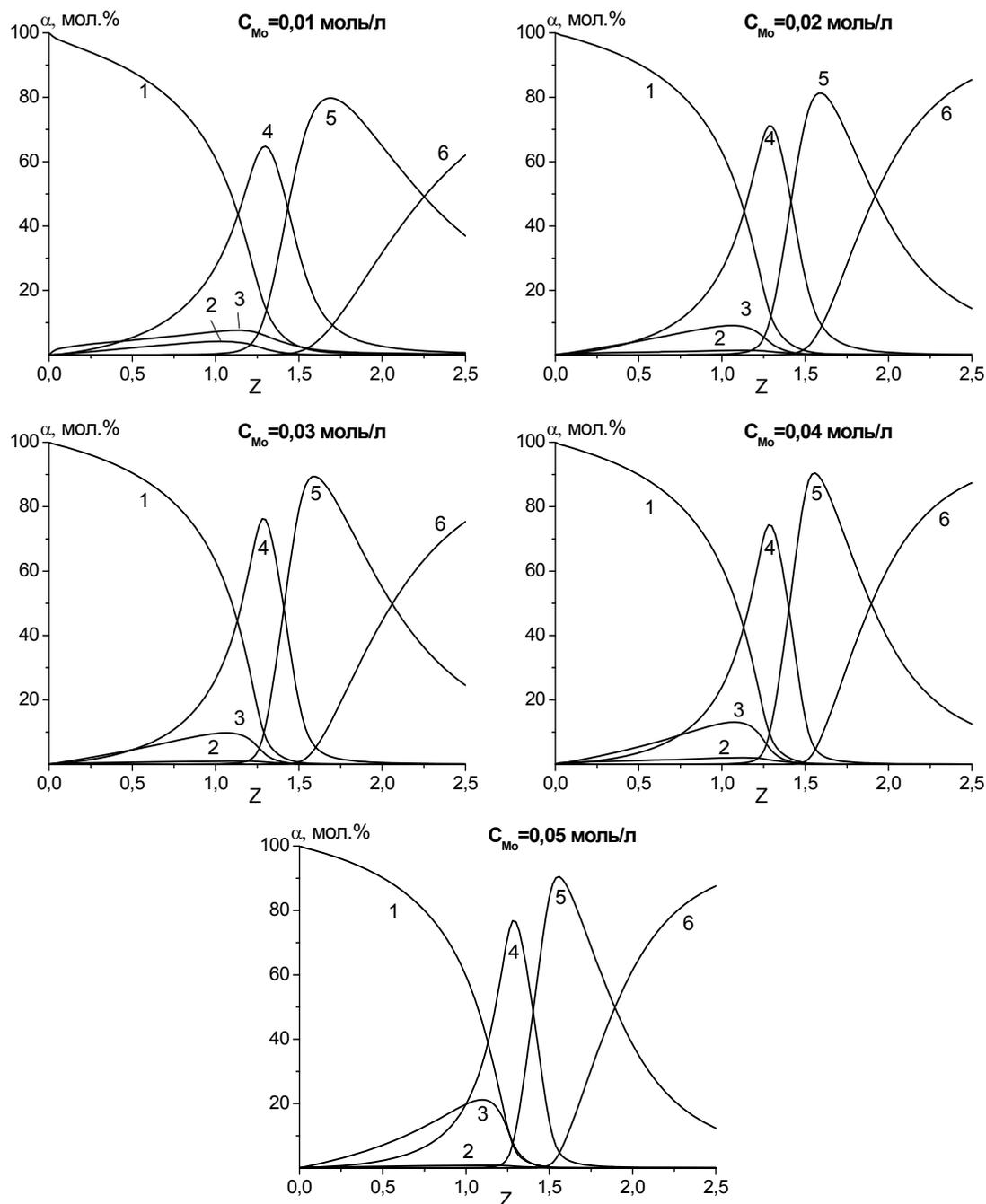


Рис. 2. Діаграма розподілу іонів Молибдену (VI) у водних розчинах: 1 –  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; 2 –  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ; 3 –  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ; 4 –  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ; 5 –  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ; 6 –  $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$

Таблиця 3. Результати хімічного аналізу

№ з/п	Z	Склад сполуки	$\omega \text{ Na}_2\text{O}, \%$	$\omega \text{ MoO}_3, \%$	$\omega \text{ H}_2\text{O}, \%$
1	0,75	знайдено	7,76	72,85	19,31
		для $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ розраховано	7,84	72,81	19,35
2	1	знайдено	10,77	59,75	29,70
		для $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ розраховано	10,84	58,73	30,43
3	1,25	знайдено	9,38	76,29	14,20
		для $\text{Na}_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ розраховано	9,45	76,82	13,72

Таблиця 4. Дані ІЧ-спектроскопії

№ з/п	Сполука	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$			
		$\nu$ (Mo-O-Mo)	$\delta$ (Mo-O-Mo)	$\nu$ (Mo=O)	$\delta$ (Mo-OH)
1	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	480, 580, 630, 710	840	880, 920, 940	1100
2	$\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	480, 540, 650	840	890, 930, 945	---
3	$\text{Na}_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	470, 530, 630	830	870, 900, 930	1080
4	$\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [21]	460, 555, 635	855	890, 935-952	---

Коливання в області  $900 \text{ cm}^{-1}$  відносяться до симетричних коливань груп Mo=O; в області  $840 - 750 \text{ cm}^{-1}$  — асиметричних коливань груп Mo-O-Mo; в області  $400-600 \text{ cm}^{-1}$  — симетричних коливань груп Mo-O-Mo, а частота в області  $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$  відноситься до деформаційних коливань групи -OH, яка пов'язана з металом. Ці частоти добре узгоджуються з літературними даними [14, 15, 21, 22]. Області поглинання у тетра- і гептаполімолібдатів співпадають з анало-

гічними полімолібдатами, які описано в літературі, хоча ІЧ-спектрів полімолібдатів, які аналогічні отриманим, крім гептамолібдату натрію [21] та гептамолібдату тетрабутиламонію [22], а також різноманіття полісполук Молибдену(VI) з катіоном натрію виявлено не було. Кристалізаційна вода в ІЧ-спектрах полімолібдатів до  $2000 \text{ cm}^{-1}$  виявляється лише у вигляді полоси  $1670 \text{ cm}^{-1}$ , яка є деформаційним коливанням молекул води.

### Список використаної літератури

1. Jeffrey T. Rhule Polyoxometalates in Medicine / Jeffrey T. Rhule, Craig L. Hill, Deborah A. Judd and Raymond F. Schinazi // *Chem. Rev.* — 1998. — V. 98, № 1. — P. 327–358.
2. Inouye Y. Structure-Activity Correlation and Strain Specificity of Polyoxometalates in Anti-human Immunodeficiency Virus Activity / Y. Inouye, Y. Fujimoto, M. Sugiyama, T. Yoshida, T. Yamase // *Biol. Pharm. Bull.* — 1995. — V. 18, № 7. — P. 996–1000.
3. Поуп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: пер. с англ. / под ред. Э. Н. Юрченко / М. С. Поуп. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. — 232 с.
4. Dolbecq A. Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications / A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane // *Chem. Rev.* — 2010. — V. 110. — P. 6009–6048.
5. Chojnacka J. Protonation of the Molybdate Ion in Nitric and Perchloric Acid Solution / Chojnacka J. // *Roczn.Chem.* — 1965. — V. 39. — P. 161–165.
6. Chojnacka J. Polymerization of Molybdates in Dilute Aqueous Solutions / Chojnacka J., Oleksyn B. // *Roczn.Chem.* — 1965. — V. 39. — P. 1141–1143.
7. Набиванец Б.И. Состояние в растворах и реакции соединений некоторых элементов IV-VI групп периодической системы. — Автореф. докт. дис. — М., 1969. — 31 с.
8. Lidqvist I. Some new aspects of the polymolybdates / Lidqvist I. // *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis.* — 1950. — V. 15, N 1. — P. 310.
9. Lidqvist I. A crystal structure investigation of the paramolybdate ion / Lidqvist I. // *Arkiv. Kemi.* — 1950. — V. 2. — P. 325–341.
10. Силлен Л.Г. О полиионах в растворах / Л.Г. Силлен // *Вестник ЛГУ.* — 1964. — Т. 4. — С. 82–94.
11. Aveston J. Hydrolysis of Molybdenum (VI), Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Spectra of polymolybdates / Aveston J., Johnson J.S. // *Inorg. Chem.* — 1964. — V. 3, № 5. — P. 35–746.
12. Kiba N., T. Takeuchi. Thermometric titration in the investigation of the formation of polyanions of Molybdenum(VI), Tungsten(VI), Vanadium(V) and Chromium (VI)—II / Kiba N., T. Takeuchi // *J. inorg. nucl. Chem.* — 1974. — V. 36. — P. 847–852.
13. Морачевский Ю.В. О составе ионов, образуемых шестивалентным молибденом в растворе / Ю.В. Морачевский, Л.И. Лебедева // *Журн. неорган. химии.* — 1960. — Т. 5. — С. 2238–2241.
14. Лобода Т.И. Об основном молибдате гафния / Т.И. Лобода, В.И. Кривобок, М.В. Мохосоев, Т.Т. Готьманова // *Журн. неорган. химии.* — 1978. — Т. XXIII, вып. 11. — С. 3006–3009.
15. Полозникова М.Э. Теоретический анализ колебаний  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  / М.Э. Полозникова, О.И. Кондратов, В.В. Фомичев // *Журн. неорган. химии.* — 1988. — Т. 33, №3. — С. 617–622.

16. Murata K. Preparation of Tetraethylammonium Hexamolybdate by the Use of Extraction Method / K. Murata, E. Yamamoto, S. Ikeda // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1983. — V. 56. — P. 941–942.
17. Strong J.B. A New Class of Functionalized Polyoxometalates: Synthetic, Structural, Spectroscopic, and Electrochemical Studies of Organoimido Derivatives of  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  / J.B. Strong, G.P.A. Yap, R. Ostrander, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, R. Thouvenot, P. Gouzerh, E.A. Maata // J. Am. Chem. Soc. — 2000. — V. 122. — P. 639–649.
18. Qi Li Shi-Wei Zhang. A New Organic-Inorganic Charge-transfer Salt  $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$  — Synthesis, Properties and Crystal Structure / Qi Li, Shi-Wei Zhang // J. Anorg. Allg. Chem. — 2005. — V. 631. — P. 645–648.
19. Покорин В.С. Применение ЭВМ в потенциометрических исследованиях комплексных электролитов / В.С. Покорин // Изв. вузов: Цв. металлургия. — 1992. — № 5. — С. 168–171.
20. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. — Х.: Фолио, 2000. — 288 с.
21. Lyhamn L. Multicomponent Polyanions. 33. Single Crystal Raman Spectra of  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{OH})_{14}$  / L. Lyhamn // Acta Chem. Scand. A. — 1982. — V. 36. — P. 595–603.
22. Fuchs. J. Über neuere Polymetalle / J.Fuchs // Z. Naturforsch. — 1973. — № 28 B. — S. 389–404.

Надійшла до редколегії 06.03.2012.

© Сазонова О.І., Білоусова К.Є., Розанцев Г.М., Щепіна Н.Д., 2012

УДК 546.284:549.753

**Е.И. Гетьман, Е.В. Борисова, С.Н. Лобода, А.В. Игнатов** (Донецкий национальный университет)

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

*Получен и изучен методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии силикат натрия и гадолиния  $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  со структурой апатита. Методом Ритвельда установлено, что атомы натрия в структуре расположены в позиции 4f. Атомы кислорода O(4) располагаются в каналах структуры в центрах треугольников из Gd(2). Наличие достаточно больших расстояний Gd – Gd (3,85 Å) свидетельствует о возможности существования люминесцентных свойств.*

**Ключевые слова:** структура апатита, силикат натрия и гадолиния, алгоритм Ритвельда.

*Отриманий та досліджений методами рентгенофазового аналізу та електронної растрової спектроскопії силикат натрію та гадолінію  $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  зі структурою апатиту. Показано, що при керамічному методі синтезу за обраною методикою сублімація натрій оксиду не відбувається. Методом Ритвельда встановлено, що атоми натрію в структурі розміщуються в порядкувано (в позиції 4f). Атоми O(4), що не входять до складу іонів силикату, розміщуються в центрах трикутників з Gd(2). Достатньо велика відстань Gd – Gd (3,85 Å) свідочує про можливість існування люмінесцентних властивостей.*

**Ключові слова:** структура апатиту, силікат натрію та гадолінію, алгоритм Ритвельда.

### Введение

Соединения со структурой апатита могут применяться в качестве биоматериалов [1–2], люминофоров и лазерных материалов [3,4], матриц для поглощения актиноидов [5] и во многих других случаях. В последние годы внимание исследователей привлекают силикаты редкоземельных элементов с такой структурой, как перспективные материалы для топливных элементов, которые являются высокоэффективными и экологически чистыми источниками электрической

энергии [6]. Твердые электролиты на их основе обладают анионной проводимостью по кислороду, который обеспечивается перемещением анионов кислорода по каналам структуры апатита. Однако они характеризуются высокими температурами синтеза и спекания — до 1700°C [7]. В связи с этим, представляет интерес изучение силикатов щелочных металлов и РЗЭ у которых эти температуры ниже и которые могут быть использованы также при создании люминесцентных и лазерных материалов [8].

**Экспериментальная часть**

Рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с электронным управлением. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для определения фазового состава образцов составляла 1–2°/мин ( $2\theta$ ). Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовали массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы. Интервал углов, выбранных для расчета, составлял от 15 до 80° ( $2\theta$ ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0,05° и 3 секунды. Уточнение проводили с применением программы FULLPROF.2k (версия 3.40) [9] с графическим интерфейсом WinPLOTR [10].

На растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) получены микрофотографии образцов и распределение элементов по их поверхности.

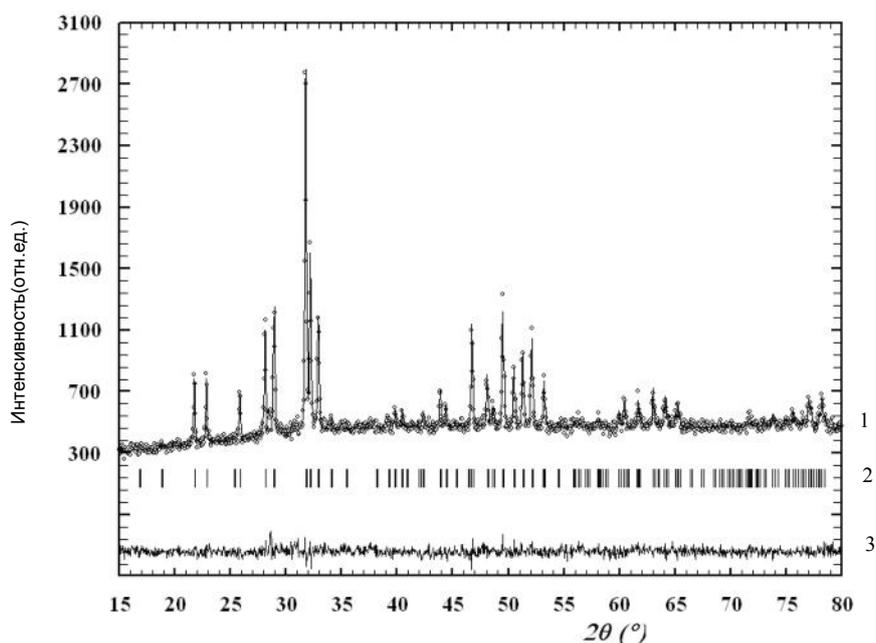
В качестве исходных реагентов для синтеза использовали:  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  квалификации «чда»,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — «о.с.ч.». Третьим реагентом был наноматериал «Орисил» — высокодисперсный, высокоактивный,

аморфный диоксид кремния с размером частиц 10–40 нм, применение которого способствовало интенсивному протеканию реакции при более низкой температуре, что в свою очередь способствовало предотвращению возгонки оксида натрия. Взвешивание образцов проводили на электронных весах с точностью до 0,0002 г. Навеску шихты перемешивали в агатовой ступке в течение 30 минут, затем прокаливали в алундовых тиглях при 800°C (16 ч) и 1100°C с промежуточными перетираниями спека через каждые 20 часов до получения однофазного апатита (всего 120 ч).

**Обсуждение результатов**

В указанных условиях синтеза достигается удовлетворительная гомогенизация образцов за счет диффузии компонентов. По данным электронной микроскопии элементы практически равномерно распределены по поверхности частицы, что свидетельствует об образовании однородного образца. Имеющаяся неравномерность связана с его рельефом.

На рентгенограмме образца, прокаленного в указанных выше условиях, присутствуют только отражения от структуры апатита (рис.1).



**Рис.1.** Экспериментальная (1, точки), вычисленная (1, линия), разностная линия (3) рентгенограммы, и положения брегговских рефлексов (2)

Для структуры апатита характерно наличие двух структурно-неэквивалентных позиций в катионной подрешетке условно обозначаемых Me(1) и Me(2) с кратностью 4 и 6 соответственно. Позиция Me(1) имеет окружение из девяти атомов кислорода, образующих девятивершинник. Координационное окружение позиции Me(2) составляют шесть атомов кислорода, входящих в состав тетраэдров SiO<sub>4</sub>, и атомы O(4), расположенные в каналах структуры. Они образуют семивершинник. Также необходимо отметить, что полость в поли-

эдре Me(1) несколько больше чем в случае Me(2). Позиции Me(2) образуют равносторонние треугольники [11].

Уточнение кристаллической структуры проводилось по 310/2 рефлексам с использованием в качестве исходной модели данных для структуры гидроксиапатита кальция [12]. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры атомов  $B_{iso}$  и заполнение позиций G приведены в табл.1. Факторы достоверности:  $R_p=0,0381$ ;  $R_F=0,0849$ ;  $R_{wp} = 0,0489$ ; Bragg R-factor = 0,0104;  $\chi^2=1,20$ .

**Таблица 1.** Координаты, изотропные тепловые параметры атомов  $B_{iso}$  и заполнение позиций G (пространственная группа  $P6_3/m$ ,  $a = 9,4195(8)$ ,  $c = 6,8816(6)$ , Å)

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$	G
Gd(1)	4f	2/3	1/3	-0,0002(61)	0,7(3)	3,05(4)
Na(1)	4f	2/3	1/3	-0,0002(61)	0,7(3)	0,95(4)
Gd(2)	6h	0,235(1)	0,998(2)	1/4	0,5(2)	5,95(4)
Na(2)	6h	0,235(1)	0,998(2)	1/4	0,5(2)	0,05(4)
Si	6h	0,390(5)	0,369(6)	1/4	1,7(9)	6
O(1)	6h	0,341(8)	0,488(7)	1/4	0,4(2)	6
O(2)	6h	0,596(7)	0,473(6)	1/4	0,4(2)	6
O(3)	12i	0,330(4)	0,250(4)	0,052(5)	0,4(2)	12
O(4)	2a	0	0	1/4	0,4(2)	2

Как видно из приведенных данных, атомы гадолиния преимущественно занимают места в семивершинниках (заселенность позиции 6h составляет 5,95(4)). Девятивершинники заселены атомами неодима в позиции 4f лишь частично (3,05(4)). Атомы натрия занимают места только в больших по размерам девятивершинниках (позиция 4f заселенность – 0,95(4)), что обусловлено большими их размерами по сравнению с атомами гадолиния. Атомы кислорода O(4), в отличие от фосфатов со структурой апатитов, располагаются в центрах треугольников из Gd(2), что по-видимому обусловлено большими размерами кремния по сравнению с

фосфором. Аналогичные результаты получены ранее для силиката  $\text{Eu}_{8,18}\text{Na}_{1,08}(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_{1,62-2y}\text{O}_y$  [8], а также германатов со структурой апатита  $\text{NaLa}_9\text{Ge}_6\text{O}_2$  [13],  $\text{NaPr}_9\text{Ge}_6\text{O}_2$  и  $\text{NaNd}_9\text{Ge}_6\text{O}_2$  [14]. Как и следовало ожидать, размеры координационного полиэдра для атомов Gd(1) несколько большие, чем для Gd(2) (средние расстояния Gd – O соответственно равны 2,587 и 2,442 Å (табл. 2), что обусловлено различием их координационных чисел – 9 и 7, а также, в данном случае, преимущественной локализацией ионов  $\text{Na}^+$ , больших по размеру, чем  $\text{Gd}^{3+}$ , в положении Gd(1).

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния (Å)

Атомы	Расстояния
Si – O(1)	1,41(11)
Si – O(2)	1,68(7)
Si – O(3)x2	1,67(4)
< Si – O >	1,608
Gd, Na(1) – O(1)x3	2,43(6)
Gd, Na (1) – O(2)x3	2,45(5)
Gd, Na (1) – O(3)x3	2,88(4)
< Gd, Na (1) – O(1,2,3)>	2,587
Gd(2) – O(1)	2,87(7)
Gd(2) – O(2)	2,39(6)
Gd(2) – O(3)x2	2,48(4)
Gd(2) – O(3)x2	2,23(4)
<Gd(2) – O(1,2,3)>	2,442
Gd (2) – O(4)	2,225(15)
Gd (2) – Gd (2)	3,85(3)

Наличие достаточно больших расстояния Gd – Gd (3,85 Å) свидетельствуют о возможности существования люминесцентных свойств [13].

### Список использованной литературы

1. Chen X. Shield effect of silicate on adsorption of proteins onto silicon-doped hydroxyapatite / X. Chen, T. Wu, Q. Wang, J.W. Shen // *Biomaterials*. — 2008. — Vol. 29, № 15. — P. 2423–2432.
2. Rokita M. Phospho-silicate and silicate layers modified by hydroxyapatite particles / M. Rokita, A. Brozek, M. Handke // *Journal of Molecular Structure*. — 2005. — Vol. 744–747. — P. 589–595.
3. Gaft M. Luminescence of  $\text{P}^{3+}$  in minerals / M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer // *Optical Materials*. — 1999. — Vol.13. — P. 71.
4. Wang. J. The photoluminescence and thermoluminescence properties of novel green long-lasting phosphorescence materials  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$  / J. Wang, M. Zhang, Q. Zhang, W. Ding // *Applied Physics B*. — 2007. — Vol. 87, № 2. — P. 249–254.
5. Arcos D. Crystal-chemical characteristics of silicon-neodymium substituted hydroxyapatites studied by combined X-ray and Neutron powder diffraction / D. Arcos, J. Rodriguez-Carvajal, M. Vallet-Regí // *Chem. Mater.* — 2005. — Vol.17. — P. 57–64.
6. Takashi N. Preparation and Electrical Properties of  $\text{Ln}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{(1.5x-12)}$  (Ln: Nd, La) with Apatite Structure / N. Takashi, N. Keishi, I. Tadashi, T. Toshio // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2005. — Vol. 33, № 1. — P. 107–111.
7. Gao W. Synthèse et caractérisation de revêtements de silicates de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles à combustibles it-sofcs. Université de franche-comté.; université de technologie de belfort-montbéliard. Thèse de doctoral. 18 septembre 2008. — P. 1–124.
8. Guillot S. Etude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour piles sofc. Molecules et matière condensée, 29 septembre 2009. These de doctirat de lille. — P.1–224.
9. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC).
10. Roisnel T. WinPLOT: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // *Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7)*. Barcelona. — 2000. — P. 118.
11. Брег У. Кристаллическая структура минералов. / У. Брег, Г. Кларингбулл. — М.: Мир, 1967. — 390 с.
12. Wilson R.M. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites / R.M. Wilson, J.C. Elliot, S.E.P. Dowker // *American mineralogist*. — 1999. — Vol.1, № 84. — P. 1406–1414.
13. León-Reina L. Single-Crystal Growth and Structure Determination of a New Oxide Apatite,  $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$  / L. León-Reina, M.C. Martín-Sedeño, E.R. Losilla // *J. Solid State Chem.* — 1998. — P. 304–309.
14. Guillot S. Local relaxation in lanthanum silicate oxyapatites by raman scattering and mas-nmr / S. Guillot, S. Beaudet-savignat, S. Lambert // *journal of raman spectroscopy*. — 2011. — Vol. 42. — P. 1455.

Надійшла до редколегії 06.03.2012.

© Гетьман Е.И., Борисова Е.В., Лобода С.Н., Игнатов А.В., 2012

**В.С. Толкунов** (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

### СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АМИНО-5-МЕТИЛ-4-СУЛЬФАНИЛ-АМИДОИЗОКСАЗОЛОВ

*Впервые синтезированы и охарактеризованы новые 4-сульфамидные производные 3-амино-5-метилизоксазола.*

**Ключевые слова:** *сульфохлорирование, 3-ацетиламино-5-метилизоксазол, 3-амино-5-метил-4-хлорсульфонилизоксазол, 3-амино-5-метил-4-сульфанил-амидоизоксазолы.*

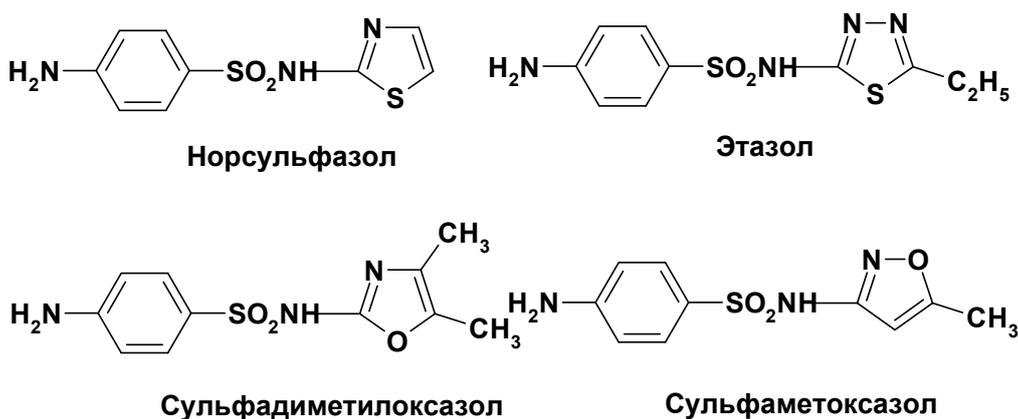
*Вперше синтезовані та охарактеризовані нові 4-сульфамідні похідні 3-аміно-5-метилізоксазолу.*

**Ключові слова:** *сульфохлорування, 3-ацетиламіно-5-метилізоксазол, 3-аміно-5-метил-4-хлорсульфонілізоксазол, 3-аміно-5-метил-4-сульфаніламідоізоксазоли*

Бурное развитие химии и микробиологии сульфаниламидов продолжалось до конца 40-х годов прошлого столетия, после чего интерес к ним стал снижаться вследствие того, что у многих микробов довольно быстро вырабатывается сульфамидоустойчивость. Появление первых антибиотиков также на некоторое время снизил интерес к сульфаниламидным препаратам. Новая волна интереса к сульфаниламидам связана с созданием препаратов пролонгированного действия, что дает возможность значительно уменьшить дозы их приема. Кроме того, многие сульфаниламидные препараты обладают не только антибактериальным

свойством, но и ингибируют некоторые ферменты. Например, сульфамидные препараты, не являющиеся производными сульфаниловой кислоты, угнетают активность угольной ангидразы, проявляя мочегонное действие, некоторые снижают внутриглазное давление и используются для лечения глаукомы [1].

Развитие химии сульфаниламидов связано с варьированием амидного остатка, который представляет собой аминокетероциклы — производные тиазола, оксазола, тиадиазола, пиримидина. На рис. 1 приведены структурные формулы и доныне популярных сульфаниламидов.



**Рис.1.** Структурные формулы некоторых популярных сульфаниламидов

В ряду 4-сульфамидных производных изоксазола найдено множество физиологически активных соединений. Так, различные производные 4-[(3,5-диметилизоксазол-4-

ил)сульфонилпиперазина являются ингибиторами металлопротеиназы и заявлены как вещества обладающие противораковой активностью [2]. N-[(Диметилизоксазол-4-

ил)сульфонил]аланины высоко-селективные антагонисты, потенциальные антикоагулянты [3]. Производные N<sup>2</sup>-[(диметилизоксазол-4-ил)сульфонил]-N<sup>1</sup>-(бензодиазепин)-лейцинамида описаны как потенциальные ингибиторы N-секретазы, которые могут быть использованы при лечении болезни Альцгеймера [4].

Во все эти соединения входит фрагмент 3,5-диметилизоксазола. Сульфамидные производные изоксазола с другими заместителями не описаны. Лишь недавно опубликована единственная работа, где показана возможность варьирования заместителей в 5-положении благодаря реакционной способности метильной группы [5].

Настоящая работа посвящена синтезу новых, ранее не описанных

сульфамидных производных 5-амино-3-метилизоксазола.

### Результаты и обсуждение

Известно, что изоксазолы очень неохотно вступают в реакции электрофильного замещения и требуют наличия активирующих заместителей. К примеру, сульфохлорирование 3,5-диметилизоксазола протекает при температуре близкой к температуре кипения хлорсульфоновой кислоты [5].

Выбранный в качестве объекта исследования 5-амино-3-метилизоксазол (1) предварительно превращался в 3-ацетиламино-5-метилизоксазол (2). Сульфохлорирование 3-ацетиламино-5-метилизоксазола (2) протекает при температуре >130 °С (схема 1).

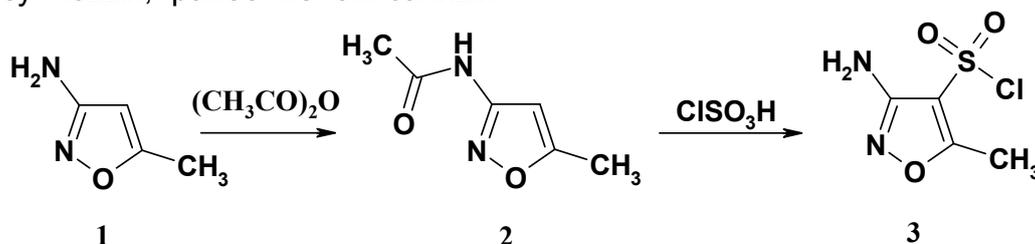


Схема 1

При температуре ниже 120°C сульфохлорирование не протекает.

По данным ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии в процессе реакции происходит деацетилирование аминогруппы и образование 3-амино-5-метилизоксазолил-4-сульфонилхлорида (3). Сигнал аминогруппы в соединении (3) проявляется в области 5,5 м.д. Сульфохлорид (3) выделен с выходом 45%. Продукт является спектрально чистым и может использоваться для дальнейших превращений без дополнительной очистки. Интересно, что ацетилирование аминогруппы в 3-амино-5-метилизоксазолил-4-сульфонилхлориде (3) не происходит даже при длительном кипячении соединения (3) в уксусном ангидриде. Мы это связываем с наличием и электроноакцепторным влиянием 4-сульфонилхлоридной группы соединения (3). В противоположность,

сульфохлорирование 2-ацетиламинотиазола и его метильного (4a,b) аналога проходит без деацетилирования [6].

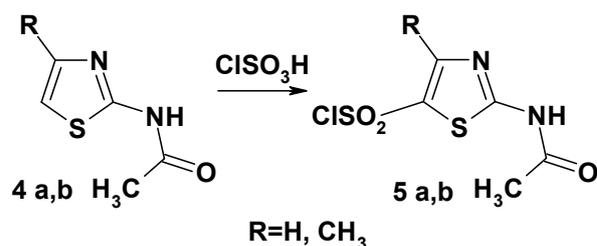


Схема 2

Образование сульфаниламидов происходит в мягких условиях. Реакция протекает при комнатной температуре в присутствии триэтиламина либо двойного эквивалента амина (схема 3). Сульфаниламиды получают с хорошими выходами (70-90%) и достаточно высокой чистоты.

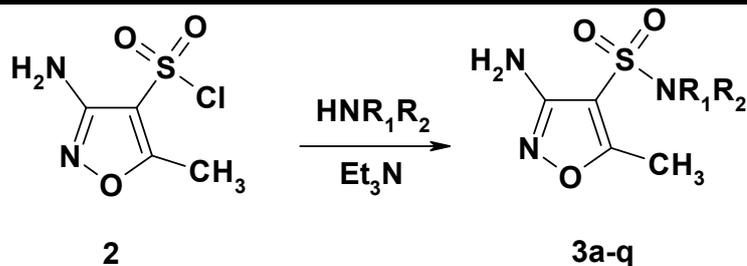


Схема 3

Таблица 1. Сульфамидный фрагмент и выходы синтезированных соединений 3а-қ

Соединение	NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	Выход, %
3a	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	88
3b	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	87
3c		90
3d		83
3e		79
3f		86
3g		72
3h		88
3i		76
3j		73
3k		75
3l		76
3m		90
3n		87
3o		84
3p		89

Строение синтезированных соединений доказано с помощью ЯМР-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборе Bruker DRX400 (400 МГц), внутренний стандарт TMS. Растворитель – DMSO- $\text{D}_6$ .

### 3-амино-5-метил-4-хлорсульфонил-изоксазол (2).

28 г (0,2 моль) N-ацетиламино-3-метилизоксазола (1) при перемешивании прибавляют в течение 0,5 ч к 100 мл охлажденной (0-5 °C) хлорсульфоновой кислоте. После окончания прибавления температуру раствора повышают до 130 °C и перемешивают 3 часа, а затем еще 1 час при 150 °C. Раствор охлаждают до комнатной температуры и медленно прибавляют к 1 кг льда. Образовавшийся осадок сульфохлорида (2) отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой. Выход 17 г (45%).

Т.пл. 103-105 °C,  $^1\text{H}$  ЯМР (δ, м.д.): 2.52 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 5.48 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ , вычислено (%): C 24.44; H 2.56; Cl 18.03; N 14.25; S 24.41; найдено (%): C 24.57; H 2.62; Cl 17.92; N 14.15; S 24.31.

### Общая методика получения 3-амино-5-метил-4-сульфанилами-доизоксазолов (3а-г).

К раствору 0,57 г (3ммоль) сульфохлорида 2 в 5 мл ацетона прибавляют 0,5 мл (3ммоль) триэтиламина и 4 ммоль соответствующего амина. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 5 часов. Затем к реакционной смеси прибавляют 50 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывают.

3-Амино-5-метил-4-(диметиламиносульфонил)изоксазол (3а). Т.пл. 138-139 °C,  $^1\text{H}$  ЯМР (δ, м.д.): 2.52 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.75 (с, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.48 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ , вычислено (%): C 35.11; H 5.40; N 20.47; S 15.62;

найдено (%): C 35.23; H 5.49; N 20.38; S 15.53.

3-Амино-5-метил-4-(диэтиламиносульфонил)изоксазол (3б). Т.пл. 124-125 °C,  $^1\text{H}$  ЯМР (δ, м.д.): 1.16 (т, 6H,  $J=8.0$  Гц,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 2.50 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.24 (кв, 4H,  $J=8.0$  Гц,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 5.46 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ , вычислено (%): C 41.19; H 6.48; N 18.01; S 13.74; найдено (%): C 41.29; H 6.55; N 18.11; S 13.62.

3-Амино-5-метил-4-(пирролидин-1-илсульфонил)изоксазол (3с). Т.пл. 167-168 °C,  $^1\text{H}$  ЯМР (δ, м.д.): 1.87 (пент, 4H,  $J=4.0$  Гц,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  (пирролидин)), 2.51 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.23 (т, 4H,  $J=4.0$  Гц,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  (пирролидин)), 5.52 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ , вычислено (%): C 41.55; H 5.67; N 18.17; S 13.86; найдено (%): C 41.42; H 5.75; N 18.25; S 13.78.

3-Амино-5-метил-4-(морфолин-1-илсульфонил)изоксазол (3д). Т.пл. 163-164 °C,  $^1\text{H}$  ЯМР (δ, м.д.): 2.52 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.05 (т, 4H,  $J=4.0$  Гц,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  (морфолин)), 3.69 (т, 4H,  $J=4.0$  Гц,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  (морфолин)), 5.51 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ , вычислено (%): C 38.86; H 5.30; N 16.99; S 12.97; найдено (%): C 38.98; H 5.24; N 17.08; S 13.06.

1-(3-Амино-5-метилизоксазол-4-сульфонил)-4-метилпиперазин (3е). Т.пл. 158-159 °C,  $^1\text{H}$  ЯМР (δ, м.д.): 2.23 (с, 3H,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 2.43 (уш.т., 4H,  $\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3$  (пиперазин)), 2.52 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.08 (уш.т., 4H,  $\text{SO}_2-\text{N}-\text{CH}_2$  (пиперазин)), 5.47 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ , вычислено (%): C 41.53; H 6.20; N 21.52; S 12.32;

найдено (%): C 41.67; H 6.14; N 21.61; S 12.44.

Этил 1-[(3-Амино-5-метилизоксазол-4-ил)сульфонил]пиперазин-4-карбоксилат (3ф). Т.пл. 147-148 °C,  $^1\text{H}$  ЯМР (δ, м.д.): 1.23 (т, 3H,  $J=7.6$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.51 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.07 (уш.с., 4H,  $\text{SO}_2-\text{N}-\text{CH}_2$  (пиперазин)), 3.52 (уш.с., 4H,  $\text{CH}_2-\text{N}-\text{CO}$  (пипера-

зин)), 4.04 (кв, 4H,  $J=7.6$  Гц,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ , 5.54 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ , вычислено (%): С 41.50; Н 5.70; N 17.60; S 10.07; найдено (%): С 41.39; Н 5.77; N 17.50; S 10.18.

1-(3-Амино-5-метилизоксазол-4-сульфонил)-4-(2-хлорфенил)пиперазин (**3g**). Т.пл. 159-160 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.55 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.12 (уш.с., 4H,  $\text{CH}_2\text{-N-Ar}$  (пиперазин)), 3.27 (уш.с., 4H,  $\text{SO}_2\text{-N-CH}_2$  (пиперазин)), 5.56 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.99 (т, 1H,  $J=8.0$  Гц, H-4'), 7.08 (д, 1H,  $J=8.0$  Гц, H-6'), 7.23 (т, 1H,  $J=8.0$  Гц, H-5'), 7.31 (д, 1H,  $J=8.0$  Гц, H-3').  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}$ , вычислено (%): С 47.12; Н 4.80; Cl 9.94; N 15.70; S 8.99; найдено (%): С 47.26; Н 4.89; Cl 9.82; N 15.83; S 9.11.

Этил 1-[(3-Амино-5-метилизоксазол-4-ил)сульфонил]пиперидин-3-карбоксилат (**3h**). Т.пл. 92-93 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 1.26 (т, 3H,  $J=7.6$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.52-3.61 (м., 9H, (пиперидин)), 2.51 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 4.10 (кв, 4H,  $J=7.6$  Гц,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ , 5.49 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ , вычислено (%): С 45.42; Н 6.03; N 13.24; S 10.10; найдено (%): С 45.56; Н 6.11; N 13.14; S 10.21.

3-Амино-5-метил-4-(циклопропиламиносульфонил)изоксазол (**3i**). Т.пл. 102-103 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 0.54 (д, 4H,  $J=5.2$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.21 (м, 1H,  $\text{NHCH}$ ), 2.48 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 5.51 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.83 (с.уш., 1H, NH).  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ , вычислено (%): С 38.70; Н 5.10; N 19.34; S 14.76; найдено (%): С 38.85; Н 5.02; N 19.22; S 14.87.

3-Амино-*N*-(2-фурфурил)-5-метилизоксазол-4-сульфамид (**3j**). Т.пл. 97-98 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.44 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 4.07 (д, 2H,  $J=6.0$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 5.44 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.19 (с. уш., 2H, H-3'), 6.25 (с. уш., 1H, H-4'), 7.33 (с, 1H, H-5'), 8.08 (т., 1H,  $J=6.0$  Гц, NH).  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ , вычислено (%): С 42.02; Н 4.31; N 16.33; S 12.46; найдено (%): С 42.17; Н 4.39; N 16.22; S 12.57.

3-Амино-*N*-[2-(2-тиенил)этил]-5-метилизоксазол-4-сульфамид (**3k**). Т.пл. 73-74 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.47 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.00 (т, 2H,  $J=6.0$  Гц,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.10 (кв., 2H,  $J=6.0$  Гц,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 5.52 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.84 (с. уш., 2H, H-3'), 6.89 (т., 1H,  $J=6.0$  Гц, H-4'), 7.13 (д, 1H,  $J=6.0$  Гц, H-5'), 7.77 (т., 1H,  $J=6.0$  Гц, NH).  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ , вычислено (%): С 41.80; Н 4.56; N 14.62; S 22.32; найдено (%): С 41.69; Н 4.64; N 14.74; S 22.23.

3-Амино-*N*-[2-(4-метоксифенил)этил]-5-метилизоксазол-4-сульфамид (**3l**). Т.пл. 106-107 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.41 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.68 (т, 2H,  $J=6.0$  Гц,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.00 (м, 2H,  $J=6.0$  Гц,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.72 (с, 3H, 4'- $\text{OCH}_3$ ), 5.43 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.72 (д., 2H,  $J=8.0$  Гц, H-3',5'), 7.02 (д., 2H,  $J=8.0$  Гц, H-2',6'), 7.56 (т., 1H,  $J=6.0$  Гц, NH).  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ , вычислено (%): С 50.15; Н 5.50; N 13.50; S 10.30; найдено (%): С 50.06; Н 5.45; N 13.61; S 10.42;

3-Амино-*N*-(1,3-бензодиоксол-5-илметил)-5-метилизоксазол-4-сульфамид (**3m**). Т.пл. 114-115 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.45 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.96 (д, 2H,  $J=6,4$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 5.45 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 5.94 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.67 (с. уш., 2H, H-5',6'), 6.77 (с., 1H, H-2'), 8.17 (т., 1H,  $J=6.0$  Гц, NH).  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ , вычислено (%): С 46.30; Н 4.21; N 13.50; S 10.30; найдено (%): С 46.19; Н 4.30; N 13.59; S 10.22.

3-Амино-*N*-(3-метоксикарбонилфенил)-5-метилизоксазол-4-сульфамид (**3n**). Т.пл. 122-123 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.37 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.86 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.96 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.36 (д, 2H,  $J=8.0$  Гц, H-4',6'), 7.67 (т, 1H,  $J=8.0$  Гц, H-5'), 7.74 (с, 1H, H-2'), 10.40 (с., 1H, NH).  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ , вычислено (%): С 46.30; Н 4.21; N 13.50; S 10.30; найдено (%): С 46.43; Н 4.28; N 13.42; S 10.45.

3-Амино-*N*-(3-ацетамидофенил)-5-метилизоксазол-4-сульфамид (**3o**). Т.пл. 140-141 °С,  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 2.02 (с, 3H,  $\text{NHCOCH}_3$ ), 2.36 (с, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 5.59

(с, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.78 (д, 1H, *J*=8.0 Гц, H-4'), 7.11 (т, 1H, *J*=8.0 Гц, H-5'), 7.31 (д, 1H, *J*=8.0 Гц, H-6'), 7.45 (с, 1H, H-2'), 9.78 (с., 1H, NH), 10.04 (с, 1H, NHCOCH<sub>3</sub>). C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S, вычислено (%): C 46.44; H 4.55; N 18.05; S 10.33; найдено (%): C 46.57; H 4.61; N 18.14; S 10.23.

3-Амино-*N*-(3,4-этилендиоксифенил)-5-метилизоксазол-4-сульфамид (**3p**). Т.пл. 118-119 °С, <sup>1</sup>H ЯМР (δ, м.д.): 2.28 (с, 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 4.20 (с, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.59 (с, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.58 (д, 1H,

*J*=8.0 Гц, H-6'), 6.60 (д, 1H, *J*=8.0 Гц, H-2'), 6.68 (д, 1H, *J*=8.0 Гц, H-5'), 9.75 (с., 1H, NH). C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, вычислено (%): C 46.30; H 4.21; N 13.50; S 10.30; найдено (%): C 46.42; H 4.29; N 13.39; S 10.41.

### Выводы

Впервые синтезированы и охарактеризованы производные 3-амино-5-метил-4-сульфаниламидоизоксазолов, которые могут представлять интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений.

### Список использованной литературы

1. Машковский, М. Д. Лекарственные средства / М. Д. Машковский. — 13-е изд. — Х.: Торсинг, 1998. — 591 с.
2. Cheng M. Design and Synthesis of Piperazine-Based Matrix Metalloproteinase Inhibitors / M. Cheng, B. De, S. Pikul, N. G. Almstead, M. G. Natchus, M. V. Anastasio, S. J. McPhail, C. E. Snider, Y. O. Taiwo, L. Chen, C.M. Dunaway, F. Gu, M. E. Dowty, G. E. Mieling, M. J. Janusz, S.Wang-Weigand // J. Med. Chem. — 2000. — V. 43. — P. 369.
3. Olson R. E. Orally Active Isoxazoline Glycoprotein IIb/IIIa Antagonists with Extended Duration of Action / R. E. Olson, T. M. Sielecki, J. Wityak, D. J. Pinto, D. G. Batt, W. E. Fietze, J. Liu, A. E. Tobin, M. J. Orwat, S. V. Di Meo, G. C. Houghton, G. K. Lalka, S. A. Mousa, A. L. Racanelli, E. A. Hausner, R. P. Kapil, S. R. Rabel, M. J. Thoolen, T. M. Reilly, P. S. Anderson, R. R. Wexler // J. Med. Chem. — 1999. — V. 42. — P. 1178.
4. A. Q. Han, L. A. Thompson, US Pat. 6503901 (2003); *Chem.Abstr.*, 134, 295844n (2001).
5. Filimonov S. I. Convenient Synthesis of Novel 5-Substituted 3-Methylisoxazole-4-sulfonamides / Filimonov S. I., Korsakov M. K., Kravchenko D. V., Dorogov M. V., Tkachenko S. E., Ivachtchenko A. V. // J. Heterocycl. Chem. — 2006. — V. 43. — P. 663.
6. Khairia M.Y. Synthesis of sulofenur analogues as antitumour agents, Part II / M.Y. Khairia, A. Ebtihal, A. A. Hamad // Med. Chem. Res. — 2002. — V. 11. — P. 481-503.

Надійшла до редколегії 25.01.2012

© Толкунов В.С., 2012

УДК 547.81:547.541.52

**Р. Д. Мисик (ІнФОУ НАНУ), В. В. Білоус, Д. Д. Мисик (ДОННТУ)**

### 6-ОКСО-6Н-БЕНЗО[С]ХРОМЕН-3,8-ДИСУЛЬФОХЛОРИД ТА СУЛЬФАМІДИ НА ЙОГО ОСНОВІ

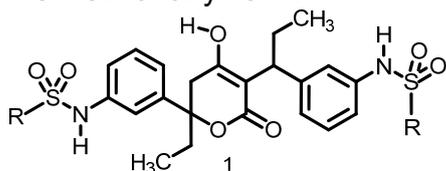
Окисненням 9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфохлориду персульфатом амонію в сульфатній кислоті синтезовані 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфохлорид і сульфаміди на його основі.

**Ключові слова:** бензохромен, флуорен, сульфохлорид, сульфамід, синтез.

Окислением 9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфохлорида персульфатом аммония в сульфатной кислоте синтезированы 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфохлорид и сульфамиды на его основе.

**Ключевые слова:** бензохромен, флуорен, сульфохлорид, сульфамид, синтез.

Сульфаміди проявляють різноманітну біологічну активність і деякі з них використовуються як лікарські засоби [1]. Сульфаміди формули **1** на основі діамінів, що містять 4-гідрокси-5,6-дигідро-піран-2-оновий гетероцикл, проявляють інгібіторну активність відносно протеази **ВІЛ** [2]. Серед похідних 6-оксо-6H-бензо[с]хроменів (дибензопіранони **3**) є також біологічно активні сполуки, які проявляють помірну інгібіторну активність відносно серинової протеази (трипсин,  $\alpha$ -хімотрипсин), протеази **ВІЛ** і протеїнкінази [3]. На думку авторів роботи [3] інгібіторна дія 6-оксо-6H-бензо[с]хроменів обумовлена блокуванням нуклеофільних центрів протеаз, яке відбувається в наслідок їх ацилювання лактонним (піраноновим) фрагментом сполук **3**.



Мета даної роботи – розробка синтезу невідомих дисульфамідів 6-оксо-6H-бензо[с]хроменів **9**, що на відміну від сполук **1** містять сульфамідні угруповання в гетероциклі бензо[с]хромену. Такі сполуки, враховуючи наведені дані, можуть проявляти біологічну активність.

Відомі різні методи побудови гетероциклу бензо[с]хромену. В

останній час все ширше використовуються реакції з застосуванням палладієвих каталізаторів. По одній з них утворення гетероциклу 6-оксо-6H-бензо[с]хромену відбувається внаслідок внутрішньо молекулярного арилування арилових естерів орто-йодбензойних кислот **2** (схема 1), що відбувається під дією трифенілфосфінового комплексу двох валентного палладію [4].

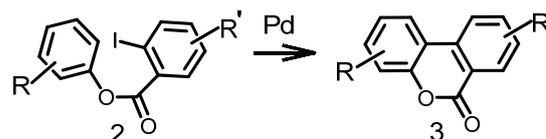


Схема 1

Іншим варіантом побудови гетероциклу 6-оксо-6H-бензо[с]хромену є циклізація 2'-алкоксибіфеніл-2-карбонових кислот **6** (схема 2) [3, 5]. Проміжні сполуки **6** синтезують реакцією Сузукі, в якій в якості вихідних використовують заміщені 2-метоксиаренборонові кислоти **4** і естери 2-галогенбензойних кислот **5**. В реакції Сузукі сполучення останніх в біфеніли **6** реалізується за участю каталізаторів, що є комплексами палладію. Циклізація сполук **6** в бензо[с]хромени **3** відбувається з попереднім зняттям захисної естерної метильної групи, або прямо в присутності комплексу хлориду триметиламонію з хлоридом алюмінію [5].

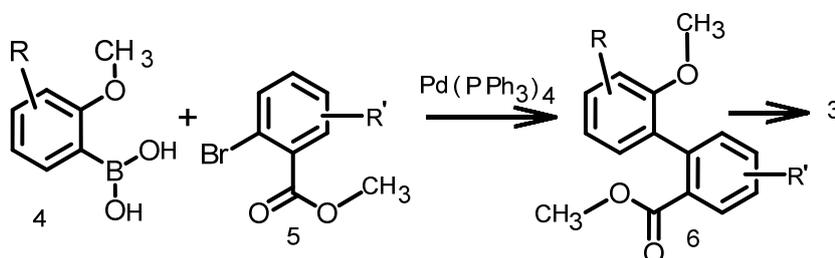


Схема 2

Нами для побудови гетероциклу бензо[с]хромену з сульфонільними угрупованнями використана реакція Байєра-Віллігера, по якій лактонний цикл утворюється при окисненні пероксидами циклічних кетонів [6], до яких

належить 9-оксо-9H-флуорен-2,6-дисульфохлорид (**7**). Раніше в роботі [7] повідомлялося про розроблений синтез 9-оксо-9H-флуорен-2,6-дисульфохлориду **7** окисненням 9H-флуорен-2,7-дисульфохлориду три-

оксидом хрому в оцтовому ангідриді. Дисульфохлорид **7** відносно легко перетворюється при дії персульфату амонію в 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-

3,8-дисульфохлорид **8** – вихідну сполуку в синтезі амідів 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфоокислоти **9** (схема 3).

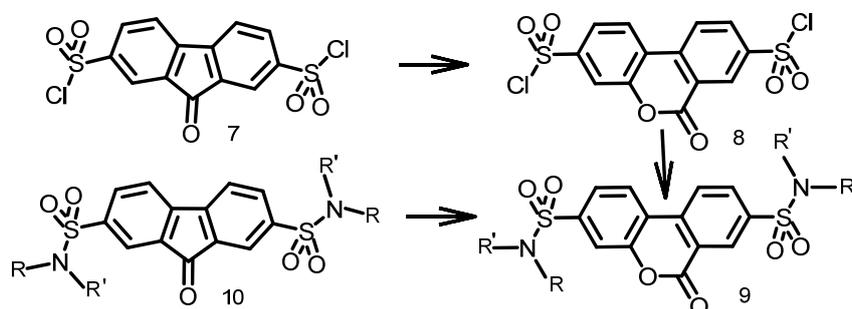


Схема 3

Встановлено, що окиснення сульфохлориду **7** персульфатом амонію до сульфохлориду **8** достатньо ефективно перебігає при температурі 30-40°C в сульфатній кислоті, концентрація якої не нижча за 93%. На основі сульфохлориду **8** ацилуванням амінів синтезовано серію амідів 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфоокислоти **9** з алкільними, ароматичними та гетероциклічними радикалами. Деякі сульфаміди **9** отримані також окисненням персульфатом амонію 9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфамідів **10**, які синтезовані ацилуванням амінів сульфохлоридом **7**. Їх окиснення відбувається за умов перетворення сульфохлориду **7** в сульфохлорид **8**. Будова сполук **8-9** доведена за допомо-

гою спектроскопії ЯМР  $^1\text{H}$ . Симетрично побудований 9-оксо-9Н-флуорен-2,6-дисульфохлорид **7** в спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  має три сигнали [7]. На відміну від нього кількість сигналів у несиметричного 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфохлориду **8** збільшується до шести, тобто кожен з шести протонів дає окремий сигнал (рисунок 1).

Таким чином, реакція Байєра-Віллігера дозволяє, без суттєвого гідролізу і з хорошим виходом, виконати перетворення 9-оксо-9Н-флуорен-2,6-дисульфохлориду в 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфохлорид, який є важливим синтоном в синтезі амідів 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфоокислоти.

#### Експериментальна частина

**Біс-етиламід 9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфоокислоти.** До розчину 1,35 г етиламіну в 10 мл діоксану при розмішуванні додають розчин 2,26 г (6 ммоль) сульфохлориду **7** в 15 мл діоксану, синтезованого як описано в роботі [7]. Під час змішування реагентів відбувається утворення осаду. Додаванням по краплям води протягом 30 хвилин збільшують рухливість маси, яку підкислюють соляною кислотою і розбавляють водою. Осад фільтрують, оброблюють гарячою водою і отримують 1,85 г сполуки. Очистку виконують додаванням до гарячого розчину сульфаміду

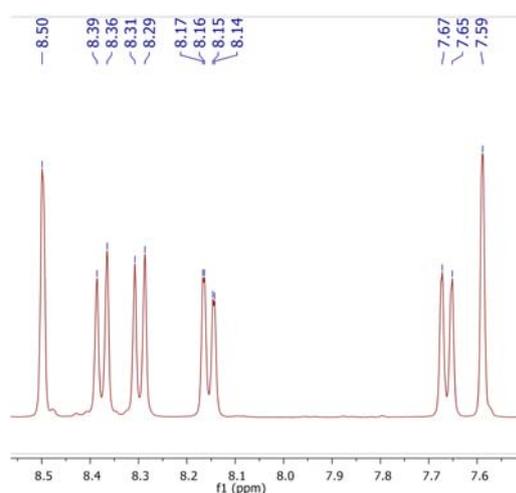


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфохлориду

в 25 мл діоксану такої ж кількості гарячої води. Вихід сполуки 1,77 г. Т. пл. 251-253 °С. Знайдено %: N 7,23.  $C_{17}H_{11}N_2O_5S_2$ . Вираховано %: N 7,10.

**Біс-діетиламід 9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфоокислоти.** До розчину 8г діетиламіну в 100 мл ацетонітрилу при розмішуванні додають 9,42 г (25 ммоль) сульфохлориду 7. Масу розмішують три години, розбавляють 100 мл води і підкислюють соляною кислотою. Осад фільтрують, промивають водою. Сульфамід в кількості 8,3 г кристалізують із 250 мл 2-пропанолу. Вихід сполуки 8,2 г. Т. пл. 186-188 °С. Знайдено %: N 6,12.  $C_{21}H_{26}N_2O_5S_2$ . Вираховано %: N 6,22.

**Біс-дибутиламід 9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфоокислоти.**

Подібно до попереднього із 13 г дибутиламіну і 9,42 г сульфохлориду 7 отримують 8,67 г сульфаміду. Після кристалізації із 50 мл 2-пропанолу вихід сполуки 8,37 г. Т. пл. 134-135 °С. Знайдено %: N 5,01.  $C_{29}H_{42}N_2O_5S_2$ . Вираховано %: N 4,98.

**2,7-Біс-(піперидин-1-сульфоніл)-флуорен-9-он.** До розчину 10 мл піперидину в 50 мл диметилформаміду при розмішуванні додають окремими порціями 9,42 г сульфохлориду 7. По мірі перебігу реакції утворюється осад, а перемішування стає важким. Масу поступово розбавляють водою і фільтрують. Осад обробляють 100 мл підкисленої соляною кислотою водою при нагріванні. Отримують 8,35 г сульфаміду. Його розчиняють при нагріванні в 40 мл диметилформаміду. Ще гарячий розчин розбавляють 100 мл 2-пропанолу і отримують 8 г (67,4 %) сульфаміду з т. пл. 240-242 °С. Знайдено %: N 5,82.  $C_{23}H_{26}N_2O_5S_2$ . Вираховано %: N 5,90.

**6-Оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфохлорид (8).** Розмішують 3,4 г 9-оксо-9Н-флуорен-2,6-дисульфохлориду (7) в 65 мл сульфатної кислоти, концентрація якою не нижча за 93%, протягом 30 хвилин при температурі 30-35 °С. Продовжу-

ючи перемішування, за годину додають 3 г персульфату амонію, вміст якого не менше ніж 95%. Розмішують ще дві-три години, підтримуючи температуру 35-40 °С. Охолоджену масу виливають в 300 г суміші криги з водою. Осад фільтрують, промивають водою і отримують 3,35 г сполуки 8 з т. пл. 153-156 °С. Перекристалізацією з 12 мл ацетонітрилу отримують 2,31 г (65,2 % від теоретичного) сульфохлориду з т. пл. 157-158 °С. Знайдено %: Cl 17,95.  $C_{13}H_6Cl_2O_6S_2$ . Вираховано %: Cl 18,03. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d6),  $\delta$ , м. ч.: 8,50с (1Н, 7-Н), 8,37д (1Н, 9-Н), 8,30д (1Н, 2-Н), 8,16дд (1Н, 10-Н), 7,66д (1Н, 1-Н), 7,59с (1Н, 4-Н).

**Біс-метиламід 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-**

**дисульфоокислоти.** До 10 мл діоксану, який насичено 0,4 г метиламіну, при розмішуванні додають 1 г сульфохлориду 8. До суспензії, що утворилася по краплям додають воду до розчинення осаду солі хлориду метиламонію. Розчин підкислюють соляною кислотою і поступово розбавляють водою. Осад аміду фільтрують, промивають водою. Його вихід складає 0,92 г (95,8 % від теоретичного). Кристалізується з водного діоксану. Т. пл. 269-270 °С. Знайдено %: N 7,63.  $C_{15}H_{14}N_2O_6S_2$ . Вираховано %: N 7,77. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d6),  $\delta$ , м. ч.: 8,71д (1Н,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,64-8,63 (2Н,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,28д (1Н,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,8-7,63 (4Н, N-Н,  $C_{13}H_6O_2$ ).

**Біс-диметиламід 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-**

**дисульфоокислоти.** Біс-диметиламід синтезують подібно до попереднього додаванням до розчину 1 мл 33%-го водного розчину диметиламіну в 5 мл діоксану 0,39 г (0,01моль) сульфохлориду 8. Вихід сполуки складає 97,5 %. Т. пл. 274-275 °С. Знайдено %: N 6,74.  $C_{17}H_{18}N_2O_6S_2$ . Вираховано %: N 6,82. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d6),  $\delta$ , м. ч.: 8,78д (1Н,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,70д (1Н,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,51 (1Н,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,27д (1Н,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,76-7,75 (2Н,  $C_{13}H_6O_2$ ), 2,75 (12Н,  $CH_3$ ).

**Біс-етиламід 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфонокислоти.** До розчину 0,6 г біс-етиламіду 9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфонокислоти (**10**) в 5 мл сульфатної кислоти при розмішуванні додають 0,8 г персульфату амонію і витримують протягом 24 годин. Масу розкладають 100 мл води. Осад відокремлюють, розчиняють при нагріванні в 5 мл діоксану, фільтрують і фільтрат розбавляють 10 мл гарячої води. Отримують 0,29 г сполуки з т. пл. 228-229 °С. Знайдено %: N 6,87.  $C_{17}H_{18}N_2O_6S_2$ . Вирахувано %: N 6,82.

**Біс-діетиламід 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфонокислоти.** А. До розчину 0,22 г діетиламіну в 3 мл ацетонітрилу додають 0,2 г сульфохлориду **8**. Через годину масу при розмішуванні поступово розбавляють водою, осад фільтрують і кристалізують із розчину 1 мл діоксану в 5 мл 2-пропанолу. Отримують 0,2 г (84,3 %) сполуки з т. пл. 222-222,5 °С.

Б. До розчину 0,3 г біс-діетиламіду 9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфонокислоти (**10**) в 5 мл сульфатної кислоти при розмішуванні додають 0,45 г персульфату амонію і витримують протягом 24 годин. Масу розкладають 100 мл води. Осад відокремлюють, розчиняють при нагріванні в 5 мл діоксану, фільтрують і фільтрат розбавляють 10 мл гарячої води. Отримують 0,13 г (41,9 %) сполуки з т. пл. 221-222 °С. Депресії температури плавлення зі сполукою з досліджу **А** немає. Знайдено %: N 6,13.  $C_{21}H_{26}N_2O_6S_2$ . Вирахувано %: N 6,00. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d6),  $\delta$ , м. ч.: 8,71д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,63д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,35 (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,30дд (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,80-7,77 (2H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 3,30-3,23 (8H,  $CH_2$ ), 1,14-1,13 (12H,  $CH_3$ ).

**Біс-трет.бутиламід 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфонокислоти.** До розчину 0,51 г трет.бутиламіну в 5 мл діоксану додають 0,59 г (1,5 ммоль) сульфохлориду

**8**. Відбувається утворення осаду по всьому об'єму. До суспензії додають воду. Осад фільтрують. Розчиняють в 5 мл діоксану і розбавляють 5 мл гарячої води. Отримують 0,58 г (89 %) сполуки з т. пл. > 290 °С. Знайдено %: N 6,03.  $C_{21}H_{26}N_2O_6S_2$ . Вирахувано %: N 6,00. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d6),  $\delta$ , м. ч.: 8,72с (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,64д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,58д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,32д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,81-7,72 (4H, N-H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 1,15 (18H,  $CH_3$ ).

**Біс-дибутиламід 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфонокислоти.** До розчину 0,6 г біс-дибутиламіду 9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфонокислоти (**10**) в 5 мл сульфатної кислоти додають при розмішуванні 0,6 г персульфату амонію. Витримують 24 години. Розчин розкладають 75 мл води. Осад фільтрують, промивають водою, кристалізують із 2-пропанолу. Вихід складає 0,44 г (71 %). Т. пл. 150-151 °С. Знайдено %: N 4,81.  $C_{29}H_{42}N_2O_6S_2$ . Вирахувано %: N 4,84. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d6),  $\delta$ , м.ч.: 8,70д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,62д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,53с (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,30д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,78-7,76 (2H,  $C_{13}H_6O_2$ ).

**Біс-[(2-метокси-етил)-амід] 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфо-кислоти.** До розчину 0,4 г 2-метокси-етиламіну в 5 мл діоксану додають 0,5 г сульфохлориду **8**. Потім по краплям додають воду до розчинення осаду, який утворився. Витримують 30 хвилин, підкислюють соляною кислотою і розбавляють водою. Осад фільтрують, промивають водою і обробляють 10 мл гарячого 2-пропанолу. Отримують 0,53 г (92,5 %) сполуки з т. пл. 157-159 °С. Знайдено %: N 5,87.  $C_{19}H_{22}N_2O_8S_2$ . Вирахувано %: N 5,95. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d6),  $\delta$ , м. ч.: 8,69д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,65 (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,61д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,30 (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,03 (1H), 7,95(1H), 7,82-7,79 (2H), 3,35-3,31 (4H,  $CH_2$ ), 3,20-3,18 (6H,  $CH_3$ ), 3,02-2,96 (4H,  $CH_2$ ).

**Біс-[(2-гідрокси-етил)-амід] 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфо-кислоти.** Подібно до попереднього із 0,45 г етаноламіну і 0,4 г сульфохлориду **8** отримують 0,36 г (83,7 %) з т. пл. 259-260 °С. Знайдено %: N 6,23.  $C_{17}H_{18}N_2O_8S_2$ . Вирахувано %: N 6,33. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.ч.: 8,68д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,65 (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,60д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,32-8,29 (1H), 7,82-7,80 (4H, N-H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 4,53 (2H, O-H), 3,46-3,39 (4H,  $CH_2$ ), 2,87 (4H,  $CH_2$ ).

**Біс-[(3-гідрокси-пропіл)-амід] 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфо-кислоти.** Подібно до попереднього із 0,45 г 3-амінопропан-1-олу і 0,4 г сульфохлориду **8** отримують 0,4 г сполуки. Т. пл. 216-218 °С. Знайдено %: N 5,91.  $C_{19}H_{22}N_2O_8S_2$ . Вирахувано %: N 5,95. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. ч.: 8,69д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,64 (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,61д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,30-8,28 (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,81-7,75 (3H, N-H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,70-7,68 (1H), 4,20 (2H, O-H), 3,38 (4H,  $CH_2$ ), 2,86 (4H,  $CH_2$ ), 1,55 (4H,  $CH_2$ ).

**Біс-[(2-гідрокси-етил)-метил-амід] 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфо-кислоти.** Подібно до попереднього із 0,5 г 2-метиламіноетанолу і 0,59 г сульфохлориду **8** отримують 0,57 г (80,8 %) сполуки з т. пл. 157-158 °С. Знайдено %: N 5,91.  $C_{19}H_{22}N_2O_8S_2$ . Вирахувано %: N 5,95. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. ч.: 8,74д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,66д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,54с (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,28д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,78 (2H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 4,54 (2H, O-H), 3,55 (4H,  $CH_2$ ), 3,13 (4H,  $CH_2$ ), 2,55 (6H,  $CH_3$ ).

**Біс-[біс-(2-гідрокси-етил)-амід] 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфо-кислоти.** Подібно до попереднього із 0,55 г діетаноламіну і 0,39 г сульфохлориду **8** отримують сполуку з т. пл. 239-241 °С. Знайдено %: N 5,26.  $C_{21}H_{26}N_2O_{10}S_2$ . Вирахувано %: N 5,28. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. ч.: 8,70д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,62д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,58с (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,33д

(1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,82-7,80 (2H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 4,73-4,72 (4H, O-H).

**Біс-[(2-гідрокси-1,1-диметил-етил)-амід] 6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-3,8-дисульфо-кислоти.** Подібно до попереднього із 0,63 г 2-аміно-2-метилпропан-1-олу і 0,59 г сульфохлориду **8** отримують 0,51 г сполуки з т. пл. 201-204 °С (розкладається). Знайдено %: N 5,59.  $C_{21}H_{26}N_2O_8S_2$ . Вирахувано %: N 5,62.

**3,8-Біс-(піперидин-1-сульфоніл)-бензо[с]-хромен-6-он.** До розчину 0,8 г 2,7-біс-(піперидин-1-сульфоніл)-флуорен-9-ону в 5 мл сульфатної кислоти при розмішуванні додають 0,8 г персульфату амонію. Розчин витримують 24 години і розкладають 100 мл води. Масу нагрівають до кипіння і після охолодження фільтрують. Осад обробляють 2-пропанолом. Отримують 0,44 г сполуки з т. пл. > 285 °С. Знайдено %: N 5,69.  $C_{23}H_{26}N_2O_6S_2$ . Вирахувано %: N 5,71. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.ч.: 8,77 (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,71 (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,44с (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,26 (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,76-7,73 (2H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 2,97 (8H,  $C_5H_{10}N$ ), 1,54 (8H,  $C_5H_{10}N$ ), 1,35 (4H,  $C_5H_{10}N$ ).

**3,8-Біс-(азепін-1-сульфоніл)-бензо[с]-хромен-6-он.** До розчину 0,4 г азепіну в 10 мл діоксану при розмішуванні додають 0,4 г сульфохлориду **8**. Масу розмішують 30 хвилин і поступово розбавляють водою. Осад фільтрують, обробляють гарячою водою і отримують 0,5 г сполуки з т. пл. 255-257 °С. Знайдено %: N 5,49.  $C_{25}H_{30}N_2O_6S_2$ . Вирахувано %: N 5,40. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. ч.: 8,71д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,61д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,52с (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 8,28д (1H,  $C_{13}H_6O_2$ ), 7,77-7,75 (2H,  $C_{13}H_6O_2$ ).

**3,8-Біс-(морфолін-4-сульфоніл)-бензо[с]-хромен-6-он.** Подібно до попереднього із 0,61 г морфоліну і 0,59 г сульфохлориду **8** отримують 0,64 г (86,5 %) сполуки з т. пл. > 285 °С. Знайдено %: N 5,52.  $C_{21}H_{22}N_2O_8S_2$ . Вирахувано %: N 5,66. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. ч.:

8,81д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,74д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,60 (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,27 (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,76-7,74 (2H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 3,67-3,66 (8H, CH<sub>2</sub>), 3,00-2,98 (8H, CH<sub>2</sub>).

**3,8-Біс-(2,6-диметилморфолін-4-сульфоніл)-бензо[с]-хромен-6-он.** Подібно до попереднього із 0,61 г 2,6-диметилморфоліну і 0,59 г сульфохлориду **8** отримують 0,64 г (86,5 %) сполуки з т. пл. 277-278 °С. Знайдено %: N 5,02. C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Вирахувано %: N 5,09. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 8,78д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,70д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,49 (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,25д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,76-7,73 (2H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>).

**3,8-Біс-(3,5-диметилпіразол-1-сульфоніл)-бензо[с]-хромен-6-он.** Подібно до попереднього із 0,5 г 3,5-диметилпіразолу і 0,39 г сульфохлориду **8** отримують 0,45 г (89 %) сполуки з т. пл. 225-227 °С. Знайдено %: N 10,91. C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Вирахувано %: N 10,93. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 8,74д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,68-8,64 (2H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,39д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,90д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,87с (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 6,07 (2H, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>).

**3,8-Біс-(4-метилпіперазін-1-сульфоніл)-бензо[с]-хромен-6-он.** Подібно до попереднього із 0,5 г 1-метилпіперазину і 0,39 г сульфохлориду **8** отримують 0,34 г сполуки з т. пл. 266-268 °С. Знайдено %: N 10,71. C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Вирахувано %: N 10,76. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 8,78д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,70д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,50с (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,24д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,74-7,73 (2H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>).

**Біс-феніламід 6-Оксо-6H-бензо[с]хромен-3,8-дисульфоокислоти.** До розчину 0,4 г аніліну в 10 мл діоксану додають 0,39 г сульфохлориду **8**. Масу нагрівають 10 хвилин при 80 °С. Охолоджену масу підкислюють соляною кислотою і розбавляють водою. Осад фільтрують, промивають водою і обробляють 10 мл киплячого 2-пропанолу. Отримують 0,38 г (74%) сполуки з т. пл. 210-211 °С. Знайдено %: N 5,43. C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Вирахувано %: N 5,53. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 10,33 (2H, N-H), 8,58-8,44 (3H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,13д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,69 (2H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,19-6,98м (10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**Біс-[(4-метокси-феніл)-амід] 6-Оксо-6H-бензо[с]хромен-3,8-дисульфоокислоти.** Подібно до попереднього із 0,6 г пара-анізидину і 0,4 г сульфохлориду **8** отримують 0,52 г (94 %) сполуки з т. пл. 234-235 °С. Знайдено %: N 4,83. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Вирахувано %: N 4,94. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 9,98-9,96 (2H, N-H), 8,57с (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,51д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,44д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,05д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,65-7,63 (2H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,00-6,97 (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,71-6,69 (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**Біс-[(2-метил-феніл)-амід] 6-Оксо-6H-бензо[с]хромен-3,8-дисульфоокислоти.** Подібно до попереднього із 0,6 г орто-толуїдину і 0,4 г сульфохлориду **8** отримують 0,54 г (94 %) сполуки з т. пл. 243-244 °С. Знайдено %: N 5,33. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Вирахувано %: N 5,24. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 9,75-9,69 (2H, N-H), 8,59-8,50м (3H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 8,08д (1H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,66-7,63 (2H, C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 7,10-6,91м (8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

### Список використаної літератури

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Часть 2. / М.Д. Машковский. — М: Медицина, 1998. — С. 273–296.
2. Turner Steve R. Tipranavir (PNU-140690): A Potent, Orally Bioavailable Nonpeptidic HIV Protease Inhibitor of the 5,6-dihydro-4-hydroxy-2-pyrone Strohbach / Turner Steve R., Joseph W., Tommasi Ruben A., Aristoff Paul A., John Paul D., Skulnick Harvey I., Dolak Lester A., Seest Eric P., Tomich Paul K., Bohanon Michael J. and al. // Journal Medicinal Chemistry. — 1998. — Vol. 41, №18. — P. 3467–3476.
3. Garino Cedrik. New 2-brommethyl-8-substituted-benzo[c]chromen-6-ones. Synthesis and biological properties / Garino Cedrik, Bihel Frederic, Pietrancosta Nicolas, Laras Younes, Quelever

Gilles, Woo Irene, Klein Peter, Bain Jenny, Boucher Jean-Luc, Kraus Jean-Louis // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. — 2005. — Vol. 15, №1. — P. 135–138.

4. Abe Hitoshi. Synthesis of graphisactones A-D through a palladium-mediated biaryl coupling reaction of phenyl benzoate derivatives / Abe Hitoshi, Takeda Shigemitsu, Arai Masatsugu, Takeuchi Yasuo, Harayama Takashi // Tetrahedron Letters. — 2005. — Vol. 46, № 18. — P. 3197–3200.

5. Kemperman Gerardus J. The synthesis of substituted benzo[c]chromen-6-ones by a Suzuki coupling and lactonization sequence using ionic liquids – From laboratory scale to multi-kilogram synthesis / Kemperman Gerardus J., Ter Horst B., Van De Goor D., Roeters T., Bergwerff J, Van Der Eem R, Basten J. // European Journal of Organic Chemistry. — 2006. — № 14. — P 3169–3174.

6. Белов В.И. Окисление карбонильных перекисью водорода и надкислотами // Реакции и методы исследования органических соединений. Книга 10. / В.И. Белов, Л.А. Хейфиц, С.И. Вирезуб. — М.–Л.: Изд. «Химия», 1961. — С. 10–83.

7. Mysyk D.D. Electron acceptors of the fluorene series. Part 6. Synthesis of 4,5-dinitro-9-X-fluorene-2,7-disulfonic acid derivatives, their charge transfer complexes with anthracene and sensitization of photoconductivity of poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazole / Mysyk D.D., Perepichka I.F. and Sokolov N.I. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. — 1997. — P. 537–535.

Надійшла до редколегії 20.02.2012

© Мисук Р. Д., Білоус В. В., Мисук Д. Д., 2012

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

**О.В. Смирнова, В.С. Бережной, И.В. Ефимова, С.Л. Хилько** (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

### АНТИОКСИДАНТНАЯ И ПРООКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ

*Газоволюмометрическим методом исследовано действие гиматомелановых кислот в процессах радикально-цепного окисления модельных субстратов. Показано, что гиматомелановые кислоты в зависимости от природы субстрата могут вести себя как прооксиданты или как ингибиторы радикально-цепного окисления.*

**Ключевые слова:** радикально-цепное окисление, антиоксиданты, прооксиданты, гиматомелановые кислоты, аскорбиновая кислота.

*Газоволюмометричним методом досліджено дію гіматомеланової кислоти в процесах радикально-ланцюгового окиснення модельних субстратів. Показано, що гіматомеланова кислота в залежності від структури субстрату може поводитися як прооксидант чи інгібітор радикально-ланцюгового окиснення.*

**Ключові слова:** радикально-ланцюгове окиснення, антиоксиданти, гіматомеланова кислота, аскорбінова кислота.

Образование гуминовых веществ представляет собой второй по масштабности после фотосинтеза процесс трансформации органического вещества в природе, при этом гуминовые вещества являются наиболее устойчивой формой органических соединений углерода вне живых организмов [1]. В настоящее время гуминовые вещества признаны одним из перспективных направлений «зеленой» химии как доступный и дешевый источник сырья для получения химически важных продуктов [2].

Одной из составляющих гумусовых веществ являются гуминовые кислоты - фракция, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах. Гиматомелановые кислоты, в свою очередь, являются спирторастворимой фракцией гуминовых кислот.

Известно, что антиоксидантная активность является одним из фармакологических тестов для биологически-активных веществ. Наличие кислородсодержащих функциональных групп в макромолекулах гуминовых и гиматомелановых кислот (-ОН, -СООН) предполагает их способность

к антиоксидантному действию. Для гуминовых веществ из различных природных источников замечена способность к антиоксидантному действию [3], однако детальных исследований антиоксидантных свойств гуминовых веществ в литературе нет. Антиоксидантные свойства гиматомелановых кислот не изучены.

Целью данной работы было исследование антиоксидантной активности гиматомелановых кислот из бурого угля в процессах радикально-цепного окисления модельных ароматических углеводородов.

### Экспериментальная часть

Нами исследовано поведение гиматомелановых кислот в качестве ингибитора радикально-цепного процесса окисления в органической среде. Изучали инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазное окисление кумола (Ку) и аскорбиновой кислоты (АК) в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии гиматомелановых кислот (ГМК) в широком диапазоне ее концентраций.

За кинетикой процесса окисления следили газовольюмометрически, измеряя количество поглощенного кислорода при постоянной температуре 75°C и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм. рт. ст. на установке, описанной в [4]. Изучение процесса проводилось в кинетической области, где скорость реакции не зависит от скорости перемешивания. В работе использовались азодиизобутиронитрил (АИБН), хлорбензол, кумол, диметилсульфоксид (ДМСО), очищенные по методикам, описанным в [5] и аскорбиновая кислота (АК) с удельным вращением  $+20,9 \pm 0,4$ . Гиматомелановые кислоты (ГМК) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина) однократной экстракцией из бурого угля этиловым спиртом при 20°C. Концентрация кумола в исследуемой системе

составляла 3.59 моль/л, АИБН –  $2.00 \cdot 10^{-2}$  моль/л, ГМК – 0 - 10.0 г/л.

### Результаты и их обсуждение

Добавление гиматомелановой кислоты к окисляемой смеси кумол – АИБН – ДМСО приводит к понижению скорости поглощения кислорода системой, причем с увеличением концентрации ГМК в смеси скорость окисления системы уменьшается (рис. 1).

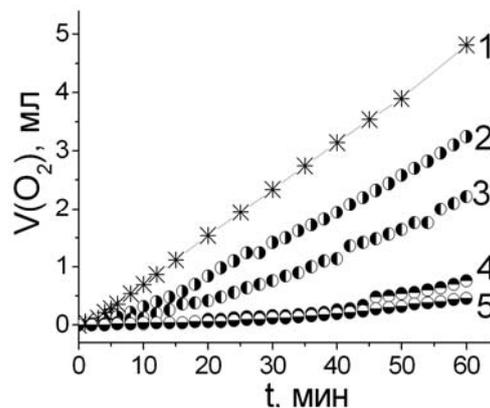
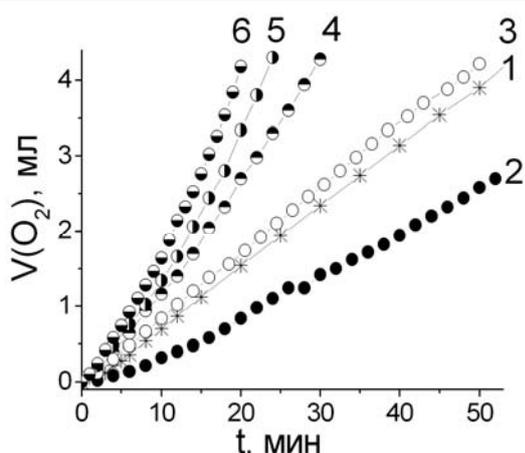


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода системой кумол – ДМСО – АИБН в присутствии гиматомелановых (ГМК) кислот: 1 – без ГМК, 2 – [ГМК] = 2 г/л, 3 – [ГМК] = 3 г/л, 4 – [ГМК] = 5 г/л, 5 – [ГМК] = 10 г/л; [АИБН] = 0,02 моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, 75°C

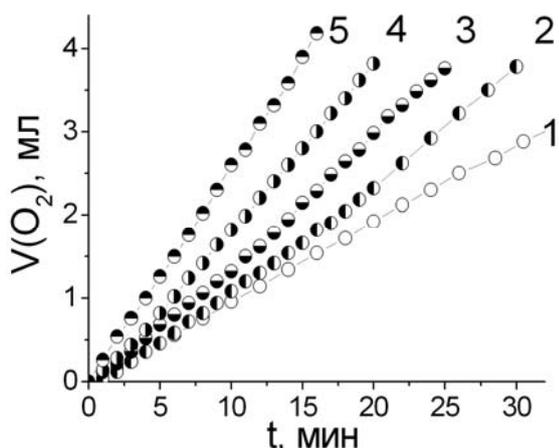
На рис. 2 представлены кинетические кривые окисления кумола в присутствии аскорбиновой и гиматомелановой кислот. Как видно на рис. 2, скорость поглощения кислорода системой с ГМК и АК выше той, когда в качестве ингибитора использовали одну гиматомелановую кислоту (рис. 2, кривая 2) или аскорбиновую кислоту (рис. 2, кривая 3). С увеличением концентрации ГМК в системе с постоянной концентрацией АК наблюдается рост скорости поглощения кислорода системой (рис. 2, кривые 4-6).

Для определения характера влияния гиматомелановой кислоты на процесс окисления системы кумол – ДМСО – АИБН, содержащей большие концентрации АК, нами исследована система, в которой кумол, заменен на инертный к окислению хлорбензол, сохранив при этом соотношение других реагентов и растворителя.



**Рис. 2.** Кинетические кривые поглощения кислорода системой кумол – ДМСО – АИБН в присутствии гиматомелановых (ГМК) и аскорбиновой (АК) кислот: 1 – без ГМК и АК, 2 – без АК, 3 – без ГМК, 4 – [ГМК] = 2 г/л, 5 – [ГМК] = 5 г/л, 6 – [ГМК] = 10 г/л; [АИБН] = 0,02 моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, [АК] = 0,24 моль/л, 75°C

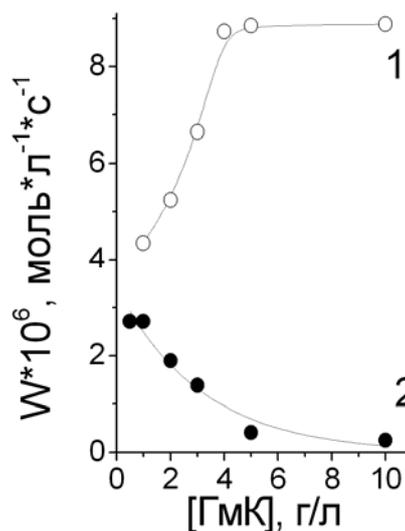
Ранее [6, 7] нами было показано, что при инициированном окислении кумола в присутствии аскорбиновой кислоты в количествах больших 0.1 моль/л в продуктах окисления гидропероксид кумола отсутствует, а поглощение кислорода обусловлено окислением самой аскорбиновой кислоты. На рис 3 показаны кинетические кривые поглощения кислорода системами АК – ГМК – хлорбензол –



**Рис. 3.** Кинетические кривые поглощения кислорода системой АК – хлорбензол – ДМСО – АИБН в присутствии гиматомелановых (ГМК) кислот: 1 – без ГМК, 2 – [ГМК] = 2 г/л, 3 – [ГМК] = 3 г/л, 4 – [ГМК] = 5 г/л, 5 – [ГМК] = 10 г/л; [АИБН] = 0,02 моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, [АК] = 0,24 моль/л, 75°C

ДМСО – АИБН, где окисляемым субстратом становится сама АК. Добавление ГМК к исследуемой смеси показало, что скорость поглощения кислорода системой с ГМК и АК увеличивается по сравнению с системой, которая содержит только АК. В данном случае поглощение кислорода обусловлено окислением самой аскорбиновой кислоты. Таким образом, гиматомелановая кислота ускоряет процесс окисления витамина С.

В данной работе нами установлена зависимость скорости поглощения кислорода системами с разными окисляемыми субстратами от концентрации ГМК. Как видно из рис. 4, ГМК проявляет антиоксидантные свойства в процессе радикально-цепного окисления кумола и прооксидантные свойства при окислении аскорбиновой кислоты. Наиболее эффективная концентрация ГМК в обоих случаях составляет ~ 5г/л.



**Рис. 4.** Зависимость скорости поглощения кислорода системами с разными окисляемыми субстратами от концентрации гиматомелановых (ГМК) кислот: 1 – аскорбиновая кислота, 2 – кумол, [АИБН] = 0,02 моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, [АК] = 0,24 моль/л, 75°C

Приведенные результаты указывают на то, что в данных условиях гиматомелановая кислота проявляет антиоксидантную природу в процессах радикального окисления углево-

дородов и прооксидантные свойства в процессах окисления витамина С. Таким образом, полученные данные являются экспериментальным доказательством того, что ГмК способны к реакциям переноса электронов при участии имеющих в структуре их макромолекул большого количества хиноидных фрагментов и фенольных гидроксильных, которые при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы (семихиноны) или феноксильные радикалы [8-10].

Способность гиматомелановой кислоты к антиоксидантной и прооксидантной активности, а также совместное действие витамина С с гиматомелановыми кислотами, может быть перспективным для создания комплексных препаратов целенаправленного действия с регулируемые окислительно-восстановительными свойствами.

### Список использованной литературы

1. Валуев Л.И. Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений / Л.И. Валуев, Т.А. Валуева, Н.А. Платэ // Успехи биол. наук. — 2003. — Т. 43. — С. 307–342.
2. Перминова И.В. / И.В. Перминова, Д.М. Жилин // В сб. науч. статей. / Под ред. Лунина В.В., Тундо П., Локтевой Е.С. — М: МГУ, 2004. — С. 146–151.
3. Федько И.В. К вопросу об использовании гуминовых веществ в медицине / И.В. Федько, М.В. Гостищева, Р.Р. Исмадова // Химия растительного сырья. — 2005. — № 1. — С. 49–52.
4. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н.М. Эмануэль, Г.Е. Заиков, З.К. Майзус. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
5. Wilfred L.F. Purification Of Laboratory Chemicals / Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai // Elsevier Science. — 2003. — 608 p.
6. Смирнова О.В. Действие аскорбиновой кислоты в гетерофазных и гомофазных процессах радикально-цепного окисления / О.В. Смирнова, И.В. Ефимова, И.А. Опейда // Журнал приклад. химии. — 2009. — Т. 82, Вып. 1. — С. 99–102.
7. Смирнова О.В. Изучение действия супрамолекулярной системы, содержащей анион-радикал кислорода и аскорбиновой кислоты в процессах радикально-цепного окисления / О.В. Смирнова, И.В. Ефимова, И.А. Опейда // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — Вип. 12(144). — С. 98–101.
8. Steelink C. Stable free radicals in soil humic acids / C. Steelink, G. Tollin // Biochim. Biophys. Acta. — 1962. — V. 59. — P. 25–28.
9. Nurmi J.T. Design of Quinonoid-Enriched Humic Materials with Enhanced Redox Properties / J.T. Nurmi, P.G. Tratnyek // Environ. Sci. Technol. — 2002. — V. 36. — P. 617–622.
10. Scott D.T. Kinetics of Microbial and Chemical Reduction of Humic Substances: Implications for Electron Shuttling / D.T. Scott, D.M. McKnight, E.L. Blunt-Harris et al // Environ. Sci. Technol. — 1998. — V. 32. — P. 2984–2992.

Надійшла до редколегії 26.01.2012

© Смирнова О.В., Бережной В.С., Ефимова И.В., Хилько С.Л., 2012

УДК 547.57

**В.И. Рыбаченко<sup>а</sup>, А.М. Дикун<sup>б</sup>, Н.С. Илькевич<sup>а</sup>, К.Ю. Чотий<sup>а</sup>, Л.В. Гребенюк<sup>а</sup>** (<sup>а</sup>Институт физико-органической химии и углекислотной им. Л.М. Литвиненко, <sup>б</sup>Донецкий национальный университет)

### ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА

Синтезированы основания Шиффа госсипола с 2,5-диметоксианилином и п-анилидином. С помощью методов ЯМР(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C)- и ИК-спектроскопии изучено их строение и таутомерные равновесия. Антирадикальная активность иминов госсипола исследована в реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом.

**Ключевые слова:** имины, госсипол, таутомерия, ЯМР(<sup>1</sup>H), ЯМР(<sup>13</sup>C), ИК-спектроскопия, антирадикальная активность, ДФПГ.

Синтезовано основи Шиффа госсиполу з 2,5-диметоксианіліном і *p*-анізидином. За допомогою методів ЯМР( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )- та ІК-спектроскопії вивчено їх будову та таутомерні рівноваги. Антирадикальну активність імінів госсиполу досліджено в реакції з 2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозилом.

**Ключові слова:** іміни, госсипол, таутомерія, ЯМР( $^1\text{H}$ ), ЯМР( $^{13}\text{C}$ ), ІК-спектроскопія, антирадикальна активність, ДФПГ.

Продолжая изучение полифункциональных по своим свойствам веществ на основе госсипола [1–3], мы осуществили синтез дииминов этого соединения с 2,5-диметоксианилином (GDMTA) и *p*-анизидином (GMTA) (рис.

1, 2). В данной работе изучена структура и таутомерные равновесия в растворах полученных иминопроводных, а так же исследована их антирадикальная активность. GDMTA является новым соединением.

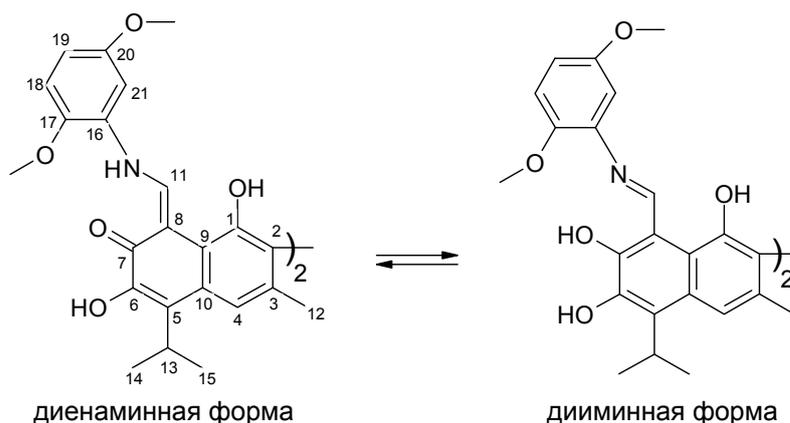


Рис. 1. Таутомерные формы и нумерация атомов углерода молекулы GDMTA

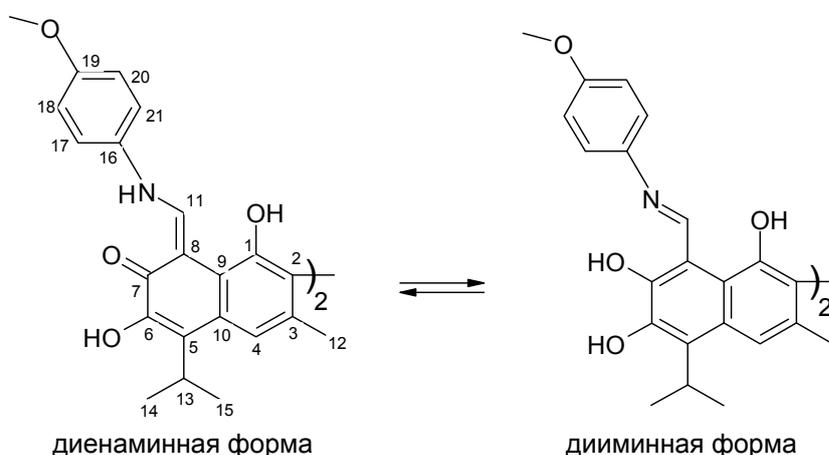


Рис. 2. Таутомерные формы и нумерация атомов углерода молекулы GMTA.

Имино-производные госсипола существуют в растворах в двух таутомерных формах: диенаминной и дииминной, являющихся аналогами кетольной и альдегидной форм госсипола, соответственно [4–6]. Таутомерные равновесия указанных соединений исследованы в растворе диме-

тилсульфоксида методом ЯМР( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )-спектроскопии (табл. 1 и 2).

Анализ литературных данных по строению и таутомерным равновесиям иминопроводных госсипола [6–8] свидетельствует о том, что эти соединения в различных растворителях существуют практически в одной таутомерной форме — диенаминной.

В ЯМР( $^1\text{H}$ )-спектрах GDMTA и GMTA реализация диенаминой таутомерной формы подтверждается наличием сигналов протонов  $\text{C}_{11}\text{H}$ ,  $\text{O}_1\text{H}$ ,  $\text{O}_6\text{H}$  групп, а также смещенного в слабое поле сигнала протона NH группы, образующего водородную

связь с атомом кислорода  $\text{C}_7=\text{O}$  группы. В ЯМР( $^{13}\text{C}$ )-спектрах реализацию диенаминой формы подтверждает наличие сигнала  $\text{C}_7$  в районе 175 м.д., что характерно для карбонильного атома углерода.

**Таблица 1.** Химические сдвиги протонов ЯМР( $^1\text{H}$ )-спектров GDMTA и GMTA в  $\text{DMCO-d}_6$  (нумерация атомов кислорода соответствует номерам соседних атомов углерода)

№	Группа атомов	Химический сдвиг, мд	
		GDMTA	GMTA
1	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,46	1,45
2	$\text{CH}_3$	1,98	1,98
3	$\text{C}_{13}\text{H}$	3,69	3,74
4	$\text{O}_1\text{H}$	8,32	8,17
5	$\text{O}_6\text{H}$	8,68	8,51
6	$\text{C}_4\text{H}$	7,51	7,51
7	$\text{C}_{11}\text{H}$	10,39	10,29
8	NH	14,61	15,13
9	$\text{C}_{17}\text{H}$	-	6,99
10	$\text{C}_{18}\text{H}$	7,12	7,3
11	$\text{C}_{19}\text{H}$	6,76	-
12	$\text{C}_{20}\text{H}$	-	7,32
13	$\text{C}_{21}\text{H}$	6,91	7,01
14	о-метокси	3,9	-
15	м-метокси	3,69	-
16	п-метокси	-	3,74
17	$\text{O}_7\text{H}$	-	-

**Таблица 2.** Химические сдвиги атомов углерода ЯМР( $^{13}\text{C}$ )-спектров GDMTA и GMTA в  $\text{DMCO-d}_6$

№	Атом	Химический сдвиг, мд	
		GDMTA	GMTA
1	$\text{C}_{12,14,15}$	22,27	22,86
2	$\text{C}_{13}$	28,7	29,21
3	$\text{C}_1$	152,45	152,63
4	$\text{C}_6$	148,59	148,76
5	$\text{C}_7$	176,84	175,47
6	$\text{C}_8$	108,3	107,81
7	$\text{C}_{11}$	156,13	159,97
8	$\text{C}_2$	122,95	123,52
9	$\text{C}_3$	131,14	134,79
10	$\text{C}_4$	117,16	118,08
11	$\text{C}_5, \text{C}_{10}$	130,77; 130,09	130,91; 130,19
12	$\text{C}_9$	119,22	119,64
13	$\text{C}_{16}$	134,58	135,37
14	$\text{C}_{17}$	145,36	121,93
15	$\text{C}_{18}$	115,35	117,87
16	$\text{C}_{19}$	111,81	156,37
17	$\text{C}_{20}$	152,94	117,87
18	$\text{C}_{21}$	103,57	121,93
19	о-метокси	57,72	-
20	м-метокси	58,63	-
21	п-метокси	-	58,06

В ИК-спектрах GDMTA, и GMTA в таблетках KBr (рис. 3 и 4) наблюдается интенсивная полоса поглощения в области  $1620\text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $\nu(\text{C}=\text{O})$  колебаниям карбонильной группы. Для GDMTA полоса  $\nu(\text{O}_1\text{-H})$  наблюдается при  $3485\text{ см}^{-1}$ , а уширение полосы  $\nu(\text{O}_6\text{-H})$  в области  $3400\text{ см}^{-1}$  обусловлено перекрыванием с полосой  $\nu(\text{N-H})$  колебаний. В ИК-спектре GMTA полоса

$\nu(\text{O}_1\text{-H})$  наблюдается при  $3483\text{ см}^{-1}$ , а полоса  $\nu(\text{O}_6\text{-H})$  при  $3368,5\text{ см}^{-1}$ . Отсутствует полоса поглощения в области  $1570\text{ см}^{-1}$ , характерная для госсипола. Также на спектре GDMTA видна интенсивная полоса поглощения валентного колебания  $\text{C}=\text{C}$  в области  $1537,5\text{ см}^{-1}$ , характерная для оснований Шиффа (диенаминная форма).

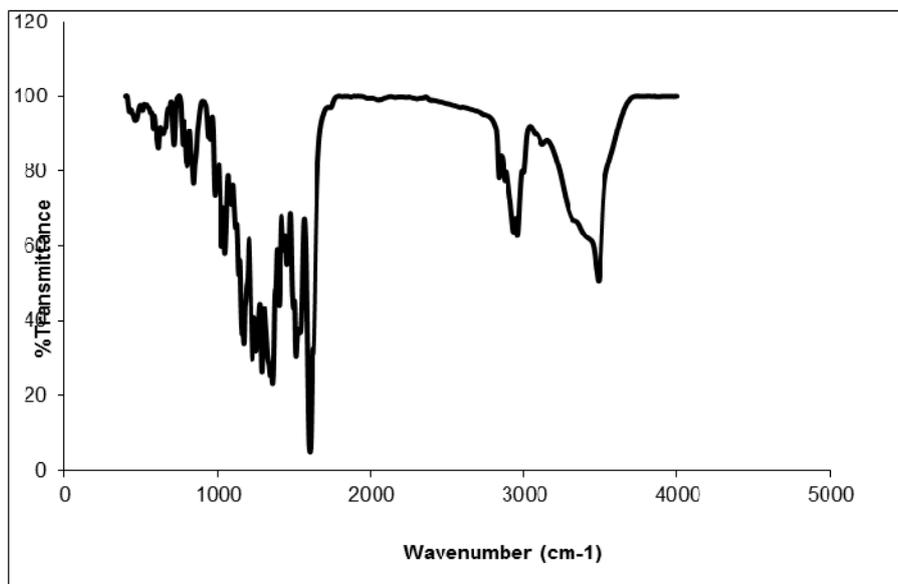


Рис. 3. ИК-спектр GDMTA в KBr

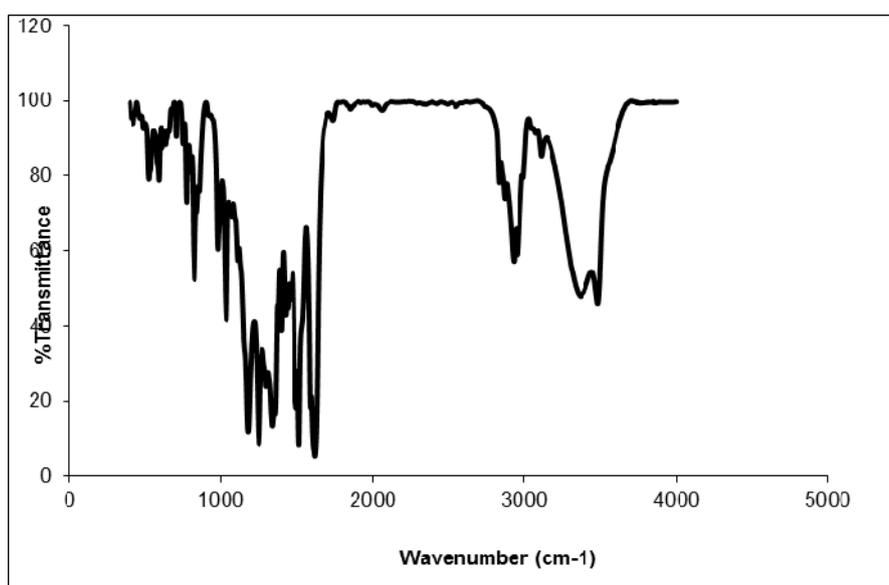


Рис. 4. ИК-спектр GMTA в KBr

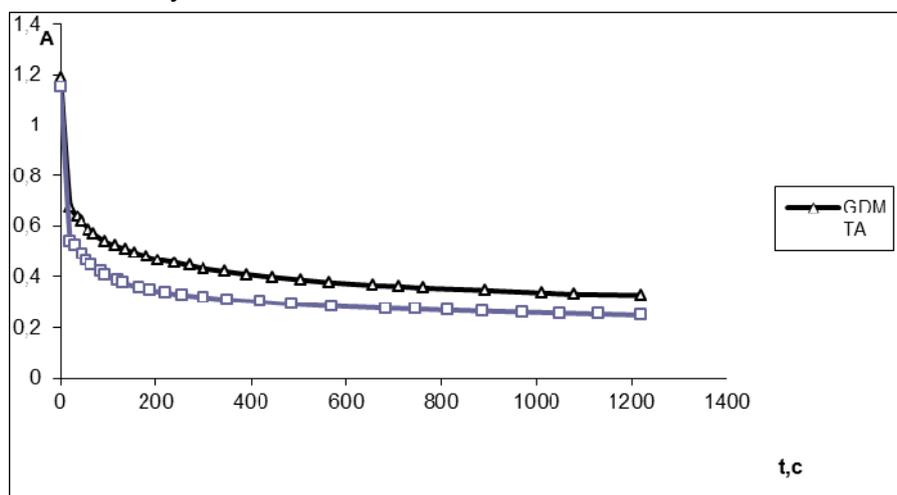
Известно, что госсипол является одним из наиболее эффективных природных антиоксидантов [9, 10]. Имеются сведения о том, что антиок-

сидантная, а также во многом и биологическая активность этого полифенола обусловлена его способностью к захвату свободных радикалов (анти-

радикальная активність). Сам госсипол способен взаимодействовать с ДФПГ (2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом) [5, 9, 10,], однако о его иминопроизводных подобные данные практически отсутствуют.

В данной работе исследовано взаимодействие двух оснований

Шиффа госсипола со стабильным свободным радикалом - ДФПГ в этаноле. На рис. 5 приведены кинетические кривые изученных реакций, а в таблице 3 вычисленные характеристики антирадикальной активности исследуемых соединений.



**Рис. 5.** Зависимость оптической плотности раствора ДФПГ от времени в присутствии GDMTA и GMTA ( $C_0 \text{ ДФПГ} \approx 1 \times 10^{-4}$  моль/л;  $C_0 \text{ GDMTA} = 2,29 \times 10^{-5}$  моль/л;  $C_0 \text{ GMTA} = 2,27 \times 10^{-5}$  моль/л)

**Таблица 3.** Характеристики антирадикальной активности госсипола и его иминов

	Соединение					
	Госсипол <sup>6</sup>	GDA <sup>6</sup>	GAPP <sup>6</sup>	GGCP <sup>6</sup>	GDMTA	GMTA
$EC_{50}^1 (\times 10^5)$ , моль/л	1,07	1,71	1,73	0,79	1,5	1,26
$T_{1/2}^2$ , с	20	90	130	~5	50	<20
$AE^3 (\times 10^{-3})$ , л/моль×с	4,67	0,65	0,44	~25,3	1,33	>4
$n_{300}^4$	-	-	-	-	2,91	3,22
$n_{tot}^5$	4,8	3,1	3,0	6,1	3,6	4,1

<sup>1</sup> концентрация антиоксиданта, необходимая для уменьшения концентрации свободных радикалов  $1 \times 10^{-4}$  М раствора ДФПГ в 2 раза;

<sup>2</sup> время полупревращения ДФПГ;

<sup>3</sup> «антиоксидантная эффективность»,  $AE = 1/EC_{50} \times T_{1/2}$ ;

<sup>4</sup> стехиометрический коэффициент на участке 0-300 с;

<sup>5</sup> стехиометрический коэффициент по завершению реакции;

<sup>6</sup> данные из [3] (GDA – дианилиногоссипол, GAPP основание Шиффа с 1-(2-аминопропил)-3,5-диметилпиразолом, GGCP - гидразон с 1-гидразинокарбонилметилпиридиний хлоридом).

Из полученных данных следует, что изученные соединения являются эффективными антиоксидантами. Основания Шиффа GDMTA и GMTA оказались, например, активнее кофеиновой, феруловой и аскорбиновой кислот ( $EC_{50} = 1,92 \times 10^{-5}$ ;  $3,92 \times 10^{-5}$  и  $1,87 \times 10^{-5}$  моль/л, соответственно [10, 11]). Однако во всех слу-

чаях активность изученных иминов значительно ниже, чем госсипола, и, в особенности, его гидразонов [3]. Близость стехиометрических коэффициентов  $n_{tot}$  изученных соединений к общему количеству ОН групп свидетельствует о том, что их антиоксидантные свойства связаны с переносом Н только от фенольных ОН групп.

Таким образом, в данной работе методами ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждена реализация диенаминой таутомерной формы двух оснований Шиффа гос-

сипола. Показано, что изученные соединения проявляют антиоксидантную активность, однако, менее активны, чем госсипол и его гидразоны.

### Список использованной литературы

1. Ilkevych N.S., Vibrational spectra, structure and antioxidant activity of gossypol imine derivatives [Text] / N. S. Ilkevych, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, K. Y. Chotiy, R. A. Makarova // Spectrochimica Acta Part A. — 2012. — P. 328–335.
2. Рыбаченко В. И., Структура и состояние в растворах альдиминов госсипола [Текст] / В. И. Рыбаченко, Н. С. Илькевич, Р. А. Макарова, К. Ю. Чотий, Л. В. Гребенюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2011. Вип. 17(187). — С. 81–86.
3. Илькевич Н. С., Изучение реакции госсипола и его имино-производных с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом [Текст] / Н.С. Илькевич, В.И. Рыбаченко, Г. Шредер, А.Ф. Дмитрук, К.Ю. Чотий // Ж. общей химии. — 2010. — Т. 80, № 2. — С. 276–282.
4. Dodou K. Gossypol. Past and present development / K. Dodou // Expert Opin. Investig. Drugs. — 2005/ — 14(11)/— P. 1419–1434.
5. Dodou K. Synthesis of gossypol atropoisomers and derivatives and evaluation of their anti-proliferative and anti-oxidant activity / Dodou K., Anderson R.J., Lough W.J. // Bioorg. Med. Chem. — 2005/ — Vol. 13. — P. 4228–4237.
6. Abdullaev N. D., <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Spectra of Transformation Products of Gossypol in Solutions [Text] / N. D. Abdullaev, A. A. Tyshchenko, I. P. Nazarova, N. T. Ul'chenko, M. R. Yagudaev, A. I. Glushenkov // Chem. Nat. Comp. — 1990. — Vol. 26, № 1. — P. 129–138.
7. Brzezinski B., Fourier Transform Infrared Study on the Identification of Gossypol Tautomers [Text] / B. Brzezinski, J. Olejnik, S. Paszyc // J. Mol. Struct. — 1990. — № 239. — P. 23–31.
8. Brzezinski B., <sup>1</sup>H NMR Studies of Gossypol and Its Complexes with Some Organic Compounds [Text] / B. Brzezinski, J. Olejnik, S. Paszyc, T. F. Aripov // J. Mol. Struct. — 1990. — № 220. — P. 261–268.
9. Jo C. Irradiation effects on embryotoxicity and oxidative properties of gossypol dissolved in methanol [Text] / C. Jo, H. S. Yook, M. S. Lee, J. H. Kim, M. W. Byun // Food Chem. Toxicol. — 2003. — Vol. 41. — P. 1329–1336.
10. Lebeau J., Antioxidant properties of di-*tert*-butylhydroxylated flavonoids [Text] / J. Lebeau, C. Furman, J.-L. Bernier, P. Duriez, E. Teissier, N. Cotelle // Free Radical Biol. Med. — 2000. — Vol. 29, № 9. — P. 900–912.
11. Villano D., Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical / D. Villano, M. S. Fernandez-Pachon, M. L. Moya, A. M. Troncoso, M. C. Garcia-Parrilla // Talanta — 2007/ — Vol. 71. — P. 230–235.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Рыбаченко В.И., Дикун А.М., Илькевич Н.С., Чотий К.Ю., Гребенюк Л.В., 2012

УДК 544.421:547.39 + 547.315

**В.И. Рыбаченко<sup>а</sup>, Г. Шредер<sup>б</sup>, О.И. Невечеря<sup>а</sup>, К.Ю.Чотий<sup>а</sup>, Р.Г. Семенова<sup>а</sup>** (<sup>а</sup>Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины, <sup>б</sup>Chemical Department of Adam Mickiewicz University)

### КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТИ ПОЛИПОДАНДОВ НА ОСНОВЕ ТРИТОН X-100

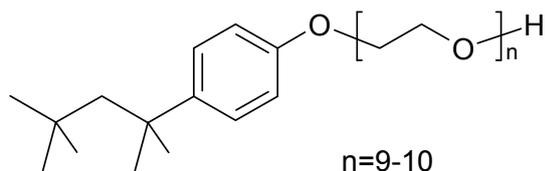
*Изучено взаимодействие ряда тритонсодержащих подандов с бромидом натрия. Показано, что в образующихся супрамолекулярных комплексах катион натрия взаимодействует со всеми атомами кислорода оксиалкильных групп и локализуется преимущественно в области первых  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  групп. Установлено, что супрамолекулярные комплексы тритоновых подандов с щелочными металлами являются эффективными активаторами распада пероксида бензоила в растворах ацетонитрила. Определены кинетические характеристики этого процесса.*

**Ключевые слова:** тритон X-100, триподанды, бромид натрия, ЯМР спектры, пероксид бензоила, кинетика.

Вивчено взаємодію ряду тритонвмісних подандів з бромідом натрію. Показано, що в утворених супрамолекулярних комплексах катіон натрію взаємодіє з усіма атомами кисню оксіалкільних груп і локалізується переважно в області перших  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  груп. Встановлено, що супрамолекулярні комплекси тритонових подандів з лужними металами є ефективними активаторами розпаду пероксиду бензоїла в розчинах ацетонітрилу. Визначено кінетичні характеристики цього процесу.

**Ключові слова:** тритон X-100, триподанди, бромід натрію, ЯМР спектри, пероксид бензоїла, кінетика.

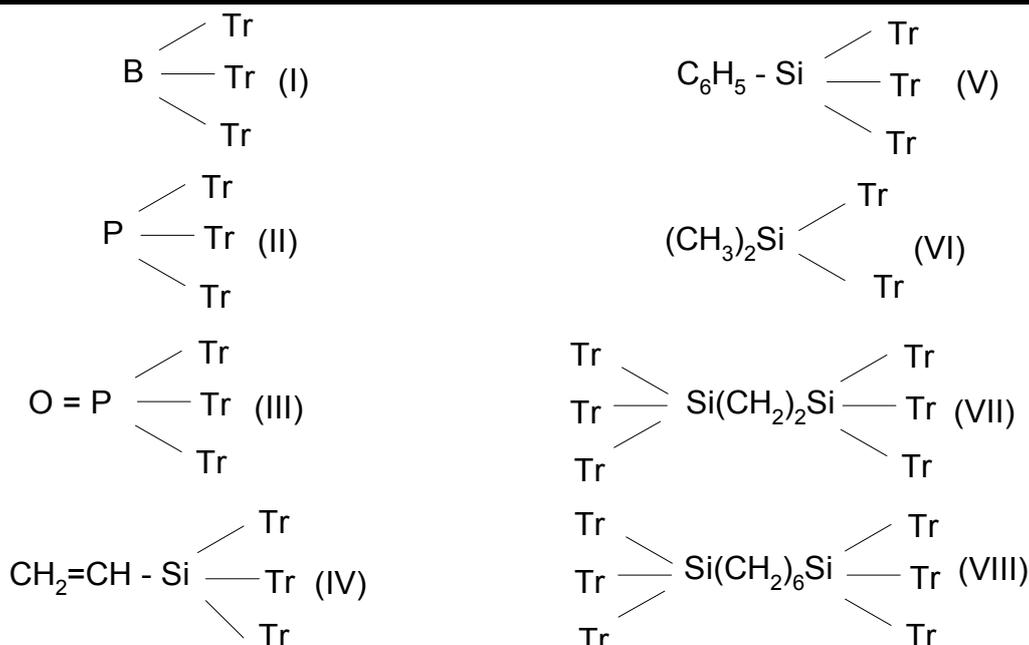
В последнее время возрос интерес к подандам как к ациклическим аналогам краун-эфиров, поскольку они являются более доступными веществами, чем соответствующие макроциклы, и обладают большими потенциальными возможностями применения в химии и технологии. Известно [1–3], что ациклические аналоги краун-эфиров полиэфирного типа эффективно взаимодействуют с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Комплексообразующая способность этих соединений зависит от длины полиэфирной цепочки, определяющей общую дентантность лиганда и его конформационную лабильность, от типа концевых групп, связанных с полиэфирной цепочкой, а также от природы центрального гетероатома [3 - 5]. Особо эффективно связывают ионы металлов соответствующим образом построенные звездообразные лиганды - триподанды или олиго(поли)поданды, которые можно рассматривать как раскрытоцепные аналоги криптанов [6]. В настоящее время особый интерес к себе привлекли полиподанды, полученные на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ).



В работе [7] впервые синтезирован ряд тритоновых полиподандов, полученных на основе неионного ПАВ - Triton X-100 (Tr), имеющих различ-

ные центральные гетероатомы (B, P, OP, Si) и отличающиеся числом тритоновых цепей и заместителями при атоме кремния. Интерес к этому классу подандов вызван тем, что ПАВ, подобные неионному Tr, нашли широкое применение в различных областях науки и техники, в биохимических и химических процессах, широко используются в многочисленных коммерческих и промышленных препаратах, в том числе в качестве детергентов, эмульгаторов, солюбилизаторов и т.п. [8–13]. Проявляя эффективную каталитическую активность в межфазном катализе, Tr является биологически разлагаемым соединением. Кроме того, в сравнении с «классическими» межфазными катализаторами, такими, как открытоцепочечные полиэтиленгликоли, криптановы или краун-эфиры, исследуемые полиподанды характеризуются легкостью синтеза, термоустойчивостью, малой токсичностью, достаточно высокой комплексообразующей способностью и дешевизной [7]. Поэтому представляет интерес всестороннее изучение строения и реакционной способности полиподандов на основе Tr.

В работе рассмотрено взаимодействие ряда тритонсодержащих полиподандов (TrPod I – VIII) с бромистым натрием: получены супрамолекулярные комплексы (TrPod-NaBr), изучено их строение и реакционная способность как активаторов низкотемпературного распада перекиси бензоила (ПБ).



Растворы супрамолекулярных комплексов бромидов натрия (состава 1 : 1) готовили растворением бромида натрия и соответствующего полиподанда в ацетонитриле в течение 0,5–4 ч и температуре 298–333 К в зависимости от строения лиганда. Концентрацию полиподанда рассчитывали по навеске вещества, концентрацию бромид иона определяли методом аргентометрического титрования аниона брома с потенциометрическим контролем точки эквивалентности. Концентрации лиганда и иона брома подтверждали состав полученных комплексов (1 : 1) в случае подандов I–VI. Для подандов VII, VIII, каждый из которых имеет два молекулярных канала, характерно образование комплексов с двумя ионами натрия (1 : 2), по одному иону металла в каждом канале.

Методом ЯМР спектроскопии изучено строение полученных комплексов. Анализ спектров  $^1\text{H}$  ЯМР исходных полиподандов и продуктов их взаимодействия с солями щелочных металлов показал, что сигналы протонов  $\text{CH}_2$ -групп оксиэтиленовых цепей лигандов незначительно смещаются в сторону высоких частот и уширяются (6–11 Гц). Сигналы протонов остальных групп практически

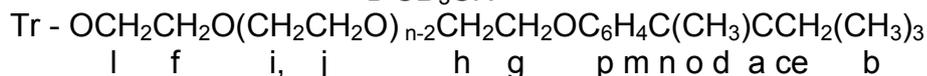
не испытывают изменений, что позволяет предположить возможность взаимодействия катиона натрия со всеми атомами кислорода оксиэтиленовых групп. Более информативными оказались спектры ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ). Химические сдвиги сигналов  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров исследуемых подандов и их комплексов с бромидом натрия (состава 1:1) в области оксиэтиленовых групп представлены в таблице 1. Сравнение химических сдвигов соответствующих сигналов  $^{13}\text{C}$  ЯМР алкильных, оксиэтиленовых и фенильных групп исследованных полиподандов и их комплексов указывает на взаимодействие между атомами кислорода оксиэтиленовых групп и катионом натрия, поскольку наибольшие изменения величин химических сдвигов наблюдается для атомов углерода именно этих групп. Все сигналы в этой области смещаются в сторону низких частот, что может служить доказательством взаимодействия катиона натрия со всеми атомами оксиэтиленовых групп.

Как видно из таблицы 1, наибольшие изменения наблюдаются для сигналов атомов углерода оксиэтиленовых цепей, непосредственно связанных с гетероатомами (l и f) (0,3–1,5 ppm), а для сигналов атомов

углерода оксиэтиленовой группы, которая непосредственно связана с фенильным кольцом (g, и, h), смещение незначительно (0,1 – 0,2 ppm). Это может служить подтверждением того, что катион локализуется в непосредственной близости к центральному атому полиподанда. Что касает-

ся сигналов алкильной и фенильной групп тритоновых цепей исследованных полиподандов и их комплексов, то их химические сдвиги изменяются незначительно. Незначительные изменения происходят и в области, которая отвечает группам заместителей при гетероатомах.

**Таблица 1.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР химические сдвиги атомов углерода оксиэтиленовой области тритоновых цепей подандив и их комплексов с бромидом натрия в  $\text{CD}_3\text{CN}$



Соединение	химические сдвиги (ppm)					
	f	g	h	i	j	l
I	61,86	68,19	70,28	70,92	71,24	73,28
I + NaBr	61,20	68,11	70,21	70,26	71,05	72,51
II	61,82	68,12	70,25	70,85	71,20	73,21
II + NaBr	61,08	68,12	70,22	70,68	71,04	72,52
III	61,80	68,19	70,51	71,00	71,81	73,12
III + NaBr	61,13	68,13	70,57	70,63	70,76	72,63
IV	61,86	68,19	70,28	70,92	71,05	73,26
IV + NaBr	61,06	68,12	70,08	70,28	70,57	72,52
V	61,83	68,11	70,24	71,02	71,21	73,22
V + NaBr	61,19	68,14	70,23	70,28	70,35	72,58
VI	61,88	68,19	70,31	71,00	71,27	73,30
VI + NaBr	61,14	68,12	70,04	70,13	70,17	70,21

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что в исследованных комплексах, как и в случае комплексов оксиалкильных подандов [4], катион натрия взаимодействует со всеми атомами кислорода оксиалкильных групп в канале, который образован цепями лиганда, и локализуется преимущественно в области первых  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  групп, т.е. вблизи гетероатома. Анализ ИК-спектров исходных полиподандов и полученных комплексов также свидетельствует об образовании комплексов между исследуемыми Тг-подандами и бромидом натрия.

Ранее [13] нами показано, что перекись бензоила (ПБ) в присутствии супрамолекулярных комплексов трис(оксиалкил)фосфитов (III), фосфатов (V) и боратов с бромидами щелочных металлов интенсивно распадается уже при низких температурах (298 К). Обнаружено, что энергия активации распада пероксида в при-

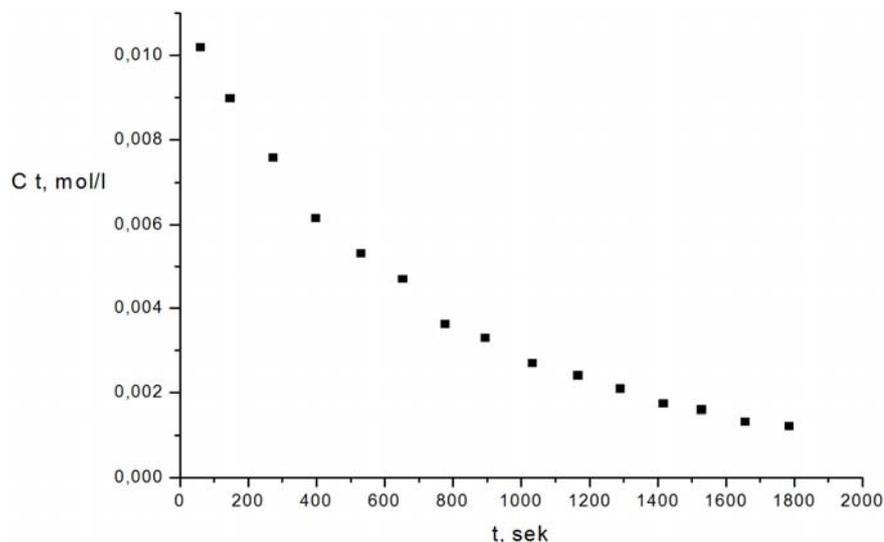
сутствии супрамолекулярного комплекса поданда существенно ниже энергии активации термического распада пероксида в его отсутствии. Установлено, что супрамолекулярные комплексы  $\text{NaBr}\cdot\text{Pod}$  являются эффективными активаторами распада пероксида бензоила в растворе.

В настоящей работе изучена реакция взаимодействия ПБ с комплексами бромида натрия и полиподандов на основе тритона X-100 (состава 1:1), полученные результаты сравнены с данными для других подандов.

Установлено, что основными продуктами распада ПБ являются бензойная кислота и бензоат-анион, противоионом служит катион натрия, комплексно связанный подандом. Качественно их образование подтверждается наличием характеристических полос поглощения в ИК-спектрах реакционной смеси.

Кинетические исследования проведены в условиях псевдомолекулярности и при незначительном избытке комплекса по отношению к ПБ. Начальная концентрация пероксида составляла  $\sim 6 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а начальная концентрация комплекса изменялась в пределах  $6 \cdot 10^{-2}$ –0,16

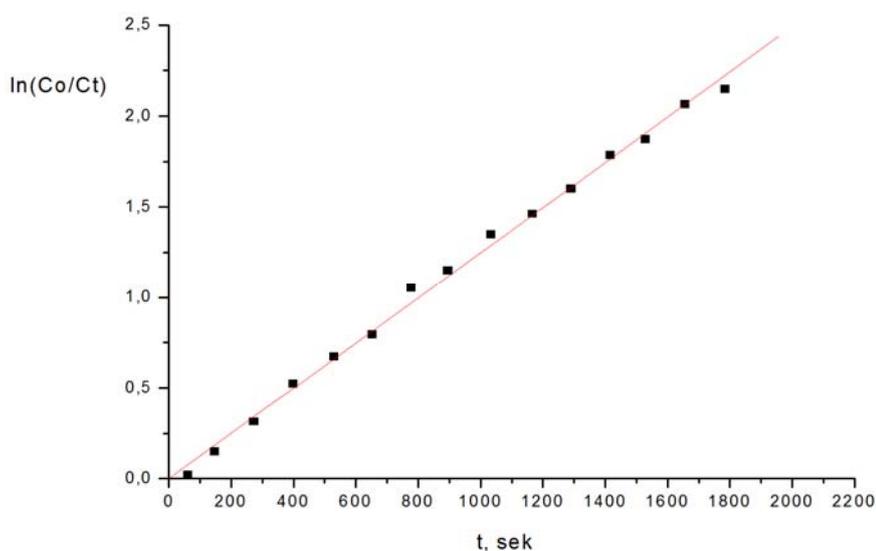
моль/л. Контроль за ходом реакции осуществляли на ИК спектрофотометре Specord 75 IR по полосе поглощения карбонильной группы перекиси бензоила ( $\nu \text{ C=O} = 1668 \text{ см}^{-1}$ ). Характерная кинетическая кривая расхода ПБ представлена на рис 1.



**Рис. 1.** Кинетическая кривая реакции распада пероксида бензоила в присутствии супрамолекулярного комплекса  $\{\text{Na} \cdot \text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10}\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3\}^+\text{Br}^-$  в растворе ацетонитрила

Кинетические кривые распада перекиси бензоила хорошо спрямляются в координатах реакции первого порядка  $\ln C_0/C_t - t$  для экспериментов проводимых в условии псевдомо-

номолекулярности. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой распада ПБ представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой реакции распада пероксида бензоила в присутствии супрамолекулярного комплекса  $\{\text{Na} \cdot \text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10}\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3\}^+\text{Br}^-$  в ацетонитриле

Кинетика расхождения ПБ в растворе, содержащем 0.008 моль/л пероксида бензоила и 0.08 моль/л комплекса, описывается уравнением первого порядка до глубины конверсии 90-95%. Константы скорости первого порядка ( $k_{\text{набл.}}$ ) рассчитывали из линейной зависимости  $\ln C_0/C_t = k_{\text{набл.}} t$ . Константы скорости второго порядка ( $k_2$ ) рассчитывали методом наименьших квадратов из зависимости  $k_{\text{набл.}}$  от концентрации комплекса.

Система ПБ -

$\{\text{Na} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10}\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3\}^+\text{Br}^-$  изучена и в условиях, когда исходная концентрация пероксида незначительно меньше концентрации комплекса. Кинетика разложения ПБ в исследованной системе хорошо описывается кинетическим уравнением скорости реакции второго порядка, поскольку в координатах  $k_2 t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$  кинетическая кривая прямолинейная (рис.3) [14].

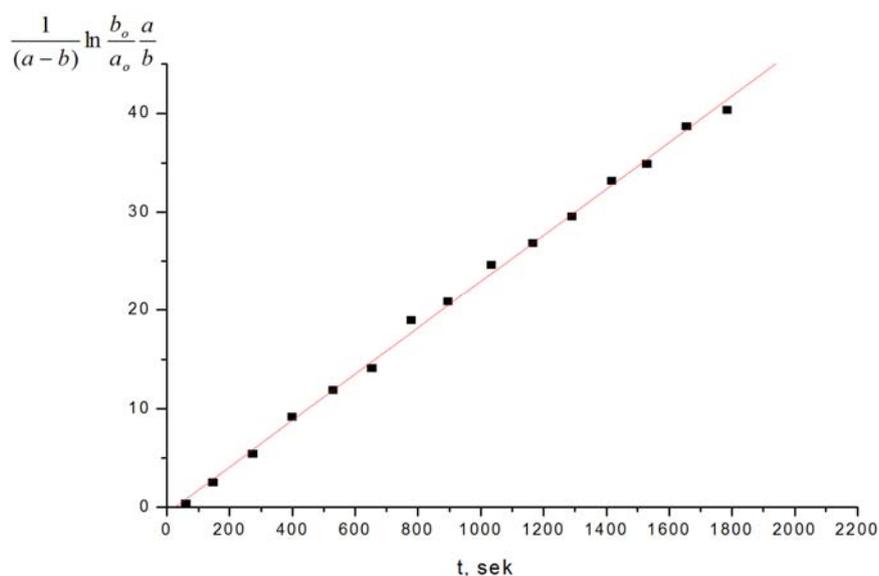


Рис. 3. Зависимость  $\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b_0}{a_0} \frac{a}{b}$  от времени для системы ПБ



Таблица 2. Константы скорости распада перекиси бензоила в растворе ацетонитрила при температуре 298 К

№ п/п	Активатор	$k_2$ , л·(моль·сек) <sup>-1</sup>	$k_2$ , л·(моль·сек) <sup>-1</sup>
1	$\text{B}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10} - \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,026±0,002	
2	$\text{P}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10} - \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,020±0,002	
3	$\text{OP}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10} - \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,028±0,002	
4	$\text{CH}_2\text{CHSi}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10} - \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,032±0,003	0,027±0,003
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10} - \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,029±0,003	
6	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10} - \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,031±0,002	
7	$[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9-10} \text{O}]_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10} - \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,036±0,003	
8	$[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9-10} \text{O}]_3 \text{Si} - (\text{CH}_2)_6 - \text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10} - \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,040±0,003	
9	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10} - \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}]_3$	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	
10	$\text{B} - [\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11} - \text{CH}_3]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,016±0,001[13]	
11	$\text{P} - [\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12} - \text{CH}_3]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,016±0,002[13]	
12	$\text{OP} - [\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12} - \text{C}_{16}\text{H}_{33}]_3 \cdot \text{NaBr}$	0,019±0,001[13]	
13	18Cr6KBr	$2,31 \cdot 10^{-2}$ [16]	
14	Et4NBr	$7,8 \cdot 10^{-2}$ [17]	

Супрамолекулярные комплексы полиподандов с солями щелочных металлов в растворах ацетонитрила могут существовать в виде ионных пар или свободных ионов, а это допускает возможность нескольких параллельных потоков взаимодействия реагирующих частиц. При изучении активации распада диацильных пероксидов галогенидами четвертичного алкиламмония, установлено [15], что величины констант скорости реакций ионных пар и ионов несущественно отличаются между собой. Это позволяет определять одну эффективную константу скорости реакции второго порядка.

Показано, что введение в реакционную смесь супрамолекулярных комплексов приводит к резкому возрастанию скорости реакции. Так, например, скорость распада ПБ под действием супрамолекулярного комплекса диподанда  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9-10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}]_3$  с  $\text{NaBr}$  увеличивается на 2 порядка в сравнении со скоростью распада в присутствии чистого поданда.

Такое поведение комплексов, по видимому, связано с активацией галогенид-анионов, которые активны в реакции с пероксидом бензоила.

В таблице 1 приведены полученные константы скорости распада ПБ, а для сравнения приведены некоторые ранее полученные данные [13].

Как видно из таблицы 2, величины констант скорости реакции распада ПБ под действием тритонсодержащих супрамолекулярных комплексов при 298 К находятся в пределах  $0,020-0,040 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$ . Активность изученных комплексов тритоновых подандов в реакции распада перекиси того же порядка, что и комплексов краун-эфиров и трис(оксиалкил)подандов с солями щелочных металлов и незначительно ниже, чем у бромида тетраэтиламония.

Изучено влияние природы центрального атома в молекуле полиподанда на скорость реакции. Так, если сравнить величины констант скорости

распада пероксида в ряду тритоновых подандов (срав. 1 - 6. в табл. 2), то видно, что наибольшей активностью характеризуются поданды кремния, незначительно хуже реагируют триподанды пятивалентного фосфора и бора, соединение с трехвалентным фосфором проявляет меньшую активность.

Переход от трисоксиалкильных к тритоновым полиподандам сопровождается ускорением реакции распада перекиси. Как видно из табл. 2, введение в оксиалкильную цепь концевого заместителя с ароматическим кольцом, приводит к росту констант скорости реакции распада перекиси бензоила. Комплексы Tr-содержащих подандов, имеющих такие же центральные гетероатомы и длину оксиэтиленовой цепи, как и оксиалкильные поданды являются более активными инициаторами реакции (ср. 1 и 10, 2 и 11, 3 и 12 в табл. 2).

Изучено влияние заместителей у центрального гетероатома тритоновых полиподандов кремния. Выявлено незначительное влияние природы заместителя при атоме кремния. Сильный рост константы скорости реакции наблюдается лишь в случае кремниевых тритоновых подандов, содержащих два атома кремния и шесть оксиалкильных цепей с 60 донорными атомами кислорода (см. 7 и 8 в табл. 2). Это очевидно связано со способностью этих подандов, образовывать комплексы состава 1 : 2 с большим содержанием ионов брома, активных в этой реакции.

Таким образом, изучено взаимодействие ряда тритонсодержащих подандов с бромидом натрия и показано, что в образующихся супрамолекулярных комплексах катион натрия, взаимодействуя со всеми атомами кислорода оксиалкильных групп, локализуется преимущественно в области первых  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  групп, т.е. рядом с гетероатомом. Исследована реакция пероксида бензоила с супрамолекулярными комплексами бромида натрия.

Установлено, что комплексы тритоновых подандов со щелочными металлами являются эффективными активаторами распада пероксида бензоила

(ПБ) в растворах ацетонитрила. Определены кинетические характеристики этого процесса.

### Список использованной литературы

1. Maia A. Silicon polypodands: powerful metal cation complexing agents and solid-liquid phase-transfer catalysts of new generation / A. Maia, D. Landini, B. Leska, G. Schroeder // *Tetrahedron Letters*. — 2003. — Vol. 44., № 21. — P. 4149–4151.
2. Łeska B. B-podand Complexes with Sodium Ions: the Reaction Heats and PM5 Semiempirical Calculation / B. Łeska, R. Pankiewicz, O. Nevecheriya, V.I.Rybachenko, G. Schroeder, B. Brzezinski // *J. Molecul. Structur.* — 2007. — Vol. 840, № 1–3. — P. 1–5.
3. Шредер, Г. Прикладна супрамолекулярна хімія / Г.Шредер, В. Рибаченко, Й. Опейда. — Донецьк : ТОВ Юго-Восток, 2005. — 268 с.
4. Bełtowska-Brzezinska M. Studies of lithium and sodium complexation by silicon podand solvents / M. Bełtowska-Brzezinska, T.Łuczak, B.Gierczyk, K. Eitner, B. Brzezinski, R. Pankiewicz, G. Schroeder // *J. Molecul. Structur.* — 2002. — Vol. 607, № 1. — P. 77–86.
5. Игнатъева Т. И. Фосфорсодержащие поданды. Кислотность и комплексообразующие свойства подандов с диоксифосфинилфенильными концевыми группами. / Т. И. Игнатъева, В. Е. Баулин, Е. Н. Цветков, О. А. Раевский // *Журн. орг. химии*. — 1990. — Т. 60, № 7. — С. 1503–1506.
6. Крон Т. Е. Нейтральные ациклические аналоги краун-эфиров, криптандов и их комплексообразующие свойства / Крон Т. Е., Цветков Е. Н. // *Успехи химии*. — 1990. — Т. 59, № 3. — С. 483–508.
7. Łeska B. Synthesis, structure and application of a new class of Tr-podands derived in phase-transfer catalysis / B. Łeska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder // *J. Molecul. Catalys. A: Chem.* — 2008. — Vol. 287, № 1–2. — P. 165–170.
8. Ribeiro A. A. Motion in Nonionic Surfactant Micelles and Mixed Micelles with Phospholipids. A Carbon 13 Spin-Lattice Relaxation Study on p-tert-Octylphenylpolyoxyethylene Ethers / A. A. Ribeiro, E. A. Dennis // *J. Phys. Chem.* — 1976. — Vol. 80, № 16. — P. 1746–1753.
9. Raychaudhuri D. Use of resistant mutants to study the interaction of triton X-100 with *Staphylococcus aureus* / Raychaudhuri D., Chatterjee A. N. // *J. Bacteriol.* — 1985. — Vol. 164, № 6. — P. 1337–1349.
10. Cui L. Transformation from Ordered Islands to Holes in Phase-Separating P2VP/PS Blend Films by Adding Triton X-100/ L. Cui, B. Li, Y. Han // *Langmuir* — 2007. — Vol. 23, № 6. — P. 3349–3354.
11. Favre-Réguillon A. Temperature-induced surfactant-mediated pre-concentration of uranium assisted by complexation / A. Favre-Réguillon, D. Murat, G. Cote, J. Foos, M. Draye // *J. Chem. Technol. Biotechnolog.* — 2006. — Vol. 81, № 12. — P. 1872–1876.
12. Zhang Z.-B. Photon-Induced Selective Interaction between Small-Diameter Metallic Carbon Nanotubes and Triton X-100 / Z.-B. Zhang, S.-L. Zhan // *J. Am. Chem. Soc.* — 2007. — Vol. 129, № 3. — P. 666–671.
13. Рыбаченко В.И. Реакция пероксида бензоила с комплексами триподандов с бромидом натрия / В.И. Рыбаченко, Г. Шредер, О.И. Невечеря, К.Ю. Чотий, Р.Г. Семенова // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*. — 2011. — Вып. 16(184). — С. 89–95.
14. Дутка В.С. Кинетика термического распада высших алифатических перкислот в растворе толуола // *Кинетика и катализ*. — 1987. — Т. 28, № 3. — С. 982–984.
15. Туровский М. А. Про активацію розпаду діацильних пероксидів галогенідами четвертинного алкіл амонію / М.А. Туровский, С.Ю. Целинский, Й.О. Опейда, Р.В. Кучер // *ДАН УРСР*. — 1991. — № 3. — С. 131–134.
16. Максютя Н. В. Реакция пероксида бензоила с комплексом KBr 18-краун 6 / Н. В. Максютя, Н. А. Туровский, И. А. Опейда // *Структура органических соединений и механизмы реакций: Сб. науч. тр.* — Донецк: Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины. — 1999. — Т. 2. — С. 131–134.
17. Целинский С. Ю. Влияние растворителя на скорость распада пероксида бензоила в присутствии Et<sub>4</sub>NBr и Et<sub>4</sub>NCl / С. Ю. Целинский, Н. А. Туровский, И. А. Опейда, Е. Л. Барановский // *Теорет. и эксперим. химия*. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 88–91.

Надійшла до редколегії 13.03.2012

© Рыбаченко В.И., Шредер Г., Невечеря О.И., Чотий К.Ю., Семенова Р.Г., 2012

**И.В. Ефимова** (Институт физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Газоволюмометрическим методом изучен процесс окисления кумола в гомофазных и гетерофазных условиях в присутствии аскорбиновой кислоты в широком диапазоне концентраций.*

**Ключевые слова:** радикально-цепное окисление, аскорбиновая кислота.

*Газоволюмометричним методом досліджено процес окиснення кумола в гомо фазних і гетеро фазних умовах у присутності аскорбінової кислоти в широкому діапазоні концентрацій.*

**Ключові слова:** радикально-ланцюгове окиснення, аскорбінова кислота.

Витамин С является мощным антиоксидантом, благодаря чему регулирует окислительно-восстановительные процессы в организме и предотвращает пагубное воздействие свободных радикалов на компоненты клеточной мембраны и содержимое клеток [1, 2]. Помимо этого аскорбиновая кислота необходима для восстановления других антиоксидантов, таких как витамины Е и А, а также для синтеза коллагена и проколлагена, ферментов, гормонов. При его участии уменьшается количество вредного холестерина и обезвреживается множество токсичных соединений [3]. Как антиоксидант, витамин С блокирует активацию протоонкогенов, нормализует иммунный статус. Благодаря наличию в структуре двух фенольных групп, его антиоксидантные свойства характеризуются широким спектром инактивирующего действия на различные свободные радикалы. Аскорбиновая кислота превосходит другие антиоксиданты плазмы крови в защите липидов от перекисного окисления [4, 5].

Однако, высказанные Л. Полингом надежды на активацию защитных сил с помощью витамина С, способствующую излечению от рака, не нашли явного подтверждения. Более того, доказано, что при лучевой терапии использование аскорбиновой кислоты приводит к повышенной устойчивости опухолевых клеток. По-

этому заслуживает внимания тот факт, что аскорбиновая кислота может выступать в качестве донора и акцептора ионов водорода [6, 7]. В присутствии ионов Fe или Cu аскорбиновая кислота становится мощным прооксидантом [8, 9].

Антиоксидантные свойства аскорбиновой кислоты связаны с ее оксиредуктазными переходами. Теряя атом водорода, аскорбиновая кислота превращается в радикал — монодегидроаскорбиновую кислоту, проявляющую прооксидантный эффект, потеря еще одного атома H<sup>+</sup> приводит к образованию дегидроаскорбиновой кислоты. Следовательно, в сложной биологической системе витамин С определяется как сумма взаимно превращающихся восстановленной и окисленной ее форм.

Поэтому, изучение действия аскорбиновой кислоты в качестве ингибитора радикально-цепного процесса окисления в органической среде необходимо для получения наиболее полной информации о механизме ее антиоксидантной и прооксидантной активности.

### Экспериментальная часть

В данной работе исследовано поведение аскорбиновой кислоты в качестве ингибитора и окисляемого субстрата в радикально-цепном процессе окисления. Изучали инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазное окисление ку-

мола (Ку) и аскорбиновой кислоты (АК), взятой в широком диапазоне ее концентраций, в среде диметилсульфоксида (ДМСО).

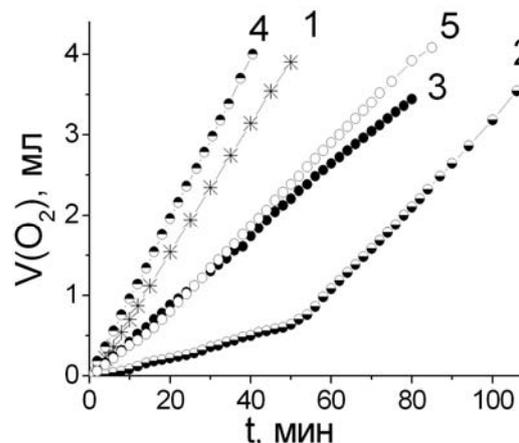
За кинетикой процесса окисления следили газовольнометрически, измеряя количество поглощенного кислорода при постоянной температуре 75°C и постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм. рт. ст. на установке, описанной в [10, 11]. Изучение процесса проводилось в кинетической области, где скорость реакции не зависит от скорости перемешивания. По кинетическим кривым графически определяли величину периода индукции, путем экстраполяции прямолинейных участков на кинетической кривой до их пересечения, затем из точки пересечения опускали перпендикуляр на ось абсцисс и определяли значение периода индукции как величину отрезка, отсекаемого на оси времени.

В работе использовались азодиизобутиронитрил (АИБН), хлорбензол, кумол, диметилсульфоксид (ДМСО), очищенные по методикам, описанным в [12] и аскорбиновая кислота (АК) с удельным вращением  $+20,9 \pm 0,4$ . Концентрация кумола в исследуемой системе составляла 3,59 моль/л, АК - 0-1,5 моль/л, АИБН - 0,02 моль/л.

### Результаты и их обсуждение

Исследование инициированного азодиизобутиронитрилом (АИБН) окисления кумола в присутствии витамина С, концентрация которого менялась в широком диапазоне показало, что характер изучаемого процесса в зависимости от концентрации аскорбиновой кислоты может протекать по трем направлениям. В области концентраций 0,001–0,01 моль/л действует как типичный ингибитор радикально-цепного окисления, на кинетических кривых наблюдается индукционный эффект, величина периода индукции увеличивается с ростом концентрации аскорбиновой кислоты.

На рис 1 (кривая 2) представлена кривая поглощения кислорода, типичная для данного концентрацион-



**Рис. 1.** Кинетические кривые инициированного окисления кумола в среде диметилсульфоксида в присутствии аскорбиновой кислоты при варьировании её концентрации: 1 – без аскорбиновой кислоты, 2 – [АК] = 0,008 моль/л, 3 – [АК] = 0,08 моль/л, 4 – [АК] = 0,3 моль/л, 5 – [АК] = 1,3 моль/л; [АИБН] =  $2,00 \cdot 10^{-2}$  моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, 75°C

ного диапазона.

При введении в окисляемую систему аскорбиновой кислоты в концентрациях 0,01-0,03 моль/л отсутствует ярко выраженный период индукции и, более того, наблюдается увеличение начальной скорости процесса окисления с ростом концентрации витамина С (рис 1, кривая 3). Тот факт, что скорость окисления смеси содержащей более 0,24 моль/л аскорбиновой кислоты, выше скорости окисления индивидуального кумола в этих же условиях (рис 1, кривые 1 и 4), свидетельствует о том, что в данном случае с заметной скоростью окисляется сама аскорбиновая кислота, т.е., она принимает участие не только в стадиях обрыва цепей как классический ингибитор, но и вероятно в стадиях роста цепей.

В области концентраций более 0,04 моль/л наблюдается уменьшение скорости поглощения кислорода системой с ростом концентрации аскорбиновой кислоты (рис 1, кривая 5),

а также наблюдается расслоение системы не две фазы.

Разделение исследуемой системы на две фазы наглядно иллюстрирует таблица 1, в которой представлена зависимость величины скорости поглощения кислорода системами, содержащими аскорбиновую кислоту, от ее концентрации. Важно отметить, что в гомофазных условиях

с ростом концентрации витамина С увеличивается величина скорости поглощения кислорода. При введении в окисляемую систему аскорбиновой кислоты в количествах превышающих 0,04 моль/л в гетерофазных условиях наблюдается замедление процесса окисления с увеличением концентрации витамина С.

**Таблица 1.** Значения величины скорости поглощения кислорода для систем с разной концентрацией аскорбиновой кислоты

Система	[АК], моль/л	$W_{[O]} \cdot 10^6$ , моль/(л*с)
гомофазная	0,02	0,74
	0,03	0,78
	0,04	1,00
	0,07	1,19
	0,09	1,46
	0,12	1,80
	0,24	2,93
	0,29	3,22
гетерофазная	0,41	3,40
	0,59	3,38
	0,90	2,97
	1,30	1,72
	1,33	1,10
	1,40	0,29
	1,50	0,20

[АИБН] =  $2,00 \cdot 10^{-2}$  моль/л, [кумол] = 3,59 моль/л, 75°C.

Йодометрическое титрование оксидатов показало, что система без аскорбиновой кислоты, исследуемая после 30 мин протекания процесса, содержит гидропероксид кумола (основной продукт окисления) в количестве 0,33 моль/л, что соответствует количеству поглощенного кислорода 3 мл. В системе, где присутствовала аскорбиновая кислота в количестве 0,29 моль/л, при сопоставимых условиях не обнаружено гидропероксида кумола. Таким образом, поглощение кислорода исследуемой системой витамин С – кумол – ДМСО – инициатор происходит за счет окисления самой

аскорбиновой кислоты. Для подтверждения этого факта мы заменили окисляемый субстрат кумол на инертный к окислению хлорбензол, сохранив при этом соотношение других реагентов и растворителя. Определение кинетических параметров процесса окисления системы аскорбиновая кислота – хлорбензол – ДМСО – инициатор показало, что скорость окисления аскорбиновой кислоты в данных условиях сопоставима со скоростью окисления системы витамин С – кумол – ДМСО – инициатор (таблица 2).

**Таблиця 2.** Значення величини швидкості поглинання кислого системи аскорбинової кислоти – вуглеводород – ДМСО – ініціатор

[АК], моль/л	$W_{[O]} \cdot 10^6$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	
	кумол	Хлорбензол
0.	2,77	0
0,01	0,46	0,37
0,02	0,62	0,66
0,24	2,93	3,01

Примечание. [АИБН] =  $2,00 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 75°C.

Таким образом, анализ полученных данных показал, что в зависимости от концентрации аскорбинової кислоти в системі кумол – ДМСО – АИБН веде себе як:

- ✓ інгібітор при концентрації 0,001–0,01 моль/л,
- ✓ окислюваний субстрат при концентрації 0,02–0,04 моль/л,
- ✓ ПАВ при концентрації вище 0,04 моль/л.

Останній висновок найбільш цінний, якщо взяти той факт, що свою захисну функцію аскорбинової

кислоти виконує в водній фазі на поверхні мембран. Крім того, така сильна залежність антиоксидантної активності вітаміну С від концентрації дозволяє пояснити її негативний вплив в терапії раку (див. вище). Цілеспрямоване вивчення антиоксидантної і прооксидантної активності вітаміну С необхідно і перспективно з точки зору створення комплексних препаратів з регульованою окислювальною властивістю.

### Список использованной литературы

1. Fenaux P. Treatment of acute promyelocytic leukemia by retinoids / P. Fenaux, Z.Z. Wang, L. Degos // *Curr. Top Microbiol Immunol.* — 2007. — Vol. 313. — P. 101–128.
2. Davies M.B. Vitamins C: Its Chemistry and Biochemistry / M.B. Davies, J. Austin, D.A. Partridge // Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991. — 164 p.
3. Громова В.Ф. Некоторые особенности действия аскорбиновой кислоты на окислительно-восстановительные реакции с участием кислорода / В.Ф. Громова, Г.С. Шаповал, И.Е. Миронюк, В.И. Пивень // *Хим. фарм. журн.* — 1995. — № 7. — С. 3–5.
4. Мельников Н.Б. Биосовместимость дигидрохверцетина с липофильным и гидрофильным фрагментами биомембраны. Влияние ионов металлов и аскорбиновой кислоты / Н.Б. Мельников, И.Д. Иоффе // *Химия растительного сырья.* — 2002. — № 2. — С. 93–103.
5. Weiger W.A. Advising patients who seek complementary and alternative medical therapies for cancer / W.A. Weiger, M. Smith, H. Boon // *Ann. Inter. Med.* — 2002. — Vol. 137. — P. 889–903.
6. Сим Э. Биохимия мембран / Э. Сим. — М.: Мир, 1985. — 110 с.
7. Девис М. Витамин С: Химия и биохимия / М. Девис., Дж. Остин., Д. Патридж. — М.: Мир, 1999. — 176 с.
8. Vickers A.J. Unconventional Anticancer Agents: A Systematic Review of Clinical Trials / Andrew J. Vickers, Joyce Kuo and Barrie R. Cassileth // *J. Clin. Oncol.* — 2006. — Vol. 24. — P. 136–140.
9. Tang Y. Enhancement of arachidonic acid signaling pathway by nicotinic acid receptor HM74A / Yuting Tang, Lubing Zhou, Joseph W. Gunnet, Pamela G. Wines, Ellen V. Cryan, Keith T. Demarest // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* — 2006. — Vol. 345(1). — P. 29–37.
10. Эмануэль Н.М. Цепные реакции окисления в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. — М.: Наука, 1965. — 374 с.
11. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н.М. Эмануэль, Г.Е. Заиков, З.К. Майзус. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
12. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals, 5<sup>th</sup> Ed. Elsevier Science, 2003. — 608 p.

Надійшла до редколегії 13.03.2012

© Ефимова И.В., 2012

**А.И. Помещенко, И.В. Ефимова, Й.А. Опейда** (Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко НАН Украины)

### СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СУПЕРОКСИД-АНИОНА В ИНГИБИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

*Газоволюмометрическим методом исследовано радикально-цепное инициированное азодиизобутиронитрилом (АИБН) окисление кумола в присутствии одновременно анион-радикала кислорода и некоторых фенольных соединений. Обнаружено, что в присутствии  $O_2^-$  и галловой кислоты или кверцетина наблюдается синергетический эффект ингибиторов.*

**Ключевые слова:** радикально-цепное окисление, супероксид-анион радикал, фенольные антиоксиданты, синергизм.

*Газоволюмометричним методом досліджено радикально-ланцюгове ініційоване азодіізобутіронітрилом (АІБН) окиснення кумолу в присутності одночасно аніон-радикала кисню та деяких фенольних сполук. Виявлено, що в присутності  $O_2^-$  та галлової кислоти або кверцетину спостерігається ефект синергізму інгібіторів.*

**Ключові слова:** радикально-ланцюгове окиснення, супероксид-аніон радикал, фенольні антиоксиданти, синергізм.

Подавляющее большинство биохимических реакций в организме протекает при участии свободных радикалов, обладающих исключительно высокой химической активностью [1]. Классическим примером свободнорадикальных процессов в организме является перекисное окисление липидов (ПОЛ), протекающее преимущественно в биологических мембранах. В качестве инициирующих факторов ПОЛ могут выступать различные активные формы кислорода (АФК), в том числе и супероксид-анион радикал  $O_2^-$ . Активные формы кислорода цитотоксичны и вызывают окислительное повреждение в первую очередь липидов, ферментов и нуклеиновых кислот.

Вопросы синергизма и антагонизма ингибиторов как никогда актуальны в сложных многокомпонентных системах, коими являются любые биологические субстанции. Ранее [2] нами было показано, что супероксид-анион может проявлять себя как ингибитор инициированного радикально-цепного окисления кумола, а также вызывать эффект антагонизма ингибиторов в присутствии некоторых фенольных соединений.

Теоретическим обоснованием применимости цепных реакций окис-

ления низкомолекулярных соединений в качестве модельных является общность механизмов окисления низкомолекулярных и высокомолекулярных органических веществ [3-5]. Процесс инициированного азодиизобутиронитрилом (АИБН) жидкофазного окисления кумола выбран как модельная система, т.к. определены кинетические параметры всех элементарных стадий, а также механизм данного процесса [6].

Очистку ДМСО, АИБН, кумола, расчет скорости окисления проводили согласно методикам, описанным в [7, 8]. В работе использована соль  $KO_2$  марки ЧДА. 18-краун-6-эфир в виде комплекса с ацетонитрилом был очищен, как описано в [9].

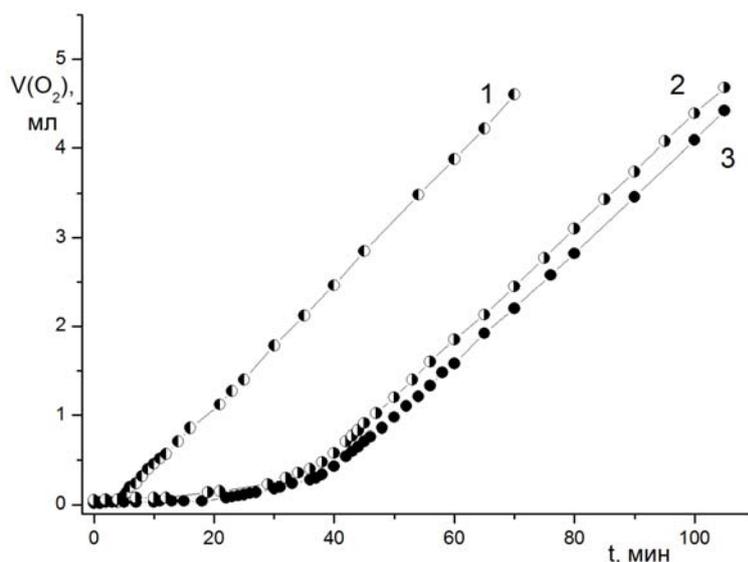
Супрамолекулярный комплекс краун-эфира с  $KO_2$  в ДМСО, содержащий супероксид-анион заданной концентрации, был приготовлен согласно методике, описанной в [10]. Время достижения равновесия установлено кондуктометрическим методом и составляет от 6 до 24 часов в зависимости от концентрации исходных компонентов. Наличие супероксид-аниона  $O_2^{\bullet-}$  было подтверждено качественной реакцией с использованием тетразолиевого синего, а также

спектрофотометрическим методом (характеристический пик при длине волны 248–250 нм). [10]

Изменение количества поглощенного кислорода во времени проводили газоманометрическим методом аналогично [8]. Изменение скорости окисления ( $W$ ), расчет скорости

иницирования ( $W_i$ ) проведены как описывалось ранее [6].

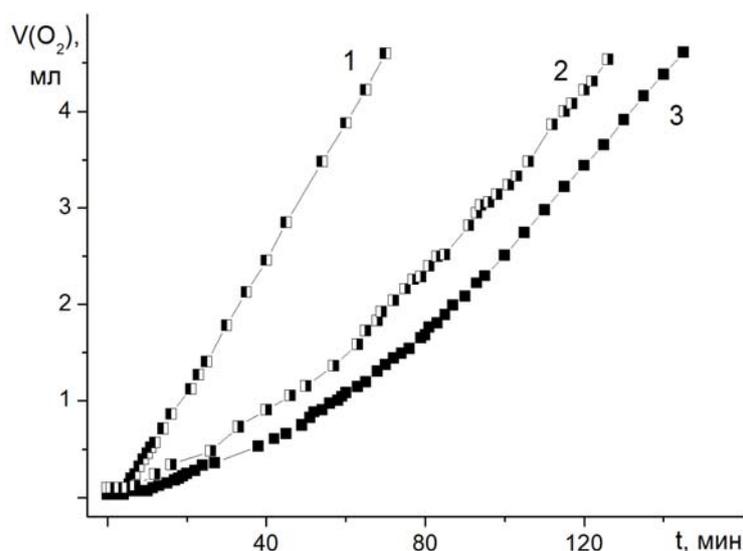
Нами исследовано радикально-цепное инициированное азодиизобутиро-нитрилом (АИБН) окисление кумола в присутствии одновременно супероксид-аниона  $O_2^{\cdot-}$  и галловой кислоты или кверцетина.



**Рис. 1.** Кинетические кривые процесса окисления кумола в присутствии субстратов ( $[O_2^{\cdot-}] = [галловая\ к-та] = 1,38 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ДМСО,  $75^\circ C$ ): 1 – супероксид-аниона, 2 – галловой кислоты, 3 – супероксид-аниона и галловой кислоты

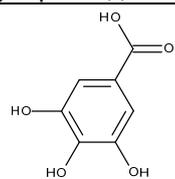
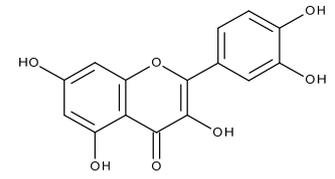
Как видно на рисунках 1 и 2, кинетические кривые имеют выражен-

ный период индукции. Кинетические параметры приведены в табл. 1.



**Рис. 2.** Кинетические кривые процесса окисления кумола в присутствии субстратов ( $[O_2^{\cdot-}] = [кверцетин] = 1,38 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ДМСО,  $75^\circ C$ ): 1 – супероксид-аниона, 2 – кверцетина, 3 – супероксид-аниона и кверцетина

**Таблица 1.** Величины наблюдаемых периодов индукции ( $\tau$ ) в реакциях инициированного АИБН окисления кумола в присутствии супрамолекулярной системы  $\text{KO}_2$ -18-краун-6 в ДМСО, содержащей супероксид-анион, и фенольных соединений,  $[\text{АИБН}] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л, и характеристики строения ( $D_{\text{O-H}}$ ,  $E_{\text{ВЗМО}}$ )\* их молекул ( $[\text{O}_2^-] = [\text{реактант}] = 1,38 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ДМСО,  $75^\circ\text{C}$ )

Реактант	$\tau$ , МИН		$D_{\text{O-H}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	- $E_{\text{ВЗМО}}$ , эВ
	Без $\text{O}_2^-$	В присутствии $\text{O}_2^-$		
 Супероксид-анион	3,1	-		
 Галловая кислота	30,8	35,8	302	8,88
 Кверцетин	28,5	43,6	317	8,90

\* - литературные данные [11, 12]

Как видно из таблицы 1, одновременное присутствие  $\text{O}_2^-$  и одного из фенольных соединений одновременно в реакционной смеси вызывает эффект синергизма ингибиторов, в отличие от полученных нами данных, приведенных в [2]. В случае кверцетина проявляется наибольший синергетический эффект. Судя по всему, в наблюдаемой нами системе происходит несколько ключевых конкурентных процессов, влияющих на конечный результат. Это обрыв  $\text{RO}_2$  радикалов супероксид-анионом, обрыв  $\text{RO}_2$  радикалов феноксильным радикалом и взаимодействие супероксид-аниона с фенольным антиоксидантом. Повышенная скорость последнего процесса по сравнению с двумя остальными и приводит к наблюдаемому нами результату. Принимая во внимание значения констант реакции между фенольными антиоксидантами и супероксид-анионом [12], можно предположить, что кверцетин, как и галловая кислота, взаимодействуют с

супероксид-анионом с образованием высокореакционно способного аддукта, способного эффективнее обрывать образующиеся в процессе окисления  $\text{RO}_2$  радикалы, т.е. обладающего повышенными антиоксидантными свойствами. При этом реакции обрыва  $\text{RO}_2$  радикалов феноксильными радикалами и  $\text{O}_2^-$  также вносят свой вклад в общую картину, однако имеют второстепенное значение.

Полученные данные представляют собой еще один шаг к интерпретированию механизмов процессов, происходящих в живой клетке. Подобные исследования позволяют оценить эффективность фенольных антиоксидантов по отношению к супероксид-аниону. Изучение проявления эффекта синергизма в присутствии  $\text{O}_2^-$  и фенольных соединений может привести к пониманию механизмов действия полифункциональных антиоксидантов – ингибиторов радикально-цепных превращений, протекающих в биологических систе-

мах с участием супероксид-аниона, оксидантов с необходимым уровнем и, как следствие, — разработке анти-антиоксидантной активности.

### Список использованной литературы

1. Афанасьев И.Б. Анион-радикал кислорода  $O_2^-$  в химических и биохимических процессах / И.Б. Афанасьев // Успехи химии. — 1986. — Т. 48. — № 6. — С. 977.
2. Помещенко А.И. Особенности влияния некоторых фенольных соединений на процесс окисления кумола в присутствии  $O_2^-$  / А.И. Помещенко, И.В. Ефимова, И.А. Опейда // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2011. — Вип. 16(184). — С. 101–105.
3. Frimer A.A. The Superoxide Mediated Base Catalyzed Autoxidation of Tetraphenylcyclopentadiene / A.A. Frimer, G. Strul and H. E. Gottlieb // J. Org. Chem. — 1995. — № 60. — P. 4521–4524.
4. Bradshaw M.P. Defining the Ascorbic Acid Crossover from Anti-Oxidant to Pro-Oxidant in A Model Wine Matrix Containing (+)-Catechin / M.P. Bradshaw, V. Cheyner, G.R. Scollary, P.D. Prenzler // J. Agric. Food Chem. — 2003. — Vol. 51. — P. 4126–4132.
5. Peyrat-Maillard M.N. Antioxidant activity of phenolic compounds in 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (AAPH)-induced oxidation: Synergistic and antagonistic effects / M.N. Peyrat-Maillard, M.E. Cuvelier, C. Berset // J. Am. Oil Chem. Soc. — 2003.— Vol. 80, N. 10. — P. 1007–1012.
6. Эмануэль Н.М. Цепные реакции окисления в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. — М.: Наука, 1965. — 374 с.
7. Ефимова И.В. Реакции  $O_2^-$ -содержащих супрамолекул с алкилгалогенидами / И.В. Ефимова, А.И. Помещенко, И.А. Опейда // Журнал общ. Химии. — 2004.— Т. 74.— Вып. 7.— С. 1100–1104.
8. Опейда И.А. Радикально-цепное окисление в присутствии супрамолекулярных систем, содержащих супероксид-анион / И.А. Опейда, А.И. Помещенко, И.В. Ефимова // Журнал физ. химии. — 2004.— Т. 78, № 11.— С. 1976–1979.
9. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification of Laboratory Chemicals. Elsevier Science, 2003. — 608 p.
10. Ефимова И.В. Кинетика реакции супероксиданиона с пропилбромидом / И.В. Ефимова, А.И. Помещенко, И.О. Опейда // Журнал орг. Химии. — 2002.— Т. 38, Вып. 11. — С. 1746–1747.
11. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н.М. Эмануэль, Г.Е. Заиков, З.К. Майзус. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
12. Ковтун Г.А. Реакционная способность взаимодействия фенольных антиоксидантов с пероксильными радикалами / Г.А. Ковтун // Катализ и нефтехимия. — 2000. — № 4.— С. 1–9.

Надійшла до редколегії 05.03.2012

© Помещенко А.И., Ефимова И.В., Опейда И.А., 2012

УДК 544.35.032.72+54.04+547.892

**С.Ю. Суйков, А.В. Яковлева, О.І. Луцик** (ИнФОУ ім. Л.М. Літвіненка НАН України)

### ФОРМУВАННЯ ТЕСТОВОГО НАБОРУ ДАНИХ ТА ОЦІНКИ ЕФЕКТИВНОСТІ МОДЕЛЕЙ РОЗПОДІЛУ n-ОКТАНОЛ/ВОДА

Проведені дослідження методів аналізу прогнозних даних емпіричних моделей розподілу n-октанол / вода. Запропоновано новий контрольний набір значень Row та методи аналізу ефективності прогнозу. Виділені найбільш адекватні емпіричні моделі. Показано, що більш достовірним є прогноз зміни величини Row по відношенню до спорідненої сполуки.

**Ключові слова:** коефіцієнт розподілу, октанол, вода, гетероциклічні сполуки, прогнозні моделі.

Проведены исследования методов анализа прогнозных данных эмпирических моделей распределения n-октанол/вода. Предложен новый контрольный набор значений Row и методы анализа эффективности прогноза. Выделены наиболее адекватные модели. Показано,

*что более достоверным является прогноз изменения величины  $P_{ow}$  по отношению к родственному соединению.*

**Ключевые слова:** коэффициент распределения, октанол, вода, гетероциклические соединения, прогнозные модели.

### Вступ

Останні десятиліття розробка QSAR моделей значною мірою стимульована потребами фармакології та екології [1–3]. Емпіричні моделі вигідно виділяються відносною простотою і легкістю реалізації. Окремим напрямком є оцінка їх ефективності. Відсутність прийнятих методів та складні види розподілу величин дають широке поле для досліджень — від використання дуже великих контрольних наборів даних [2] до специфічних методів теорії інформації [1, 4]. Одним з важливих фізико-хімічних параметрів, є коефіцієнт розподілу н-октанол / вода ( $P_{ow}$ ). Ця суто ефективна величина [5] широко використовується у процесі створення ліків, прогнозі біологічної активності, екологічних ефектів тощо [3]. Її експериментальне вимірювання є дуже витратним і проведено для обмеженого кола речовин. Тому значні зусилля зосереджено на створенні прогнозних моделей [1–2], в першу чергу емпіричних, постійно удосконалюються і програмні засоби для прогнозу  $P_{ow}$  [1].

Формулювання «ефективності» моделі у відношенні до прогнозу  $P_{ow}$  не є неочевидним. Мала кількість доступних експериментальних значень призводить до певної циклічності — введення нового набору «навчає» існуючі моделі, і він втрачає ефективність. Прогнозні моделі, побудовані з перших принципів (наприклад, на основі РСМ), також містять значну кількість підгонних параметрів, і цим не принципово відрізняються від емпіричних [6].

Дослідження статистичних характеристик моделей та вибору відповідних оптимальних функціоналів і методів для представлення розбіжно-

стей в літературі практично відсутні. В роботі [1] для цієї мети використана сума арифметичних середніх нев'язок, в [7] сума середніх квадратичних похибок. Остання міра досить популярна [7] але жодною чином не доведено, що є ефективною. В дослідженні [7] запропоновані рівні модуля різниці експериментального та розрахункового значень  $\log P_{ow}$  : 0–0,5 «прийнятне», 0,5–1,0 «дискусійне» більше 1,0 – «неприйнятне» – зазвичай вважається, що рівень між лабораторної збіжності значень  $\log P_{ow}$  становить до 0,35 одиниці [3, 7]. Обговорювалася ідея використовувати розбіжності в прогнозі різними моделями як міру надійності прогнозу. В [7] для неї навіть запропоновано окремий термін консенсусне (узгоджене) значення  $\log P_{ow}$ . На жаль, ефективність такого підходу а рїогї неочевидна і вимагає перевірки.

Питання створення ефективних вибірок для параметризації та оцінки якості прогнозних моделей зрідка розглядається в літературі, проте до теперішнього часу не має достатньо надійного рішення. Існуючі набори даних не є випадковими [4] і закономірності, з яких речовини потрапляють в них здатні забезпечувати локальну ефективність в цілому неприйнятних моделей [5].

Завданням роботи було формування контрольного набору даних помірною розміру та порівняльний аналіз на ньому ефективності ряду відомих прогнозних моделей.

### Експериментальна частина

Статистичну обробку результатів проводили за допомогою програми GNU R методами візуального аналізу даних за [9]. Дані для аналізу та дослідження моделей в цій роботі було

отримано фільтруванням відомої відкритої бази даних Санкстера [3] по ключу «azepin». На даний момент в базі міститься більше 28 тисяч сполук. Прогнозні значення отримані за допомогою сервісу vcsclab та для ряду програм безпосередньо через їх web-інтерфейси. Далі посилання на моделі дається у формі: ALOGPs — ALOGPs, AC logP — AclogP, AB/logP — ABlogP, a milogP, ALOGP, MLOGP, KOWWIN, XLOGP2, XLOGP3 як є. Всього було виділено 262 сполуки. Обсяг вибірки є порівняним, наприклад, з використаним в [7] списком «Star» з 223 сполук, який, у свою чергу, є скоригованими набором даних з роботи [8] і є не принципово меншим від тестового набору «Nyscomed» з 882 сполук.

На рис. 1 наведено гістограму значень  $\log P_{ow}$  для всього використаного набору. Легко бачити, що за наявними даними вибірка є досить представницькою.

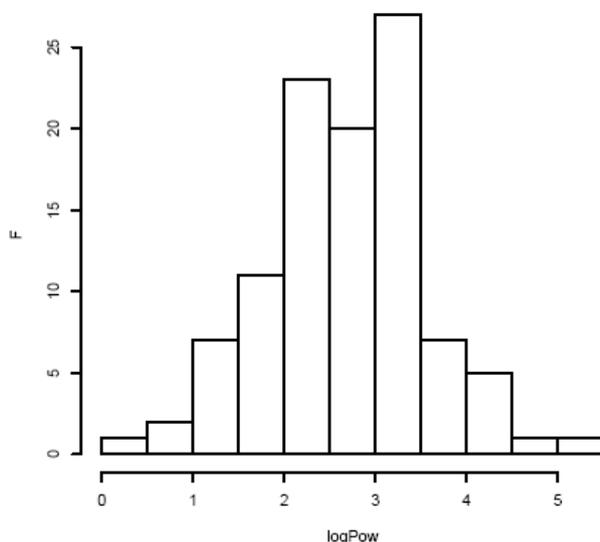


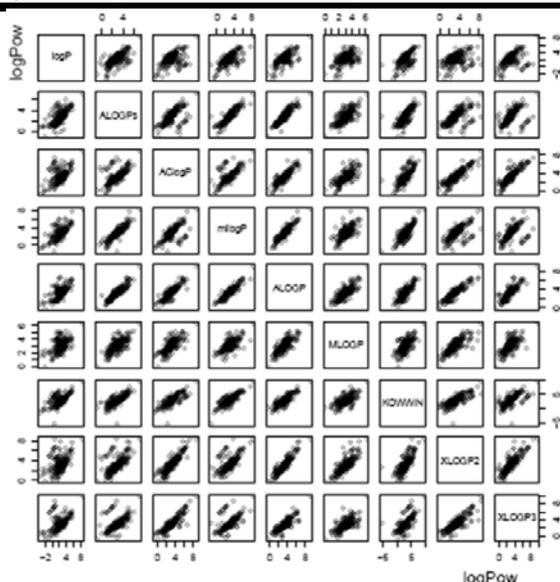
Рис. 1. Гістограма значень  $\log P_{ow}$  для обраного масиву сполук

Загальне порівняння результатів прогнозу з експериментом на всьому обраному наборі наведено на рис. 2. Для оцінювання ефективності моделі більш важливим є не чисельний збіг з експериментальними даними, а наявність лінійної (у загальному випадку — функціональної) залежно-

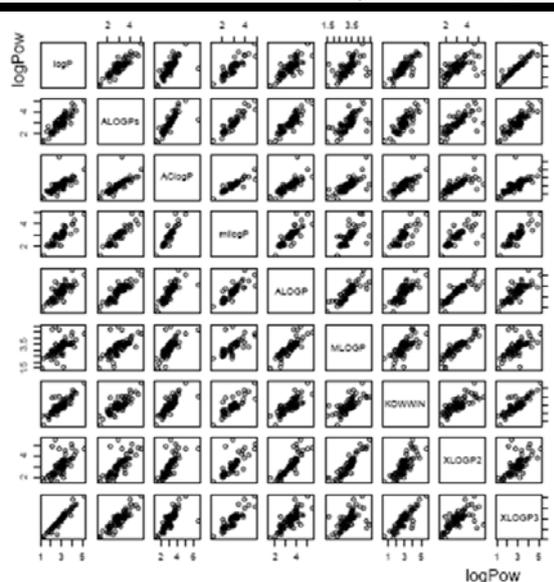
сті між прогнозом і експериментом. При наявності такого зв'язку додаткова «підгонка» результатів прогнозу не потребує переробки моделі й може бути легко проведена кінцевим користувачем за кількома експериментальним значенням. Зв'язок прогнозу і реального значення  $\log P_{ow}$  знаходиться в першому рядку матриці (рис 2). В ідеальному випадку високоефективної моделі в ньому повинна бути лінійна залежність.

Видно, що найкращі результати демонструє модель XLOGP3, дещо гірше ALOGPs і miLogP. Видається дуже цікавою мала кореляція між прогнозами за спорідненими XLOGP2 і XLOGP3. XLOGP у теоретичному сенсі — найпростіша за структурою модель атомних вкладів з корегуючими факторами. XLOGP3 найкраще ілюструє розвиток ідеології всього напрямку. Біля витоків її стояло використання розрахункових схем для оцінки відхилення  $\log P_{ow}$  від відомого значення для структурно близької сполуки. Тривалого часу розвивалися моделі прогнозу не відхилення, а безпосередньо значення коефіцієнту розподілу. Наразі сімейство ALOGP і XLOGP3 найкращі показники мають при розрахунку «споріднених» з відомими структур, тобто для відхилення, а не величини.

Поруч з повним набором даних було проаналізовано рандомізовану вибірку, створену за наявністю експериментального значення у виводі vcsclab і меншу за загальну приблизно у 2 рази. Результати прогнозу у цьому наборі (який є підмножиною загального) наведено на рис 3. Порівняння рис. 2 та 3 наочно демонструють низьку стабільність висновків щодо ефективності прогнозу та їх високу залежність від вибірки. І на рис. 3 найкращі результати у XLOGP3 та ALOGP(-s), але значно ліпші і для інших моделей. За значеннями коефіцієнтів кореляції як адекватна виділяється лише XLOGP3.

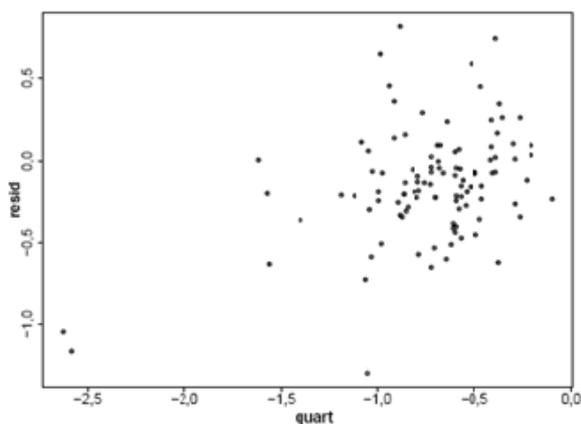


**Рис. 2.** Порівняння ефективності прогнозних моделей ( $\log P_{ow}$  calc vis  $\log P_{ow}$  exp) на всьому наборі даних



**Рис. 3.** Аналіз ефективності прогнозних моделей ( $\log P_{ow}$  calc vis  $\log P_{ow}$  exp) на рандомізованому наборі

Потенційно зв'язок ефективності прогнозу і розкиду прогнозних оцінок різних моделей міг би бути незалежною оцінкою надійності прогнозу. На рис. 4 порівняно нев'язки експеримент — медіана прогнозу (тобто по відношенню до консенсусного значення) від варіативності прогнозу — суми другого та третього кватилів.



**Рис. 4.** Зв'язок величин нев'язок експеримент / медіана прогнозу  $P_{ow}$  та кватильної міри варіації значень прогнозу (границі другого та четвертого кватилів)

При наявності функціональної залежності, на графіку можна було б очікувати залежність. Але, на жаль, розбіжності у прогнозних значеннях не є ключем до оцінки надійності прогнозу.

Формування підвибірок для контролю надійності є досить поширеним прийомом, що лежить в основі ряду прикладних статистичних методів (бутстреп, джекнайф та інші [9.]) розроблених для використання у галузях з недостатньо розробленими аналітичними методами. Як не дивно, але цей прийом ніколи не використовується у аналізі адекватності моделей  $P_{ow}$ . Було сформовано два типи підвбірок: ряди R та T. Ряд R створювався виходячи з формальної оцінки хімічної активності сполуки лише з структурної формули.

Підвбірки ряду R — класифікація за хімічними особливостями: Rall всі сполуки; R1 не здатні до сильних специфічних взаємодій; R2 сполуки, в яких присутні легко йонізуємі групи (карбонова, фенольна тощо); R3 з ізольованими гетероциклами і мінімальною кількістю замісників; R4 з неанельованими гетероциклами і без замісників, здатних до специфічних взаємодій з розчинником; R5 з подвійним зв'язком у одного з ендоециклічних атомів азоту (обмеження рухливості 7-членного циклу).

Ряд T (табл.1) класифікація сполук за структурними особливостями молекул.

Таблиця 1. Підвибірки ряду Т

Азепіни			Діазепіни					
			1,2-діазепіни			1,4-діазепіни		
ізолюване ядро	анельований з		ізолюване ядро	анельований з		ізолюване ядро	анельований з	
	феніл	гетероцикл		феніл	гетероцикл		феніл	гетероцикл
T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9

На рис. 5 порівняні статистичні характеристики загального набору (1) та підвибірок R2 – 4.

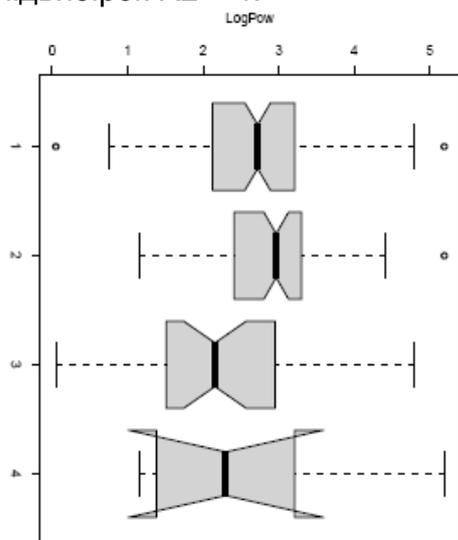


Рис. 5. Статистичні характеристики загального набору (1) та підвибірок (2–4)

Видно, що підвибірки мають близькі до основної вибірки характеристики, зокрема, збігається медіана і є близьким розмах (другий + третій квартилі). Тільки остання вибірка має трохи більшу варіативність (як наслідок меншого обсягу та більшого розкиду значень).

Показовим виявилось використання масиву (вибірки) R3. Рис. 6 демонструє, що для набору гетероциклічних сполук з мінімальною кількістю замісників дві з моделей – XLOGP3 та ALOGPs (гірше) – здатні забезпечити стабільно високу якість прогнозу, MilogP виявилася неспроможною відобразити запропоновані структури через принциповий недолік «словника».

Досить цікавою є значна різниця між XLOGP2 і XLOGP3 та дійсно кращі результати останньої.

Гетероциклічні сполуки складний об'єкт для атомарних моделей виходячи з відомих особливостей їх структури, зокрема з кооперативного характеру ароматичності тим не менше результат є задовільним. Деякою мірою він збігається з отриманим у [5] для похідних дібензодіоксинів, у масиві яких було представлено також сполуки без екзоциклічних замісників.

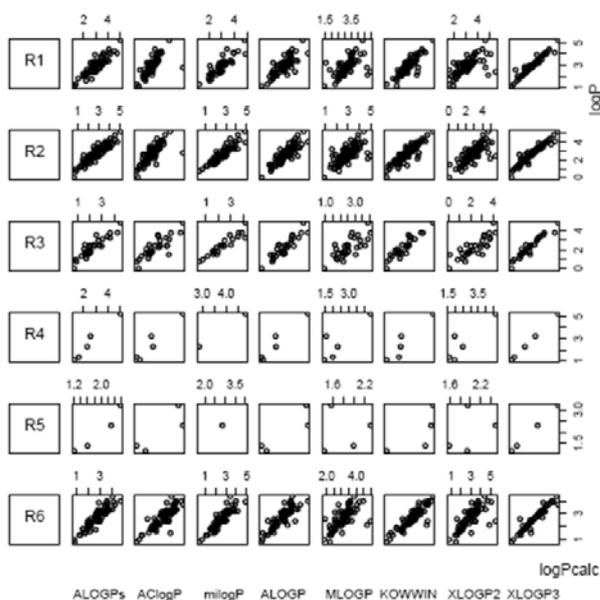
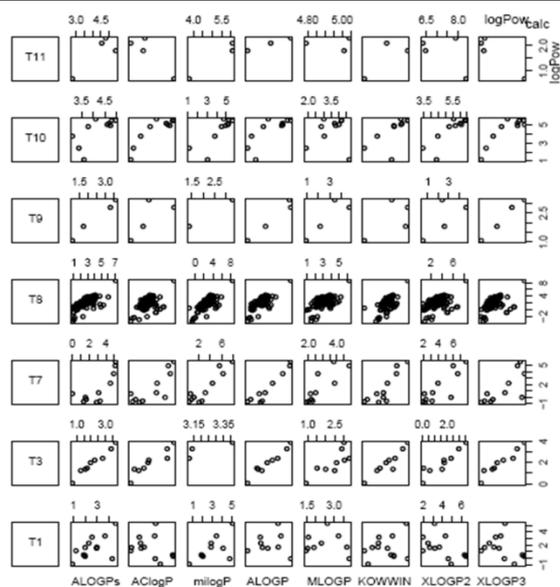


Рис. 6. Порівняння ефективності прогностичних моделей ( $\log P_{ow} \text{ calc vis } \log P_{ow} \text{ exp}$ ) для вибірки ряду R

Легко бачити у порівнянні з рис. 2 що вибірки ряду Т демонструють поведінку від майже тотожної до основної вибірки (відсутність лінійної залежності розрахунку та експерименту, T8) до майже ідеальних прямих T9, T3 (рис. 7).



**Рис. 7.** Порівняння ефективності прогнозних моделей ( $\log P_{ow} \text{ calc vis } \log P_{ow} \text{ exp}$ ) для вибірки ряду T

Слід зазначити, що найбільш вдалі прогнози демонструють лише ALOGPs та XLOGP3, і цей висновок можна вважати більш-менш надійним та незалежним від вибірки. Таким чином, обраний тестовий набір сполук не дивлячись на малий об'єм, дозволяє отримати всі види поведінки ре-

зультатів прогнозу і наочно демонструє:

- нестійкість оцінювання моделей при використанні не випадкових наборів даних
- достатність обраного набору для тестування моделей.

Таким чином, прийнята методика формування вибірки повністю виправдалася.

### Висновки

Запропоновано детермінований підхід до формування тестових наборів даних для QSAR моделей на прикладі коефіцієнту розподілу н-октанол/вода.

Створено тестовий набір та на ньому відпрацьован широкий ряд існуючих емпіричних прогнозних моделей.

Показано, що з тестованих моделей лише ALOGPs та XLOGP3 та деякою мірою ALOGP здатні при певних умовах до прийнятної якості прогнозу. Зазначено, що ці кращі моделі реалізують відмінну від інших стратегію прогнозу – розрахунок не значення, а відмінності від спорідненої сполуки.

### Перелік використаної літератури

1. Calculation of molecular lipophilicity : State-of-the-art and comparison of logP methods on more than 96,000 compounds [Text] / R. Mannhold, G. I. Poda, C. Ostermann, I. V. Tetko // J. Pharm. Sci. — 2009. — Vol. 98, № 3. — P. 861–893.
2. Balakin, K. V. In silico approaches to prediction of aqueous and DMSO solubility of drug-like compounds : trends, problems and solutions [Text] / K. V. Balakin, N. P. Savchuk, I. V. Tetko // Curr. Med. Chem. — 2006. — Vol. 13, № 2. — P. 223–241.
3. Sangster, J. Octanol-water partition coefficients : fundamentals and physical chemistry [Text] / J. Sangster. — Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 1997. — 178 p.
4. Jeffry W. Godden Analysis of Chemical Information Content Using Shannon Entropy / Jeffry W. Godden, Jürgen Bajorath // Reviews in Computational Chemistry. — 2007. — Vol. 23 (5). — P. 263–298.
5. Дослідження впливу структури N-гетероциклічних сполук на їх ліпофільність [Текст] : Звіт про НДР (заключ.) / Ін-т фізико-органічної хімії і вуглехімії ; кер. Луцук О. І. ; викон. : Суйков С. Ю. [та ін.].— Донецьк, ІнФОВ, 2007. — 142 с. — № ДР 0105U001017. — Інв.№ 0208U004220.
6. Solvation enthalpies of neutral solutes in water and octanol [Text] / A. Bidon-Chanal, O. Huertas, M. Orozco, F. J. Luque // Theor. Chem. Acc. — 2009. — Vol. 123, № 1–2. — P. 11–20.
7. Benchmarking of linear and nonlinear approaches for quantitative structure–property relationship studies of metal complexation with ionophores [Text] / I. V. Tetko [et al.] // J. Chem. Inf. Model. — 2006. — Vol. 46 (2). — P. 808–819.
8. Тьюки, Дж.У. Анализ результатов наблюдений : разведочный анализ [Текст] / Дж.У.Тьюки. — М. : Мир, 1981. — 696 с.
9. Орлов А.И. Эконометрика Учебник. / А.И. Орлов. — М.: Издательство «Экзамен», 2002. — 576 с.
10. Avdeef, A. Absorption and drug development : solubility, permeability, and charge state [Text] / A. Avdeef. N. Y. : Wiley-Interscience, 2003. — 294 p.

Надійшла до редколегії 01.02.2012

© Суйков С.Ю., Яковлева А.В., Луцук О.І., 2012

УДК 662.533

**А. В. Голубев, Е. И. Збыковский, А. И. Збыковский, А. В. Дюбанов**  
(Державний вищий навчальний заклад «Донецький національний технічний університет»)

### ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОКСОВОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ АЦЕТИЛЕНА

*В работе рассматривается вариант технологии получения ацетилена из коксового газа на коксохимических предприятиях методом плазмохимической переработки. Приводится материальный и тепловой баланс процесса плазмохимической переработки коксового газа.*

**Ключевые слова:** коксовый газ, плазмохимическая технология, ацетилен, материальный баланс, тепловой баланс.

*У роботі розглядається варіант технології здобуття ацетилену з коксового газу на коксохімічних підприємствах методом плазмохімічної переробки. Наводиться матеріальний і тепловий баланс процесу плазмохімічної переробки коксового газу.*

**Ключові слова:** коксовий газ, плазмохімічна технологія, ацетилен, матеріальний баланс, тепловий баланс.

Прямой коксовый газ является сложной многокомпонентной системой, что делает весьма затруднительным его глубокую очистку с целью использования для различных химических синтезов. Более того, традиционная схема улавливания и переработки химических продуктов коксования становится все менее привлекательной.

В связи с этим в настоящее время отмечается мировая тенденция по отказу от традиционной технологии с улавливанием химических продуктов коксования. Прорабатываются различные альтернативные решения по организации технологии предприятий по производству кокса. Наиболее перспективными вариантами считается производство кокса с побочными продуктами в виде электроэнергии или синтез-газа, получаемого по различным технологическим схемам. Синтез-газ в дальнейшем предлагается использовать либо как сырье для химических синтезов (производство метанола, формальдегида, заменителей бензина и т. д.), либо в качестве восстановителя для металлургии.

На наш, взгляд интересным вариантом переработки неочищенного коксового газа является плазмохими-

ческая технология. Плазмохимическая переработка углеводородсодержащего сырья (природный газ, сжиженный нефтяной газ, легкие и тяжелые нефтяные фракции и др.), а точнее – переработка в электрической дуге с получением ацетилена, является давно освоенной на крупных промышленных установках [1]. Производительность одного из заводов на начало 90-х составляло 100 тыс т/год. Разрабатываются и апробируются в промышленном масштабе различные варианты плазмохимической переработки угля [2] и некоторых видов отходов [1]. При переработки органических видов сырья в качестве целевых продуктов могут быть получены: синтез-газ с широким варьированием отношения  $H_2/CO$ , ацетилен, дициан, синильная кислота. Побочными продуктами плазмохимического процесса могут быть в зависимости от вида сырья и технологических параметров: водород, этилен, сажа, бутadiен, бензол, монооксид углерода, высшие ацетилены и др.

Несомненными достоинствами плазмохимической технологии являются: высокая селективность, малая чувствительность к качеству исходного сырья, очень высокая удельная производительность и как следствие

малые габариты основного оборудования, возможность полной автоматизации, экологическая безопасность.

Недостатками плазмохимической технологии являются, прежде всего: высокий расход электроэнергии, преимущественное использование в применявшихся промышленных процессах постоянно возрастающих в цене нефтяного сырья и природного газа, трудность организации крупнотоннажного процесса для гетерогенных систем в случае угольного или другого твердого сырья.

Таким образом, организация плазмохимического процесса целесообразна при наличии дешевой электроэнергии и подходящего под конкретные технико-экономические критерии сырья.

На коксохимическом предприятии имеются многочисленные возможности получения дешевой электроэнергии как из вторичных источников (прежде всего тепло раскаленного кокса), так и из первичных (коксовый газ, промпродукт обогащения угля, материал шламовых отстойников). Передача электроэнергии в центральную распределительную систему осуществляется по достаточно низким отпускным ценам, что снижает привлекательность производства электроэнергии с целью продажи на сторону. Подобная ситуация является не только украинской особенностью: при строительстве новых батарей в Швельгерне (Германия) это послужило одной из причин отказа от сухого тушения кокса [3].

При плазмохимической переработки коксового газа в зависимости от целевого продукта может применяться прямой коксовый газ до конденсации водяных паров (не прошедший первичное охлаждение) – при получении синтез-газа или коксовый газ с малым содержанием водяных паров – при получении ацетилена или синильной кислоты.

Из возможных продуктов переработки неочищенного коксового газа

в плазме наиболее рациональным представляется получение ацетилена. На основе ацетилена может быть получено большинство крупнотоннажных продуктов органического синтеза. В течении многих лет он являлся основным исходным сырьем для получения таких веществ, как винилхлорид, винилацетат, акрилонитрил, ацетальдегид. Однако, начиная с 1960-х гг.,  $C_2H_2$  был вытеснен менее технологически пригодными, но более дешевыми этиленом и пропиленом, получаемых при пиролизе нефтяных фракций.

Следует отметить, что в середине прошлого века прорабатывался вариант производства ацетилена из коксового газа путем его сжигания в специальных аппаратах с недостатком кислорода [4]. Однако, вследствие применения дорогостоящего кислорода, для получения которого необходимо сложное, громоздкое и дорогое оборудование, а также развития нефтехимии и газохимии эти работы были свернуты.

В себестоимости ацетилена основные статьи составляют сырье и электроэнергия. Стоимость сырья зависит от конкретных условий. Степень его превращения для нефтяного сырья в зависимости от происхождения и типа установки составляет 0,6–0,8. Энергозатраты для промышленных установок по переработки природного газа составляют ~10 кВт·ч электроэнергии.

Предварительные проработки показывают возможность получения на базе коксового газа продуктов с высокой добавленной стоимостью.

При определенных условиях (наличие большого избытка коксового газа, близко расположенного конечного потребителя, высокие цены на природный газ и нефтяное сырье) может быть выгодно производство синтез-газа.

Далее проведены расчеты материального баланса процесса плазмохимической переработки для коксового газа, прошедшего только через отделение конденсации. Этот

расчет не увязан с термодинамическими характеристиками протекающих реакций, так как его целью не является точное определение выхода продукта. Проведение точной подобной оценки на основании теоретических термодинамических и кинетических расчетов для нового вида сырья – коксового газа – и в условиях отсутствия экспериментальных данных по влиянию конструктивного оформления на процесс весьма затруднительно. Поэтому целью расчета является на основании аналогии с промышленными и опытно-промышленными плазмохимическими процессами переработки углеводородов обосновать возможность и целесообразность плазмохимической переработки коксового газа с получением ацетилена.

Для расчета принимались следующие исходные данные.

Состав сухого коксового газа, % об.:  $H_2$  — 60,  $CH_4$  — 25,  $C_mH_n$  — 2,5 ( $m=2,17$ ,  $n=4,34$  [5]),  $CO$  — 5,7,  $N_2$  — 3,3,  $CO_2=2,4$ . Принимаем, что на каждый  $нм^3$  сухого коксового газа приходится 30 г бензольных углеводородов, имеющих следующий состав, % масс.: бензол — 81,4, толуол — 13,1, ксилолы — 1,4. Остальные вещества, находящиеся в коксовом газе: водяные пары —  $0,0235 \frac{нм^3}{нм^3 \text{ сухого газа}}$ , аммиак —  $7 \frac{г}{нм^3}$ , синильная кислота —  $2 \frac{г}{нм^3}$ , сероводород —  $15 \frac{г}{нм^3}$ .

Расчет теоретически возможного выхода ацетилена производился, исходя из предположения, что весь углерод органических соединений за исключением расходуемого на побочные реакции с веществами, входящими в состав коксового газа, переходит в образующийся  $C_2H_2$ :



При температурах реакции образования ацетилена будут протекать реакции восстановления  $CO_2$  и  $H_2O$  за счет углеводородов коксового газа,:



Эти реакции при температурах процесса протекают практически необратимо.

Другими побочными реакциями является образование синильной кислоты из азота и аммиака:



С определенным приближением — полнота побочных реакций зависит от аппаратного оформления и технологического режима — считаем, что эти реакции протекают количественно. Расчет фактических выходов целевых и побочных продуктов произведем, исходя из данных по эксплуатации промышленных и опытно-промышленных установок для плазмохимической переработки углеводородного сырья (табл. 1).

Для плазмохимической переработки возможно использование:

- электродуговых реакторов — нагрев сырья осуществляется непосредственно в электрической дуге. Этот процесс давно освоен промышленностью и применяется для получения ацетилена из природного газа;
- плазменных реакторов — реакция осуществляется в струе плазмы, которая одновременно является реакционной средой и высокотемпературным теплоносителем. Для получения плазмы применяется различные конструкции плазмотронов.

Получение ацетилена в электродуговых реакторах имеет существенные недостатки: высокое содержание гомологов ацетилена в смеси и низкая степень конверсии сырья. Эти показатели могут быть существенно улучшены при проведении реакции в струе плазмы. Опытные промышленные плазменные реакторы показывают, что для них характерны более высокие энергетический КПД и степень превращения сырья, чем для электродуговых реакторов.

Таблица 1. Теоретический материальный баланс плазмохимической переработки коксового газа

Приход			Расход			
Название статьи	Моль/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	г/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	Название статьи	Моль/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	г/(нм <sup>3</sup> сухого коксового газа)	Объемная доля в смеси
1. Сухой коксовый газ:			1. Углерод-содержащие компоненты:			
- Н <sub>2</sub>	26,785	53,5	- ацетилен	5,19	137	0,084
- СН <sub>4</sub>	11,161	179,0	- СО	5,74	163	0,093
- С <sub>m</sub> Н <sub>n</sub>	1,120	34,0	- HCN	3,20	87	0,052
- СО	2,545	71,3				
- СО <sub>2</sub>	1,071	47,1				
- N <sub>2</sub>	1,473	41,2				
2. Бензольные углеводороды:			2. Водород	47,05	96	0,764
- бензол;	0,313	24,4				
- толуол;	0,043	3,9				
- ксилолы	0,004	0,4				
3. Синильная кислота	0,074	2	3. Сероводород	0,441	15	0,007
4. Водяные пары	1,050	18,9	Итого	61,62	498	1,000
5. Аммиак	0,176	7				
6. Сероводород	0,441	15				
Итого		498				

Для укрупненных плазменных реакторов (>1 МВт) при неоптимальном подборе режима работы и размеров реакционных зон характерно значительное содержание сажи, некоторое увеличение энергозатрат и снижение степени превращения [1].

Для случая переработки коксового газа в электродуговых реакторах материальный баланс можно рассчитать, исходя из данных по переработке углеводородного сырья в промышленных процессах получения ацетилена. В [1] приводятся данные по переработке природного газа на одной из промышленных установок. Расход сырья составляет 2,53 кг на кг получаемого ацетилена, степень конверсии 0,79, закалка производится углеводородами. При ориентировочных расчетах считаем, что побочные реакции образования HCN и CO протекают количественно. Однако следует иметь в виду, что, например, реакции газификации при оптимальных условиях образования ацетилена проте-

кают далеко не полностью. Это же касается и образование синильной кислоты из азотсодержащих компонентов коксового газа. Но при предварительном анализе возможности плазмохимической переработки коксового газа с получением ацетилена целесообразным является рассмотрение наиболее пессимистического варианта.

При расчетах считали, что углеводороды, образующиеся в результате побочных реакций, представлены в основном гомологами ацетилена и этиленом. Их молекулярную массу принимали равной средней молекулярной массе между этиленом и бутином. Аналогично рассчитывалось среднее содержание водорода в образующихся побочных углеводородах.

Как видно из табл. 2, в получаемой смеси при количественном протекании побочных реакций возможно большое содержание HCN и CO. Однако в реальных условиях такое их

высокое содержание является маловероятным в силу кинетических и термодинамических особенностей процесса. Тем не менее их образование в больших количествах при использовании в качестве сырья коксового газа, содержащего относительно

высокие количества водяных паров,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$ , является неизбежным. В связи с этим встает вопрос о влиянии на дальнейший процесс выделения и очистки ацетилена этих компонентов и возможностях их полезного использования.

**Таблица 2.** Материальный баланс плазмохимической переработки коксового газа

Приход			Расход			
Название статьи	моль/( $\text{нм}^3$ сухого коксового газа)	г/( $\text{нм}^3$ сухого коксового газа)	Название статьи	моль/( $\text{нм}^3$ сухого коксового газа)	г/( $\text{нм}^3$ сухого коксового газа)	Объемная доля в смеси
1. Сухой коксовый газ:			1. Непрореагировавшие исходные углеродсодержащие вещества:			
- $\text{H}_2$	26,785	53,5	- $\text{CH}_4$	2,344	37,5	0,04
- $\text{CH}_4$	11,161	179,0	- бензол	0,065	5,1	0,001
- $\text{C}_m\text{H}_n$	1,120	34,0	- $\text{C}_m\text{H}_n$	0,235	7,1	0,004
- $\text{CO}$	2,545	71,3				
- $\text{CO}_2$	1,071	47,1				
- $\text{N}_2$	1,473	41,2				
2. Бензолные углеводороды:			2. Углеродсодержащие продукты реакции:			
- бензол;	0,313	24,4	- ацетилен	2,423	63	0,041
- толуол;	0,043	3,9	- $\text{CO}$	5,740	163	0,098
- ксилолы	0,004	0,4	- $\text{HCN}$	3,200	87	0,055
			- гомологи ацетилена, этилен и др. примеси	0,843	33,7	0,014
3. Синильная кислота	0,074	2	3. Водород	43,300	86,6	0,739
4. Водяные пары	1,050	18,9	4. Сероводород	0,441	15	0,008
5. Аммиак	0,176	7	Итого	58,591	498	1,000
6. Сероводород	0,441	15				
Итого		498				

$\text{CO}$  сколь-либо существенного влияния на дальнейшую переработку газа пиролиза вряд ли будет оказывать, его использование в качестве топлива в смеси с другими компонентами получаемого газа не должно встретить серьезных затруднений.

$\text{HCN}$  является сильным корродирующим агентом, чрезвычайно токсичным, хорошая его растворимость в воде и во многих органических растворителях отрицательно влияет на выделение и очистку ацетилена, его сжигание в больших количествах в смеси с другими компонентами пиро-

газа в обычных горелках приведет к образованию окислов азота в огромных количествах. Таким образом, выделение  $\text{HCN}$  из образующейся смеси является неизбежным.

С другой стороны, синильная кислота является сырьем для производства крупнотоннажного мономера акрилонитрила, аминокислот, гербицидов, трилона А (комплексобразующего вещества, используемого для производства моющих средств). Акрилонитрил без труда получается при взаимодействии синильной кислоты и ацетилена, что делает привлекатель-

ным создание единого производственного цикла для получения акрилонитрила из продуктов плазмохимической переработки коксового газа.

При отсутствии возможности экономически выгодного способа использования HCN, выделенная синильная кислота может быть направлена в коксовый газ, идущий на плазмохимическую переработку. Этот прием позволяет исключить возможность образования HCN из компонентов коксового газа, так как количество HCN содержащегося в продуктивном газе не может быть выше равновесного, определяемого термодинамическими условиями. Наличие HCN в исходной смеси в количестве близком к равновесному термодинамически исключает возможность образования дополнительных его количеств. Таким образом, есть возможность использовать дополнительные объемы углеводородов коксового газа, которые затрачивались бы на взаимодействие с азотсодержащими компонентами, для получения ацетилена.

Оценим энергетический потенциал получаемого пирогаза с точки зрения получения из него электроэнергии. Считаем, что в результате дальнейшей переработки ацетилен, HCN, CO, гомологи ацетилена выделяются из газо-паровой смеси. При этом на  $1 \text{ м}^3$  сухого коксового газа в результате переработке образуется смесь газов, низшая теплота сгорания которых составляет 14,5 МДж. При КПД паросилового цикла 0,33 из этого количества теплоты может быть выработано 4,8 МДж или 1,3 кВт·ч электроэнергии. Кроме того возможно получение электроэнергии за счет физического тепла отходящих газов. Расход электроэнергии при получении 1 кг ацетилена на базе природного газа на промышленных установках составляет ~10 кВт·ч [1]. Расход электроэнергии на получение из смеси природного газа и азота 1 кг HCN в оптимальных условиях составляет ~14 кВт·ч [1]. Таким образом, определенная часть затрачиваемой на про-

цесс электроэнергии может быть регенерирована за счет теплоты сгорания продуктового газа.

Приведенные тепловые расчеты проведены для варианта количественного протекания побочных реакций азот- и кислородсодержащих веществ. При протекании этих реакций не количественно энергетические характеристики процесса улучшаются.

Следует отметить высокое содержание  $\text{CO}_2$  (9,5% масс.) и  $\text{H}_2\text{S}$  (3% масс.) в исходном газе, что делает целесообразным предварительную очистку газа от, так называемых, кислых компонентов, что повысит энергоэффективность и выход ацетилена. Также целесообразным является осушка газа. Процессы глубоких сушки и очистки от содержащихся в большом количестве  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  давно освоены в промышленном масштабе при переработки природного газа. Исходя из предпосылок, приведенных выше можно оценить увеличение выхода ацетилена от этих мероприятий на 35% масс. Однако процессы сушки и очистки увеличат стоимость подготовки коксового газа к переработке.

Еще одним резервом улучшение показателей процесса является использование вместо электродуговых реакторов плазменных реакторов.

Если использовать рецикл синильной кислоты, глубокую очистку от кислых компонентов и осушку коксового газа, плазменные реакторы, то на основании аналогии с промышленными и опытно-промышленными процессами плазмохимической переработки углеводородов представляется возможным получить выход ацетилена ~100 г/( $\text{м}^3$  сухого коксового газа).

Таким образом, вариантом использования коксового газа является его плазмохимическая переработка с получением ацетилена. Этот технологический процесс представляется технически осуществимым и экономически рентабельным. Но для его внедрения требуется большой объем исследований и, прежде всего, на экспериментальных установках.

## Список использованной литературы

1. Пархоменко В. Д. Плазмохимическая технология. Низкотемпературная плазма. Т. 4. / В. Д. Пархоменко, П. И. Сорока, Ю. И. Краснокутский. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991. — 392 с.
2. Жуков М. Ф. Плазмохимическая переработка угля / М. Ф. Жуков, Р. А. Калинин, А. А. Левицкий, Л. С. Полак. — М.: Наука, 1990. — 200 с.
3. Нойвирт Р., Шустер Д. Современная технология коксования Углекимический журнал. — 2004. — № 3-4. — С. 31-39.
4. Литвиненко М. С. Получение ацетилена из коксового газа. Кокс и химия. — 1960. — № 2. — С. 34-39.
5. Ханин И. М., Обуховский Я. М., Юшин В. В., Яремчук В. А. Методы расчета материального и теплового баланса коксовых печей — М.: «Металлургия», 1972. — 160 с. — (2-е изд).

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Голубев А. В., Збыковский Е. И., Збыковский А. И., Дюбанов А. В., 2012

УДК 662.7:552.57

Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, И.В. Ветров, Г.Н. Бутузов (ДонНТУ)

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕТРАДИЦИОННЫХ КОКСОВЫХ ШИХТ НА ОСНОВЕ УГЛЕЙ ДОНБАССА

*В работе изучен состав, пластометрические и прочностные характеристики нетрадиционных коксовых шихт с повышенным содержанием слабоспекающихся и сернистых компонентов. Установлено, что высокосернистый жирный уголь может запечь до 50% слабоспекающегося газового угля. Предложены добавки органических веществ (отходов), повышающих эффективность процессов спекания и обессеривания при коксовании.*

**Ключевые слова:** коксование, шихты, сернистые угли, добавки.

*У роботі вивчений склад, пластометричні й міцнісні характеристики нетрадиційних коксових шихт із підвищеним вмістом слабо спікливих й сірчистих компонентів. Встановлено, що високосірчисте жирне вугілля може запекти до 50% газового вугілля. Запропоновано добавки органічних речовин (відходів), що підвищують ефективність процесів спікання й знесірчення при коксуванні.*

**Ключові слова:** коксування, шихти, сірчисте вугілля, добавки.

**Введение.** Базовыми компонентами коксовой шихты являются наиболее дефицитные и дорогие угли марок Ж и К с низким содержанием серы. Именно эти угли являются источником жидких нелетучих продуктов, необходимых для образования пластической массы. Однако, на долю коксующихся углей приходится только 19% от общего количества балансовых запасов стран СНГ [1]. Это обстоятельство выдвигает в число первоочередных задач коксохимии задачу поиска путей расширения сырьевой базы коксования.

В странах с развитой коксохимией все больше внимания уделяется разработке новых процессов подготовки и коксования

шихт с повышенным содержанием слабоспекающихся и неспекающихся углей.

Несмотря на огромную важность этого вопроса, до настоящего времени не разработаны теоретические основы, позволяющие определять оптимальный состав угольных шихт в рамках конкретной сырьевой базы [2]. Это объясняется недостаточной изученностью механизма перехода углей в пластическое состояние и механизма взаимодействия отдельных компонентов шихты. Прогнозированию качества кокса по различным параметрам угольных шихт посвящено очень много исследований. Однако, до последнего времени выбор оптимальных вариан-

тов угольных шихт производится эмпирическим путем.

По данным УХИНа [2], для получения прочного металлургического кокса из донецких углей необходимо обеспечение оптимальной спекаемости угольной шихты, которое достигается при содержании в шихте углей марок Ж, К и ОС не менее 68, а газовых — не более 32%. Дальнейшее увеличение содержания газовых углей приводит к ухудшению качества кокса. Это положение хорошо проверено промышленной практикой, но только для малосернистых шихт. Особенности поведения шихт с участием сернистых углей практически не изучены.

Использование нетрадиционных шихт с высоким содержанием углей пониженной спекаемости и повышенной сернистости требует разработки специальных методов углеподготовки, в число которых входит метод включения в состав шихты органических добавок. Этот метод заслуживает внимания еще и потому, что не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат и позволяет сохранить традиционный метод слоевого коксования. Как показали многочисленные исследования, технология коксования шихт со спекающими добавками позволяет рассматривать ее как возможную альтернативу брикетированию, трамбованию и термopодготовке шихт.

При этом исследователи основываются на существующих представлениях о том, что спекание угольных зерен возможно только при условии их прохождения через стадию пластического состояния при нагревании. Спекание смеси неспекающихся угольных зерен требует ввода в смесь органических соединений, образующих такое состояние.

Наилучшие условия спекания отдельных угольных зерен с получением прочного кокса заключаются в том, чтобы образовавшиеся жидкоподвижные нелетучие продукты (ЖНП) пластической массы максимально заполняли поверхности зерен и необходи-

мый объем промежутков между ними. ЖНП должны обладать высокой адгезией для образования пленки достаточной толщины с последующим ее слиянием с пленками соседних зерен [3].

Описаны два вида воздействий добавок на процесс спекания — это физическое, когда добавки выступают в роли пластификатора и увеличивают количество ЖНП, а так же физико-химическое, при котором, помимо пластифицирующего воздействия, добавка участвует в радикальных процессах, протекающие при термической деструкции.

Эти представления легли в основу существующих принципов подбора спекающих добавок, которые учитывают такие их характеристики, как наличие у добавки мезофазных свойств, широкого интервала пластичности, совпадающего с интервалом образования ЖНП, незначительного газовыделения [1].

Результаты воздействия органических веществ на процесс коксообразования проявляются различными путями [4]. Это может быть увеличение плотности угольной загрузки за счет обмасливания, улучшение спекаемости угля вследствие химического взаимодействия угля и спекающей добавки. Так, легкокипящие органические вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами (керосин, соляровое масло и др.) способствуют увеличению насыпной плотности загрузки и в значительной мере пластификации. Вещества, температура кипения которых превышает 350°C, обычно проявляют себя как эффективные пластификаторы [5].

В ряде работ в качестве основного критерия оценки спекающей добавки предложен критерий «мезогенности», то есть способности добавки переходить при нагревании в жидкокристаллическое состояние (мезофазу), в котором проявляются ее оптическая анизотропия и высокая

адгезионная способность по отношению к углероду. Именно мезогенные спекающие добавки способны оказывать наибольшее воздействие на процесс коксования путем ее участие в мезофазных превращениях, в оформлении структуры кокса [6]. Было высказано мнение, что мезогенные спекающие добавки являются донорами водорода в условиях взаимодействия с пластической массой угольных композиций при нагреве [7, 8] и их действие идентично действию хорошо спекающихся углей марок К и Ж [9].

Немезогенные добавки, по-видимому, участвуют в процессе образования кокса как пластификаторы, а также посредством увеличения плотности угольной загрузки. Их применение рационально в тех случаях, когда необходимо решить проблему утилизации различных отходов.

Однако, не всегда улучшение спекаемости однозначно приводит к улучшению свойства кокса. Так, при добавлении каменноугольной смолы [10], мазута, антраценового масла [10, 11, 8] было обнаружено значительное увеличение толщины пластического слоя, однако анализы не показали положительного влияния этих добавок на качество кокса.

В работах [12–14] установлено, что использование каменноугольного пека и кубовых остатков бензольной колонны в количестве до 10% способствует значительному увеличению пластичности угля по методу Гизелера. При замене жирных углей углями марок Г и ОС совместно с пеками, несмотря на снижение выхода ЖНП и величины индекса вспучивания, прочность кокса возрастает [15].

В качестве добавок предлагается использовать продукты гидрокрекинга углей, содержащие конденсированные ароматические соединения [16], ароматические углеводороды без боковых метильных групп, которые кипят при температуре

выше 350°C [5], продукты переработки угля и нефти [3, 5].

В последние годы наблюдается возрастание интереса в изучении пластических масс как добавок к угольным шихтам для коксования. Это не только освобождает окружающую среду от отходов пластмасс и вредных продуктов их уничтожения, но и улучшает качество металлургического кокса и увеличивает выход продуктов коксования. К примеру, в процессе, разработанном Nippon Steel Corporation [18], угли и добавленные к ним пластмассы, в количестве 1%, коксуются в камере коксовой печи с образованием кокса, смолы, и коксового газа.

Однако, действие спекающих добавок на угли разной степени метаморфизма различно [19] и зависит от их состава [20–22], что усложняет прогнозируемость результатов. Недостаточная изученность механизма взаимодействия спекающих добавок с органической массой углей, а также отсутствие надежных научно обоснованных критериев их подбора являются главными факторами, тормозящими крупномасштабное применение спекающих добавок, хотя разработкой соответствующих технологий занимаются во всех странах с развитой коксохимической промышленностью, в том числе в Японии, Германии, США и др.

В литературе отсутствует описание влияния добавок на угли разного типа по восстановленности, а также не изучено их влияние на процесс коксования сернистых углей.

Целью настоящей работы является систематическое исследование коксов, полученных из нетрадиционных шихт с повышенным содержанием слабо спекающихся и сернистых углей Донбасса в присутствии добавок веществ, направленно влияющих на процесс термической деструкции.

### Методика и результаты эксперимента

В качестве объектов исследования использовали угли Донецкого бассейна разных генетических типов

по восстановленности (тип **a** и **в**), отличающиеся по спекаемости. Характеристика исследуемых образцов представлена в таблице 1.

**Таблица 1.** Характеристика исследуемого угля

Шахта	Марка угля, пласт	Тип	Технический анализ, %				Элементный анализ, % daf		
			W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	V <sup>dat</sup>	C	H	O+N
Центральная	Г, k <sub>7</sub>	a	1,75	4,4	1,22	36,0	85,1	5,11	8,71
Засядько	Ж, l <sub>4</sub>	a	1,4	2,6	1,09	31,6	87,8	5,16	4,8
Засядько	Ж, k <sub>8</sub>	в	0,66	2,71	4,1	30,5	85,4	5,2	5,3

На их основе составлены шихты (Ж:Г = 70:30 и 50:50), включающие жирные угли типов «a» или «в». Шихты Ж:Г = 70:30 являются модельными т.е. маркой Ж заменяются все хорошо спекающиеся угли, а маркой Г – слабо спекающиеся компоненты. Шихта с соотношением компонентов Жв: Га = 50:50 не намного уступает шихте с пропорцией компонентов 70:30 по выходу жидких нелетучих продуктов, которые ответственны за процессы спекания [23]. Использование шихт с соотношением 50:50 позволит существенно расширить сырьевую базу коксования и снизить зависимость отечественной коксохимии от импортного угля.

Коксование осуществляли по стандартной методике в аппарате Сапожникова Л. М. (ГОСТ 1186-87).

Элементный и технический анализы образцов выполняли по ГОСТ №27314-91, 11022-95, 2401.1-95, 8606-93.

Для направленного воздействия на процесс спекания, были использованы следующие добавки к угольным шихтам:

- Динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК), который является эффективным инициатором процессов радикальной полимеризации [53];

- Каменноугольный пек, который является эффективным пластификатором угольной массы [12];

- Фенолы, как компоненты каменноугольной смолы;

- Отходы полиэтилентерефталата (ПЭТФ), как одного из широко распространенных пластиков, в состав молекулы которого входят ароматические циклы;

- Отходы пенополистирола (ППС), которые, так же как и ПЭТФ содержат в своей структуре ароматические фрагменты.

Основой для выбора используемых пластиков послужила близость температур их разложения к температурному интервалу начала процесса образования пластического слоя угольной шихты [18]. Температура начала разложения полистирола 340–350°C, для ПЭТФ она составляет 380–400°C, а температура начала образования пластического слоя лежит в пределах 290–380°C в зависимости от марки угля.

Введение добавок в шихты проводили следующими способами:

- каменноугольный пек, полиэтилентерефталат и пенополистирол предварительно измельчали до класса <1,5 мм и вводили в угольную шихту путем механического перемешивания;

- ДАК и фенолы предварительно растворяли в ацетоне, шихту пропитывали полученным раствором и выдерживали до полного испарения ацетона из загрузки.

В таблицах 2 и 3 представлены результаты сравнительной оценки качественных показателей коксов из шихт, содержащих восстановленные и слабовосстановленные угли марки Ж, а также из шихт с повышенным содержанием слабоспекающегося угля марки Г без использования доба-

вок. При анализе полученных результатов учитывался тот факт, что прочностные характеристики лабораторных коксов всегда ниже, чем промышленных, поэтому в качестве эталона сравнения использовали кокс, полученный из 2-х малосернистых углей (Жа:Га,70:30).

**Таблица 2.** Выход продуктов термоллиза и пластометрические характеристики шихт

Шихта	Твердый остаток, %	Толщина пластического слоя у, мм	Пластометрическая усадка х, мм	Выход ЖНП, %
Жа:Га,70:30	72,33	18,5	15	20,95
Жв:Га,70:30	73,20	20,0	20	26,52
Жв:Га,50:50	72,30	13	31	24,40

**Таблица 3.** Показатели прочности и сернистости кокса

Кокс из шихт	Индекс прочности П, Дж/дм <sup>2</sup>	Истираемость И, %	Сопротивление дроблению Р, %	Общая сера S <sup>d</sup> <sub>t</sub> , %
Жа:Га,70:30	78,16	24,0	51,6	0,81
Жв:Га,70:30	88,29	19,0	61,1	1,76
Жв:Га,50:50	-*	21,0	52,5	1,59

\*в случае малопрочного кокса индекс П может оказаться искаженным

Из таблиц 2 и 3 видно, что коксование модельной шихты, составленной из малосернистых углей Жа и Га с соотношением компонентов 70:30, приводит к получению качественного лабораторного кокса, имеющего относительно высокие прочностные показатели и низкое содержание серы (0,81%). Выход кокса составляет 72,3%, толщина пластического слоя у = 18,5 мм.

Замена в модельной шихте слабовосстановленного жирного угля на восстановленный уголь существенным образом влияет на ход процессов спекания и коксообразования, а именно: происходит увеличение выхода кокса на 1% по сравнению с модельной шихтой; увеличивается толщина пластического слоя с 18,5 мм до 20 мм; улучшаются прочностные показатели кокса, но и возрастает содержание в нем серы.

Шихта с соотношением компонентов 50:50 показала такие результаты: выход кокса практически остал-

ся на уровне модельной шихты; толщина пластического слоя снизилась до у=13 мм; величина пластометрической усадки резко возросла до 31 мм по сравнению с 15 мм у исходной шихты. При этом значение показателя истираемости снизилось всего на 3%, а величина сопротивления дроблению возросла в сравнении с модельной шихтой, т.е. механическая прочность коксов снизилась незначительно. По-видимому, при увеличении в шихте содержания слабоспекающихся компонентов толщина пластического слоя изменяется неаддитивно и не является надежным критерием спекаемости. Аналогичные примеры описаны авторами каталога-справочника [1].

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что использование восстановленного угля марки Ж позволяет увеличить толщину пластического слоя, выход и прочностные характеристики кокса. Кроме того, использование угля Жв позволяет

увеличить содержание слабоспекающегося газового угля в шихте без снижения выхода кокса, но приводит к некоторому уменьшению толщины пластического слоя до 13 мм, при рекомендованной для коксования величине  $u = 14-17$  мм.

Как известно, [2] компенсировать снижение толщины пластическо-

го слоя и механической прочности коксов из шихт с высоким содержанием углей пониженной спекаемости возможно при использовании спекающих добавок.

В таблицах 4 и 5 представлены пластометрические и прочностные показатели коксов из шихт с добавками.

**Таблица 4.** Пластометрические показатели коксов из шихт с добавками

Шихта	Твердый остаток, %	Толщина пластического слоя $u$ , мм	Пластометрическая усадка $x$ , мм
Жв:Га,50:50	72,30	13	31
Жв:Га,50:50 +5%ДАК	69,20	15,5	37
Жв:Га,50:50 +5%пека	72,60	15,5	33
Жв:Га,50:50 +5%ППС	69,90	10	52
Жв:Га,50:50 +1%ППС	71,73	14,5	34
Жв:Га,50:50 +5%ПЭТФ	71,30	11,5	36
Жв:Га,50:50 +5%фенола	69,7	14	39

**Таблица 5.** Показатели прочности и сернистости коксов

Кокс из шихт	Индекс прочности $P$ , Дж/дм <sup>2</sup>	Истираемость $I$ , %	Сопротивление дроблению $R$ , %	Общая сера $S_t^d$ , %
Жв:Га,50:50	67,3*	21,0	52,5	1,59
Жв:Га,50:50 +5%ДАК	66,8*	20,6	52,9	1,32
Жв:Га,50:50 +5%пека	72,6	19,4	56,1	1,38
Жв:Га,50:50 +5%ППС	64,5*	24,9	46,7	1,38
Жв:Га,50:50 +1%ППС	82,1	20,5	56,9	1,61
Жв:Га,50:50 +5%ПЭТФ	69,2*	22,6	50,4	1,61
Жв:Га,50:50 +5%фенола	69,6*	20,5	53,4	1,73

\*в случае малопрочного кокса индекс  $P$  может оказаться искаженным

Из таблиц видно, что выбранные добавки оказывают различное влияние, как на пластометрические, так и на прочностные характеристики получаемых коксов.

Из таблицы 4 видно, что такие добавки, как ДАК, ППС и фенолы приводят к снижению выхода твердого остатка –кокса. Однако при добавлении всего 1% ППС и при использовании ПЭТФ наблюдается минимальное снижение выхода кокса. Добавление же каменноугольного пека приводит к увеличению выхода твердого остатка.

По влиянию на толщину пластического слоя можно выделить такие добавки как ДАК, пек, 1% ППС и фенолы, добавление которых привело к увеличению  $u$  до 14–15,5 мм, что

уже достаточно для промышленного коксования. Применение 5% ППС и ПЭТФ приводит к снижению толщины пластического слоя.

Исходя из прочностных показателей, представленных в таблице 5, можно сделать следующие выводы:

- применение 5% ППС приводит к снижению прочностных показателей;
- использование в качестве добавок ДАК и фенолов приводит к незначительному приросту прочностных показателей кокса;
- добавка пека и 1% ППС приводят к значительному росту прочностных показателей кокса относительно исходной шихты, значение которых сопоставимо с показателями для модельной шихты.

По изменению содержания общей серы в коксах можно сделать следующие выводы: добавки ДАК, каменноугольного пека и 5% ППС приводят к значительному обессериванию кокса. Величина  $S_t^d$  снижается от 1,59% в коксе без добавок до 1,32–1,38%. В то же время добавки 1% ППС и 5% ПЭТФ практически не влияют на сернистость, а добавка фенолов приводит к ее увеличению.

Наблюдаемое низкое значение всех пластометрических и прочностных показателей для шихт с 5% ППС и 5% ПЭТФ, и наблюдаемое значительное улучшение показателей для шихт с добавлением 1% ППС прекрасно согласуется с литературными данными. Так, авторами работы [24] было установлено, что повышение содержания полистирола и полиэтилентерефталата в шихте более 3–4% приводит к резкому снижению прочности кокса.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что добавки ПЭТФ и фенолы в целом не показали положительных результатов. Это объясняется наличием гетероатомов кислорода, способных к реакциям гетерополиконденсации, которые приводят к образованию 3-х мерных сетчатых структур, ингибирующих образование мезофазы.

Влияние ППС двояко, при добавлении 5% ППС происходит заметное обессеривание кокса, но снижается его прочность. С другой стороны, добавление 1% ППС приводит к значительному улучшению всех показателей, но при этом не наблюдается эффекта обессеривания.

Добавка каменноугольного пека приводит к увеличению толщины пластического слоя до рекомендованных величин для коксования, способствует улучшению всех прочностных показателей кокса до величин сопоставимых с показателями для

модельной шихты, способствует обессериванию кокса.

Можно предположить, что действие пека и ППС связано с наличием в них ароматических ядер с малым числом заместителей, которые легко превращаются в совместимые с мезофазой плоские фрагменты, способные к самопроизвольной взаимной ориентации.

Добавка ДАК приводит к значительному обессериванию шихты, увеличивает пластометрические показатели, а именно у, до рекомендованных величин для коксования, и показывает тенденцию к улучшению прочностных показателей. По-видимому, термический распад нестойкого инициатора радикальной полимеризации уже при низких температурах дает расширяющий эффект (за счет выделения азота) и приводит к образованию радикалов, вызывающих радикальную полимеризацию (сополимеризацию), что способствует образованию мезофазы.

Результаты элементного и технического анализов коксов представлены в таблице 6.

Из таблицы видно, что замена слабовосстановленного угля марки Ж из модельной шихты на восстановленный приводит к росту содержания серы и снижению содержания водорода в коксе. Для шихт с соотношением компонентов 50:50 видно, что введение добавок значительно снижает выход летучих веществ из кокса, увеличивает содержание углерода и снижает содержание водорода. Это говорит о том, что добавки способствуют более полному протеканию процесса термодеструкции и обуглероживания твердого остатка, что повышает качество кокса.

Для эффективной работы доменных печей металлургический кокс должен иметь высокие прочностные свойства и низкую реакционную способность.

Таблица 6. Элементный и технический анализ коксов

Кокс из шихт	Содержание, %					
	W <sup>A</sup>	A <sup>D</sup>	V <sup>daf</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>
Жа:Га 70/30	2,9	4,3	2,5	0,81	96,53	2,20
Жв:Га 70/30	2,4	4,6	2,2	1,76	96,40	2,05
Жв:Га 50/50	3,0	4,6	5,0	1,59	95,77	2,56
Жв:Га 50/50 +5% ДАК	3,2	5,1	2,1	1,32	96,21	1,96
Жв:Га 50/50 + 5% пека	2,1	4,7	1,61	1,38	96,55	1,70
Жв:Га 50/50 +5% ППС	3,5	4,8	2,0	1,38	96,53	1,55
Жв:Га 50/50 +1% ППС	2,3	5,0	1,4	1,61	96,82	1,34
Жв:Га 50/50 + 5% ПЭТФ	3,9	4,5	2,2	1,61	96,55	1,88
Жв:Га 50/50 +5% фенол.	2,9	5,3	2,2	1,73	96,92	1,62

В мировой практике качество доменного кокса оценивают по величине индекса реакционной способности кокса (CRI) и прочности остатка кокса после реакции (CSR), которые являются ключевыми для регулирования состава угольной шихты, теплового, газодинамического и дренажного режимов доменной плавки.

Авторами работы [25] предложены зависимости, позволяющие достаточно точно прогнозировать показатели CRI и CSR.

Для шихт с преобладающей долей донецких углей и соответственно  $S_t^d \geq 1$  для расчета CRI рекомендовано использовать формулу 1:

$$CRI = 14,18 + 12,39S_t^d + 0,376 \cdot V^{daf}, \quad (1)$$

Показатель CSR рассчитывают по обобщенному уравнению 2:

$$CSR = 94,23 - 1,275 \cdot CRI, \quad (2)$$

Рассчитанные значения показателей CRI и CSR по формулам 1 и 2 по данным элементного анализа приведены в таблице 7.

Таблица 7. Показатели индекса реакционной способности и прочности кокса после реакции

Кокс из шихты	CRI, %	CSR, %
Жа:Га, 70:30	25,2	62,2
Жв:Га, 70:30	36,8	47,3
Жв:Га, 50:50	35,8	48,6
Жв:Га, 50:50 + 5% ДАК	31,3	54,3
Жв:Га, 50:50 + 5% пека	31,9	53,6
Жв:Га, 50:50 + 5% ППС	32,0	53,4
Жв:Га, 50:50 + 1% ППС	34,7	50,0
Жв:Га, 50:50 + 5% ПЭТФ	34,9	49,7
Жв:Га, 50:50 + 5% фенола	36,4	47,8

Из таблицы видно, что показатели CRI и CSR для модельной шихты имеют хорошие значения. Замена слабовосстановленного угля на восстановленный в этой шихте приводит к резкому ухудшению показателей. Влияние добавок на показатели CRI и CSR различно. Так использование в качестве добавок ДАК, каменноугольного пека и ППС приводит к улучшению показателей относительно ис-

ходной шихты без добавок. В случае с ДАК значение CRI составляет 31,3% в сравнении с исходной шихтой с 35,8%, а значение CSR возрастает до 54,3% в сравнении с исходными 48,6%. Добавление пека приводит к снижению CRI до 31,9%, а CSR растет до 53,6%.

### Выводы

1. Показана возможность использования высокосернистого жир-

ного угля в качестве одного из компонентов коксовой шихты, который совместно с малосернистым газовым углем в количестве до 50 % позволяет сохранить высокую спекающую способность шихты.

2. Применение спекающих добавок к шихтам с высокой долей слабо спекающихся компонентов позволяет компенсировать снижение механической прочности кокса, а так же увеличивает количество ЖНП, что приводит к лучшему спеканию компонентов.

3. Значимым эффектом применения добавок является наблюдаемый процесс обессеривания коксов

при использовании ДАК, пека и пенополистирола.

4. Максимальная эффективность действия ДАК доказывает радикальный механизм процесса перехода углей в пластическое состояние.

5. Использование отходов коксохимических заводов и отходов пластмасс в обедненных угольных шихтах позволяет не только расширить сырьевую базу коксования, но и решает проблему их утилизации и улучшения экологической обстановки окружающей среды.

### Список использованной литературы

1. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Каталог-справочник / Под ред. В.М. Щадова / Сост. Г.С. Головин, А.С. Малолетнев. — М.: НТК «Трек», 2007. — 292 с.
2. Диденко В.Е. Технология приготовления угольных шихт для коксования / В.Е. Диденко. — К.: Вища школа. Головне видавництво, 1989. — 288 с.
3. Скляр М.Г. Современные проблемы коксования / М.Г. Скляр // Кокс и химия. — 1998 — № 5. — С. 11–17.
4. Тютюнников Ю.Б. Органические добавки в производстве кокса / Ю.Б. Тютюнников, Л.Г. Синцерова, Ю.И. Гречко и др. — К.: Техника, 1971. — 93 с.
5. Бычев А.С. Органические добавки и технологические свойства углей / А.С. Бычев // Кокс и химия. — 1985. — № 10. — С. 5–9.
6. Ольферт А.И. Спекающая способность мезогенных углеводородных веществ / А.И. Ольферт, Ю.А. Фесенко // Кокс и химия. — 1986. — № 12. — С. 11–15.
7. Ольферт А.И. Мезогенные нефтяные продукты в качестве спекающего компонента угольных композиций / А.И. Ольферт // Кокс и химия. — 1986. — № 3. — С. 7–12.
8. Ольферт А.И. Влияние углеводородных веществ на выход и свойства продуктов термической деструкции спекающихся углей / А.И. Ольферт // Кокс и химия. — 1986. — № 11. — С. 9–13.
9. Ольферт А.И. Микроструктура и свойства кокса / А.И. Ольферт // Кокс и химия. — 1984. — № 4. — С. 21–26.
10. Мельничук А.Ю. Исследование отходов коксохимического производства с целью использования их при коксовании углей / А.Ю. Мельничук, Н.В. Маркитан, Е.А. Войтковская // Кокс и химия. — 1986. — № 3. — С. 14–16.
11. Улановский М.Л. Использование спекающих добавок в шихте для коксования / М.Л. Улановский, Э.А. Штейнберг, И.Т. Селянко. Ин-т «Черметинформация». — М., 1987 (Обзор. информ.) Сер. Коксохимическое производство. — Вып. 2. — 24 с.
12. Swietlik U. Modification of coking behaviour of coal blends by plasticizing additives / U. Swietlik, G. Gryglewicz, H. Machnikowska, J. Machnikowski // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 1999. — № 52. — P. 15–31.
13. Fernandez A.M. Evaluation of bituminous wastes as coal fluidity enhancers / A.M. Fernandez, C. Barriocanal, M.A. Diez, R. Alvarez // Fuel. — 2010. — V. 89. — № 11. — P. 3388–3393.
14. Fernandez A.M. Influence of additives of various origins on thermoplastic properties of coal / A.M. Fernandez, C. Barriocanal, M.A. Diez, R. Alvarez // Fuel. - 2009. - V.88. - № 12. - P. 2365–2372.
15. Картин Ю.С. Использование каменноугольных пеков в качестве компонентов угольных шихт / Ю.С. Картин, М.Л. Улановский, Ю.В. Дьяченко // Кокс и химия. — 1986. — №3. — С. 26–31.
16. Климовицкая А.Б. Угольные шихты для коксования и добавки к ним / А.Б. Климовицкая // Кокс и химия. — 1989. — № 6. — С. 9–11.

17. Русчев Д.Д. Органические добавки к угольным шихтам для повышения их насыпной плотности и улучшения качества кокса / Д.Д. Русчев, Г.К. Шопов, В.Р. Петрински // Кокс и химия. — 1988. — №7. — С. 24–26.
18. Kato K. Development of waste plastics recycling process using coke oven / K. Kato, K. Fukuda, H. Kondoh // Nippon Steel Technical Report. — 2006. — № 94. — P. 75–79.
19. Глущенко И.М. Улучшение качества кокса путем использования в шихте мезогенных спекающих добавок / И.М. Глущенко, В.Ж. Цвениашвили, А.И. Ольферт, Л.С. Наумов // Кокс и химия. — 1987. — №11. — С. 39–41.
20. Diez M.A. Feedstock recycling of plastic wastes/oil mixtures in cokemaking / M.A. Diez, R. Alvarez, S. Melendi, C. Barriocanal // Fuel. — 2009. — V. 88, № 10. — P. 1937–1944.
21. Melendi S. Relevance of the composition of municipal plastic wastes for metallurgical coke production / S. Melendi, M.A. Diez, R. Alvarez, C. Barriocanal // Fuel. — 2011. — V.90, № 4. — P. 1431–1438.
22. Melendi S. Plastic wastes, lube oils and carbochemical products as secondary feedstocks for blast-furnace coke production / S. Melendi, M.A. Diez, R. Alvarez, C. Barriocanal // Fuel Processing Technology. — 2011. — V. 92. — № 3. — P. 471–478.
23. Бутузова Л.Ф. Возможности использования нетрадиционных шихт при коксовании углей Донбасса / Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский // Сб. трудов XIX международной научно-практической конференции «Казантип-Эко-2011». — Щелкино, 2011. — С. 248–253.
24. Zhou M. Estimate research on co-carbonization of blend coal with waste plastics / M. Zhou, L. Cai-hong, M. Lei // Procedia Earth and Planetary Science. — 2009. — № 1. — P. 807–813.
25. Улановский М.Л. Сера углей и ее влияние на качество и расход кокса в доменной печи / М.Л. Улановский, Д.В. Мирошниченко // Кокс и химия. — 2008. — № 2. — С. 24–30.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В.,  
Ветров И.В., Бутузов Г.Н., 2012

УДК 552.574

**Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, В.О. Кулакова, И.В. Ветров** (Донецкий национальный технический университет)

### **ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕТРАДИЦИОННЫХ УГОЛЬНЫХ ШИХТ ДОНБАССА ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

*Впервые проведено систематическое комплексное изучение процессов термической и термохимической переработки шихт на основе сернистых углей Донбасса в условиях стандартного метода полукоксования. Изучено влияние химических добавок на выход и состав твердых, жидких и газообразных продуктов. Показаны возможности управления процессом термодеструкции шихт из разновосстановленных углей путем их предварительной химической обработки.*

**Ключевые слова:** нетрадиционные шихты, сернистые угли, органические добавки, термохимическая деструкция.

*Вперше проведено систематичне комплексне вивчення процесів термічної і термохімічної переробки шихт на основі сірчистого вугілля Донбасу в умовах стандартного методу напівкоксування. Вивчено вплив хімічних добавок на вихід і склад твердих, рідких та газоподібних продуктів. Виявлено можливості керування процесом термодеструкції шихт р різновідновленого вугілля шляхом їх попередньої хімічної обробки.*

**Ключові слова:** нетрадиційні шихти, сірчисте вугілля, органічні добавки, термохімічна деструкція.

Угольная сырьевая база Украины характеризуется дефицитом хорошо спекающихся углей и преобладанием сернистых углей, не пригодных для коксования. В то же время эти низкокачественные

топлива (НКТ) могут быть сырьем для низкотемпературной переработки — полукоксования. Этот метод является промышленным процессом переработки твердых горючих ископаемых, который направлен на

их комплексное использование в качестве источника энергии и сырья для химической промышленности. Полукоксование дает возможность выработать облагороженное твердое топливо – полукокк, калорийный газ и низкотемпературную смолу, пригодную для получения химических продуктов и жидких топлив. С теоретической точки зрения термолиз в температурном интервале 500–550°C используется для оценки углей как сырья для технологической переработки, поэтому метод полукоксования положен в основу лабораторного метода изучения химической природы твердых топлив.

Однако, в Украине до настоящего времени не уделяется должного внимания разработке комплексных ресурсосберегающих методов переработки низкокачественных углей. Очевидно, что рациональное использования углей Донбасса предполагает оптимизацию существующего процесса полукоксования применительно к переработке сернистых топлив; выявление возможности производить из НКТ и органических отходов дешевое химическое сырье, сравнимое по ценам с нефтяным; исследование процесса полукоксования нетрадиционных шихт, включающих НКТ, с целью управления процессами их полукоксования и коксования [1–6].

С другой стороны, стадия полукоксования является основной и определяющей стадией процесса коксования. Она включает период основного термического разложения, стадию формирования пластической массы кокса (для спекающихся топлив), что представляет собой большую ценность с точки зрения изучения поведения различных углей при термодеструкции [7–9]. В настоящее время все большую актуальность приобретают исследования, направленные на изучение пиролиза нетрадиционных угольных шихт в присутствии различных

добавок в температурном интервале полукоксования.

Полученные данные позволят управлять процессами термической переработки топлив, в том числе процессом традиционного слоевого коксования и получать качественный кокс из шихт, содержащих НКТ [1].

Оценка ресурсов и потребностей Украины в углях для коксования, проведенная в 2008 году показала, что ресурсы донецких жирных углей составляют 6,935 (20,7%) при общей потребности в них на уровне 33,533 млн.т. Учитывалось, что минимальное количество жирных углей в шихте для получения кокса требуемого качества должно быть не менее 25% [10–11].

Количество экспортируемых углей, близких по свойствам к донецким жирным, является недостаточным, чтобы решить проблему их дефицита. Кроме этого, аналоги донецких жирных углей отсутствуют среди поставляемых в Украину российских топлив. Поэтому решение проблемы рационального использования отечественной сырьевой базы требует разработки новых методов шихтовки углей, позволяющих максимально использовать низкокачественные топлива.

Целью настоящей работы является изучение особенностей процесса со-пиролиза компонентов нетрадиционных шихт с участием сернистых углей на стадии полукоксования, выяснение влияния органических добавок на выход и состав твердых, жидких и газообразных продуктов.

В качестве объектов исследования использовали газовый и жирный угли Донецкого бассейна близкого петрографического состава, но разных генетических типов по восстановленности (тип *a* и *в*), которые отличаются по содержанию серы. Элементный и технический анализ углей представлен в табл. 1.

**Таблица 1.** Данные элементного и технического анализа исследуемых углей, % мас.

Уголь, №	Шахта, пласт, марка	Тип	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>
1	Центральная, к <sub>7</sub> , Г	а	1,75	4,4	36,0	85,1	5,11	1,22
2	Засядько, к <sub>8</sub> , Ж	в	0,66	2,71	30,5	85,4	5,2	4,1

Из данных углей была составлена двухкомпонентная шихта с оптимизированным ранее соотношением компонентов Га/Жв=50/50% [2, 3], в которую вводили следующие органические добавки (3–5%): пенополистирол (ППС), динитрил азобисизомаляную кислоту (ДАК), каменноугольный пек, фенолы.

Выбор добавок основывался на следующих принципах совместимости (сродства) угольной шихты и добавки:

1) широкий интервал пластичности, температура разложения добавки близка к температурному интервалу образования пластического слоя угольной шихты 290–380°C;

2) способность добавки переходить при нагревании в мезофазное состояние, в котором проявляются ее оптическая анизотропия и высокие адгезионные свойства к поверхности угольных зерен;

3) увеличение ресурсов ЖНП угольной пластической массы и эффективное пластифицирующее действие;

4) наличие в молекулярной структуре добавки ароматических фрагментов;

5) способность добавки воздействовать на ход радикальных процессов, протекающих при термической деструкции [12,13].

ДАК использовали, как известный инициатор радикальной полимеризации [4–6]. Пенополистирол вводили с целью увеличения спекающей способности угольных шихт, а также утилизации отходов пластических масс. Выбор каменноугольного пека

связан с его пластифицирующими свойствами.

Добавки вводили в шихту следующими способами: каменноугольный пек, и пенополистирол измельчали до класса крупности <1.5 мм и перемешивали с угольной шихтой до получения однородной массы; ДАК и фенолы предварительно растворяли в ацетоне, смешивали с шихтой, усредняли и выдерживали до полного испарения ацетона из загрузки.

Полукоксование проводили в реторте Фишера по ГОСТ 3168-93 (ИСО 647-74) с дальнейшим определением выхода продуктов и анализом полукоксового газа в аппарате ВТИ-2 (Всесоюзного теплотехнического института) по ГОСТ 5439-76. Коксование проводили в пластометрическом аппарате Сапожникова Л. М., строго выдерживая режим нагревания навески до 1000–1050°C, тем самым имитируя промышленный процесс. Анализ твердых продуктов пиролиза проводили методами элементного и технического анализа.

Оценку влияния химических добавок на процесс термической деструкции угольных шихт изучали в температурном интервале полукоксования 500–550°C.

Результаты, полученные при проведении лабораторного полукоксования угольных шихт с добавками, приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, выход продуктов полукоксования существенно зависит от природы добавок и их концентрации в шихте.

**Таблица 2.** Выход продуктов полукоксования угольных шихт с химическими добавками, % daf

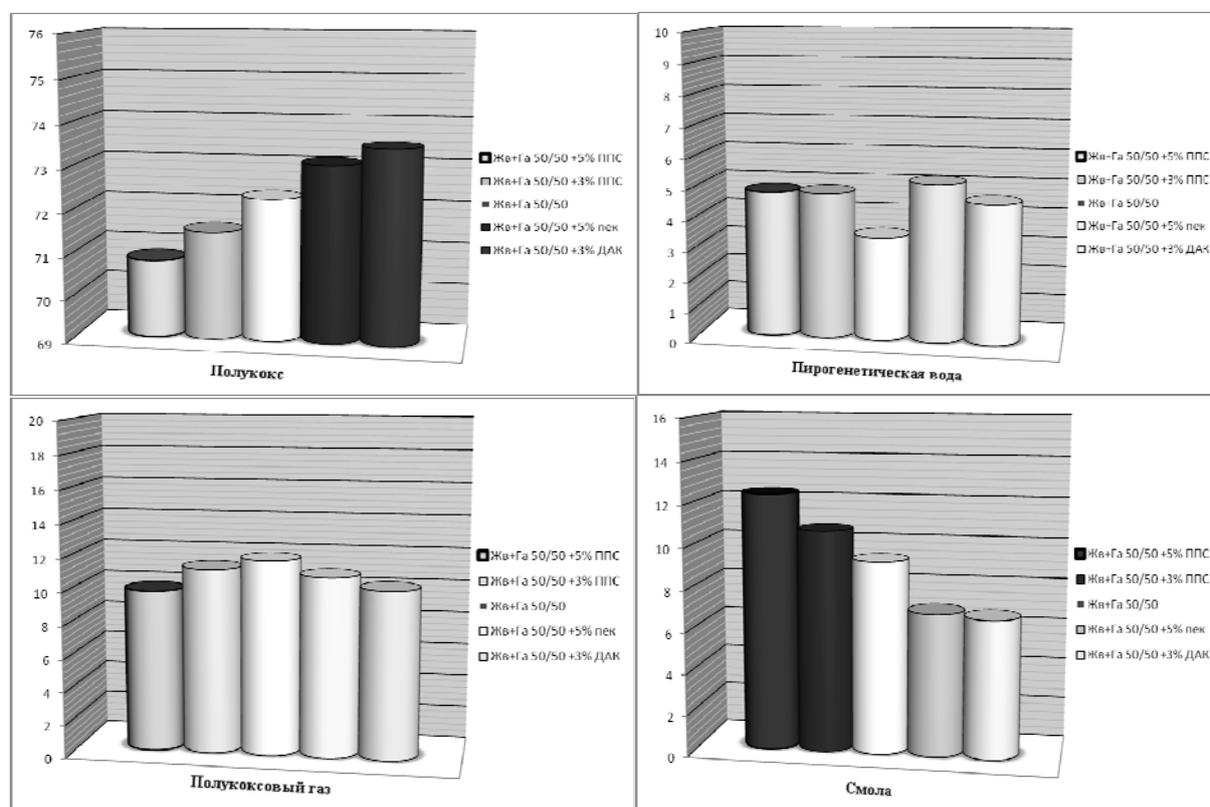
Продукты полукоксования	Проба				
	Угольная шихта Га+Жв 50%/50% без добавок	Угольная шихта Га+Жв 50%/50% с добавками			
		3% ППС	5% ППС	3% ДАК	5% ПЕК
Полукокск	75,28 (77,35)	75,16	73,35	80,51	78,76
Пирогенетическая вода	3,57	4,98	4,96	4,77	5,39
Смола	9,79	11,21	13,22	6,97	7,22
Полукоксовый газ	9,29	8,65	8,47	7,75	8,63

Результатом полукоксования исследуемой угольной шихты с введением добавки ППС является значительное увеличение выхода смолообразных продуктов и пирогенетической воды с одновременным уменьшением количества твердого остатка и полукоксового газа. При введении 5% ППС в угольную шихту наблюдается наибольший выход смолы 13,22%.

При введении 3% ДАК в угольную шихту увеличивается выход полукоккса – с 75,28% у эталонной шихты (без ДАК) до 80,51% у шихты с до-

бавкой, и снижается выход жидких и газообразных продуктов. Следовательно, данная добавка интенсифицирует процессы радикальной полимеризации в твердой фазе.

Аналогичным образом изменяется выход полукоккса под воздействием каменноугольного пека в количестве 5%. Добавка позволяет увеличить выход полукоккса до 78,76 и пирогенетической воды до 5,39% за счет резкого уменьшения выхода полукоксового газа до 8,63% и смолы до 7,22% (рис. 1).



**Рис. 1.** Выход продуктов полукоксования угольных шихт с добавками

Добавки 3–5% ППС изменяют выход продуктов полукоксования в противоположную сторону относительно исходной шихты. В этом случае, прослеживается закономерное снижение выхода полукокса и полукоксового газа и значительное увеличение выхода смолы полукоксования.

По-видимому, первая группа добавок способствует интенсификации процессов радикальной полимеризации и поликонденсации, что приводит к снижению выхода смолы и полукоксового газа и, соответственно, к увеличению выхода твердого остатка и пирогенетической воды.

Вторая группа добавок приводит к уменьшению выхода твердого остатка и увеличению выхода смолы, т.е. способствует увеличению степени конверсии органической массы угля (ОМУ) при термической деструкции.

Из полученных данных можно сделать вывод, что исследуемые органические добавки позволяют управлять процессами перераспределения водорода в сторону увеличения выхода твердого остатка или жидких продуктов полукоксования.

Результаты, полученные при проведении анализа полукоксового газа, приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Состав полукоксового газа\*, %daf (мас.)

№ п/п	Марка угля, шихта, процентное соотношение компонентов	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	Жв+Га 50/50	2,98	7,80	7,24	14,52	7,52	59,94
2	Жв +Га 50/50 + 3% ППС	1,50	5,80	6,36	18,58	7,96	59,80
3	Жв+Га 50/50 + 5% ППС	1,36	6,14	6,35	17,25	8,42	60,48
4	Жв+Га 50/50 + 3% ДАК	0,65	8,88	5,94	17,83	7,64	59,06
5	Жв+Га 50/50 + 5% пек	0,77	6,07	6,04	16,73	8,53	61,86

\* без учета подсоса кислорода воздуха и азота

Как видно из таблицы, в состав газов, образующихся в результате термической обработки углей, входит: метан и его гомологи, водород, непредельные углеводороды (этилен, пропилен, бутулен), оксиды углерода и сероводород.

Анализируя полученные данные, можно констатировать следующее:

- введение всех исследуемых добавок приводит к уменьшению выхода CO<sub>2</sub>, тяжелых углеводородов C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> и одновременно к увеличению выхода CO и H<sub>2</sub>;

- добавки пека и пенополистирола приводят также к увеличению выхода метана;

- при введении добавок наблюдается снижение содержания сероводорода в газе;

- газ из шихт с добавками ППС и пека в количестве 5% является наиболее калорийным топливом, так как он обогащен такими компонентами, как

CO, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, что обеспечивает более высокую теплоту его сгорания.

Добавка ДАК к угольной шихте не приводит к заметному увеличению содержания водорода и метана в полукоксовом газе, но способствует образованию значительного количества H<sub>2</sub>S (8,88%), что свидетельствует об обессеривании твердого остатка и переходе серы в газовую фазу.

Из результатов элементного анализа твердых продуктов пиролиза следует, что при использовании добавок количество серы снижается с 2,015 в исходной шихте до 1,6–1,5 в полукоксах и до 1,38–1,32 – в коксах. Использование ДАК максимально снижает количество серы, содержащейся в коксе, до 1,32%. Кроме того, применение добавок приводит к увеличению содержания углерода и снижению содержания водорода в коксе. Таким образом, органические добавки способствуют более полному протеканию процессов термодеструкции.

Высокая эффективность действия ДАК подтверждает радикальный характер термодеструкции исследуемых угольных шихт. При введении каменноугольного пека интенсифицируются реакции поликонденсации в твердой фазе. При введении ППС наблюдается увеличение выхода жидких продуктов, что может свидетельствовать об увеличении спе-

кающей способности угольных шихт. Это позволит, с одной стороны расширить отечественную сырьевую базу коксования за счет увеличения доли слабоспекающихся компонентов в шихте, а с другой – утилизировать отходы пластических масс и тем самым значительно улучшить экологическую обстановку в стране.

### Список использованной литературы

1. Гордиенко, А.И. Повышение качества доменного кокса ОАО «Ясиновский КХЗ» путем введения в шихту углеводородных добавок [Текст] / А.И. Гордиенко, А.Н. Бирченко, А.А. Шевченко // УглеХимический журнал. — 2008. — № 5–6. — С. 32–37.
2. Маковский, Р.В. О взаимодействии компонентов шихт, составленных из углей разных типов по восстановленности [Текст] / Р.В. Маковский, А.О. Наливкина, Г.Н. Бутузов // Збірка доповідей VIII Міжнародної наукової конференції аспірантів і студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів». Т. 2 — Донецьк, 2009. — С. 170–171.
3. Бутузова, Л.Ф. Вопросы рационального состава шихт для коксования из углей Донбаса [Текст] / Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, С. Маринов, А.О. Наливкина, С.В. Семковский // Сборник научных статей XVII Международной научно-практической конференции «Казантип-Эко-2009» (г.Щелкино, АР Крым). Т.1. — Харьков, 2009. — С. 470–471.
4. Fowler, T.G. Limitations of electron spin resonance spectroscopy in assessing the role of free radicals in the thermal reactions of coal [Text] / Fowler, T.G., Bartle, K.D. // Energy and Fuels. — 1989. — V. 3:4. — P. 515–522.
5. Butuzova, L. The contribution of radical reactions during thermal processing of low-quality coals [Text] / Butuzova, L., Rozhkov S., Makovskyi R., Rozhkova N., Butuzov G. // GeoLines. — 2009. — V.22, № 5. — P. 9–14.
6. Бутузова, Л.Ф. Влияние радикальных реакций при термической переработке низкокачественных углей [Текст] / Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, С.П. Рожков, Н.Н. Рожкова, Г.Н. Бутузов // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — № 5. — С. 68–73.
7. Гуляев, В.М. Методы оценки спекающих добавок [Текст] / В.М. Гуляев, Д.А. Мучник // УглеХимический журнал. — 2006. — № 5–6. — С. 22–30.
8. Васючков, Е.И. Исследование возможности использования отходов коксохимического производства в шихте для коксования [Текст] / Е.И. Васючков, В.Д. Музычук, Л.А. Журавлева, И.М. Глущенко // Кокс и химия. — 1985. — № 11. — С.16–18.
9. Егоров, В.М. Использование отходов пластических масс в угольных шихтах для коксования [Текст] / В.М. Егоров // Кокс и химия. — 1997. — № 3. — С.19–20.
10. Дроздник, И.Д. Потребление коксующихся углей Украины. Проблемы и перспективы [Текст] / И.Д. Дроздник // Сб. трудов третьей ежегодной конференции «Уголь СНГ-2007». — Алушта, 2007. — С. 91–95.
11. Суханов, В.А. Инвестиционные перспективы угольной промышленности Украины [Текст] / В.А. Суханов // Энергобизнес. — 2008. — № 33. — С. 15–17.
12. Butuzova, L. The contribution of radical reactions during thermal processing of low-quality coals [Text] / L. Butuzova, S. Rozhkov, R. Makovskyi, N. Rozhkova, G. Butuzov // GeoLines. — Prague (Czech Republic), 2009. — V. 22 — P. 9–14.
13. Маковский, Р.В. Влияние типа по восстановленности на парамагнитные характеристики углей и продуктов их пиролиза [Текст] / Р.В. Маковский, Л.Ф. Бутузова, Т. Будинава // Зб. тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. — Киев, 2010. — С. 74.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В.,  
Кулакова В.О., Ветров И.В., 2012

**В.А. Сафин\***, **Л.Ф. Бутузова\***, **М. Стефанова\*\***, **И.Н. Коренкова\***  
(\*Донецкий национальный технический университет; \*\*Институт органической химии с центром фитохимии Болгарской академии наук)

## ТЕРМОХИМОЛИЗ РАЗНОВОССТАНОВЛЕННЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА

*В работе впервые проведен термохимолитз каменных углей. Объектами исследования выступали разновосстановленные пары углей марок Д и Ж с различным составом и технологическими свойствами. Показано, что основные различия в строении разновосстановленных углей и в их технологических свойствах связаны со степенью разложения растительных остатков на стадии диагенеза.*

**Ключевые слова:** термохимолитз, газо-хромато-масс-спектрокопия, сернистые угли, диагенез.

*У роботі вперше проведено термохімолітз кам'яного вугілля. Об'єктами дослідження виступали пари різновідновленого вугілля марок Д і Ж з різним складом і технологічними властивостями. Показано, що основні відмінності в будові різновідновленого вугілля і в їх технологічних властивостях пов'язані зі ступенем розкладання рослинних залишків на стадії діагенезу.*

**Ключові слова:** термохімолітз, газо-хромато-мас-спектрокопія, сірчисте вугілля, діагенез

Вопросы, касающиеся разной степени восстановленности органической массы углей (ОМУ), рассматриваются в специальной литературе уже на протяжении довольно длительного времени. Основными предпосылками к столь пристальному вниманию, являются резко различные технологические свойства таких углей.

При равной степени метаморфизма восстановленные угли (тип **в**) всегда содержат в своем составе большее количество водорода и серы, если их сравнивать со слабовосстановленными углями (тип **а**). В настоящее время доказано, что строение органической массы разновосстановленных углей не является тождественным. Органическая масса восстановленных углей характеризуется низкой структурной организацией, имеет меньшую степень ароматичности, которая возникает вследствие увеличения доли алифатических структур, входящих в ОМУ [1, 2]. Многочисленные статьи указывают также на различия в строении и количестве функциональных групп, входящих в состав органической массы углей типов **а** и **в**.

Мнения ученых по поводу механизма образования углей разной

восстановленности расходятся [3–5]. Исследователи связывают формирование таких углей с различными факторами: со средой разложения растительных углеобразователей на торфяной стадии, отводя главную роль бактериям, участвующим в этом процессе; с различными геологическими и физическими условиями при метаморфизме и т.д. В литературе встречаются немногочисленные данные по исследованию экстрактов углей типов **а** и **в**, а также полученных из них смол полукоксования методом газо-хромато-масс-спектрометрии, которая дает возможность получить сведения о биомаркерах. Однако, геохимические исследования, как угольных экстрактов, так и первичных смол имеют ряд недостатков. В первом случае это относительно малое количество «мобильной» части в макромолекулах ОМУ, что ведет к низкому выходу экстракта. В другом — низкая стабильность насыщенных соединений при нагревании, особенно включающих кислородсодержащие функциональные группы.

Аналитический пиролиз широко используется для изучения структуры и свойств самых различных материалов органического происхождения.

Десятилетие назад традиционный аналитический пиролиз был улучшен путем нагрева пробы в присутствии гидроксида тетраметиламмония, известного как «пиролиз метилирующий», или «термохимоллиз» [6]. Метилирующий пиролиз с успехом опробован на различных био- и геологических материалах и на сегодняшний момент является одним из мощнейших средств для изучения биополимеров, ископаемых лигнинов, гуминовых веществ, угля, асфальтенов, керогена в нефтяной породе, нефтяных (битуминозных) сланцев [7]. В противоположность экстракции такой метод дает большое количество жидких продуктов, а по сравнению с обычными, «сухими» вариантами низкотемпературного пиролиза, препятствует разрыву химических связей. Термохимоллиз при температурах 400–500°C используют для обнаружения карбоновых кислот и молекул, адсорбированных в осадочных горных породах. Тетраметиламмоний в этом случае препятствует разрушению кислородсодержащих групп или образует с продуктами деструкции простые и сложные метиловые эфиры [8].

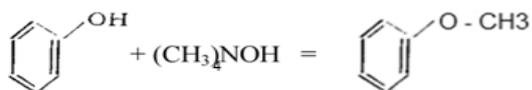
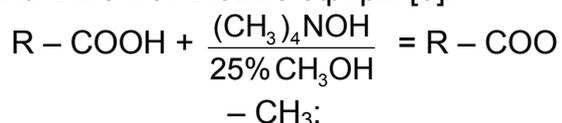


Таблица 1. Основные характеристики отобранных углей

Шахта, пласт	Марка	Тип	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	O <sup>daf</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	Количество микролитотипов с тонкодисперсным пиритом
Трудовская, I <sub>4</sub>	<b>Д</b>	<b>а</b>	1,6	37,3	78,4	4,9	13,9	1,05	6
Гагарина, м <sup>3</sup>	<b>Ж</b>	<b>а</b>	3,7	28,7	87,4	5,1	5,4	0,70	1
Трудовская, K <sub>8</sub>	<b>Д</b>	<b>в</b>	4,6	46,2	76,1	5,4	11,0	5,85	54
Гагарина, м <sup>0</sup> <sub>4</sub>	<b>Ж</b>	<b>в</b>	12,2	35,6	83,6	4,9	8,41	3,75	82

Проведение off-line термохимоллиза заключалось в следующем. Около 1–2 г угля помещали в керамическую лодочку и равномерно рас-

термохимоллиз может проводиться как в непосредственной связи с аналитической ячейкой (пиролиз «on-line») так и отдельно: сначала проводят термохимоллиз, а образовавшиеся продукты далее анализируют тем или иным способом (пиролиз «off-line») [8].

В данной работе метилирующий пиролиз был впервые применен для каменных углей. Цель — исследование геохимических аспектов образования разновосстановленных углей Донбасса и их связи с составом и строением таких углей.

В качестве объектов исследования были подобраны две пары Донецких разновосстановленных углей марок Д и Ж (табл. 1). Исследуемые угли отбирались от близлежащих пластов одной шахты, расстояние между которыми в стратиграфическом разрезе составляло менее 100 м, что позволило исключить влияние метаморфизма на результаты исследований. Для отнесения угля к типу **а** или **в** использовались надежные геологические признаки генетического типа по восстановленности:

1) наличие известняка в кровле пластов;

2) данные подсчета процентного содержания микролитотипов с тонкодисперсным пиритом [4, 9].

пределяли по всему объему. Туда же добавляли несколько капель (0,1–0,2 мл) тетраметиламмония в виде 25% об. раствора в метиловом спирте.

Влажная проба была оставлена на ночь для испарения растворителя. Затем лодочка вместе с пробой вводилась в печь предварительно нагретую до 400°C. Пиролиз проводили под током азота (100 мл/мин) в течении 1 часа. Жидкие продукты термохимолза через холодильник отводились в ловушку с хлороформом, помещенную в ледяную баню (-20°C) (рис. 1).

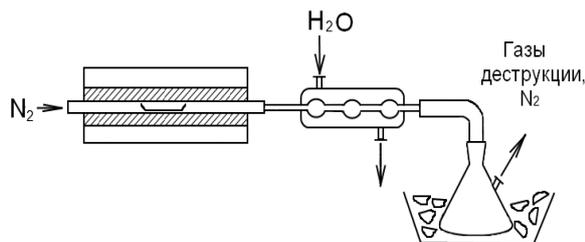


Рис. 1. Установка для проведения термохимолза

После проведения испытания жидкие продукты были тщательно собраны с помощью хлороформа, соединены с продуктами в ловушке и упарены на ротационном испарителе под вакуумом.

Разделение полученных продуктов проводили методом хроматографирования на колонке. Неподвижной фазой служил силикагель крупностью 0,2–0,5 мм, предварительно активированный при 200°C в течении 2 часов. В качестве элюэтов использовали смеси гексана и диэтилового эфира (Et<sub>2</sub>O) в различных процентных соотношениях. Были собраны следующие фракции: гексан (1), 10% Et<sub>2</sub>O в гексане (2), 20% Et<sub>2</sub>O в гексане (3), 50% Et<sub>2</sub>O в гексане (4). Первая и вторая фракции исследовались методом газо-хромато-масс-спектрометрии на приборе HP 6890 с капиллярной колонкой HP1MS (30м×0,32мм) и гелием в качестве инертного газаносителя (1,2 мл/мин).

Результаты гравиметрического анализа показали, что на выход продуктов термохимолза влияет как степень метаморфизма угля, так и тип угля по восстановленности (рис. 2).

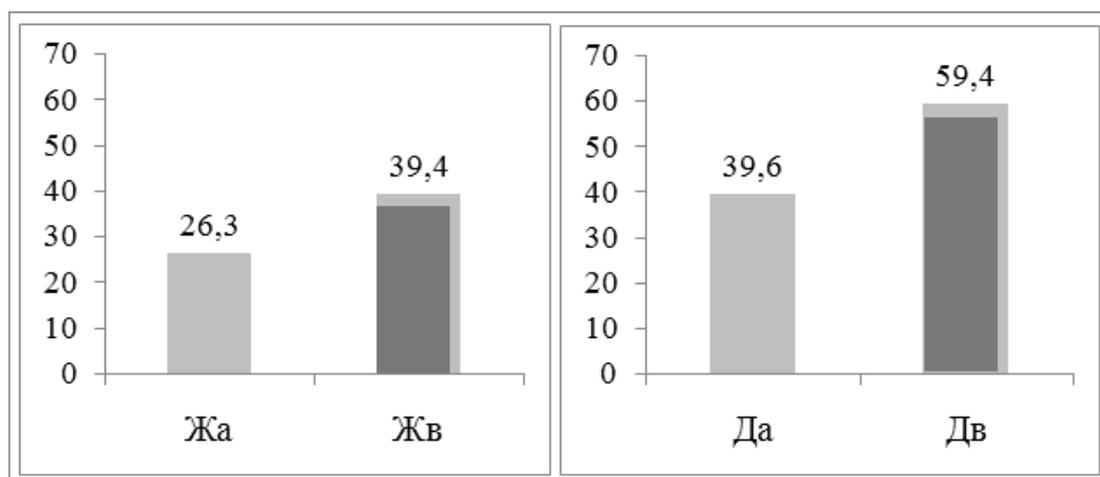


Рис. 2. Выход продуктов термохимолза, % мас.

Угли марки Д дают большее количество жидких продуктов (ЖП), по сравнению с маркой Ж. Это объясняется их степенью метаморфизма. Восстановленные угли, продуцируют в 1,4 – 1,6 раза больше смолы. Компонентный анализ ЖП методом хроматографии на пластине показал значительное содержание фенола

(рис. 3). Причем его количество колеблется в границах 40–50% мас. от массы всех жидких продуктов термохимолза (рис. 3), т.е. абсолютный выход фенола достигает 26% от органической массы исходной пробы. В литературе, однако, не встречаются упоминания о столь высоком выходе фенола из ОМУ.

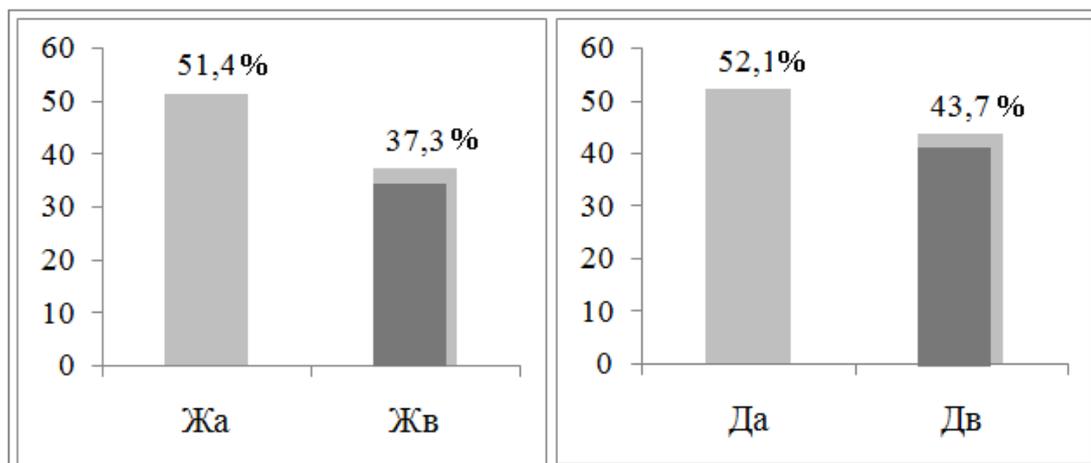
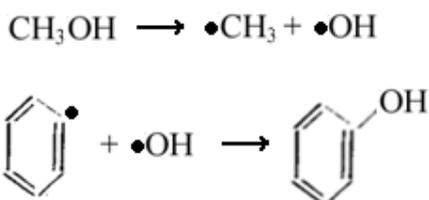


Рис. 3. Количество фенола, содержащееся в ЖП термохимомолиза, % мас.

Обычно, количество фенола в ЖП, образующихся из угля, колеблется в пределах нескольких процентов в зависимости от способа и конечной температуры пиролиза [10].

Возможно, в условиях термохимомолиза образовавшийся фенол является результатом радикальной реакции между бензольным радикалом, образующимся при пиролизе ОМУ, и метиловым спиртом [11]:



В пользу этого предположения говорит тот факт, что, вакуумную

сушку исходного угля перед пиролизом не проводили, а значит, в угольных порах, кроме тетраметиламмония, мог остаться адсорбированный метиловый спирт. Подтверждением служат результаты гравиметрии твердого остатка (ТО) после термохимомолиза (табл. 2). Как видно из таблицы невязка материального баланса составляет от 20 до 26 % мас.

Результаты колоночной хроматографии представлены на рис. 4. Как видно из представленных данных, угли марки Ж дают большее количество первых 2-х фракций, в которых содержатся, в основном, низкомолекулярные, неполярные органические вещества и фенолы [12].

Таблица 2. Материальный баланс термохимомолиза

Шахта, пласт	Марка	Тип	Масса угля, г	Масса ТО, г	Масса ЖП, г	Невязка баланса, %
Трудовская, I <sub>4</sub>	Д	а	1,1873	1,0959	0,4022	+26,2
Гагарина, м <sup>3</sup>	Ж	а	1,1709	1,1733	0,2913	+25,1
Трудовская, к <sub>8</sub>	Д	в	1,2367	0,8968	0,6303	+23,5
Гагарина, м <sup>0</sup> <sub>4</sub>	Ж	в	1,1676	1,0096	0,4003	+20,7

Это обусловлено особенностями строения органической массы углей средней стадии метаморфизма [13]. Тип угля по восстановленности влияет на количество фенолов, кон-

денсированных ароматических и полярных компонентов, которые содержатся во 2-й, 3-й и 4-й фракциях. Содержание этих фракций выше для углей типа в.

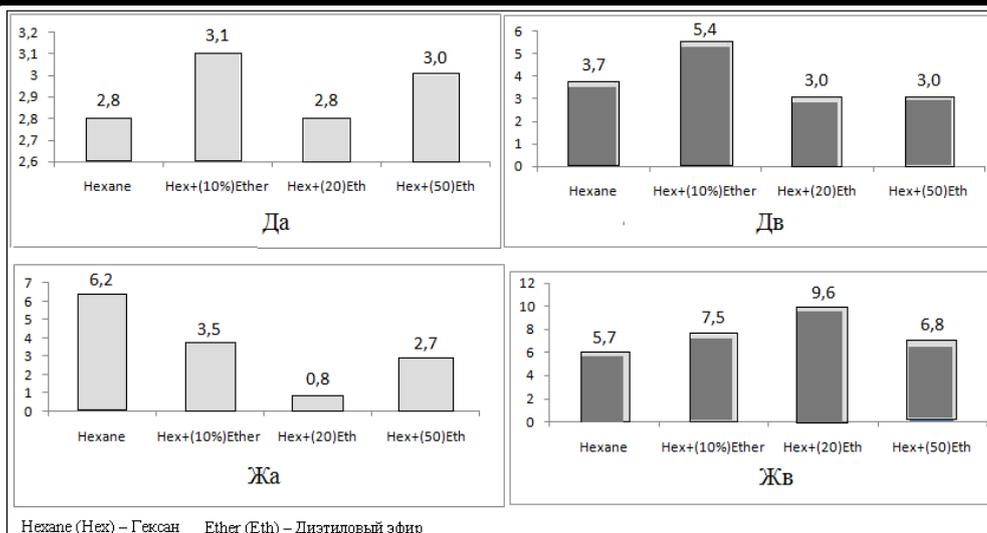


Рис. 4. Результаты хроматографирования жидких продуктов термохимического

Методом газо-хромато-масс-спектрометрии в гексановом элюэnte были найдены насыщенные неразветвленные углеводороды, содержащие от 16 до 32 углеродных атомов в цепи. Как видно из табл. 3 в продуктах термохимического углей типа **в** найдены

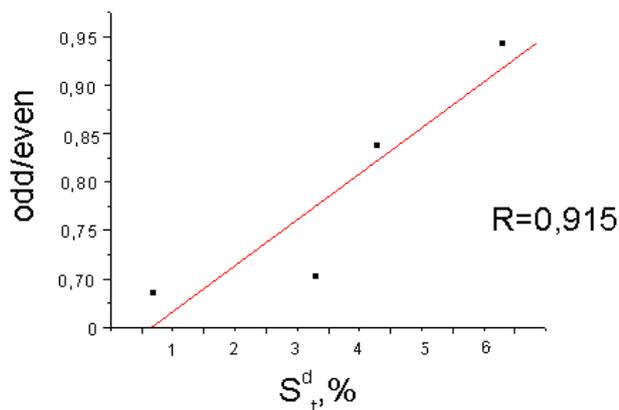
значительные количества алканов с длиной цепи  $n-C_{29} - C_{32}$ . Соотношение алканов с нечетным количеством атомов углерода в цепи к четным (odd/even) всегда в  $\approx 1,2$  раза выше для восстановленных углей и не зависит от степени метаморфизма.

Таблица 3. Масс-спектрометрия гексановой фракции, % мас.

Соединение	Состав	Число атомов углерода, (n)	Образцы			
			Ж <sub>а</sub>	Ж <sub>в</sub>	Д <sub>а</sub>	Д <sub>в</sub>
А Л К А Н Ы	$C_nH_{2n+2}$	n = 13	-	-	-	-
		n = 14	-	-	-	-
		n = 15	-	-	-	-
		n = 16	-	1,54	-	-
		n = 17	-	6,93	сл.	1,79
		n = 18	9,28	11,41	7,58	8,4
		n = 19	6,53	7,74	7,12	6,39
		n = 20	16,71	8,95	11,19	11,58
		n = 21	9,37	6,51	9,84	9,59
		n = 22	10,53	6,25	9,63	6,97
		n = 23	9,79	5,39	8,38	9,02
		n = 24	10,59	5,15	7,72	8,03
		n = 25	7,8	4,08	7,35	6,77
		n = 26	5,72	3,55	5,45	6,05
		n = 27	3,98	2,78	4,7	4,61
		n = 28	сл.	1,48	2,95	4
		n = 29	сл.	1,26	-	3,33
		n = 30	сл.	0,89	-	1,79
		n = 31	-	0,51	-	0,98
		n = 32	-	0,33	-	0,45
	CPI	1,39	1,07	1,09	0,99	
	odd/even	0,71	0,89	0,84	1,03	

Коэффициент нечетности (CPI), характеризующий термическую зрелость ТГИ колеблется в значительных пределах для разных марок углей типа **a** и мало отличается в случае углей типа **в**.

Известно, что основным источником алканов нормального строения в органических осадках является декрбокислирование исходных жирных кислот. Основными продуктами реакции являются *n*-алканы с нечетным числом углеродных атомов. «Четные» парафины — продукт дальнейших преобразований растительного материала [7]. В соответствии с этим можно предположить, что органическое вещество углей типа **a** подверглось гораздо более значительным трансформациям в процессе углефикации (табл. 3). На рис. 5 представлена зависимость  $odd/even = f(S_t^d)$ , коэффициент корреляции (*R*) достигает 0,92 (рис. 5).



**Рис. 5.** Зависимость соотношения odd/even от количества общей серы угля

Известно, что сернистость угля не зависит от стадии метаморфизма, а закладывается на торфяной стадии

углефикации, являясь результатом жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий [14]. Доказана также связь общей сернистости с типом донецких углей по восстановленности [15]. Отсюда видно, что именно первичные факторы угленакопления ответственны за различия в строении и свойствах разновосстановленных углей. Восстановленные угли, образывались, по-видимому, в условиях благоприятных для сульфатредуцирующих бактерий (рН 4,15 — 9,92; Eh+115 — (-450) мВ [16]). Результатом стала не только их высокая сернистость, но и меньшая, по сравнению с углями типа **a**, степень разложения исходного растительного материала.

Из представленных результатов следует, что на выход и состав продуктов термохимического разложения влияет как марка угля, так и тип угля по восстановленности. Восстановленные угли образуют при термохимическом разложении большее количество жидких продуктов, в их составе содержится меньшее количество фенола по сравнению с изометаморфными слабовосстановленными углями. Механизм образования больших количеств фенола при термохимическом разложении не совсем ясен. Предположительно в его образовании участвует адсорбированный в порах метиловый спирт. Анализ найденных геохимических показателей доказывает, что основные различия в строении разновосстановленных углей связаны со степенью разложения растительных остатков на стадии диагенеза.

### Список использованной литературы

1. Бутузова, Л.Ф. Влияние генетического типа по восстановленности на молекулярную и надмолекулярную организацию углей [Текст] / Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина, Г.Б. Скрипченко // Химия твердого топлива. — 2006. — № 2. — С. 20–29.
2. Максимова, Н. Н. Структурные характеристики углей разных бассейнов. 1. Структурные особенности витринитов [Текст] / Н.Н. Максимова, Н.Д. Русьянова, В.С. Жданов и др. // Кокс и химия. — 1992. — № 7. — С. 2–4.
3. Гагарин, С.Г. Проблема восстановленности углей. 1. Условия образования и характерные признаки разновосстановленных углей [Текст] / С.Г. Гагарин // Кокс и химия. — 2004. — № 4. — С. 3–11.

4. Боголюбова, Л.И. Генетические типы клареновых углей среднего карбона Донбасса [Текст] / Л.И. Боголюбова // Тр.лаб.геол.угля / М.-Л.: Изд. АН СССР, 1956. — № 6. — С. 226–240.
5. Iglesias, M.J. Molecular characterisation of vitrinite in relation to natural hydrogen enrichment and depositional environment [Text] / A. Jimenez, J.C. del Rio, I. Suarez-Ruiz, M.J. Iglesias // Organic. Geochemistry. — 2000. — V.31, № 12. — P. 1285–1299.
6. McKinney, D.E. Characterization of peatified and coalified wood by TMAH thermochemolysis. [Text] / McKinney, D.E., Hatcher, P.G. // International journal of Coal Geology. — 1996. — V. 32. — P. 217–228.
7. Hatcher P.G. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. [Text] / Hatcher, P.G., Clifford D.J. // Organic Geochemistry. — 1995. — V. 27. — P. 251–274.
8. del Rio, J.C. Thermally assisted hydrolysis and alkylation as a novel pyrolytic approach for the structural characterization of natural biopolymers and geomolecules. [Text] / del Rio, J.C., Martin M. Y. // Trends in Analytical Chemistry. — 1996. — V. 15. — P. 70–79.
9. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР [Текст] / под общ. ред. И.И. Амосова. — М.: Госуд. научно-технич. изд.-во литературы по геологии и охране недр, 1963. — Т. 1. — 1210 с.
10. Гюльмалиев, А.М. Теоретические основы химии угля [Текст] / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. — М.: Изд.-во МГУ, 2003. — 524 с.
11. Лазаров, Л. Структура и реакции углей [Текст] / Л. Лазаров, Г. Ангелова. — София: Изд.-во БАН, 1990. — 231 с.
12. J. Poerschmann, Non-discriminating flash pyrolysis and thermochemolysis of heavily contaminated sediments from the Hamilton Harbor (Canada). [Text] / J. Poerschmann, Z. Parsi, T. Gorecki. // Journal of Chromatography A. — 2008. — V. 1186. — P. 211–221.
13. Гюльмалиев, А.М. Структура и свойства органической массы горючих ископаемых [Текст] / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин, Г.С. Головин // Химия твердого топлива. — 2004. — № 6. — С. 11–31.
14. Юровский А.З. Сера каменных углей. — М.: Издательство Академии наук СССР, 1960. — 295 с.
15. Маценко, Г.П. Микроструктурные включения пирита как петрографический показатель типов по восстановленности донецких углей [Текст] / Г.П. Маценко // Химия твердого топлива. — 1983. — № 1. — С. 13–19.
16. Баас–Бекинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительного потенциала природных сред // В сб.: «Геохимия литогенеза». — М.: Изд.-во иностр. лит., 1963.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Сафін В.А., Бутузова Л.Ф., Стефанова М., Коренкова І.Н., 2012

УДК 621.57:614.841.43

**К.А. Ржесик\***, **В.Г. Матвиенко\*\***, **А.Н. Бирюков\*** (Донецкий национальный университет имени Михаила Туган-Барановского\*, Донецкий национальный технический университет\*\*)

### О ТРОТИЛОВОМ ЭКВИВАЛЕНТЕ ВЗРЫВА ИЗОБУТАНА ПРИ УТЕЧКЕ ИЗ КОМПРЕССОРНОЙ СИСТЕМЫ

*Экспериментально показана возможность образования возле мест утечки изобутана как хладагента из компрессорной системы бытовых холодильников изобутано-воздушной смеси, способной воспламеняться от источника зажигания и не только гореть, но и локально взрываться – создаются хлопки. Разработана и обоснована методика расчета теплового эффекта сгорания изобутана, а также тротилового эквивалента взрыва его реальной массы при утечке ее из компрессорной системы современных бытовых холодильников.*

**Ключевые слова:** бытовой холодильник, компрессорная система, изобутан, утечка, горение, тепловой эффект, локальный взрыв, тротиловый эквивалент.

*Експериментально показана можливість утворення біля місць витоку ізобутану як хладагента з компресорної системи побутових холодильників ізобутан-повітряної суміші, здатної займатися від джерела запалювання і не тільки горіти, але і локально вибухати -*

створюються хлопки. Розроблена і обґрунтована методика розрахунку теплового ефекту згорання ізобутану, а також тротилового еквівалента вибуху його реальної маси при витоку її з компресорної системи сучасних побутових холодильників.

**Ключові слова:** побутовий холодильник, компресорна система, ізобутан, витік, елріння, тепловий ефект, локальний вибух, тротиловий еквівалент.

### Введение

Эффективность работы устройств для получения искусственного холода, в том числе бытовой холодильной техники в значительной мере зависит, при прочих равных условиях, от теплофизических и термодинамических характеристик используемых в них хладагентов. В последние десятилетия, после подписания индустриально развитыми странами Монреальского протокола произошел возврат к использованию в малой холодильной технике углеводородов в качестве хладагентов, на которые был наложен запрет в 40-е годы прошлого столетия из-за их взрывопожароопасности. С тех пор – до настоящего времени, не произошло никаких кардинальных изменений в решении проблемы обеспечения взрывопожаробезопасности при использовании в холодильной технике углеводородов, среди которых пропан и, преимущественно, изобутан. Крайности в оценке углеводородов с позиции обеспечения технической безопасности при их использовании в холодильной технике обусловлены отсутствием объективных данных об условиях, возможной массе утечки изобутана из компрессорной системы, специфике образования его горючей концентрации в воздухе, особенностях ее воспламенения от теплового импульса и горения. Выполненный нами статистический анализ показал, что нередки случаи утечек изобутана из компрессорной системы бытовых холодильников во внешнее пространство и в холодильный шкаф. На экспериментальном стенде с использованием фрагментов реальных повреждений компрессорной системы были смоделированы утечки изобутана из магистралей бы-

тового холодильника, изучены с использованием видеосъемки особенности воспламенения от теплового импульса и горения образующейся изобутано-воздушной смеси. Установлено, что в зависимости от условий скорость распространения пламени горящий изобутано-воздушной смеси может находиться в пределах 2...68 м/с. Нами получено рабочее уравнение для расчета теплового эффекта химической реакции окисления изобутана  $i - C_4H_{10} + 6,5O_2 = 4CO_2 + 5H_2O(n)$  при различных значениях температуры  $T$ :

$$\Delta H_T^o = -2648570 + 112,46(T - 298) - \frac{277,115 \cdot 10^{-3}}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{128,83 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot (T^3 - 298^3) - 8,005 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right), \text{ Дж/моль. (1)}$$

Первое слагаемое в приведенном выражении (1) – тепловой эффект реакции окисления 1 моль (58,12 г) изобутана при нормальных условиях ( $T = 298 \text{ K}$ , давление 101325 Па), то есть  $\Delta H_{298}^o = -2648570 \text{ Дж/моль}$ . В расчетах принимается абсолютная величина  $|\Delta H_T^o|$ .

При температуре воспламенения изобутана в воздушной среде  $462^\circ\text{C}$  (735 K) удельное тепловыделение при его сгорании составляет 45,56 МДж/кг. Согласно расчетам, повышение температуры с 462 до  $700^\circ\text{C}$  приводит к увеличению удельного тепловыделения при сгорании изобутана на величину немногим больше 0,5%. Следовательно, с достаточной для практики точностью можно принимать при тепловых расчетах процесса горения изобутана удельное тепловыделение, рассчитанное для температуры  $462^\circ\text{C}$ , то есть 45,56 МДж/кг. В компрессорной системе со-

временных бытовых холодильников содержится от 40 до 75 г изобутана. При полном сгорании указанной массы изобутана в случае разгерметизации холодильной машины и наличия источника зажигания общее тепловыделение может составить от 1,82 до 3,42 МДж. По нашим данным, из поврежденной компрессорной системы, заправленной 67 г изобутана, может выделиться в холодильный шкаф при работе компрессора и при длительной стоянке его предельная масса хладагента, соответственно, 4,5 и 22 г. При полном сгорании массы изобутана от 4,5 до 22 г общее тепловыделение составит от 0,21 до 1,0 МДж. По данным выполненного нами термографирования, температура в открытом проеме морозильной камеры при сгорании в ней 10 г изобутана превышает 600°C.

При проведении нами экспериментальных исследований, касающихся утечек изобутана из компрессорной системы бытовых холодильников, формирования при этом изобутано-воздушных смесей, их воспламенения от источника зажигания и горения (с использованием видеосъемки и термографирования) были зарегистрированы локальные взрывы – хлопки.

Происходили термодинамические процессы в холодильном шкафу, где находился изобутан с горючей (по расчетам) концентрацией его в воздухе и создавалась электрическая искра (минимальная энергия зажигания изобутана 0,376 мДж), при работающем в нем вентиляторе (в некоторых моделях бытовых холодильников предусматривается принудительная циркуляция воздуха в холодильном шкафу).

Таким образом, при утечках изобутана из компрессорной системы и наличии источника зажигания могут происходить не только процессы его горения, но и локальные взрывы – хлопки.

### Основная часть

В связи с вышеизложенным была поставлена цель разработать методику расчета и выполнить расчет тротилового эквивалента взрыва реальной массы изобутана при утечке его из компрессорной системы бытовых холодильников.

Тротиловый эквивалент взрыва парогазовой среды  $W_T$  (кг), определяемый по условиям адекватности характера и степени разрушения при взрывах паровых облаков и конденсированных ВВ, рассчитывается по формуле [1]

$$W_T = \frac{0,4 q'}{0,9 q_T} z m_o, \quad (2)$$

где  $W_T$  – тротиловый эквивалент (кг), 0,4 – доля энергии взрыва парогазовой среды, затрачиваемая непосредственно на формирование ударной волны, 0,9 – доля энергии взрыва тринитротолуола (ТНТ), затрачиваемая непосредственно на формирование ударной волны,  $q_T$  – удельная теплота сгорания парогазовой среды (кДж/кг),  $q_T^\circ$  – удельная энергия взрыва тротила ( $q_T^\circ = 4200$  кДж/кг [2]),  $z$  – доля приведенной массы паров, участвующей во взрыве ( $z = 0,5$  [1]),  $m_o$  – общая масса смеси газа с воздухом (кг).

Определяем количество моль изобутана, участвующих в локальном взрыве – хлопке:

$$n = \frac{m_i}{\mu_i}, \quad (3)$$

где  $n$  – количество моль изобутана (моль),  $m_i$  – масса изобутана (г),  $\mu_i$  – молярная масса изобутана (58,12 г/моль).

Расчеты (в качестве примера) выполним для 10г изобутана: объемный взрыв – «хлопок» этой массы изобутана зарегистрирован нами видеосъемкой.

Для этого случая

$$n = \frac{10}{58,12} = 0,1721 \text{ моль.}$$

Далее рассчитаем объем, который занимают 10 г изобутана при стандартных условиях (температура 25°C, или 298 К, давление 101325 Па). При расчетах рассматриваем изобутан как идеальный газ.

В этом случае

$$V_i = \frac{nRT}{P}, \quad (4)$$

где  $V_i$  – объем принятой массы изобутана ( $\text{м}^3$ ),  $P$  – нормальное атмосферное давление (Па),  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(мольК)),  $T$  – температура (К).

Для 10 г изобутана.

$$V_i = \frac{0,1721 \cdot 8,314 \cdot 298}{101325} = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

то есть  $V_i = 4,20$  л.

Определяем концентрацию изобутана в стехиометрической смеси его с воздухом, для чего рассмотрим приведенное выше уравнение реакции полного сгорания изобутана в воздухе.

При этом на один моль изобутана расходуется 6,5 моль  $\text{O}_2$ . Если принять содержание кислорода в воздухе 21% об. (состав воздуха в % об.:  $\text{O}_2$  – 21,0 %,  $\text{N}_2$  – 78,0%,  $\text{Ar}$  – 1,0%), то для сгорания 1 моль изобутана требуется (с округлением) 31,0 моль воздуха (6,5 моль  $\text{O}_2$ , 24,1 моль  $\text{N}_2$ , и 0,3 моль  $\text{Ar}$ .) Таким образом, концентрация изобутана в стехиометрической смеси с воздухом

$$X_i = \frac{1}{31 + 1} \cdot 100 = 3,12 \% \text{ об.} \quad (5)$$

Определяем объем газовой смеси стехиометрического состава, в которой сгорают 10 г изобутана – 3,12% об. :

$$V_{\text{см}} = V_i / X_i, \quad (6)$$

$$V_{\text{см}} = \frac{4,20}{0,0312} = 134,6 \text{ л.}$$

Далее определяем массу воздуха  $m_B$  в 134,6 л стехиометрической изобутано-воздушной смеси, используя известное уравнение

$$PV_B = \frac{m_B}{\mu_B} RT, \quad (7)$$

где  $V_B$ ,  $m_B$  и  $\mu_B$  – соответственно, объем, масса и молярная масса воздуха ( $\mu_B = 29$  г / моль [3]).

Откуда находим массу воздуха, образующую с изобутаном рассматриваемую смесь

$$m_B = \frac{PV_B \mu_B}{RT}, \quad (8)$$

где

$$V_B = V_{\text{см}} - V_i, \quad (9)$$

расчетом получаем

$$V_B = 134,6 - 4,20 = 130,4 \text{ л,}$$

то есть  $V_B = 0,1304 \text{ м}^3$ .

При подстановке в уравнение (8) известных значений входящих параметров получаем

$$m_B = \frac{101325 \cdot 0,1304 \cdot 29,0}{8,314 \cdot 298} = 154,65 \text{ г.}$$

Определяем общую массу стехиометрической смеси 10 г изобутана и воздуха:

$$m_o = m_B + m_i. \quad (10)$$

Следовательно, в рассматриваемом случае

$$m_o = 154,65 + 10 = 164,65 \text{ г.}$$

Плотность изобутано-воздушной смеси (при стандартных условиях)

$$\rho_{\text{см}} = m_o / V_{\text{см}}. \quad (11)$$

Следовательно,

$$\rho_{\text{см}} = \frac{164,65}{134,6} = 1,223 \text{ г/л,}$$

или  $\rho_{\text{см}} = 1,223 \text{ кг/м}^3$ .

Согласно предыдущим расчетам, 10 г изобутана содержатся в 134,6 л изобутано-воздушной смеси стехиометрического состава, следовательно, в 1000 л этой смеси масса изобутана составит

$$m_{i,1000} = \frac{m_i \cdot 1000}{V_{\text{см}}}, \quad (12)$$

$$m_{i,1000} = \frac{10 \cdot 1000}{134,6} = 74,29 \text{ г/м}^3, \text{ то}$$

есть  $74,29/58,12 = 1,278 \text{ моль/м}^3$ .

Теплота сгорания  $Q$  (кДж/м<sup>3</sup>) этого количества изобутана

$$Q = m_{i,1000} \cdot |\Delta H_{298}^0|,$$

где  $|\Delta H_{298}^0|$  — тепловой эффект реакции окисления 1 моль изобутана ( $|\Delta H_{298}^0| = 2648,57$  кДж/моль)

Расчетом получаем

$$Q = 1,278 \cdot 2648,57 = 3384,87 \text{ кДж/м}^3.$$

Определяем теплоту сгорания 1 кг изобутано-воздушной смеси стехиометрического состава

$$q' = Q / \rho_{см}.$$

Следовательно, согласно расчетам,

$$q' = \frac{3384,87}{1,223} = 2767,67 \text{ кДж/кг}.$$

При подстановке в формулу (2) известных значений входящих в нее параметров получаем тротильный эквивалент взрыва 10 г изобутана в его стехиометрической смеси с воздухом

$$W_T = \frac{0,4}{0,9} \frac{2767,67}{4200} 0,5 \cdot 164,65 = 24,1 \text{ г}.$$

Аналогичный результат получим, если в уравнение (2) вместо теплоты сгорания стехиометрической изобутано-воздушной смеси  $q'$ , содержащей 10 г изобутана, подставить теплоту сгорания 1 кг изобутана  $Q_{уд,i}$ , а вместо массы этой смеси  $m_o$  — массу изобутана  $m_i$  (10г). При этом расчетное уравнение будет иметь вид

$$W_T = \frac{0,4}{0,9} \frac{Q_{уд,i}}{q_T} z m_i,$$

где  $Q_{уд,i} = |\Delta H_{298}^0| / \mu_i$ ,

$$Q_{уд,i} = \frac{2648,57}{58,12} = 45570 \text{ кДж/кг},$$

или 45,57 МДж/кг.

Следовательно, согласно расчетам,

$$W_T = \frac{0,4}{0,9} \frac{45570}{4200} 0,5 \cdot 10 = 24,1 \text{ г}.$$

Итак, взрыв стехиометрической изобутано-воздушной смеси, содержащей 10 г изобутана, по своим разрушительным последствиям соответствует взрыву 24 г тротила. Следовательно,  $W_T$  взрыва стехиометрической изобутано-воздушной смеси, содержащей 1 г изобутана, составит 2,41 г.

Как известно, в компрессорной системе современных бытовых холодильников содержится масса изобутана от 40 до 75 г. Тротильный эквивалент при взрыве указанной массы изобутана составит от 96,4 до 180,5 г.

### Выводы

Таким образом, при утечках изобутана из компрессорной системы современных бытовых холодильников (масса заправки от 40 до 75 г) может формироваться в местах ее сквозных повреждений изобутано-воздушная смесь, способная при наличии источника зажигания не только воспламеняться и гореть, но и взрываться со значительным термодинамическим эффектом. Полученные впервые сведения расширяют представления о степени опасности использования углеводородов, в том числе изобутана, в малой холодильной технике в качестве хладагентов, являющихся основой для совершенствования концепции обеспечения ее технической безопасности (при этом следует иметь в виду, что стандарты Евросоюза допускают дозу заправки компрессорных систем изобутаном до 150г).

### Список использованной литературы

1. ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств: российская газета № 120/1 2003 / разработчик служба пожарно-спасательной и местной обороны ВС РФ. — М., 2003.
2. Форум [Электронный ресурс] : <http://www.steelrats.net/exploders/8433.html>.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии : моногр. : В 2 т. / Б. В. Некрасов. — 4-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2003 (Учебники для вузов. Специальная литература). — Т. 1. — 656 с.

Надійшла до редколегії 06.03.2012

© Ржесик К.А., Матвиенко В.Г., Бирюков А.Н., 2012

УДК 661.8

І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін, К.О. Сацюк (ДонНТУ)

## ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ МОДИФІКОВАНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ПЕКІВ

*Досліджено вплив полівінілхлориду на термохімічні перетворення кам'яновугільного пеку. Методом термічного аналізу системи пек-ПВХ встановлено, що процес розкладання ПВХ ініціює протікання реакцій полімеризації та поліконденсації в системі.*

**Ключові слова:** Кам'яновугільний пек, полівінілхлорид, модифікатор, термічний аналіз.

*Исследовано влияние поливинилхлорида на термохимические превращения каменноугольного пека. Методом термического анализа системы пек-ПВХ установлено, что процесс разложения ПВХ инициирует протекание реакций полимеризации и поликонденсации в системе.*

**Ключевые слова:** каменноугольный пек, поливинилхлорид, модификатор, термический анализ.

Сучасне коксохімічне виробництво характеризується значною кількістю хімічних продуктів, виробництво яких перевищує попит, або які можна використовувати більш ефективно. Прикладом такого продукту є кам'яновугільний пек.

Кам'яновугільний пек — найбільш масовий продукт переробки кам'яновугільної смоли. Вихід пеку перевищує 55% від маси смоли, що переробляється. Потенціальні ресурси пеку в коксохімічній промисловості України оцінюються в приблизно 500 тис. т на рік.

Основна маса кам'яновугільного пеку використовується як сировина для виробництва електродної продукції та пекового коксу. Однак зміни у сировинній базі, технологічному режимі процесу коксування та інші фактори призводять до істотного коливання технологічних характеристик отриманого кам'яновугільного пеку і, частіше за все, до погіршення його якості. Це, в свою чергу, викликає звуження області застосування пеку і не дозволяє використовувати цей цінний продукт коксохімії кваліфіковано.

Кам'яновугільний пек — унікальний продукт з багатим набором властивостей, серед яких є полімерні. Використання полімерних властивостей пеку та управління ними дозволить більш повно та кваліфіковано

використовувати хімічний потенціал кам'яновугільного пеку завдяки створенню на його основі нових композиційних матеріалів.

Лабораторні дослідження проводили із середньотемпературним кам'яновугільним пеком з температурою розм'якшення 88°C за методом кільця та стрижню. Вміст  $\alpha$ -фракції — 35%,  $\beta$ -фракції — 33%,  $\gamma$ -фракції — 32%.

Виходячи з особливостей складу та структури кам'яновугільного пеку для його модифікації було обрано активну полімерну добавку — полівінілхлорид (ПВХ).

Модифікатор ПВХ — порошок з розміром часток 100-200 мкм, аморфний полярний полімер з високою міжмолекулярною взаємодією, містить галогенні функціональні групи. При нагріванні до 150–170°C при переході до в'язкотекучого стану ПВХ починає розкладатися з виділенням хлороводню та утворенням спряжених подвійних зв'язків [1].

Для оцінки термохімічних перетворень, що відбуваються у системі пек-ПВХ, провели термічні дослідження цієї системи, які включають диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи. Термічний аналіз проводився на поєднаному термічному аналізаторі STA PT1600 (Linseis, Німеччина) у динамічному режимі нагрівання до 900°C у току ар-

гону (бл/год) зі швидкістю підйому температури печі  $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  та  $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ .

Результат аналізу для вихідних речовин — кам'яновугільного пеку та ПВХ — представлено на рис. 1.

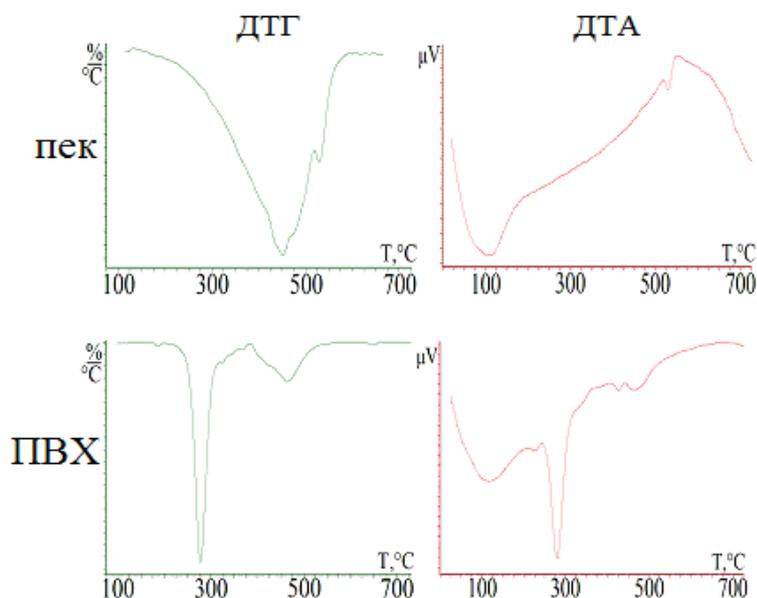


Рис. 1. Термічний аналіз вихідного кам'яновугільного пеку та ПВХ (швидкість нагрівання  $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ )

Виходячи з сучасних уявлень [2], аналізуючи термограму вихідного кам'яновугільного пеку (рис. 1), можна виділити такі основні стадії термохімічних перетворень:

- ендопік на початку кривої ДТА характеризує перехід з в'язкотекучого у рідиннорухливий стан, що супроводжується поглинанням енергії і витратою її на збільшення теплових коливань молекул;

- перехід кривої ДТА після ендопіку в широкий екзопік пояснюється структуруванням системи, виділенням надлишкового тепла при реакціях поліконденсації.

Крива ДТГ відзначається широким і досить рівним піком поступової втрати маси, завдяки, як вказано вище, реакціям поліконденсації.

Крива ДТГ ПВХ має 2 характерні піки (рис. 1). Як відомо [3], термічний розпад полівінілхлориду відбувається за вільно радикальним механізмом. ПВХ починає розпадатися при температурах  $130\text{--}170^{\circ}\text{C}$  з виділенням хлороводню (перший пік макси-

мум  $277^{\circ}\text{C}$ ). У результаті цього утворюється продукт, що містить систему сполучених подвійних зв'язків. Подальше нагрівання призводить до його деструкції (другий пік максимум  $460^{\circ}\text{C}$ ).

Характер кривої ДТА ПВХ (рис. 1) підтверджує вищесказане. Перший ендопік (максимум  $116^{\circ}\text{C}$ ) відповідає процесам витрати енергії на фазовий перехід полімеру до текучого стану. Другий ендопік (максимум  $277^{\circ}\text{C}$ ) викликаний процесами відщеплення хлороводню. Третій ендопік (максимум  $460^{\circ}\text{C}$ ) пов'язаний з витратою енергії на процеси деструкції вуглецевого скелету полімеру.

Для визначення впливу ПВХ на хід термохімічних перетворень кам'яновугільного пеку, провели термічний аналіз суміші вихідних компонентів. Для цього в сухому вигляді рівномірно змішали вихідний кам'яновугільний пек та ПВХ (3% від маси пеку). Результат аналізу представлено на рис. 2.

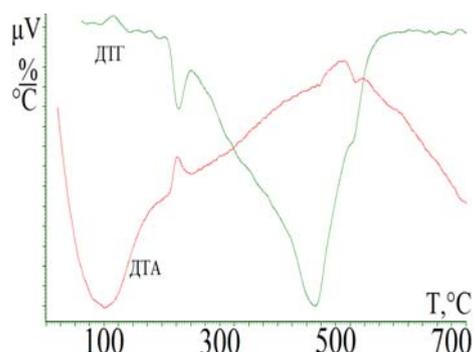


Рис. 2. Термічний аналіз суміші компонентів вихідний пек – ПВХ (3%) (швидкість нагрівання 10°C/хв)

Як видно з рис. 2, термограма суміші значно відрізняється від термограми вихідного пеку. Перша відмінність полягає у з'явленні піку втрати маси на кривій ДТГ (максимум 228°C). Друга відмінність — за тієї ж температури (228°C) на кривій ДТА утворюється екзотермічний пік. Для розуміння процесів, які відбуваються у суміші пек-ПВХ необхідно зробити порівняльний аналіз термограм (рис. 1, 2).

Оскільки на кривій ДТГ вихідного пеку (рис. 1) немає піків в області температур 200–250°C, то поява піку на кривій ДТГ суміші пов'язана безпосередньо з присутністю ПВХ у суміші. Температура початку піку на кривій ДТГ суміші (рис. 2) складає 205°C. Температура початку деструкції ПВХ або початку піку на кривій ДТГ ПВХ (рис. 1) також дорівнює 205°C. Отже, при температурі 205°C розпочинається деструкція ПВХ у суміші. Як видно з кривої ДТА ПВХ (рис. 1) деструкція ПВХ потребує витрати енергії, що виражається в ендопіку. Але на кривій ДТА суміші (рис. 2) ендопіку немає, натомість при температурі 210°C з'являється екзотермічний пік, максимум якого співпадає з максимумом піку ДТГ.

Таким чином, відбувається процес втрати маси з виділенням енергії, якому можна дати декілька пояснень:

- відбувається деструкція ПВХ з виділенням хлороводню, що приводить до втрати маси (пік на кривій ДТГ, рис. 2); оскільки процес деструк-

ції відбувається за вільнорадикальним механізмом, то в результаті деструкції в суміші утворюється значна кількість радикалів, які беруть участь у процесах полімеризації, які є екзотермічними (екзопік на ДТА, рис. 2); тобто відбувається хімічна взаємодія між кам'яновугільним пеком та ПВХ, яка виражається вірогідно у приєднанні структурних одиниць пеку до активних полімерних радикалів, які утворюються при деструкції ПВХ;

- відбуваються процеси поліконденсації між ПВХ та кам'яновугільним пеком; процеси поліконденсації супроводжуються виділенням низькомолекулярних компонентів (пік на кривій ДТГ, рис. 2) і є екзотермічними (екзопік на кривій ДТА, рис. 2);

- деструкція ПВХ викликає процеси поліконденсації пекової маси;

- відбуваються реакції зшивання, які можуть бути наслідком рекомбінації двох утворених полімерних радикалів або взаємодії полімерного радикалу одного ланцюга з ненасиченим зв'язком другого ланцюга, які, вірогідно, також протікають за вільнорадикальним механізмом [3].

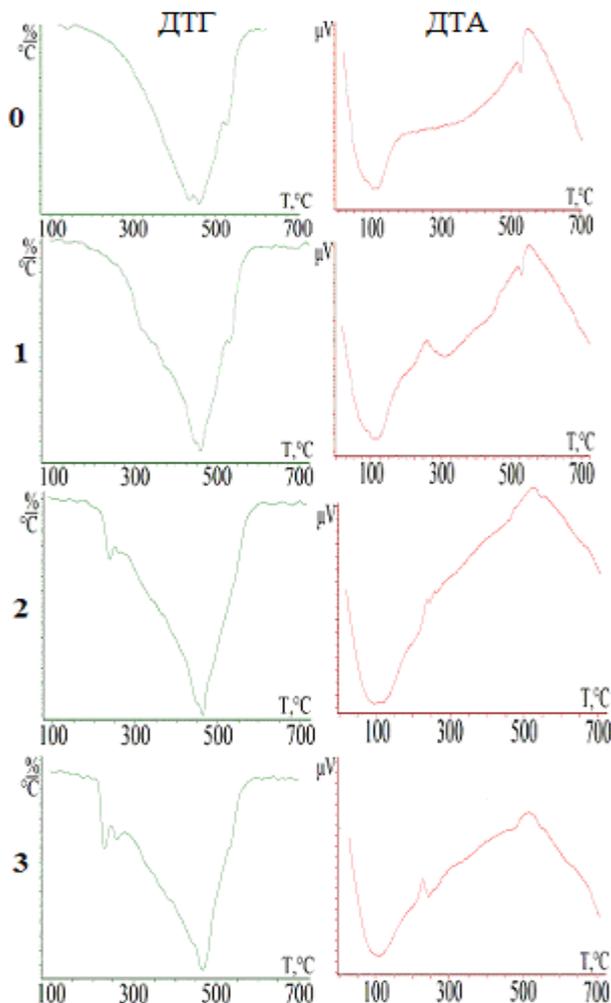
Таким чином, до температури 205–210°C відбувається перегрупування атомів усередині молекул пеку, тобто йде утворення активного комплексу — це прихований період деструкції пеку без помітної втрати маси.

Підвищення температури призводить до того, що коливальна енергія атомів у бокових ланцюгах та периферії перевищує енергію хімічних зв'язків, у результаті чого відбувається їх розрив. Відщеплюються ті групи атомів, у яких найменш міцні хімічні зв'язки. Накопичення активних комплексів пеку (радикалів) призводить до початку реакцій поліконденсації та полімеризації з радикалами, що утворюються при деструкції ПВХ. Ці процеси супроводжуються екзотермічним ефектом.

Таким чином, при взаємодії пеку з ПВХ протікає складний комплекс

хімічних реакцій, як розкладання, так і синтезу.

Для отримання інформації про термохімічні перетворення у системі пек – ПВХ провели термічний аналіз модифікованих пеків та пеку, термообробленого без додавання модифікатора. Результати наведені на рис. 3.



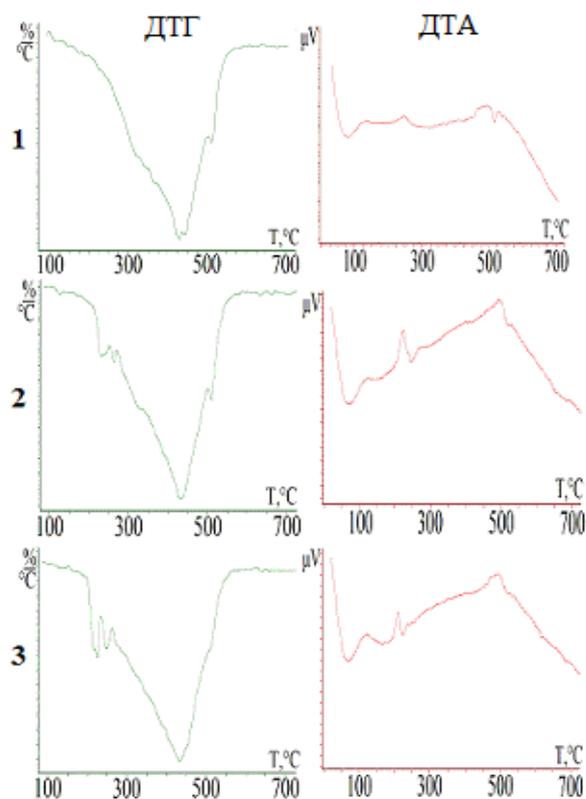
**Рис. 3.** Термічний аналіз пеків, модифікованих ПВХ. Кількість ПВХ: 1– 1%; 2– 3%; 3– 5% (швидкість нагрівання 10°С/хв)

Як видно з рис. 3 термограма пеку, термообробленого без добавок (досл.0), майже не відрізняється від термограми вихідного пеку (рис. 1). Криві ДТГ термообробленого без добавок пеку (досл.0) та пеку з додаванням 1% ПВХ (досл.1) також не мають особливих відмінностей. Однак криві ДТА досл.0 та досл.1 відрізняються появою на останній екзопіку (максимум 239°С). Враховуючи вище зроблені висновки про вплив ПВХ на

термохімічні перетворення кам'яновугільного пеку, екзопік на кривій ДТА (досл.1) можна пов'язати з хімічною взаємодією ПВХ та кам'яновугільного пеку в цьому інтервалі температур.

Із зростанням кількості добавки ПВХ (досл. 2, 3) на кривих ДТГ з'являються 2 піки в області температур близько 200–270°С, інтенсивність яких збільшується зі зростанням кількості доданого ПВХ. Чіткіше ці піки вимальовуються при швидкості нагрівання 5°С/хв (рис.4).

На початку всіх кривих ДТА (рис. 3, 4) проявляється ендопік, який можна пов'язати з процесами розм'якшення та плавлення, що потребують витрати енергії. Але на кривих ДТА модифікованих пеків слідом за першим ендопіком з'являється другий ендопік (рис. 4), який знаходиться в зоні вищих температур і якого немає на кривій ДТА не модифікованого пеку.



**Рис. 4.** Термічний аналіз пеків, модифікованих ПВХ. Кількість ПВХ: 1– 1%; 2– 3%; 3– 5% (швидкість нагрівання 5°С/хв)

До того ж зі зростанням кількості доданого ПВХ другий ендопік стає більш виразним, а його інтенсивність збіль-

шується. Це дозволяє зробити припущення, що другий ендопік пов'язаний з додатковою витратою енергії на процес розм'якшення високоструктурованих фрагментів пеку, що утворилися при його модифікації ПВХ. Виходячи з цього, другий пік на кривих

ДТГ, вірогідно, характерний процесам деструкції продуктів полімеризації ПВХ та пеку, отриманих в процесі модифікації.

Результати термічних досліджень доповнює структурно-груповий аналіз модифікованих пеків (табл. 1).

$$\Delta\alpha = \alpha - (\alpha_0 + \%ПВХ) \cdot 100 / (100 + \%ПВХ); \Delta\beta = \beta - \beta_0 \cdot 100 / (100 + \%ПВХ);$$

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 \cdot 100 / (100 + \%ПВХ),$$

де  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_0$  — вміст відповідної фракції у термообробленому кам'яновугільному пеку без добавок, %;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,

$\gamma$  — вміст відповідної фракції у термообробленому кам'яновугільному пеку з ПВХ, %.

**Таблиця 1.** Вплив ПВХ на зміну групового складу та температуру розм'якшення кам'яновугільного пеку

№ досл	Модифікатор, % від маси пеку	$\Delta\alpha$ , %	$\Delta\beta$ , %	$\Delta\gamma$ , %	$t_b$ по Віка, °C
0	-	-	-	-	60
1	ПВХ, 1	1,1	2,2	-3,3	61
2	ПВХ, 3	0,7	6,8	-7,5	69
3	ПВХ, 5	3,4	7,6	-11,0	70

Аналіз отриманих даних (табл. 1) показав, що введення ПВХ до кам'яновугільного пеку ініціює процеси синтезу  $\alpha$ - та  $\beta$ -фракцій за рахунок складних фізико-хімічних перетворень, що відбуваються з найменш високомолекулярною складовою пеку —  $\gamma$ -фракцією. При цьому зростання кількості модифікатору інтенсифікує ці процеси. Додавання 3% ПВХ (досл.2) у порівнянні з 1% ПВХ (досл.1) істотно збільшує кількість найбільш цінної полімерної складової пеку —  $\beta$ -фракції (на 4,6%), при цьому вміст  $\alpha$ -фракції залишається майже незмінним. Збільшення кількості ПВХ до 5% (досл.3) в порівнянні з 3% ПВХ (досл.2) призводить до менш значного зростання  $\beta$ -фракції (на 0,8%), але разом з тим спостерігається різкий стрибок накопичення найбільш високомолекулярної  $\alpha$ -фракції (на 2,7%), що є небажаним для полімерних властивостей кам'яновугільного пеку.

Отримані результати термохімічних перетворень у системі пек–ПВХ

вказують на те, що між кам'яновугільним пеком та ПВХ відбувається хімічна та фізико-хімічна взаємодія.

Зростання більш високомолекулярних фракцій ( $\alpha$  і  $\beta$ ) пеку за рахунок низькомолекулярної ( $\gamma$ ) можна пояснити домінуючими реакціями полімеризації та поліконденсації.

Протікання реакцій полімеризації та поліконденсації підтверджує також збільшення температури розм'якшення по Віка отриманих пекополімерів (табл. 1). При цьому найістотніше збільшення температури розм'якшення відбувається при взаємодії пеку та 3% ПВХ (69°C). Збільшення кількості ПВХ до 5% майже не відзначається на температурі розм'якшення. Підвищення температури розм'якшення можна пояснити процесами структурування та підвищення молекулярної маси кам'яновугільного пеку, який вступає у хімічну взаємодію з модифікатором.

## Список використаної літератури

1. Основы технологии переработки пластмасс / С.В. Власов. // М.: Мир, 2006. — 600 с.
2. Пітюлін І.Н. Науково-технічні основи створення кам'яновугільних вуглецевих матеріалів для великогабаритних електродів: Монографія / І.Н. Пітюлін. — Харків. 2004. — 480 с.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. — М.: Госхимиздат, 1963. — 528 с.

Надійшла до редколегії 20.02.2012

© Крутько І.Г., Каулін В.Ю., Сацюк К.О., 2012

УДК 662.74.002.5

І.Г. Крутько, Ю.В. Пульникова (ДонНТУ)

### КОАЛЕСЦЕНЦІЯ ВОДНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ НА МІНЕРАЛЬНИХ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛАХ

*Досліджено вплив різних факторів та параметрів (швидкість потоку, щільність упаковки, конструкція фільтру, температура) на ефективність розділення водних кам'яновугільних емульсій.*

**Ключові слова:** водні кам'яновугільні емульсії, аміачні води, коалесценція, мінеральні волокнисті матеріали, седиментаційний аналіз

*Исследовано влияние различных факторов и параметров (скорость потока, плотность упаковки, конструкция фильтра, температура) на эффективность разделения водных каменноугольных эмульсий.*

**Ключевые слова:** водные каменноугольные эмульсии, аммиачные воды, коалесценция, минеральные волокнистые материалы, седиментационный анализ.

В основі процесів коалесценції емульгованих смол та масел на фільтруючому матеріалі лежать явища адгезії та змочування, що в певній мірі впливають і на процес звичайного фільтрування. В коалесцюючих фільтрах вони є визначальними.

Метод коалесценції може бути реалізований шляхом фільтрування водних кам'яновугільних емульсій крізь різні матеріали. Призначення коалесцюючих матеріалів — укрупнення дрібних емульгованих крапель дисперсної фази. Остання обставина й визначає властивості коалесцюючого матеріалу.

Всі коалесцюючі матеріали можна поділити на гранульовані, волокнисті та пористі штучного та природного походження.

Аналіз літературних джерел показав, що більш високий ефект коалесценції мають волокнисті полімерні та мінеральні матеріали. Аміачні води (конденсат первинних газових холодильників та надсмольна вода) представляють собою розбавлені водні кам'яновугільні емульсії (концентрація

смол та масел — 0,01–0,2%), що характеризуються високою дисперсністю часток смол та масел (вміст часток розміром від 0–20 мкм до 280–620 мг/л) [1]. Для розділення таких емульсій було обрано мінеральний волокнистий матеріал діабазової групи (МВД) на основі природних мінералів та скляне волокно (СВ). Матеріал МВД був модифікований шляхом обробки поверхні волокон композиціями на основі фенолформальдегідних смол, що мають сродство до дисперсної фази водних кам'яновугільних емульсій.

Ефект коалесценції залежить від багатьох факторів: фізико-хімічних властивостей матеріалу, що полягає в здатності утримувати та накопичувати на своїй поверхні смолисті речовини (дисперсну фазу); фізико-хімічних властивостей води (дисперсійного середовища) та смолистих речовин (дисперсної фази); гідродинамічного режиму руху емульсії [2].

Процес коалесценції диспергованих часток смол та масел водокам'яновугільних емульсій через коа-

лесцючий матеріал є результатом складної взаємодії адгезійних та гідродинамічних сил, тобто властивостей, геометричної форми, розмірів коалесцючого матеріалу та швидкості протікання емульсії крізь нього [3–6].

Вивчення коалесцючих властивостей МВД та СВ проводили на лабораторній колонці, що заповнена МВД чи СВ, при різних параметрах процесу: температурі (40–75°C), швидкості фільтрування 10–40 м/год, щільності упаковки волокон (45–70 кг/м<sup>3</sup>), геометричних розмірах завантаження фільтру (співвідношення l/d фільтру 3,3 та 6,7). Вивчали водну кам'яновугільну емульсію (конденсат ПГХ, надсмольна вода), що містить фракцію 0–20 мкм, оскільки саме такі частки дуже важко осадити. Для збільшення ефективності осідання не-

обхідно мати частки розміром >20 мкм. Коалесцючі властивості волокон оцінювали за здатністю їх укрупнювати частки 0–20 мкм.

Ефективність коалесценції визначали як зміну складу фракції 0–20 мкм за формулою:

$$\eta_k = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%,$$

де  $C_0$  — вміст смолистих речовин (фракція 0–20 мкм) до коалесцючого фільтру, мг/л;  $C$  — вміст смолистих речовин (фракція 0–20 мкм) після коалесцючого фільтру, мг/л.

Фракційний склад дисперсної фази до та після коалесцючого фільтру визначали седиментаційним методом.

Результати наведені в таблицях 1–3 та на рис. 1.

**Таблиця 1.** Коалесцючі властивості мінеральних волокон ( $\eta_k$ , %)\*

t, °C	U, м/год	Конденсат ПГХ		Надсмольна вода	
		МВД	СВ	МВД	СВ
40	10	77,8	41,3	78,9	42,0
	30	74,8	39,6	75,5	40,6
60	10	78,2	48,2	80,1	49,0
	30	76,4	44,5	77,7	43,9

\* -  $\gamma = 45$  кг/м<sup>3</sup>; l/d = 6,7

**Таблиця 2.** Вплив температури та швидкості фільтрування на зміну фракційного складу \*

t, °C	U, м/год	Конденсат ПГХ, $\frac{C_0}{C}$				Надсмольна вода, $\frac{C_0}{C}$			
		МВД		СВ		МВД		СВ	
		11-20 мкм	0-11 мкм	11-20 мкм	0-11 мкм	11-20 мкм	0-11 мкм	11-20 мкм	0-11 мкм
40	10	4,4	4,9	1,7	1,8	4,4	5,5	1,6	1,9
	30	4,1	3,7	1,7	1,6	3,9	4,5	1,7	1,7
60	10	4,4	5,2	1,9	2,0	4,6	6,3	1,9	2,2
	30	4,1	4,6	1,8	1,8	4,2	5,1	1,8	1,8

\* -  $\gamma = 45$  кг/м<sup>3</sup>; l/d = 6,7

Згідно сучасним уявленням [2], процес коалесценції емульгованих смол та масел на мінеральному волокні може бути представлений наступним чином. Завдяки змочуванню та адгезії на поверхні волокна емульгованими частками смол та масел утворюється шар дисперсної фази та подальша коалесценція крапель смол

та масел відбувається при взаємодії з цим шаром. Ефективність коалесцючої дії матеріалу визначається сумарним ефектом молекулярно-поверхневих та гідродинамічних сил, тобто коалесценція диспергованих смол та масел визначається контактним та гідродинамічним механізмом.

Таблиця 3. Вплив щільності упаковки на фракційний склад та ефект коалесценції\*

t, °C	U, м/год	Зміна фракційного складу $\frac{C_0}{C}$				$\eta_k, \%$	
		$\gamma = 45 \text{ кг/м}^3$		$\gamma = 70 \text{ кг/м}^3$		$\gamma = 45 \text{ кг/м}^3$	$\gamma = 70 \text{ кг/м}^3$
		11-20 мкм	0-11 мкм	11-20 мкм	0-11 мкм		
40	10	4,4	4,9	3,9	4,8	77,8	75,7
	20	4,2	4,3	4,0	4,0	76,0	74,9
	30	4,1	3,7	-	-	74,8	-
60	10	4,4	5,2	3,4	5,0	78,2	73,7
	20	4,3	4,9	4,1	4,6	77,1	76,1
	30	4,1	4,6	-	-	76,4	-

\* конденсат ПГХ, волокно – МВД, l/d = 6,7

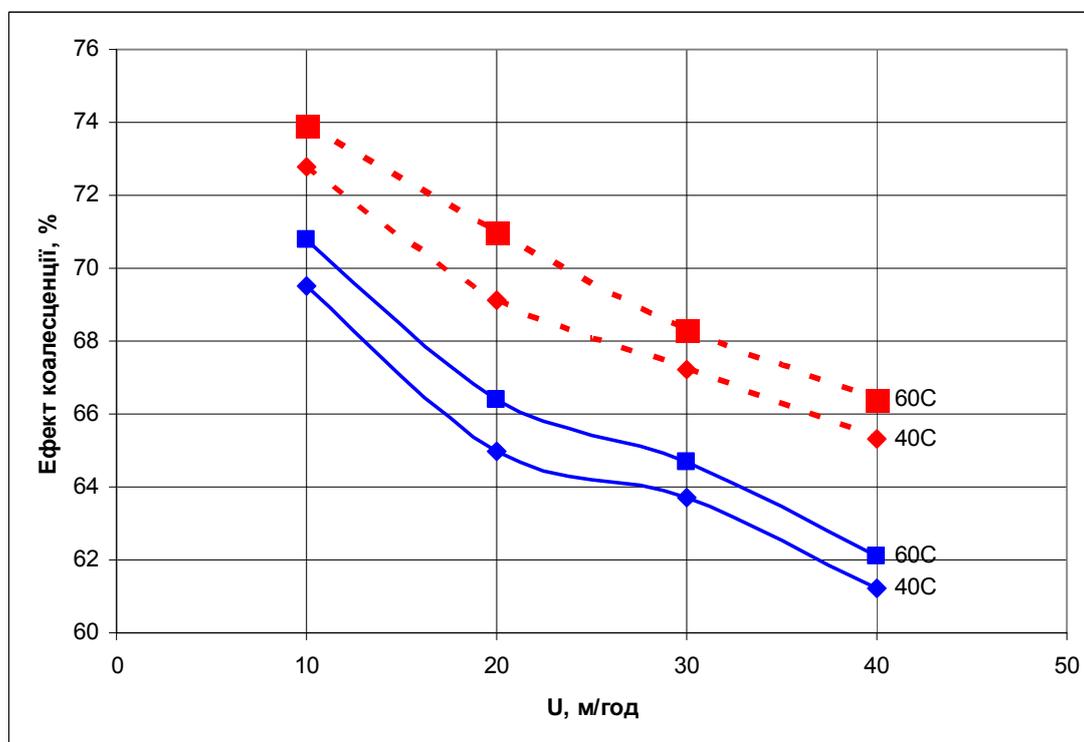


Рис.1. Вплив температури на ефект коалесценції \*

\* -  $\gamma = 45 \text{ кг/м}^3$ , l/d = 3,3, матеріал МВД

— конденсат ПГХ; - - - надсмольна вода

Дослідження коалесцюючих властивостей мінеральних волокон показало (табл.1), що з підвищенням температури ефективність коалесценції дещо збільшується, а зі зростанням швидкості фільтрування — зменшується.

Відомо, що на механізм коалесценції емульсії оказує вплив в'язкість дисперсної фази. З підвищенням температури в'язкість смол та масел

зменшується, що сприяє більш ефективному укрупненню часток.

При збільшенні швидкості руху емульсії крізь шар волокна в більшій мірі проявляється вплив гідродинамічного фактора. Можна зробити припущення, що в цьому випадку крапля не встигає вступити в контакт з шаром дисперсної фази або спостерігається диспергування цієї краплі. Про

відсутність суттєвого диспергування часток смол та масел говорять результати дослідження фракційного складу дисперсної фази після коалесценції (табл.2). При збільшенні швидкості потоку розподіл часток розміром 0–11 мкм та 11–20 мкм всередині фракції 0–20 мкм після фільтру практично не змінюється. Окрім того, досліджувалась зміна дисперсності різних кам'яновугільних емульсій до та після фільтру. Однозначних залежностей дисперсності від різних умов проведення процесу фільтрування не виявлено, але в усіх випадках спостерігалось зниження дисперсності в більшій чи меншій мірі (до 29,2%). Таким чином, швидкість рідини має вплив на товщину шару смол та масел, погіршуючи їх коалесценцію при її збільшенні.

Використання МВД дозволяє знизити кількість смолистих часток <20 мкм приблизно в 4 рази (табл.2), причому цей ефект зберігається для різних кам'яновугільних емульсій. Матеріал МВД забезпечує більший (в 1,6–1,9 рази) ефект коалесценції у порівнянні зі СВ, причому, незалежно від температури та швидкості потоку емульсії.

Слід відмітити, що стан поверхні волокон для МВД та СВ різний, а це має суттєвий вплив на ефективність процесу коалесценції. Поверхня матеріалу МВД більш шерохувата, ніж у СВ. Адгезія та змочування шерохуватих поверхонь мають ряд особливостей. Причини зміни краевого куту змочування, роботи адгезії та критичного поверхневого натягу — наявність виступів на поверхні та площі контакту рідини з шерохуватою поверхнею. Більша шерохуватість сприяє закріпленню та адгезії крапель смол та масел на поверхні волокон. Цим можна пояснити більшу коалесцюючу здатність матеріалу МВД, незважаючи на меншу поверхню у порівнянні зі СВ.

Середня товщина волокна для МВД 5 мкм, для СВ — 3 мкм.

Крім того, наявність на поверхні волокон фенолформальдегідних смол та спорідненість цих смол до дисперсної фази водних кам'яновугільних емульсій забезпечує вищий ефект коалесценції при використанні МВД.

На основі цього кращим матеріалом завантаження обрано МВД.

Експериментальні дані (табл.1, рис.1) показали, що за інших рівних умов ефективність коалесценції для надсмольної води вища, ніж для конденсату ПГХ. Це можна пояснити тим, що вміст мілких фракцій (<10 мкм) в конденсаті ПГХ більше (31,4%), ніж в надсмольній воді в (26,9%). До того ж, в надсмольній воді більше важких ароматичних вуглеводнів — 11,1% проти 7,4% в конденсаті ПГХ. Виконані розрахунки констант седиментації для надсмольної води та конденсату ПГХ показали, що конденсат ПГХ більш седиментаційно стійкий.

На наступному етапі досліджень вивчали вплив щільності упаковки на фракційний склад смолистих речовин та ефективність коалесценції для конденсату ПГХ як найбільш стійкої водної кам'яновугільної емульсії. Результати представлені в таблиці 3.

Зміна щільності упаковки не оказує суттєвого впливу на зміну фракційного складу водних кам'яновугільних емульсій. При даних щільностях упаковки ефект коалесценції високий та складає 73,7–78,2%. Як бачимо з отриманих результатів, з підвищенням температури кількість фракції 0–11 мкм зменшується в 3,4–5,2 рази, причому зі зниженням швидкості фільтрування зменшення кількості фракції 0–11 мкм відбувається в більшій мірі. Недоліками використання завантаження з високою щільністю є низький коефіцієнт використання матеріалу (утворюються застійні зони) та великий опір, що призводить до

втрата напорю та зниження ефекту коалесценції.

Таким чином, виявлено, що мінеральний волокнистий матеріал діабазової групи забезпечує укрупнення дрібнодисперсних часток кам'яновугільних смол та масел, а також перерозподіл фракції 0–20 мкм в сторону

більш крупних часток. Ефект коалесценції зростає з підвищенням температури, зниженням швидкості процесу. Використання МВД у якості коалескуючого матеріалу може забезпечити підвищення ефективності роботи гравітаційних відстійників, як передчасної стадії очищення аміачних вод.

### Список використаної літератури

1. Крутько І.Г. Мінеральний волокнистий матеріал як коалескуючий елемент водних кам'яновугільних емульсій/ І.Г.Крутько, Ю.В.Пульникова// Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. Донецьк: ДонНТУ. – 2011. - №17(187). – С.123-126.
2. Роев Г.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов/ Г.А. Роев, В.А. Юфин. - М.: Недра. - 1987. – 227 с.
3. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения/ Д.Н. Левченко, А.Д.Худякова. - М.: Химия, 1972. – 277 с.
4. Адельшин А.Б. Установка очистки нефтепромысловых сточных вод с коалесцирующими насадками: обзорная информация/ А.Б. Адельшин, Д.И.Мутин, И.С. Урмитова и др. - М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1983. – 40 с.
5. Небольсина Л.А. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел/ Л.А.Небольсина, О.Г.Передерий, Г.Д. Харлампович и др. //Кокс и химия. - 1985. - №10.- с.28-29.
6. Сивков А.Л. Методы очистки сточных вод электростанций от нефтепродуктов/ А.Л.Сивков, И.Е.Панфилова, Э.Л.Гоголашвили//Наука и практика. – 2006. - №6. – с.17-20.

Надійшла до редколегії 20.02.2012

© Крутько І.Г., Пульникова Ю.В., 2012

УДК 541.183:622.333

**С.Л. Хилько\***, **В.Г. Самойлик\*\*** (\*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, \*\* Донецкий национальный технический университет, кафедра обогащения полезных ископаемых)

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ ИЗ УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА

*Методом ротационной вискозиметрии исследованы реологические характеристики водоугольных суспензий из углей ряда метаморфизма — энергетических каменных углей низких стадий метаморфизма (марки «Д», «Г») и высокометаморфизованных углей марок «Т» и «А», а также угля средней стадии углефикации марки «Ж». Установлено, что моделированием состава твердой фазы суспензий можно получать водоугольные суспензии с регламентными технологическими свойствами.*

**Ключевые слова:** водоугольные суспензии, реологические характеристики, вязкость, стабильность, пластификаторы.

*Методом ротационної вискозиметрії досліджені реологічні характеристики водовугільних суспензій з вугілля ряду метаморфізму - енергетичного кам'яного вугілля низьких стадій метаморфізму (марки «Д», «Г») і високометаморфізованих вугілля марок «Т» і «А», а також вугілля середньої стадії вуглефікації марки «Ж». Встановлено, що моделюванням складу твердої фази суспензій можливо отримувати водовугільні суспензії з регламентними технологічними властивостями.*

**Ключевые слова:** водовугільні суспензії, реологічні характеристики, в'язкість, стабільність, пластифікатори.

### Введение

Проблема получения и использования суспензионных видов топлива (водоугольных, маслоугольных и спиртоугольных суспензий) впервые возникла в середине 70-х годов XX века во время нефтяного кризиса в США, странах ЕЭС и Японии. В этих странах были предприняты экстренные поиски альтернативных видов топлива, в первую очередь, жидких источников энергии в виде угольных суспензий.

По оценкам экспертов ООН, произведенным в середине 70-х годов, уже в XXI веке могут возникнуть серьезные трудности в энергетике в связи с истощением запасов нефти и газа [1]. Уголь является наиболее доступным топливом, запасы которого в природе значительно превышают запасы нефти и газа. Потребности в нем могут быть удовлетворены за счет разработки внутренних для многих стран ресурсов, что обеспечивает независимость этих стран от поставок нефти [1, 2].

Угольные суспензии представляют собой системы на основе тонкоизмельченного угля, жидкостеносителя и специальных химических добавок. Получение и применение угольных суспензий является важным направлением научно-технического прогресса, так как именно в этом виде, не прибегая к химической переработке, уголь можно использовать как альтернативный нефти и продуктам ее переработки жидкий энергоноситель.

Физико-химические характеристики суспензий в первую очередь зависят от свойств поверхности дисперсной (твердой) фазы [3]. Для угольных суспензий свойства поверхности твердой фазы связаны, прежде всего, со степенью углефикации (метаморфизма) частиц угля, из которых получают суспензии, их окисленностью и петрографическим составом, а

также видом и количеством минеральных примесей в угле. Кроме этого, большое влияние на реологические свойства угольных суспензий оказывают размер и форма частиц, а также структура поверхности твердой фазы (пористость, трещины и др.).

Целью работы было исследование реологических характеристик водоугольных суспензий из углей разных стадий метаморфизма.

### Экспериментальная часть

Была проанализирована возможность приготовления водоугольных суспензий из углей разных марок Донецкого бассейна — «д» и «г» (концентраты углеобогащения, цоф «Луганская»); «т» (флотоконцентрат, цоф «Моспинская»); антрацит (концентрат, цоф «Нагольчанская»). Для приготовления суспензий были использованы также шламы гидродобычи на основе угля марки «ж» объединения «Воркутауголь». Концентрация угля в суспензиях была 65% в расчете на сухую и беззольную (горючую) массу. В качестве пластификаторов использовали «дофен» и сульфогумат натрия при концентрации 1,0 мас.% в расчете на органическую массу угля.

Реологические характеристики суспензий измеряли на ротационном вискозиметре rheotest-2 veb mlw с использованием системы коаксиальных гладких цилиндров ( $s = 2$ ). Радиальный зазор между наружным и внутренним цилиндрами составлял 1,13 мм, а соотношение радиусов цилиндров  $s = 1,06$ . Диапазон изменения скорости деформации (сдвига) находился в диапазоне  $\dot{\epsilon} = 0,5 \div 437,4 \text{ с}^{-1}$ . Температура измерения реологических параметров составляла  $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ . Получали кривые течения суспензий — зависимости изменения напряжения сдвига ( $p$ ) от скорости деформации,  $p = f(\dot{\epsilon})$ . При этом контролировали значения эффективной вязкости  $\eta_{\text{эф}}$

при  $\dot{\epsilon} = 9,0 \text{ с}^{-1}$ . Из кривых течения рассчитывали значения динамического предела текучести ( $p_0$ ) и пластической вязкости ( $\eta_{пл}$ ) при обработке бингамовского участка зависимости (при  $\dot{\epsilon} = 48,6\text{--}437,4 \text{ с}^{-1}$ ) по уравнению Рейнера–Ривлина в области  $p \geq p_0 \times s^2$ .

### Обсуждение результатов

Для приготовления топливных суспензий обычно используют так называемые «энергетические» угли. К ним относятся каменные угли низких (марки «Д» и «Г») и высоких (марки «Т» и «А») стадий метаморфизма, которые обычно используют в теплоэнергетике. Однако в некоторых случаях могут быть использованы и угли средней стадии метаморфизма (марки коксующихся углей «Ж», «К» и «ОС»), например, при утилизации шламов углеобогащения или гидродобычи углей.

Поверхность каменных углей в зависимости от стадии метаморфизма существенно различается. С увеличением степени углефикации име-

ет место постепенное уменьшение в структуре углей количества кислородсодержащих группировок (таких как -COOH, -OH, -CO и др.) и, следовательно, возрастание гидрофобности поверхности [4]. Наибольшее количество кислородсодержащих групп характерно для углей низких стадий метаморфизма, вследствие чего поверхность таких углей обладает определенной гидрофильностью. Чем выше стадия метаморфизма каменного угля, тем больше он карбонизирован и, следовательно, тем более гидрофобна его поверхность [4]. Реологическое поведение и устойчивость суспензионных топлив существенно зависят от стадии метаморфизма угля, составляющего твердую фазу [5–8].

В таблице 1 приведены значения эффективной вязкости ( $\eta_{эф}$  при скорости сдвига  $\dot{\epsilon} = 9 \text{ с}^{-1}$ ) и седиментационная устойчивость ( $su$ , сут.) водоугольных суспензий из углей ряда метаморфизма.

**Таблица 1.** Характеристики водоугольных суспензий из углей разных марок ( $\varphi = 65 \text{ мас. \%}$ )

Марка угля	Тип пластификатора	$\eta_{эф}$ , Па·с	$su$ , сут
Д	дофен	1,26	15
	сульфогумат Na	1,08	15
Г	дофен	1,12	15
	сульфогумат Na	0,80	15
Ж	дофен	0,28	15
	сульфогумат Na	0,30	15
Т	дофен	0,35	7
	сульфогумат Na	0,28	5
Антрацит	дофен	0,28	5
	сульфогумат Na	0,21	3
Д + Т	дофен	0,62	15
	сульфогумат Na	0,52	15
Г + антрацит	дофен	0,48	15
	сульфогумат Na	0,45	15

В качестве пластификаторов (разжижителей) в суспензиях использовали «дофен» и «сульфогумат натрия». Известный пластификатор «дофен» является продуктом поликонденсации сульфокислот нафтали-

на, его производных и аналогов с формальдегидом с использованием моченных кислот — отходов производства (кубовых остатков) очищенных сортов нафталина. «сульфогумат натрия» является продуктом механо-

химической реакции сульфирования гуминовых кислот из бурого угля [9].

Как следует из таблицы 1, пластифицирующее действие «дофена» и «сульфогумата натрия» сопоставимо по уровню вязкости и стабильности суспензий.

Для улучшения потребительских свойств ВУС целесообразно моделирование состава твердой фазы. Это связано с тем, что суспензии из низкозольных углей высоких стадий метаморфизма («Т» и антрацит) характеризуются невысокой седиментационной устойчивостью и низкой вязкостью, тогда как из углей «Д» и «Г» ВУС стабильны, но менее текучи (см. Табл. 1). Для повышения седиментационной устойчивости ВУС можно комбинировать угли низкой и высокой стадий метаморфизма. Как следует из таблицы, при таком моделировании состава твердой фазы можно достичь приемлемой седиментационной устойчивости ВУС без применения специальных добавок стабилизаторов.

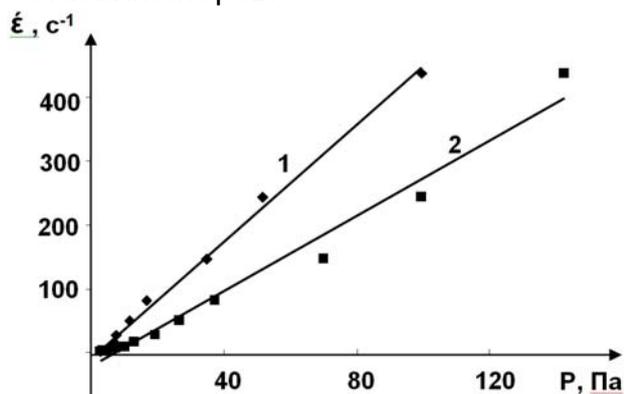


Рис. 1. Кривые течения водоугольных суспензий из угля марки «Ж». Концентрация твердой фазы, мас. %: 1 – 60, 2 – 62

Шлам гидродобычи коксующегося угля марки «Ж» представляет собой дисперсную систему с размером частиц  $\leq 100$  мкм. Водоугольные суспензии из этого угля обладают рядом уникальных качеств, которые выгодно отличают эти системы от суспензий на основе энергетических углей. Как следует из рис. 1, даже без

пластификатора удается получить однородную суспензию с высокой концентрацией твердой фазы,  $\varphi = 60\text{--}62$  мас.% и вязкопластичным характером течения (линейная зависимость  $p = a + b \dot{\epsilon}$ ). Применение в качестве пав сульфогумата натрия позволяет получать текучую и однородную суспензию с  $\varphi = 70$  мас.% (рис. 2).

Однако по абсолютным значениям основных реологических параметров суспензии с  $\varphi = 69\text{--}70$  мас.% не удовлетворяют требованиям тех-

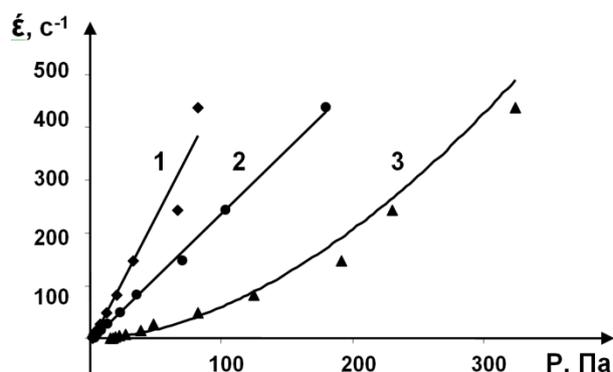


Рис. 2. Кривые течения водоугольных суспензий из угля марки «Ж» с добавкой сульфогумата натрия. Концентрация твердой фазы, мас.: 1 – 65, 2 – 67, 3 – 70

нологии, которые регламентируются на уровне следующих величин:  $\eta_{\text{эф}} = 1,0\text{--}1,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $P_0 = 1,5\text{--}2,5 \text{ Па}$  [10]. Кроме того, кривые течения таких водоугольных суспензий не подчиняются уравнению течения вязкопластичного тела, который является предпочтительным для суспензий, рекомендуемым в качестве водоугольного топлива [9] (низкие значения коэффициентов корреляции,  $R^2$ , уравнения течения  $P = a + b \dot{\epsilon}$ ).

Суспензия из угля марки «Ж» с концентрацией твердой фазы 67 мас.% обладает всеми необходимыми технологическими характеристиками ( $\eta_{\text{эф}}$ ,  $p_0$ , стабильность), а характер ее течения подчиняется уравнению вязкопластичного твердообразного тела (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики водоугольных суспензий из угля марки «Ж»

φ, мас. %	$\eta_{эф}$ , Па·с	$P_0$ , Па	$\eta_{пл}$ , Па·с	$R^2$ уравнения течения $P = a + b \xi$
65,0	0,30	1,73	$11 \times 10^{-3}$	0,981
67,0	0,69	2,21	$15 \times 10^{-3}$	0,998
69,0	1,32	4,34	$22 \times 10^{-3}$	0,882
70,0	2,84	14,22	$34 \times 10^{-3}$	0,826

Отсюда следует, что шламы гидродобычи (гидроотвалов) на основе углей средней стадии метаморфизма могут быть использованы для приготовления жидкого энергоносителя — водоугольного топлива. При этом одновременно возможна утилизация существующих многотоннажных шламоотстойников.

### Выводы

При использовании водоугольных суспензий в качестве дисперсного топлива необходимо учитывать особенности формирования структурированных дисперсных систем, которые определяются, прежде всего, степенью метаморфизма угля, составляющего твердую фазу суспензий, и типом пластифицирующих добавок.

### Список использованной литературы

1. Тарковская И.А. Сто профессий угля / И.А. Тарковская // Киев: Наук. думка, 1990. — 200 с.
2. Лapidус А.Л. Уголь и природный газ — источники для получения искусственного жидкого топлива и химических продуктов / А.Л. Лapidус, А.Ю. Крылов // М.: Знание, 1986. — 48 с.
3. Урьев Н.Б. Высококонтрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев // М.: Химия, 1980. — 388 с.
4. Тарковская И.А. Окисленный уголь / И.А. Тарковская // Киев: Наук. думка, 1981. — 198 с.
5. Junya N. Relation of viscosity characteristics in cwm to coal rank / N. Junya, K. Kazuhiko, S. Masao // J. Chem. Eng. Jap. — 1989. — V. 22, № 2. — P. 162–167.
6. Elomrani M. Preparation des melanges charbon-eau: effet de la nature du charbon et amelioration de la qualite des suspensions par action sur les proprietes des particules / M. Elomrani, J. Brunello, M. Nomine // Powder Technol. — 1989. — V. 57, № 4. — P. 223–234.
7. Sukuuki M. Дзета-потенциал для тонкой угольной мелочи в водной суспензии / M. Sukuuki // Нэнре Кекайси // J. Fuel soc. Jap. — 1990. — V. 69, № 9. — P. 806–812.
8. Макаров А.С. Влияние природы твердой фазы на формирование водоугольной суспензии / А.С. Макаров, Т.Д. Дегтяренко, В.Ю. Третинник и др. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. — 1991. — № 22. — С. 70–77.
9. Пат. 5583 Украины с 10 I 1/32. Спосіб одержання поверхнево-активної речовини з бурого вугілля / Попов А.Ф., Титов Е.В., Хилько С.Л. и др.
10. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев // М.: Химия, 1988. — 256 с.

Надійшла до редколегії 05.03.2012

© Хилько С.Л., Самойлик В.Г., 2012

УДК 544.72:541.183 + 547.992

**С.Л. Хилько, А.И. Ковтун** (Институт физико-органической химии и угле-химии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

### ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА И СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Методом дилатационной реометрии исследованы реологические характеристики поверхностных слоев смесей цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) с гуматами натрия (ГН) на границе раздела жидкость – газ. Установлено, что реологические характеристики смесей ГН/ЦТАБ определяются соотношением компонентов в смеси и зависят от pH среды. Варьируя соотношение компонентов ГН/ЦТАБ и pH среды, учитывая свойства ПАВ и осо-

бенности их взаимодействия в разных условиях, можно получать пены с оптимальными свойствами.

**Ключевые слова:** дилатационная реометрия, поверхностные реологические свойства, смеси ПАВ, гумат натрия, цетилтриметиламмоний бромид.

Методом дилатационной реометрії досліджені реологічні характеристики поверхневих шарів сумішей цетилтриметиламмоній броміду (ЦТАБ) і гумату натрію (ГН) на межі розділу рідина - газ. Встановлено, що реологічні характеристики сумішей ГН/ЦТАБ визначаються співвідношенням компонентів в суміші і залежать від рН середовища. Варіюючи співвідношення компонентів ГН/ЦТАБ і рН середовища, враховуючи властивості ПАВ та особливості їх взаємодії в різних умовах, можна отримувати піни з оптимальними властивостями.

**Ключові слова:** дилатационна реометрія, поверхневі реологічні властивості, суміші ПАВ, гумат натрію, цетилтриметиламмоній бромід.

### Введение

Для регулирования процессов на межфазных границах обычно используют смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) с различной поверхностной активностью [1]. Смеси ПАВ могут обладать более выраженными поверхностно-активными свойствами, чем каждый компонент в отдельности, в том числе и за счет синергизма [1, 2].

Среди смесей ПАВ особый интерес представляют смеси высоко- и низкомолекулярных ПАВ [2]. Низкомолекулярные ПАВ уменьшают межфазное натяжение, способствуя процессам пластифицирования (разжижения), эмульгирования и пенообразования. Высокомолекулярные ПАВ образуют структурированные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз и являются стабилизаторами дисперсных систем.

Из литературы известно, что на поверхностное натяжение водных растворов солей гуминовых кислот оказывают влияние добавки катионных ПАВ [3]. Благодаря наличию активных кислых групп (-COOH и -OH) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [4, 5]. Однако исследований влияния рН среды на реологические свойства смесей солей гуминовых кислот с катионными ПАВ на границе раздела жидкость-газ в литературе нет.

Целью работы было исследование влияния рН среды на реологические характеристики смешанных

поверхностных слоев цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и макромолекул гумата натрия (ГН) методом дилатационной реометрии и оценка устойчивости пен, образованных этими компонентами.

### Экспериментальная часть

Гуминовые кислоты получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения (Украина) однократной экстракцией раствором NaOH ( $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  н) при соотношении твердой и жидкой фаз 1:8 и температуре 20°C. ГК осаждали 5% раствором HCl. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости. Растворы гумата натрия (ГН) получали растворением сухих ГК в 0,1 н. растворе NaOH, рН растворов ГН составляла 11,5. Средняя молекулярная масса полученных таким способом образцов ГН составляет примерно 20000 [6].

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев изучали методом формы осциллирующей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany) при периодической синусоидальной деформации (осцилляции) капли с малой амплитудой ( $\Delta A/A = \pm 7 - 8 \%$ ) и частотой  $f$  в диапазоне 0,005–0,2 Гц. Принцип работы тензиометра описан в [7, 8]. Выражение для дилатационного модуля вязкоупругости при малой амплитуде  $\Delta A$  гармонических осцилляций поверхности капли с угловой частотой  $\Omega = 2\pi f$ ,  $\Delta A = \Delta \bar{A} \exp(i\Omega t)$  [7, 8]:

$$E = \frac{\Delta\gamma}{\Delta A / A_0} = \frac{d\gamma}{d \ln A}$$

Дилатационный модуль  $E$  характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на динамическое поверхностное натяжение  $\gamma_d$ . Он выражается комплексным числом и включает реальную ( $E_r$  — модуль упругости) и мнимую ( $E_i$  — модуль вязкости) компоненты:  $E(i\Omega) = E_r + iE_i$ . Фазовый угол,  $\phi$ , определяется сдвигом фаз между осцилляциями поверхностного натяжения и площади поверхности. Выражения для модуля вязкоупругости  $|E|$  и фазового угла  $\phi$  имеют вид:

$$|E| = \sqrt{E_i^2 + E_r^2}, \quad \phi = \arctg(E_i / E_r)$$

Условия пенообразования: барботирование воздуха с расходом 50–60 мм<sup>3</sup>/с, давление 1350 Па;  $V_0$  — начальный объем пены,  $V_t$  — объем пены через 10 мин. Устойчивость пен оценивали как отношение  $V_t / V_0$ .

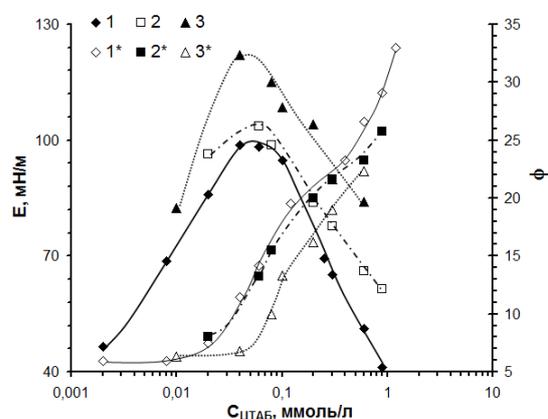
### Обсуждение результатов

Соли гуминовых кислот (ГК) относятся к слабым природным полиэлектролитам и проявляют свойства анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Благодаря наличию активных кислых групп (–COOH и –OH) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [9]. Положительно заряженный ион ЦТАБ образует стабильные ионные пары с ГВ [10]. В зависимости от концентрации ПАВ в объеме раствора между полиэлектролитом и ПАВ преобладают различные типы взаимодействия. Это сказывается на адсорбционных и реологических характеристиках таких смесей. Ранее нами было показано, что добавка ЦТАБ к раствору гумата натрия может приводить к снижению поверхностного натяжения смеси и увеличению модуля вязкоупругости поверхностного слоя.

При высоких концентрациях ПАВ — к снижению модуля вязкоупругости [11]. Кислотно-основная реакция среды (рН) оказывает влияние на степень ионизации полиэлектролита, силу и характер его взаимодействий с противоположно заряженным ПАВ. Это должно сказаться на межфазных характеристиках.

В этой работе изучены реологические характеристики смесей ГН/ЦТАБ на границе раздела жидкость-газ при трех значениях рН: 11,5; 7,0; 4,0. Концентрация гумата натрия в смеси была постоянной — 0,06 мас.%. Дилатационный модуль  $E$  характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и учитывает все релаксационные процессы, влияющие на динамическое поверхностное натяжение  $\gamma_d$ .

Как следует из рис. 1, зависимости  $E$  от  $C_{\text{ЦТАБ}}$  имеют выраженный максимум при концентрации ПАВ,  $C_{\text{ЦТАБ}} \approx 0,03$  ммоль/л (ГН:ЦТАБ = 1:1–1:3), а при уменьшении рН среды от 11,5 до 4,0 величина  $E$  заметно возрастает.



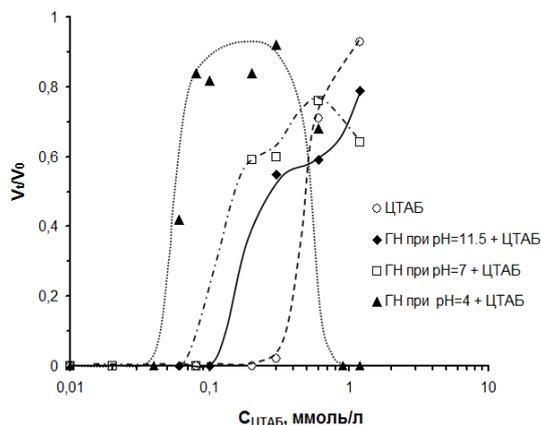
**Рис. 1.** Изменение модуля вязкоупругости (1, 2, 3) и фазового угла (1\*, 2\*, 3\*) смесей ГН/ЦТАБ при частоте осцилляций 0,1 Гц от концентрации ЦТАБ и рН раствора: 1 — рН = 11,5; 2 — рН = 7,0; 3 — рН = 4,0. Концентрация гумата натрия,  $C_{\text{ГН}} = 0,06$  мас.%

Величина  $\phi$  в нейтральной и кислой среде немного ниже, чем в щелочной, что свидетельствует о более слабых обменных процессах между поверхностью и объемом раствора. Это может быть обусловлено

более полным закрытием заряда в молекуле гумата натрия в кислой области рН.

В [12] показано существование взаимосвязи между реологическими характеристиками поверхностных слоев и зарядом молекул слабых полиэлектролитов белковой природы.

Было изучено влияние рН раствора на устойчивость пен, образованных смесями ГН/ЦТАБ.

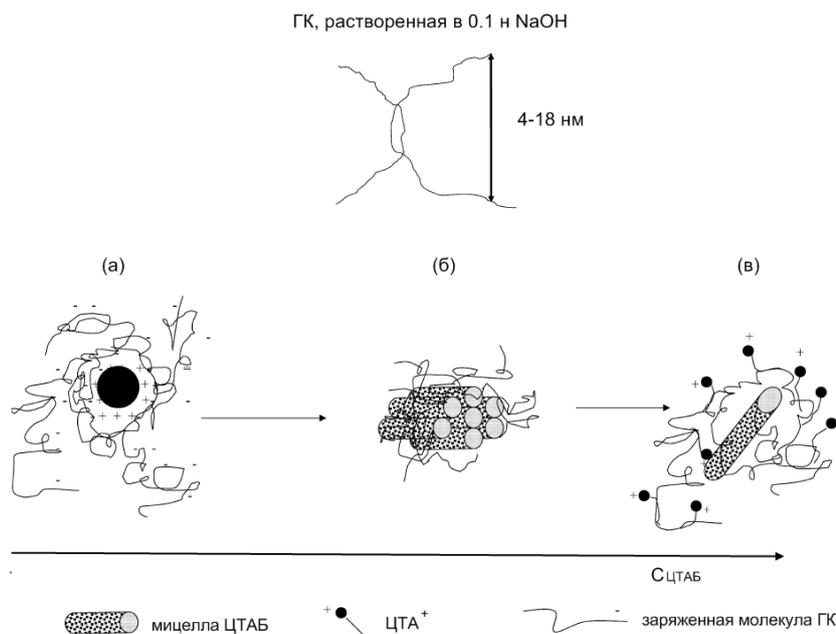


**Рис. 2.** Изменение устойчивости пены, образованной ЦТАБ и смесями ЦТАБ и ГН, от концентрации ЦТАБ при варьировании рН среды

Из рис. 2 видно, что устойчивость пен зависит от рН среды. Максимально устойчивые пены при рН =

4,0 образуются при ГН:ЦТАБ  $\approx$  1:3, когда величина  $E$  максимальна.

При рН = 7,0 максимум устойчивости пены при ГН:ЦТАБ = 1:20, а при рН = 11,5 устойчивость пены возрастает, не достигая максимума и при ГН:ЦТАБ = 1:40. Образование наиболее устойчивых пен в кислой области рН может быть обусловлено более полным закрытием заряженных групп в молекуле гумата натрия, что невозможно из-за стерических эффектов в нейтральной и щелочной области рН. Известно, что стабильные пленки пены белка образуются при значениях рН, близких к изоэлектрической точке [13]. Четкой корреляции между реологическими характеристиками поверхностных слоев и стабильностью пен ГН/ЦТАБ нет. Однако можно сказать, что чем выше величина модуля вязкоупругости, тем образуется более стабильная пена. Положение максимума на зависимостях модуля вязкоупругости от концентрации ЦТАБ совпадает с максимумом устойчивости пены при рН 4. Увеличение концентрации ГН в растворе (до 0,76 мас.%) позволяет получить стабильные пены при рН 6 и при меньшей концентрации ЦТАБ.



**Рис. 3.** Иллюстрация структуры гуминовой кислоты, растворенной в 0,1 н NaOH, и возможных конфигураций комплексов ГК/ЦТА<sup>+</sup> при различных соотношениях компонентов, по данным [14]: (а) и (е) – растворимые комплексы ГК/ЦТА<sup>+</sup>, (б) – нерастворимые комплексы ГК/ЦТАБ

Образование прочных поверхностных пленок в растворах смесей ГК/ЦТАБ и устойчивых пен может быть связано с образованием различных типов комплексов между ГК и ЦТАБ. В работе [14] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показана возможность образования комплексов между ГК и ЦТАБ при разных соотношениях компонентов в системе (рис. 3).

Размеры таких образований могут достигать сотен нм, если учесть, что размеры макромолекулы гуминовой кислоты, по данным [14, 15], составляют 4–18 нм.

## Выводы

Методом дилатационной реометрии исследованы реологические характеристики поверхностных слоев смесей цетилтриметиламмоний бромида с солями нативных гуминовых кислот на границе раздела жидкость – газ и устойчивость пен, образованных смесями ГН/ЦТАБ при различных значениях pH среды. Варьируя соотношение компонентов ГН:ЦТАБ и pH среды, учитывая свойства ПАВ и особенности их взаимодействия в разных условиях, можно получать пены с оптимальными свойствами.

## Список использованной литературы

1. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena / M.J. Rosen. — 3-nd ed. N.Y.: J. Willey & Sons, 2004. — 285 p.
2. Williams J.M. High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality / J.M. Williams // *Langmuir*. — 1991. — V. 7, № 7. — P. 1370–1377.
3. Gamboa C. Association of cationic surfactants to humic acid: Effect on the surface activity / C. Gamboa, A.F. Olea // *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2006. — V. 278. — P. 241–248.
4. Koopal L.K. Binding of ionic surfactants to purified humic acid / L.K. Koopal, T.P. Goloub, T.A. Davis // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2004. — V. 275. — P. 360–367.
5. Yee M.M. Binding of alkylpyridinium chloride surfactants to sodium polystyrene sulfonate / M.M. Yee, T. Miyajima, N. Takisawa // *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2006. — V. 272. — P. 182–188.
6. Ребачук М.Н. О молекулярных весах гуминовых кислот / М.Н. Ребачук, Л.С. Степаненко, О.Б. Максимов // *Химия тверд. топлива*. — 1972. — № 2. — С. 10–18.
7. Loglio G. Novel Methods to Study Interfacial Layers / G. Loglio, P. Pandolfini, R. Miller, A.V. Makievski, F. Ravera, M. Ferrari and L. Liggieri. — Amsterdam: Elsevier, 2001. — 245 p.
8. Zholob, S. A. Determination of the dilational elasticity and viscosity from the surface tension response to harmonic area perturbations / S. A. Zholob, V. I. Kovalchuk, A. V. Makievski et al. // *Interfacial Rheology*. — 2009. — Vol. 1. — P. 77–102.
9. Otto W.H. NMR diffusion analysis of surfactant-humic substance interactions / W.H. Otto, D.J. Britten, C.K. Larive // *J. Colloid Interface Sci.* — 2003. — V. 261. — P. 508–513.
10. Хилько С.Л. Адсорбционные характеристики смесей цетилтриметил-аммоний бромида и солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ / С.Л. Хилько, А.И. Ковтун, Р.Г. Семенова, В.И. Рыбаченко // *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія*. — 2010. — Вып. 14 (162). — С. 34–39.
11. Bykov A.G. Impact of surfactant chain length on dynamic surface properties of alkyltrimethylammonium bromide/polyacrylic acids solutions / A.G. Bykov, Shi-Yow Lin, G. Loglio, V.V. Lyadinskay, R. Miller, B.A. Noskov // *Colloids Surf. A*. — 2010. — V. 354. — P. 382–389.
12. Alahverdijeva V.S. Correlation between adsorption isotherms, thin liquid films and foam properties of protein/surfactant mixtures: lysozyme/C10DMPO and lysozyme/SDS / V.S. Alahverdijeva, Khr. Khristov, D. Exerowa, R. Miller // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2008. — V. 323. — P. 132–138.
13. Shang Ch. Investigation of humate-cetyltrimethylammonium complexes by small-angle X-ray scattering / Ch. Shang, J.A. Rice // *J. Colloid Interface Sci.* — 2007. — V. 305. — P. 57–62.
14. Мамылов С.Г. Моделирование механохимических превращений гуматных реагентов / Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Юдина Н.В. // *IV Всерос. конф. «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»*. — Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2007. — С. 35–38.

Надійшла до редколегії 06.03.2012

© Хилько С.Л., Ковтун А.И., 2012

УДК 669.712

**А.А. Клименко, В.Н. Вечерко, Л.И. Кукоба (ООО «Промцемент»),  
В.В. Шаповалов, В.И. Ванин (ДонНТУ)**

### **О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕ- И ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ БЕСЩЕЛОЧНОГО СЫРЬЯ С ИЗВЕСТНЯКОМ**

*Исследована двухкомпонентная шихта (аргиллит-мел, каолин-мел) для извлечения глинозема методом спекания с известняком, отработан температурный режим спекания, обеспечивающий саморассыпание спека и высокую степень извлечения глинозема.*

**Ключевые слова:** аргиллит, каолин, мел, саморассыпавшийся спек, выщелачивание, алюминат натрия, глинозем.

*Досліджено двохкомпонентну шихту (аргіліт-крейда, каолін-крейда) для вилучення глинозему методом спікання з вапняком, відпрацьован температурний режим спікання, що забезпечує саморозсіпання спеку і високий ступінь вилучення глинозему.*

**Ключові слова:** аргіліт, каолін, крейда, саморозсіпаючий спек, вилуговування, алюмініат натрію, глинозем.

Геотехногенные отходы, накопленные при разработке месторождений горнодобывающей, в частности угольной, промышленности, могут выступать в Украине перспективным сырьем для производства глинозема. В настоящее время в результате добычи угля скопилось сотни миллионов тонн твердых техногенных отходов, которые, с одной стороны, представляют ценность в качестве источников сырья для промышленности, а с другой – значительно ухудшают экологическую обстановку. Основными компонентами техногенных отходов угледобывающей, металлургической промышленности и топливно-энергетического комплекса являются диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  (кремнезем), оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (глинозем), оксид железа(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в качестве примесей — оксиды титана, натрия и т. д. Например, средний состав породы терриконников представляют аргиллиты, содержащие по основным компонентам 50 — 60 мас.%  $\text{SiO}_2$ , 15–18 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6–10 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . На территории Украины находятся десятки млн. т вскрышных пород отвалов карьеров, составной частью которых являются каолины, содержащие до 30–35 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 50–55 мас.%  $\text{SiO}_2$ , до 1 мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

На сегодня основным сырьем для извлечения глинозема являются бокситы, распространенные в Австралии, Бразилии, Ямайке, Гайане и др. Переработка бокситов осуществляется по методу Байера. Преимущество данного метода заключается в экономичности и относительной простоте извлечения глинозема. Однако, для Украины бокситы являются импортируемым сырьем, стоимость которого по некоторым экспертным оценкам будет возрастать. Существенным недостатком способа Байера получения глинозема из бокситов является накопление высокощелочного красного шлама, занимающего большие территории и представляющего угрозу с экологической точки зрения.

Метод спекания глиноземосодержащего сырья с известняком является достаточно универсальным и используется в случае большого содержания в сырье кремнезема. В частности, он является основным методом для переработки нефелинов, содержащих значительное количество щелочных металлов. В [1] на примере каолина Ангренского месторождения и Ургазского известняка показана возможность извлечения глинозема методом спекания бесщелочного сырья с известняком. В [2] отме-

чается, что метод спекания бесщелочного сырья с известняком достаточно чувствителен к содержанию в сырье таких примесей, как  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , затрудняют процесс спекания и извлечение из спеков глинозема. В целом, из анализа литературных данных [1–6] следует, что реализация данного способа будет зависеть от химико-минералогического состава глиноземсодержащего сырья и в каждом конкретном случае требует уточнения параметров процессов спекания и извлечения глинозема.

Целью настоящей работы являлась проверка возможности извлечения глинозема из отходов горнодобывающей промышленности Донбаса и выбора условий спекания шихты, обеспечивающих максимальную степень извлечения глинозема.

В качестве сырьевых материалов рассматривались:

а) аргиллит — отход горнодобывающей промышленности (угольные отвалы, терриконники);

б) вскрышные породы месторождения каолина;

в) некондиционные отходы содового производства — мел (фракция менее 30 мм).

В табл. 1 приведен химический состав сырьевых компонентов, использованных при проведении исследования. Высокое содержание диоксида кремния в сырьевых глиноземсодержащих материалах предопределяет использование метода спекания сырья с известняком (для связывания  $SiO_2$  в силикаты кальция) с последующим извлечением глинозема из спека щелочными растворами. Данный метод принципиально позволяет осуществлять комплексную переработку геотехногенных отходов на глинозем и цемент.

**Таблица 1.** Химический состав сырьевых материалов

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %					
	$SiO_2$	$CaO$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	Другие	п.п.п.*
Аргиллит	56,7	-	16,2	7,1	9,7	10,3
Каолин	56,3	-	32,6	0,1	1,7	9,3
Мел	0,8	54,3	0,4	0,3	1,4	42,8

\*) п.п.п. — потери при прокаливании.

Перед приготовлением шихты для спекания мел, каолин и аргиллит измельчались в шаровой фарфоровой мельнице отдельно и с помощью сита 008 отбирались фракции с размером частиц менее 0,08 мм, а затем смешивались с расчетным количеством мела. Образцы для эксперимента готовились на 50 и 100 г шихты с добавлением 20 и 40 мл воды соответственно. Спекания проводились в одно- и двухкамерных шамотных лодочках в интервале температур 1250–1360°C, с медленным охлаждением в печи в течение некоторого времени или непосредственно охлаждались на воздухе после достижения максимальной температуры. После извлечения из печи лодочку изолировали каолиновой ватой для

равномерного охлаждения и оставляли охлаждаться на воздухе. После саморассыпания спек, представляющий собой тонкий порошок и комочки, просеивался через сито 1 мм. Если через сито проходил спек в количестве 100%–90%, то качество его саморассыпания оценивалось как отличное, 90–80% — хорошее, 80–70% — удовлетворительное (удовл.), менее 70% — плохое. Рентгенофазовый анализ образцов спека выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 с автоматизированной системой обработки рентгенограмм и идентификации твердых фаз. Использовалось монохроматизированное  $Cu-K\alpha$  излучение ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ), в качестве монохроматора был применен изогнутый монокристалл  $LiF$ .

Выщелачивание алюмокальциевых спеков проводили содовым раствором концентрацией 100–120 г/л при температуре 70°C. Степень извлечения глинозема определяли как соотношение количества  $Al_2O_3$ , перешедшего в содовый раствор после выщелачивания, к его содержанию в шихте. Концентрацию глинозема в растворе определяли комплексонометрическим методом [7], сущность которого состояла в образовании трилонатного комплекса алюминия при pH = 5,2–5,8 и титровании избытка трилона Б раствором сернокислого цинка в присутствии индикатора кислородного оранжевого.

Как следует из диаграммы состояния  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  (рис. 1), даже без учета других оксидов присутствующих в техногенных отходах, основные компоненты способны образовывать множество соединений. Лишь в небольшом участке диаграммы, ограниченной треугольником состава  $2CaO \cdot SiO_2 - 12CaO \cdot 7Al_2O_3 - CaO \cdot Al_2O_3$ , образуются фазы с легко извлекаемыми формами глинозема  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  и  $CaO \cdot Al_2O_3$ . Учитывая значительное содержание в техногенных отходах  $SiO_2$  можно предположить, что основными их компонентами будут свободный  $SiO_2$  и муллит  $A_3S_2$  ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

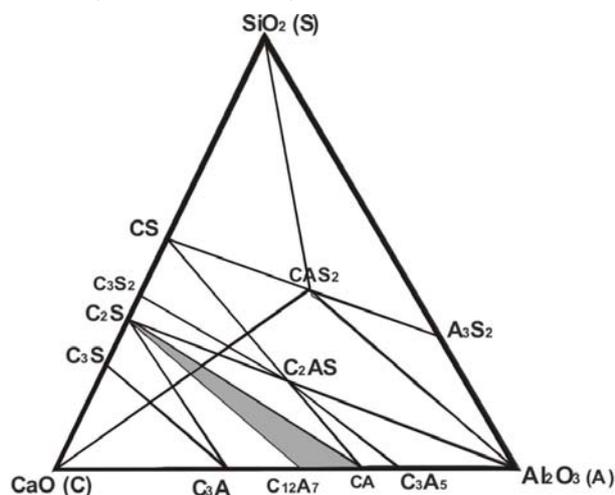


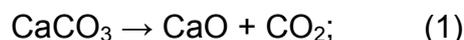
Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  [2]. Заштрихована область составов с легко извлекаемыми формами глинозема

Согласно диаграмме, при соотношениях оксидов в шихте равных

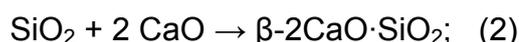
$$\frac{CaO}{SiO_2} = 2; \quad \frac{CaO}{Al_2O_3} = 1,8; \quad \frac{CaO}{Fe_2O_3} = 1,$$

возможно протекание следующих реакций:

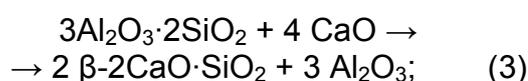
декарбонизация мела:



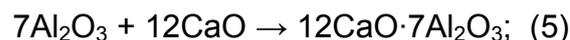
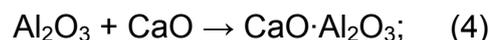
связывание кремнезема в  $\beta$ -форму ортосиликата кальция:



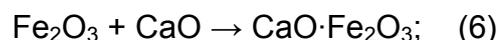
разрушение муллита



переход глинозема в извлекаемую форму:



связывание оксида железа ( $t_{пл} = 1240^\circ C$ ):



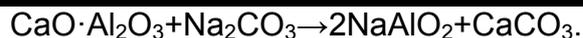
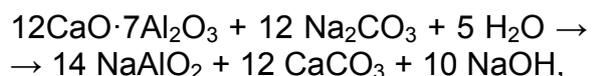
Важным аспектом спекания шихты является подбор таких температурных режимов спекания и охлаждения, которые бы обеспечили не только протекание реакций (1–6), но и получение продуктов в определенных состояниях. Во время спекания и охлаждения в зависимости от температуры и состава возможно образование и взаимное превращение кристаллических, аморфных или стеклообразных фаз. Важнейшим фазовым превращением при охлаждении спека является переход [8]:



сопровождающийся изменением мольного объема  $Ca_2SiO_4$ , что вызывает саморассыпание спека и влияет на степень извлечения глинозема в ходе выщелачивания. Это является важным технологическим моментом, поскольку исключается энергозатратный процесс измельчения спека пе-

ред стадией извлечения глинозема. Содержащиеся в техногенных отходах примеси могут стабилизировать  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , образовывать стеклообразные фазы, в результате чего извлечение глинозема практически не происходит.

При обработке рассыпавшегося спека содовым раствором осуществляется переход глинозема в раствор в виде алюмината натрия ( $\text{NaAlO}_2$ ) в соответствии с следующими уравнениями:



**Спекание шихты аргиллит-мел** (табл. 2). Качество саморассыпания изменяется в зависимости от условий спекания от плохого до хорошего. Наилучшие результаты обеспечивает спекание шихты при температуре  $1300$ – $1320^\circ\text{C}$  с выдержкой при этих температурах до 60 минут. Далее необходимо охлаждение спека в печи до  $700$ – $1200^\circ\text{C}$ , а затем охлаждение спека на воздухе, что будет вызывать его саморассыпание (рис. 2).



**Рис. 2.** Саморассыпание спека. Температура спекания  $1300^\circ\text{C}$ , охлаждение в печи до  $1200^\circ\text{C}$ : 1 – спек из печи; 2 – спек после охлаждения до комнатной температуры

**Таблица 2.** Влияние температурного режима спекания на качество спека из шихты аргиллит – мел

Массовое соотношение аргиллит: мел	Спекание		Охлаждение в печи		Степень извлечения глинозема, %	Качество саморассыпания спека
	$t, ^\circ\text{C}$	Время выдержки, мин.	До $t, ^\circ\text{C}$	Время охлаждения в печи, мин.		
1:2,2	1340	0	1340	0	72,7	удовл.
1:2,2	1340	0	700	60	82,5	хорошее
1:2,26	1300	60	1200	40	86,0	хорошее
1:2,42	1300	60	100	360	75,3	удовл.
1:2,6	1320	0	1320	0	44,7	плохое

При более высоких температурах образуется, вероятно, вследствие высокого содержания оксида железа

в аргиллите стеклообразная фаза, трудно поддающаяся дальнейшей переработке по извлечению глинозема содовым раствором.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 3) показывают, что основными хорошо выраженными кристаллическими фазами в спеке после саморассыпания являются:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (Mullite)  $\approx 8\%$ ;  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и не определенная фаза. Последняя, по всей видимости, представляет собой близкие к аморфному состоянию фазы алюминатов кальция и кальциевых ферритов. Алюминийсодержащие фазы, из которых легко извлекается глинозем, на рентгенограмме не проявляются. Следовательно, для получения продукта с высокой степенью извлечения глинозема процесс спекания должен проводиться в режимах спо-

собствующих переходу глинозема в аморфные фазы. Визуально это фиксируется по качеству спека после его саморассыпания. Прослеживается однозначная зависимость между качеством саморассыпания и степенью извлечения глинозема — чем более мелкий спек после саморассыпания, тем больше степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Максимально достигнутая степень извлечения глинозема составила 86 % от его содержания в аргиллите. Неизвлеченный глинозем согласно рентгенофазовому анализу остается в составе мультита.

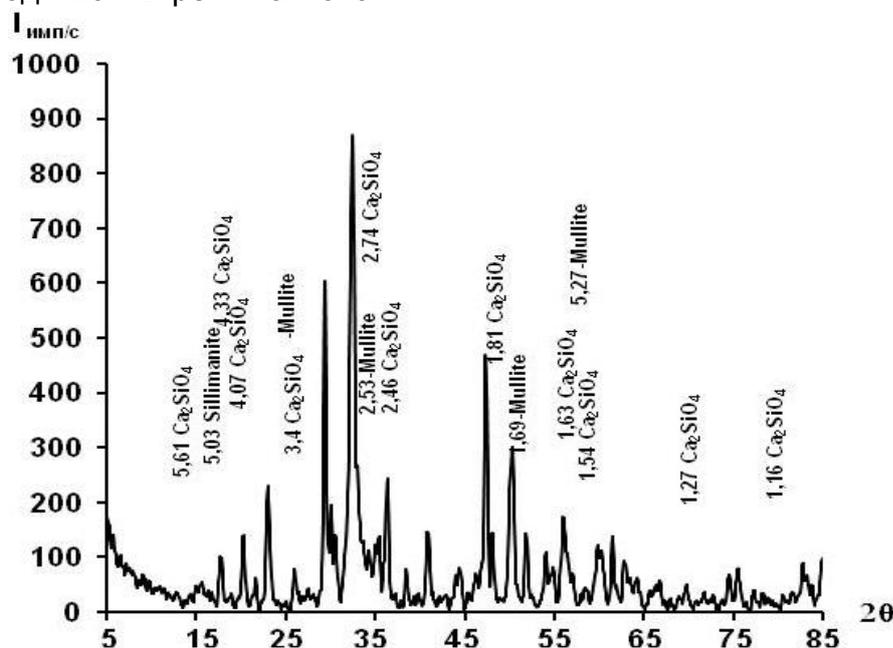


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма продукта спекания шихты аргиллит – мел. Температура спекания  $1300^\circ\text{C}$

Как следует из рентгенограммы продукта спекания (рис.3), содержащийся в аргиллите кремнезем связывается в белит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . После извлечения глинозема белитовый шлак имеет следующий состав, мас. %:  $\text{CaO}$  – 57,2;  $\text{SiO}_2$  – 25,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,6;  $\text{MgO}$  – 1,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,2; п.п.п. – 9,1, который является ценным компонентом в производстве цементного клинкера.

**Спекание шихты каолин-мел** (табл. 3). Шихта отличается, вследствие малого содержания оксида железа, повышенной температурой спе-

кания более  $1360^\circ\text{C}$ . Спекание шихты при этой температуре в течение 60 минут с дальнейшим охлаждением в печи до  $1260^\circ\text{C}$ , а затем охлаждением на воздухе позволяет получить хороший продукт для извлечения глинозема. Достигнутая степень извлечения последнего превышает 90%. Данные рентгенофазового анализа (рис. 4) показывают, что основными хорошо выраженными кристаллическими фазами в спеке после саморассыпания являются:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (Mullite)  $\approx 5\%$ ;  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – 78%; не определенная фаза – 17%.

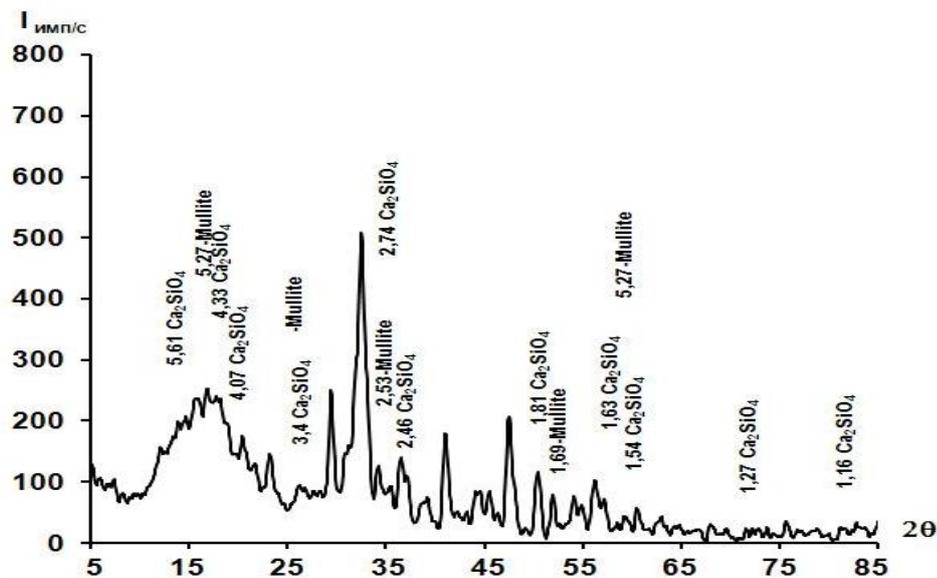
**Таблица 3.** Влияние температурного режима спекания на качество спека из шихты каолин — мел

Массовое соотношение каолин: мел	Спекание		Охлаждение		степень извлечения глинозема, %	качество саморассыпания спека
	t, °C	Время выдержки, МИН.	До t, °C	Время охлаждения в печи, МИН.		
1:2,6	1360	0	1260	15	57,8	плохое
1:2,5	1360	60	1260	40	91,2	отличное
1:2,5	1300	60	1200	30	56,9	плохое
1:2,5	1360	60	1200	60	79,6	удовл.

Алюминийсодержащие фазы, из которых легко извлекается глинозем, находятся в аморфном состоянии и на рентгенограмме не проявляются.

При содержании 326 кг глинозема на 1000 кг каолина, выход глинозема составит около 300 кг. Для получения 1 тонны глинозема потребуется 3,4 тонн каолина и 8,5 тонн

мела. Остаток около 7 тонн, представляющий в основном силикаты кальция в форме белита и некоторое количество алюмината кальция, может быть направлен на производство цементного клинкера. При переработке остатка на цементный клинкер необходимо будет внести мел и содержащие оксид железа добавки.



**Рис. 4.** Рентгеновская дифрактограмма продукта спекания шихты каолин – мел. Температура спекания 1300°C

Таким образом, оценка количества техногенных отходов в Украине показывает, что они могут быть значительной сырьевой базой производства на многие годы. Кроме получения востребованной продукции, переработка техногенных отходов позволит решить многие экологические и социальные проблемы. Существует принципиальная возможность полной комплексной

утилизации техногенных отходов горнодобывающей промышленности, в том числе угледобывающей, по способу спекания с карбонатом кальция в разных его формах. Реализацию процесса утилизации наиболее целесообразно осуществлять на предприятиях цементной промышленности, на которых существует мощное и дорогостоящее помольное, смесительное и об-

жиговое оборудование. Имеющееся оборудование, помимо основных прямых своих функций по производству

цемента, может быть использовано для утилизации шлама, образующегося на стадии извлечения глинозема.

### Список использованной литературы

1. Мазель В.А. Разработка режимных условий выщелачивания алюмокальциевых спеков / В.А. Мазель, В.П. Мельникова // Производство глинозема (Труды ВАМИ № 65-66). — Л., 1969. — С. 160–167.
2. Лайнер А. И. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер. — М.: Металлургия, 1978. — 420 с.
3. Петров В. П. Новые небокситовые виды глиноземного сырья / Отв. ред. В. П. Петров. — М.: Наука, 1982. — 262 с.
4. Михайлов В. И. Технология производства керамических изделий на основе отходов промышленности / В. И. Михайлов, Н. Т. Кривоносова. — К.: Будівельник, 1983. — 80 с.
5. Мазель, В. А. Производство глинозема / В.А. Мазель. — М.: Metallurgizdat, 1955. — 430 с.
6. Мазель В.А. Разработка условий получения саморассыпающихся алюмокальциевых спеков, пригодных для переработки на глинозем / В.А. Мазель, Н.И. Еремин, В.П. Мельникова // Производство глинозема (Труды ВАМИ № 65-66). — Л., 1969. — С. 153–159.
7. Тихонов В.М. Аналитическая химия алюминия / В.М. Тихонов. — М.: Наука, 1971. — 266 с.
8. Абрамов, В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья / В.Я. Абрамов, И.В. Николаев, Г.Д. Стельмакова. — М.: Металлургия, 1985. — 288 с.

*Надійшла до редколегії 06.03.2012*

*© Клименко А.А., Вечерко В.Н., Кукоба Л.И., Шаповалов В.В., Ванин В.И., 2012*

УДК 662.741

**С.В. Горбатко (ДонНТУ)**

### МЕТОД КЕРАМИЧЕСКОЙ НАПЛАВКИ КАК СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ШАМОТНОЙ ФУТЕРОВКИ ШАХТНОЙ ПЕЧИ

*Продление срока эксплуатации футеровки шахтных печей в связи с ростом цен на огнеупоры является актуальным вопросом. Метод керамической наплавки позволяет восстановить футеровку в зоне обжига печи.*

**Ключевые слова:** шахтная печь, футеровка, шамотный огнеупор, разрушение, керамическая наплавка.

*Продовження терміну експлуатації футеровки шахтних печей у зв'язку із зростанням цін на вогнетриви є актуальним питанням. Метод керамічної наплавки, дозволяє відновити руйнування футеровки в зоні випалу печі.*

**Ключові слова:** шахтна піч, футерування, шамотний вогнетрив, руйнування, керамічна наплавка.

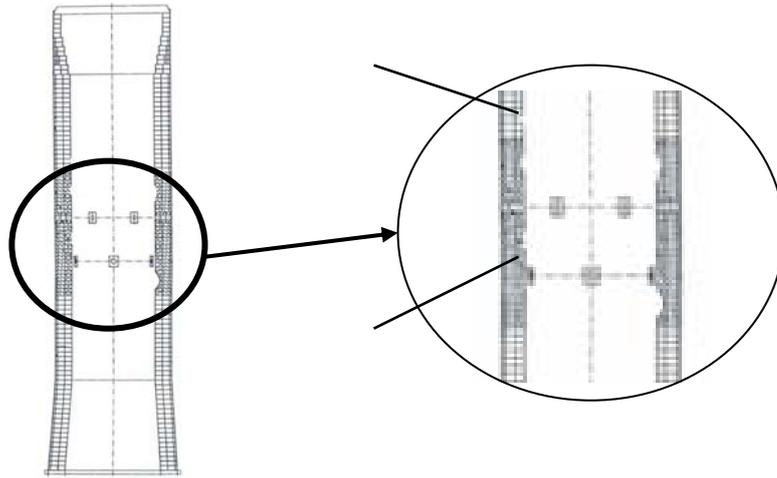
В технологическом процессе сахарного производства используется обожженная известь. Её высокая реакционная способность используется в процессе очистки соков сахарной свеклы [1]. Известь получают из известняка непосредственно на сахарном заводе в шахтной известьобжигательной печи, футеровка которой

выложена шамотом марок ШПД – 39, 43 ГОСТ 1598 - 96 [2].

При обжиге известняка огнеупоры футеровки зоны высоких температур (рис. 1) подвергается действию движущейся массы обжигаемого материала и высокотемпературному воздействию горящего топлива. При обжиге некоторых известняков

образуется расплав, который, растекаясь в межкусковом пространстве прочно склеивает отдельные куски шихты и шихты с огнеупорной кладкой [1]. Соблюдение технологической дисциплины процесса обжига оказывает большое влияние на состояние футеровки печи [1, 3, 4]. Из-за нару-

шения технологической дисциплины, при эксплуатации, появляются разрушения футеровки по всей высоте печи, которые в дальнейшем могут вызвать аварии. В периоды остановки печи в зависимости от состояния футеровки проводят ремонтные работы.



**Рис. 1.** Шахтная печь для обжига известняка: 1 – шамотная футеровка, 2 – зона разрушения футеровки

Ремонт проводят несколькими способами:

- ремонт разрушений футеровки с использованием огнеупорных бетонов.

Недостатком данного метода является: длительное время твердения бетона, непрочное сцепление бетона и материала футеровки.

Стойкость этого вида ремонта составляет один сезон работы печи [5].

- полная перекладка футеровки печи.

Недостаток этого метода это большая стоимость работ (разборка отслужившей футеровки, приобретение новых огнеупоров, выкладывание новой футеровки) [2].

- ремонт разрушенных мест футеровки методом керамической наплавки.

Для этого используется специальное оборудование, с помощью которого производится восстановление разрушенных участков футеровки до первоначальной формы [6, 7].

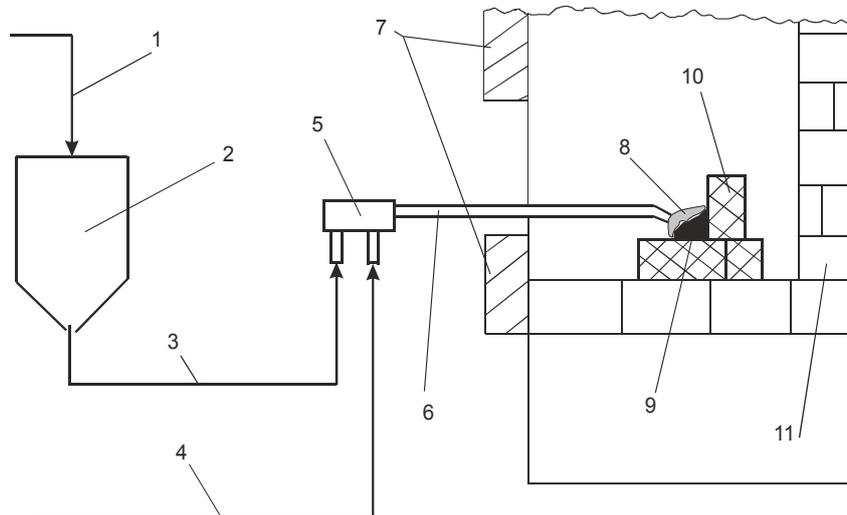
Основные разрушения футеровки располагаются на 2/3 высоты печи (центральная часть). Разрушения могут быть размером от размера одного кирпича до нескольких м<sup>2</sup>, представляющие собой значительные разрушения футеровки и требующие большого количества времени и материалов для восстановления [8].

Из-за того что, режим работы шахтной печи для обжига извести периодический (сахарный завод работает несколько месяцев в году), то к материалу футеровки предъявляются определённые требования. Главное требование это термостойкость материала футеровки.

В связи с этим были сформулированы специальные требования для материала, получаемого методом керамической наплавки: высокая термостойкость материала, высокая абразивная стойкость при повышенной температуре, высокая прочность сцепления с материалом футеровки.

По этим требованиям была разработана специальная смесь для керамической наплавки. Условия нанесения смеси на шамотный огнеупор были следующие: температура огнеупорной подложки на которую наносили материал составляла

~1200°C, материал подложки шамот с содержанием  $Al_2O_3$  – 36%. Схема установки для керамической наплавки представлена на рисунке 2. Процесс нанесения наплавки представлен на рисунке 3.



**Рис. 2.** Схема установки для керамической наплавки. 1 – сжатый воздух; 2 – камерный насос; 3 – линия подачи смеси в потоке воздуха; 4 – линия подачи кислорода; 5 – камера смешения смеси с кислородом; 6 – торкрет фурма; 7 – дверь испытательного стенда; 8 – факел; 9 – материал получаемый керамической наплавкой; 10 – огнеупоры на которые наносится керамическая наплавка; 11 – стенд для испытаний



**Рис. 3.** Получение материала методом керамической наплавки. 1 – торкрет-фурма; 2 – материал керамической наплавки

Смесь огнеупорной и топливной составляющих в потоке газообразного носителя подаётся на нагре-

тое место ремонтируемой футеровки. Благодаря подаче окислителя топливная составляющая начинает

окисляться. Благодаря выделению тепла, огнеупорная составляющая смеси и поверхностный слой футеровки расплавляются. При охлаждении наплавленной массы до рабочей температуры кладки происходит кристаллизация расплава и образование монолитной структуры.

Была изготовлена серия образцов с различным содержанием огнеупорной и топливной составляющей. В качестве огнеупорной составляющей был использован молотый шамот марки ШПД – 39, в качестве топливной – измельченный кремний и алюминиевый порошок.

Исследования свойств материала полученного методом наплавки производились в ДонНТУ и НТУ «ХПИ».

Проведенный анализ материала полученного методом керамической наплавки показал следующие результаты.

Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие муллита, кристаболита в материале, полученном методом керамической наплавки. Петрографические исследования показали, что структура материала однородна. Фазовый состав наплавки

следующий:  $\beta$ -кристаболит имеет размер, максимальный 0,4 мм, средний 0,15–0,3 мм, муллит – игольчатые кристаллы размером (0,004–0,01)\* (0,02–0,06) мм ориентирован радиально–лучисто, кремний распределён равномерно, отмечается пятнистое скопление частиц размером более 0,3 мм. Максимальный размер 2,0 мм, средний 0,05–0,5 мм, контакт шамотного огнеупора с наплавкой чёткий, не совсем ровный, с «заливками», «проникновениями» по порам, трещинам, с углублением в связку от 0,2–0,4 мм до 4,5 мм, плотный.

На контакте наблюдается зона до 4,5 мм шириной, состоящая из бесцветной и буроватой стеклофазы с выделениями муллита игольчатой, призматической, изометрической формы размером 4–15 мкм, максимум до 20 мкм длиной, единичных кристаллов — до 75 мкм.

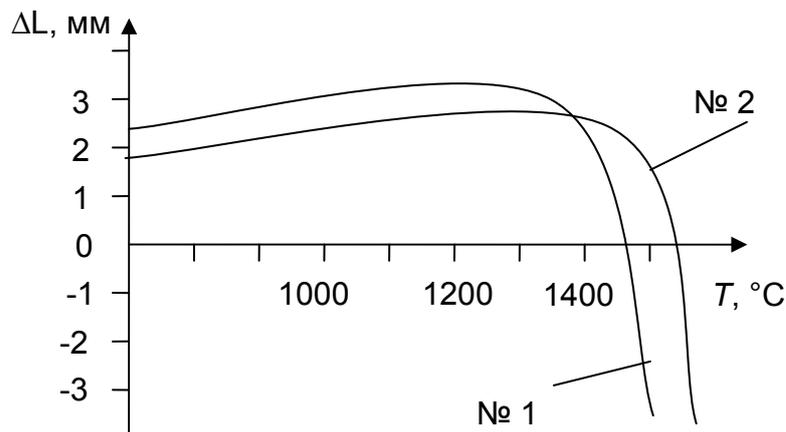
Примерное содержание веществ в месте контакта шамота и наплавки: кварц + кристаболит ~15–20%; муллит + стеклофаза ~ 80–85%. Средние показатели свойств полученного материала приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Показатели свойств материала полученного методом керамической наплавки для ремонта шамотной футеровки

Показатель	Значение	
	Материал наплавки	Огнеупор ШПД-39
Предел прочности при сжатии, МПа	60	50
Открытая пористость, %	11	16
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	1,98	2,00
Дополнительный линейный рост, %	0,15	-0,3
Огнеупорность, °С	1580	1750
Количество теплосмен	>15	>15
Температура деформации под нагрузкой, °С	1450	1440

Из серии образцов были выбраны два с наилучшими характеристиками и были проведены определения температуры деформации под нагрузкой (рис. 4).

Из графиков на рисунке 4 видно, что температура деформации под нагрузкой образца № 1 – 1430°С, а образца № 2 – 1480°С.



**Рис. 4.** Изменение высоты образца при нагрузке от изменения температуры. 1, 2 – образцы полученные методом керамической наплавки

Полученные результаты дают возможность рекомендовать данный материал для использования при ремонте методом керамической

наплавки разрушенной шамотной футеровки шахтных печей для обжига извести.

#### Список используемой литературы

1. Баланов В.Г. Досвід відновлення футеровки вапно випалювальних печей цукрових заводів методом керамічного наплавлення / В.Г. Баланов, Ю.В. Носков, М.С. Ключев, М.В. Павленко // Цукор України. — 2001. — № 1–2. — С. 36.
2. Швецов Л.Д. О качестве карбонатного сырья и топлива, используемых в шахтных печах сахарных заводов / Л.Д. Швецов, Л.М. Верченко, Р.Я. Гуревич, В.В. Панов, А.Г. Педос // Цукор України. — 2001. — № 1–2. — С. 37–38.
3. Кашеев И.Д. Неформованные огнеупоры: Справочное издание: В 2-х томах. Т. II. Свойства и применение неформованных огнеупоров / И.Д. Кашеев, М.Г. Ладыгичев, В.Л. Гусовский. — М.: Теплоэнергетик, 2003. — 400 с.
4. Баланов В.Г. Ремонт вогнетривкої футеровки вапновипалювальної печі методом керамічного наплавлення / В.Г. Баланов, С.В. Терешков, М.В. Павленко // Харчова і переробна промисловість. — 1997. — № 5. — С. 28.
5. Баланов В.Г. К вопросу внедрения ремонта футеровок промышленных печей методом керамической наплавки / В.Г. Баланов, А.Г. Старовойт, И.И. Збыковский, Г.А. Власов, А.И. Рябов, А.Н. Чубенко // Металлургическая промышленность и горнорудная промышленность. — 2000. — № 2. — С. 35–38.
6. Баланов В.Г. Метод керамической наплавки для ремонта печных камер коксовых батарей / В.Г. Баланов, Л.В. Круподер, С.И. Кауфман, А.В. Квасов, Г.И. Волокита // Кокс и химия. — 1999. — № 5. — С. 16–17.
7. Манкевич А.Н. Разработка и совершенствование метода керамической наплавки / А.Н. Манкевич, С.В. Горбатко // Вісник НТУ «ХПІ». — 2004. — С. 107–110.
8. Горбатко С.В. Использование промышленных отходов в керамической наплавке / С.В. Горбатко, Я.Н. Питак // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання ресурсів / Збірка доповідей VI Міжнародної наукової конференції аспірантів і студентів. — 2007. — Т. 1. — Донецьк: ДонНТУ, ДонНУ. — С. 56–57.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Горбатко С.В., 2012

О.І. Волкова, І.В. Мнускіна (ДонНТУ)

## МІЖПРЕДМЕТНІ ЗВ'ЯЗКИ У ВИКЛАДАННІ КУРСУ «КОМПОНЕНТНА БАЗА РАДІОЕЛЕКТРОННИХ ЗАСОБІВ»

*Для розуміння закономірностей поведінки матеріалів в різних умовах фахівець повинен володіти знаннями в області фізики, хімії, електротехніки і електроніки, знати властивості матеріалів і застосовувати ці знання при проектуванні радіоелектронних засобів. Тому для успішного засвоєння курсу «Компонентна база радіоелектронних засобів» необхідні знання фундаментальних загальноосвітніх дисциплін, перш за все фізики і хімії.*

**Ключові слова:** міжпредметні зв'язки, базисні знання, компонентна база, електротехнічні матеріали, властивості матеріалів.

*Для понимания закономерностей поведения материалов в различных условиях специалист должен владеть знаниями в области физики, химии, электротехники и электроники, знать свойства материалов и применять эти знания при проектировании радиоэлектронных средств. Поэтому для успешного усвоения курса «Компонентная база радиоэлектронных систем» необходимы знания фундаментальных общеобразовательных дисциплин, прежде всего физики и химии.*

**Ключевые слова:** межпредметные связи, базисные знания, компонентная база, электротехнические материалы, свойства материалов.

У світлі Болонського процесу національна програма розвитку освіти покликана створити умови для переходу від орієнтації на засвоєння студентами певної суми знань традиційними способами до створення механізмів для розвитку природних здібностей молоді.

Сучасна вища школа орієнтована на предметне вивчення і блокову побудову дисциплін [1]. Модульна система оцінювання знань лише підкреслює тенденції, що намітилися в організації процесу навчання. Логічно завершена частина учбового матеріалу обов'язково супроводжується контролем знань і умінь студентів. Основою для формування модулів служить робоча програма дисципліни, в якій реалізується прагнення викладача створити у студентів сучасне цілісне уявлення про науку, виробити інтегральний тип пізнання. У робочій програмі, як правило, розробляється структурно-логічна схема курсу і визначається місце даної дисципліни в учбовому процесі, а також обов'язково приводиться перелік дисциплін, що забезпечують вивчення даного курсу,

і тих дисциплін, вивчення яких неможливе без знань і навичок, придбаних в курсі, що вивчається.

Наприклад, такі курси як «Загальна і неорганічна хімія» і «Хімія і електротехнічні матеріали» є базовими для курсів аналітичної, фізичної і органічної хімії; поверхневих явищ і дисперсних систем; основ екології і безпеки життєдіяльності; фізики і хімії твердого тіла; електротехніки і основ електроніки; компонентної бази РЕЗ; технічної термодинаміки; хімічного і фізичного матеріалознавства. Курс фізики забезпечує вивчення електротехніки і основ електроніки; компонентної бази радіоелектронних засобів (РЕЗ); технічної термодинаміки; геології; матеріалознавства; основ екології і безпеки життєдіяльності; підготовчих і флотаційних процесів збагачення; основ гірського виробництва і ін.

Таким чином, і хімія, і фізика закладають основи для вивчення курсу «Компонентна база РЕЗ». Щоб зрозуміти закономірності поведінки матеріалів в різних умовах, знати властивості матеріалів і уміти застосовувати ці знання фахівець повинен володіти знаннями в області хімії, фізики, електротехніки і електроніки. Метою ви-

вчення курсу «Компонентна база РЕЗ» є формування у студентів інженерного підходу при проектуванні радіоелектронних засобів.

У свою чергу, курс «Компонентна база РЕЗ» є базовим для багатьох спеціальних дисциплін конструкторсько-технологічного профілю.

В даному випадку має місце прояв одного із загальнодидактичних принципів в системі вищої професійної освіти — принципу міжпредметних зв'язків [2]. Цей принцип, виділений як самостійний дидактичний принцип, припускає, що в змісті учбових дисциплін знаходять відбиття ті діалектичні взаємозв'язки, які діють в природі і пізнаються сучасними науками. Принцип міжпредметних зв'язків означає узгоджене вивчення теорій, законів, понять, загальних для споріднених предметів, загальнонаукових методів пізнання і методологічних принципів, формування загальних видів діяльності і систем відносин.

Для формування системного знання і розробки інтегрованих курсів необхідно виділити і активізувати наступні типи міждисциплінарних зв'язків [1]:

- учбово-міждисциплінарні прямі зв'язки;
- дослідницько-міждисциплінарні зв'язки;
- ментально-опосередковані зв'язки;
- опосередковано-прикладні зв'язки.

Для дисциплін, що входять в один учбовий блок (наприклад, хімія і фізика), характерні учбово-міждисциплінарні прямі зв'язки. Вони виникають у тому випадку, коли засвоєння однієї дисципліни базується на знаннях іншої, попередньої дисципліни. При вивченні таких зв'язків, перш за все, необхідно визначити структуру системних зв'язків всього блоку і базисні знання кожної дисципліни. Блокове розташування курсів в учбових планах сприяє посиленню міжпредметних зв'язків, формуванню

системного підходу до навчання. Останнім часом намітилася тенденція виділяти з базису дисципліни її понятійну базу — тезаурус, в якому повинні бути представлені основні смислові одиниці. Їх слід систематизувати по елементах наукового знання і давати по розділах курсу у вигляді переліків, що відображають віхи його змісту.

Для природничонаукових дисциплін це повинні бути:

- терміни;
- поняття-явища, властивості, моделі, величини;
- прилади і пристрої;
- класичні досліди.

Базис дисципліни, представлений у вигляді таких переліків, засвоюється студентами як система знань.

Розглянемо утворення структури системних зв'язків і визначимо базисні знання для курсу «Компонентна база РЕЗ», що закладаються при вивченні хімії і фізики.

У кожному компоненті РЕЗ і в кожній деталі його конструкції матеріали призначені для виконання конкретного завдання: механічного, електричної, електромагнітної або їх комбінації [3, 4]. Розробник РЕЗ повинен розуміти, властивостями яких компонентів і матеріалів обумовлені значення найважливіших технічних параметрів виробу в період його функціонування за наявності зовнішніх дій. Перелік вимог до матеріалів і компонентів, що включаються до складу РЕЗ, залежить від функціонального призначення пристрою (радіозв'язок, телебачення, радіолокація, управління, вимірювання, радіонавігація) і об'єкту розміщення (наземні, корабельні, літакові, космічні РЕЗ).

У конструкціях РЕЗ використовуються метали (конструкційні і електротехнічні), діелектрики (тверді, рідкі, газоподібні), напівпровідникові матеріали.

Кожен матеріал характеризується сукупністю властивостей, залежних від його призначення у складі

виробу, а саме — механічними, фізичними, хімічними і виробничими.

Будова матеріалу спричиняє істотний вплив на його властивості. Особливо помітно такий вплив в граничних для матеріалу умовах експлуатації. Результати численних теоретичних і експериментальних фізико-хімічних досліджень будови речовин і їх особливостей дозволяють достатньо обґрунтовано пояснити виникнення безлічі факторів, що мають визначальний вплив на технічні властивості матеріалів РЕЗ, які відносяться до провідникових, діелектричних, магнітних і напівпровідникових матеріалів.

Загальні відомості про будову матеріалів, про процеси створення нових сполук з новим комплексом фізико-хімічних властивостей складають важливу частину курсу «Компонентна база РЕЗ». Для підготовки студентів до активного сприйняття цієї частини курсу в робочій програмі курсу «Хімія і електротехнічні матеріали» особлива увага приділена розділам:

- Електронна структура атома. Будова атома і Періодичний закон. Зв'язок властивостей елементів і їх сполук з розташуванням в Періодичній системі Д.І.Менделєєва.

- Хімічний зв'язок.

- Окислювально-відновні реакції. Хімічні джерела струму. Властивості металів. Корозія металів, захист від корозії.

- Класифікація електротехнічних матеріалів: провідники, напівпровідники, діелектрики. Електричні властивості речовин з погляду зонної теорії твердого тіла.

Паралельно в курсі фізики вивчаються розділи:

- Основи зонної теорії твердих тіл. Пояснення зонною теорією розподілу твердих тіл на провідники, напівпровідники і діелектрики.

- Елементи квантової теорії металів.

- Надпровідники і їх зонна структура.

- Контактні явища в твердих тілах.

Тобто, в курсі фізики [7, 8] закладається понятійна база, що широко використовується надалі для характеристики структури матеріалів, наприклад:

- щільність — маса одиниці об'єму матеріалу;

- пружність — властивість матеріалу відновлювати форму і об'єм виготовленої з нього деталі після припинення дії зовнішньої сили;

- плавлення (температура плавлення) — перехід матеріалу з твердої фази в рідку;

- теплопровідність — властивість матеріалу до перенесення теплової енергії від більш нагрітої частини свого об'єму до менш нагрітою за рахунок теплової взаємодії мікрочасток речовини.

Електротехнічні метали і сплави відрізняються різноманітністю властивостей, для опису яких використовуються терміни, введені на лекціях з фізики і хімії [5–8]:

- корозійна стійкість — властивість речовини протистояти руйнівній дії корозії, що кількісно характеризується масою речовини, перетвореної на продукти корозії в заданий час при відомій площі дії агресивного середовища;

- контактна різниця потенціалів — виникнення різниці потенціалів при контакті двох різних провідників;

- електропровідність — здатність речовини проводити електричний струм під впливом електричного поля;

- температурний коефіцієнт питомого опору — відносна зміна питомого опору в інтервалі температур.

Основою функціональної побудови РЕЗ є елементна база (сучасний термін компонентна база), яка, згідно сучасним технічним стандартам, визначається як сукупність електрорадіоелементів (радіокомпонентів), вживаних в електричному монтажі з урахуванням їх конструктивно-функціональної належності.

Як приклад, що ілюструє необхідність наявності базової підготовки по фізиці і хімії для активного сприйняття теми «Комутовані компоненти», розглянемо опис слабкострумового реле електромагнітного типу [7]: енергія керуючого електричного струму поступає в обмотку реле і перетворюється в енергію магнітного поля, яке притягує феромагнітний якор, механічно пов'язаний з контактами реле. Повернення в початковий стан відбувається під дією сили пружини. Завдяки простій конструкції реле такого типу можуть бути виготовлені на різну комутовану напругу і керуючі струми. До недоліків слід віднести невисоку чутливість, інерційність рухомих частин і їх руйнування, а також можливість виникнення брязкоту контактів унаслідок їх зіткнення при комутації.

Для повного розуміння принципу роботи реле електромагнітного типу необхідно знати такі теми з основних розділів курсу фізики:

- Механіка. Явище інерції. Сили пружності. Закон Гука.
- Постійний і змінний електричний струм. Закон Ома для повного кола.

- Електромагнетизм. Явище електромагнітної індукції. Закон Фарадея. Правило Ленца. Вихрові струми Фуко. Магнітні властивості речовини. Класифікація магнетиків. Використання магнетиків в сучасній техніці.

В курсі «Хімія і електротехнічні матеріали» розглядаються питання, пов'язані з процесами корозії, що в даному випадку пояснюють можливість окислення контактів, що є одним з найслабкіших місць в конструкціях розглянутого типу.

Таким чином, для успішного засвоєння курсу «Компонентна база РЕЗ» необхідні міцні знання, засновані на фундаментальних загальноосвітніх дисциплінах, перш за все хімії і фізики. Базова підготовка студентів дозволяє їм відчувати себе досить упевнено і комфортно у вивченні абсолютно нового. Знання і ясне розуміння фізичних явищ і фізико-хімічних процесів забезпечує високий рівень підготовки фахівців з обчислювальної техніки, радіоелектроніки і електротехніки.

### Список використаної літератури

1. Педагогика и психология высшей школы: Учебное пособие. — Ростов на Дону, 2002. — 544 с.
2. Попков В.А. Дидактика высшей школы / В.А. Попков, А.В. Коржуев. — М.: Издательский центр «Академия», 2004. — 192 с.
3. Антипов Б.Л. Материалы электронной техники: Задачи и вопросы. Учеб. пособие для вузов по специальностям электронной техники / Б.Л. Антипов, В.С. Сорокин, В.А. Терехов. 2-е изд. — Санкт-Петербург: Издательство «Лань», 2001. — 208 с.
4. Покровский Ф.Н. Материалы и компоненты радиоэлектронных средств: Учеб. пособие для вузов / Ф.Н. Покровский. — М.: Горячая линия–Телеком, 2005. — 350 с.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. пособие для вузов / Н.С. Ахметов. — М.: Высш. школа, 1998. — 743 с.
6. Приседский В.В., Виноградов В.М., Ожерельев Д.И., Семькин В.С. Курс общей химии в примерах. Ч.1,II. — Киев: ИСДО, 1995–1996.
7. Савельев И.В. Курс общей физики, в 3-х томах: Учеб. Пособие / И.В. Савельев. — М.: Наука, 1982.
8. Волков О.Ф. Курс фізики. В 2-х т.: Навчальний посібник для студентів інженерно-технічних спеціальностей вищих навчальних закладів / О.Ф. Волков, Т.П. Лумпієва. — Донецьк: Ноулідж, 2008. — Т. 1. — 232 с., Т.2 — 222 с.

*Надійшла до редколегії 30.01. 2012 з.*

*© Волкова О.І., Мнускіна І.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, смещение 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.