

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ



Сборник статей

Выпуск 3

ХИМЕЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ТЕХНОЛОГИЙ

Выпуск 3

УДК 66.08(082)
ББК 35.11
Х46

Редакционная коллегия:

О. А. Ивашкевич (ответственный редактор),
Т. В. Гаевская (ответственный секретарь),
П. Н. Гапоник, Д. Д. Гриншпан, В. В. Егоров,
Ф. Н. Капуцкий, Л. П. Круль, Ю. В. Нечепуренко

Рецензенты:

академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*;
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *В. Е. Агабеков*

Химические проблемы создания новых материалов и технологий :
Х46 сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. — Минск : БГУ, 2008. — 559 с.
ISBN 978-985-518-052-2.

В третьем выпуске сборника (первый издан в 1998 г., второй — в 2003 г.) представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований, выполненных в учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» за последние годы по основным научным направлениям его деятельности.

Адресован научным и инженерно-техническим работникам, деятельность которых связана с созданием новых материалов и химических технологий, а также преподавателям, аспирантам, магистрантам и студентам.

УДК 66.08(082)
ББК 35.11



О. А. Ивашкевич, Ю. В. Нечепуренко,
Т. В. Гаевская

**УЧРЕЖДЕНИЮ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ» — 30 ЛЕТ**

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (НИИ ФХП БГУ) был создан на базе химического факультета БГУ в соответствии с постановлением Совета Министров БССР от 22 ноября 1977 г. № 371 с целью организации и проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, развития инновационной и производственной деятельности по наиболее актуальным проблемам химических и смежных наук и подготовки совместно с учебными подразделениями БГУ высококвалифицированных специалистов с высшим образованием по химическим специальностям, а также научно-педагогических кадров высшей квалификации — кандидатов и докторов наук для научно-технической и производственной сферы Республики Беларусь. Институт начал функционировать с 1 марта 1978 г., а в октябре этого же года была утверждена его структура. Первым директором НИИ ФХП БГУ в 1978—1979 гг. был профессор (ныне академик НАН Беларуси) Ф. Н. Капуцкий, с 1979 по 1993 гг. институт возглавлял академик НАН Беларуси В. В. Свиридов, затем с 1993 по 1997 г. — доктор химических наук С. К. Рахманов, а с 1997 г. институтом руководит член-корреспондент НАН Беларуси О. А. Ивашкевич.

С момента организации круг решаемых в институте научно-технических задач обусловлен, с одной стороны, интересами государства, с другой стороны, тем, что НИИ ФХП БГУ является структурным подразделением флагамена высшей школы страны — БГУ и в своей деятельности должен учитывать интересы учебного процесса и научные интересы кафедр химического факультета, определяемые их специализацией. Поэтому подавляющая часть научных исследований химического факультета и НИИ ФХП БГУ выполняется по единой тематике, многие сотрудники института читают лекции по основным и специальным курсам, принимают активное участие в организации и проведении на базе лабораторий института лабораторных и практических занятий, осуществляют руководство магистерскими, дипломными и курсовыми работами.

В институте проводятся научные исследования по следующим основным направлениям:

- физико-химические процессы формирования нанокристаллических, аморфных, высокодисперсных, а также композиционных материалов с особыми свойствами и разработка технологий получения этих материалов;
- химическая модификация природных и синтетических полимеров с целью создания на их основе новых композиционных материалов технического, медицинского и сельскохозяйственного назначения;
- термодинамическое обоснование энерго- и ресурсосберегающих технологий производства органических веществ, материалов и топлив;
- изучение свободнорадикальных процессов повреждения биологически важных веществ с целью создания новых лекарственных средств;
- синтез и модификация неорганических материалов на основе фосфатов и оксидов многовалентных металлов с комплексом особых свойств;
- физико-химия явлений переноса в конденсированных системах и наноразмерных гетероструктурах, разработка на их основе высокотемпературных электрохимических и электронных устройств, магнитных, термо- и износостойких материалов;
- разработка эффективных методов синтеза новых органических соединений (полиазотистых гетероциклических, фосфорорганических, содержащих белково-пептидные группы);
- разработка новых методов разделения, выделения, концентрирования и определения веществ, а также создание новых материалов, наборов, устройств и методик для медицинской диагностики, экологического мониторинга, контроля качества и сертификации продукции на основе исследования экстракционных и сорбционных процессов.

В настоящее время в институте функционирует 21 научное подразделение: отдел физико-химии полисахаридов в составе трех лабораторий — физической химии и модификации целлюлозы (заведующий — академик Ф. Н. Капучкий), лекарственных средств на основе модифицированных полисахаридов (канд. хим. наук Т. Л. Юркштович) и созданной в 2008 г. лаборатории катализа полимеризационных процессов (канд. хим. наук С. В. Костюк); лаборатории химии тонких пленок (проф. Г. А. Браницкий), нанохимии (канд. хим. наук Г. П. Шевченко), термодинамики органических веществ (проф. Г. Я. Кабо), химии конденсированных сред (член-корр. О. А. Ивашкевич), свободнорадикальных процессов (проф. О. И. Шадыро), структурно-химического модифицирования полимеров (проф. Л. П. Круль), биохимии лекарственных препаратов (проф. В. М. Шкуматов), растворов целлюлозы и продуктов их переработки (проф. Д. Д. Гриншпан), физико-химических методов исследования (канд. хим. наук Л. С. Ивашкевич) и лаборатория топлив, масел и кормов, аккредитованная в Госстандарте (канд. хим. наук З. А. Антонова); секторы физической химии твердого тела (д-р хим. наук В. В. Самохвал), ионометрии и химической метрологии (проф. В. В. Егоров), огнетушащих материалов (д-р хим. наук В. В. Богданова), стабилизации полимеров (канд. хим. наук В. П. Прокопович), неорганических сорбентов и антикоррозионных покрытий (канд. хим. наук В. О. Шабловский), средств медицинского назначения (Н. М. Бирюкова) и драгоценных металлов (канд. хим. наук Г. М. Корзун), а также научно-инновационный отдел (канд. хим. наук Ю. В. Нечепуренко).

Деятельность НИИ ФХП БГУ осуществляется в соответствии с научными и научно-техническими приоритетами Республики Беларусь и ориентирована на решение конкретных практических задач ряда ключевых министерств и ведомств, таких как концерны «Белбиофарм» и «Белнефтехим», Министерство промышленности, Министерство внутренних дел, Министерство по чрезвычайным ситуациям, Министерство сельского хозяйства и продовольствия, Министерство финансов, Национальный банк и др. Наряду с этим в институте проводится политика сбалансированного развития фундаментальных и прикладных научных исследований. На период 2006—2010 гг. институт определен головной организацией-исполнителем по подпрограмме «Малотоннажная химия» Государственной научно-технической программы (ГНТП) «Химические технологии и производства», подпрограмме «Лекарственные средства» ГНТП «Новые лекарственные средства», Государственной комплексной программе научных исследований «Химические реагенты и материалы» и Государственной программе ориентированных фундаментальных исследований «Физиологически активные вещества».

Институт занимает лидирующие позиции в Республике Беларусь в области разработки технологий получения нанокристаллических и аморфных покрытий из металлов, сплавов и композитов на различных подложках; технологий получения ультрадисперсных и композиционных материалов, лекарственных средств на основе полисахаридов; технологий структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров; технологий комплексной переработки растительного сырья с целью получения моторного дизельного биотоплива и других видов топлива; технологий переработки техногенных отходов, содержащих драгоценные металлы. Результаты деятельности института по указанным направлениям оказали и оказывают существенное влияние на развитие химико-фармацевтической и химической промышленности, здравоохранения, машино- и приборостроения, а также на решение проблемы создания золотовалютных резервов Республики Беларусь.

В рамках разработанной НИИ ФХП БГУ совместно с концерном «Белнефтехим» и другими заинтересованными Государственной программы по обеспечению производства дизельного биотоплива в Республике Беларусь на 2007—2010 гг. (утверждена постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 1760 от 17. 12. 2007 г.) институт в последние годы активно участвует в создании производств биотоплива в ОАО «ГродноАзот», ОАО «Могилевхимволокно» и РУП «Белоруснефть». В 2007 г. в ОАО «ГродноАзот» введена в промышленную эксплуатацию первая в республике установка по производству дизельного биотоплива из рапсового масла мощностью 5 тыс. т в год и установка по производству смесового дизельного биотоплива мощностью 100 тыс. т в год по технологиям, разработанным в НИИ ФХП БГУ.

К числу других эффективных разработок, выполненных за последние пять лет и нашедших практическое применение, можно отнести следующие:

- новые лекарственные препараты различного спектра действия: «Нитрамил», «Процелан» (производятся РУП «Борисовский завод медпрепаратов»), «Бутаминофеновая мазь», «Гидроксикарбамид», «Цитосорбин» (РУП «Белмедпрепараты»), «Диасорб-гель» (РУП «Диалек»);
- пакет химических, электрохимических и пирометаллургических технологий переработки электронного лома и других техногенных отходов, содержащих драгоценные металлы (НП РУП «Унидрагмет БГУ»);

- технология очистки загрязненной воды в экстремальных ситуациях (МЧС Республики Беларусь);

- технология электрохимического осаждения сплава никель — бор на различные изделия вместо драгоценных металлов и хрома (ОАО «Минский часовой завод», РУП ДП «Зенит» (г. Могилев), РУП «Минский электромеханический завод», РАУП «Гомельское ПО «Кристалл», РУП «Минский механический завод им. С. И. Вавилова», Завод «Спутник» (г. Молодечно));

- технологии получения композиций на основе полиэлектrolитного гидрогеля «Гисинар» для предпосевной инкрустации семян, обеспечивающих повышение урожайности сельскохозяйственных культур на 2—6 ц/га (ООО «ШАУЭР ГРУПП», г. Минск);

- технологии получения высокоэффективных экологически безопасных дезинфицирующих средств «Валисан», «Нависан», «Суперсепт» и других для обработки оборудования, животноводческих и птицеводческих помещений, а также помещений перерабатывающих предприятий пищевой промышленности (УП «Валибел» (г. Минск), НПК «Навигатор» (г. Гродно));

- технологический процесс получения гидролизата панкреатического для микробиологических питательных сред (ООО «НПЦ Химмедсинтез», г. Минск);

- технологии выделения концентрата витаминов Е и F из рапсового масла для кормовых добавок (СЗАО «Гроднобиопродукт»);

- технология производства стабилизированного пищевого льняного масла (ООО «Клуб «Фарм-Эко», Брестская область);

- технология демонтажа обмоток статоров электродвигателей гидролитическим способом (на предприятиях «Белэлектроремонт»);

- технология получения нефтеполимерной олифы и нефтеполимерных смол каталитическим методом (ОАО «Пигмент», Российская Федерация) и др.

Созданный при непосредственном участии института в БГУ научно-производственный комплекс позволяет осуществлять полный цикл научно-инновационной деятельности — от проведения фундаментальных и прикладных исследований в области химических наук до организации и выпуска на собственной базе и унитарными предприятиями БГУ широкого спектра продуктов малотоннажной химии. В настоящее время институт имеет две лицензии и сертификат продукции собственного производства (выдан Белорусской торгово-промышленной палатой) на выпуск 16 видов химических продуктов и материалов. На базе института организован выпуск более десяти видов порошков и проявителей для дактилоскопической экспертизы (потребитель — МВД Республики Беларусь); пяти видов средств для очистки, дезинфекции и хранения контактных линз под зарегистрированной в Беларуси, Российской Федерации и Украине торговой маркой «Мультирол»; газогенерирующих систем для культивирования микроаэрофилов, анаэробов и капрофилов; оттискового материала альгинатного типа МОАТ-1 для ортопедической стоматологии (Министерство здравоохранения); протеолитических ферментов (предприятия химико-фармацевтической промышленности); антифрикционных и противоизносных присадок к моторным маслам (Министерство транспорта и коммуникаций); борсодержащих композиций для растворов электрохимического никелирования (Министерство промышленности); комплектов растворов для аэрозольно-струйной металлизации, используемых при получении голографических знаков, и другой мелкосерийной и малотоннажной продукции.

На протяжении всего времени существования в НИИ ФХП БГУ проводится целенаправленная работа по подготовке кадров высшей квалификации. Институт является бесспорным лидером среди научно-исследовательских организаций химического профиля в Республике Беларусь по подготовке кандидатов и докторов наук. На базе института подготовлены и защищены 21 докторская и 176 кандидатских диссертаций, в том числе за последние 10 лет — 10 докторских и 58 кандидатских диссертаций. Помимо удовлетворения собственных потребностей в кадрах высшей квалификации, институт готовит высококвалифицированных специалистов для преподавания в БГУ и других учебных заведениях, а также для работы в научных учреждениях и научно-производственных предприятиях.

Институт осуществляет плодотворное научно-техническое сотрудничество с рядом научных центров России (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна; Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск; Санкт-Петербургский технологический институт; Институт химической физики РАН, г. Черноголовка); Германии (Институт физики Дортмундского университета, Физико-химический институт Гамбургского университета, Институт им. Отто Шотта Йенского университета, Лейпцигский университет, Институт вирусологии и противовирусной терапии (г. Йена)); Кореи (Корейский институт промышленных технологий, Корейский институт материаловедения); Нидерландов (Лейденский университет); Китая (Хэйлунцзянский институт нефтехимии); Японии (Университет г. Киото); Португалии (Университет г. Авейру) и др.

По результатам выполненных исследований изданы 45 монографий, сборников научных трудов, материалов конференций и справочных изданий, 16 учебных пособий для студентов химических специальностей (из них 5 — с грифом Министерства образования Республики Беларусь), сотрудниками института опубликовано около 5000 научных статей и более 3800 тезисов докладов, в том числе за последние 5 лет — 1134 и 812 соответственно.

Разработки института защищены 788 авторскими свидетельствами СССР и патентами на изобретения и полезные модели (из них за последние пять лет получено 36 патентов); зарегистрировано 9 товарных знаков (за последние пять лет — 7); заключено 9 лицензионных договоров (за последние пять лет — 7) на право использования объектов промышленной собственности, созданных в институте.

В 2004—2008 гг. разработки института отмечены 24 медалями (9 золотых, 6 серебряных, 8 бронзовых и одна специальная) и 11 дипломами на международных выставках и салонах.

Научный и кадровый потенциал института позволил ему выдвинуться в число ведущих научных учреждений химического профиля страны: НИИ ФХП БГУ трижды (2005 г. — 1-е место, 2006 г. — 2-е место, 2007 г. — 1-е место) признавался победителем республиканского соревнования за достижение наилучших результатов в выполнении основных целевых показателей прогноза социально-экономического развития страны среди организаций науки и научного обслуживания и Указами Президента Республики Беларусь от 28 апреля 2006 г., № 279, от 30 апреля 2007 г., № 204 и от 29 апреля 2008 г., № 239 занесен на Республиканскую доску Почета.



Г. П. Шевченко, Г. Е. Малашкевич, С. В. Ващенко,
Ю. В. Бокшиц, Л. Т. Потапенко, С. К. Рахманов

ФОРМИРОВАНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu-СОДЕРЖАЩИХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Большой интерес, проявляемый в последние годы к наноструктурированным системам как объектам фундаментальных и прикладных исследований, связан с возможностью эффективного управления их свойствами (оптическими, каталитическими и др.) за счет варьирования размера составляющих элементов и их структурной организации. Одним из подходов к созданию наноструктурированных систем является получение нанокомпозитов, в которых ультрадисперсные частицы стабилизированы в полимерных или оксидных матрицах. При этом матрица в значительной мере определяет размеры, а в некоторых случаях и морфологию наночастиц, а инкорпорирование наночастиц может в свою очередь приводить к изменению структуры и свойств матрицы [1—5].

В оптоэлектронике в настоящее время актуальна задача поиска наносистем, которые могли бы при возбуждении светом эффективно люминесцировать в заданной области спектра. Перспективными материалами с этой точки зрения являются оксидные системы, содержащие ионы редкоземельных элементов, однако из-за малых величин ширины и сечений внутриконфигурационных полос поглощения этих активаторов они не могут обеспечить высокую интенсивность люминесценции, что существенно ограничивает их применение. В этом плане перспективным представляется дополнительное легирование таких пленок серебром. Так, известно, что ионы и кластеры серебра могут выполнять роль сенситизаторов люминесценции ионов редкоземельных элементов в оксидных матрицах, а близкое соседство серебряных наночастиц — способствовать значительному увеличению интенсивности их люминесценции [6—9]. В качестве основной причины такого увеличения рассматривается воздействие на ионы Ln^{3+} высоконеоднородного поля, порождаемого колебаниями электронной плазмы в наночастицах $(\text{Ag}^0)_m$ и приводящего к увеличению вероятности оптических переходов этих ионов в полосах, совпадающих с полосой поверхностного плазмонного поглощения наночастиц. Сказанное делает актуальным поиск методов формирования металлических наночастиц заданной дисперсности и морфологии в оксидных пленках без использования восстановителей, в присутствии которых может происходить дезактивация возбужденных состояний редкоземельных активаторов.

В данной статье представлены результаты исследования процессов формирования наночастиц серебра, золота и их биметаллов в тонкопленочных оксидных системах, формируемых коллоидно-химическим способом, при термическом воздействии в окислительной атмосфере и их влияния на люминесценцию ионов Eu(III).

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Исследуемые образцы пленок формировали центрифужным способом послойным нанесением на кварцевые подложки композитных зольей GeO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 , легированных Ag(I) и Au(III), с сушкой каждого слоя на воздухе при 150—300 °C в течение 5 мин, и последовательно отжигали в интервале 300—900 °C (30 мин при каждой температуре). В качестве исходных использовали золь SiO_2 (pH = 3,7, $w = 3,0$ масс. %), полученный ионообменным способом из силиката натрия, золь GeO_2 (pH = 8,0, $w = 7,5$ масс. %), полученный переосаждением реактивного GeO_2 в присутствии аммиака, и золь Al_2O_3 (pH = 5,5, $w = 3,0$ масс. %), полученный гидролизом $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ водным раствором аммиака. Все золи устойчивы в течение нескольких месяцев, размер частиц дисперсной фазы в них составлял 5—35 нм. При получении композитных зольей в исходный оксидный золь добавляли расчетное количество водных растворов AgNO_3 и HAuCl_4 , перемешивали для равномерного распределения компонентов и подвергали УЗ-обработке в течение 2 мин.

Морфологию и размер частиц в пленках изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-100. Спектры светослабления (ССО) пленок регистрировали на спектрофотометре Cary-500 и SPECORD M40 UV — VIS. Для идентификации продуктов, формируемых в изучаемых системах в процессе термообработки, использовали РФА, ДСК, ИК-исследования порошков ксерогелей, полученных высушиванием на воздухе (50 °C) соответствующих зольей и отожженных в тех же условиях, что и пленки. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием CoK_α и CuK_α излучения, ДСК-анализ — на дериватографе NETZSCH STA 449 C.

Системы GeO_2 —Ag, SiO_2 —Ag

На основании результатов оптической спектроскопии (рис. 1), рентгенофазового (рис. 2), термического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии (рис. 3) установлено, что в пленках GeO_2 — Ag^+ при температурах 150—350 °C формируются полидисперсные частицы серебра от 5 нм (150 °C) до 30—50 нм (350 °C) (низкотемпературная фаза серебра) в результате разложения исходной соли серебра в виде аммиачного комплекса. С увеличением температуры в интервале 500—600 °C эти частицы взаимодействуют с GeO_2 с формированием фазы германата серебра $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, который при тем-

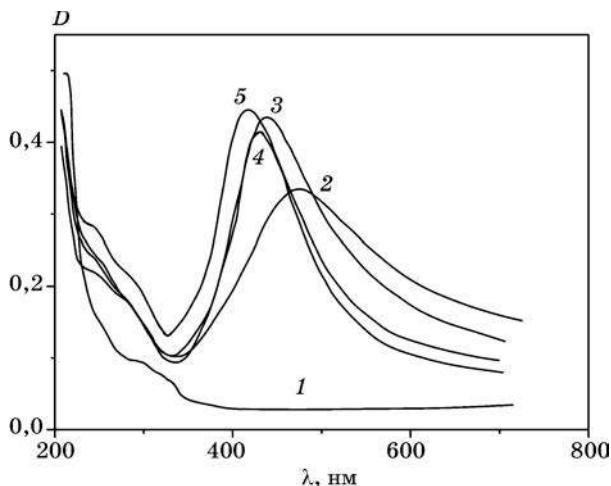


Рис. 1. ССО пленок состава (мольн. %) $90\text{GeO}_2\text{—}10\text{Ag}$, прогретых при температурах, °C:
1 — 150; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 800

a — GeO_2 гекс

б — GeO_2 тетр

в — $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ гекс

г — Ag

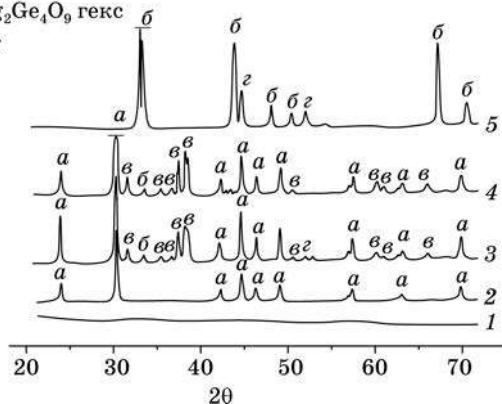


Рис. 2. Рентгенограммы ксерогеля состава $90\text{GeO}_2\text{—}10\text{Ag}$, прогретого при температурах, °C:
1 — 150; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 800

пературе выше $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ подвергается разложению на серебро и диоксид германия тетрагональной модификации [5, 10—12]. Образующиеся при этом наночастицы серебра (высокотемпературное серебро) характеризуются меньшими размерами (10—20 нм) и более узким распределением по размерам, чем низкотемпературная фаза серебра. Реализация указанного механизма формирования наночастиц серебра обеспечивает их высокую устойчивость к окислению вплоть до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

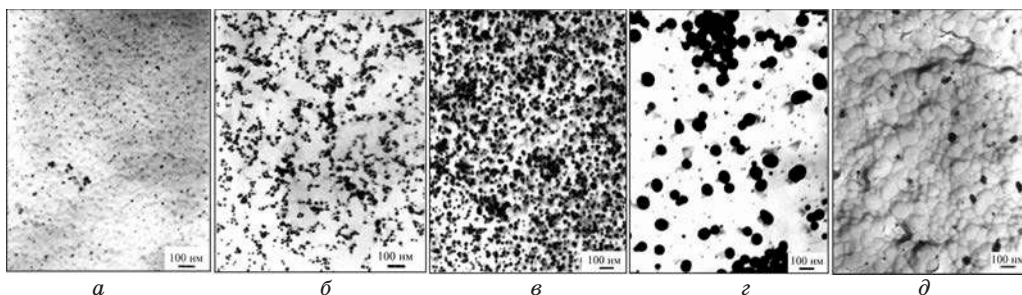


Рис. 3. ЭМ-изображения пленок $90\text{GeO}_2\text{—}10\text{Ag}$, прогретых при температурах, °C:
а — 150; б — 350; в — 500; г — 600; д — 800

Аналогичные процессы протекают и в пленках $\text{SiO}_2\text{—Ag}^+$ [13], что подтверждается данными оптической спектроскопии и РФА. Так, в оптических спектрах пленок $\text{SiO}_2\text{—Ag}^+$ (рис. 4) при температуре 350 °C появляется широкая полоса поглощения в видимой области с максимумом при 430 нм, связанная с образованием полидисперсных частиц серебра за счет разложения AgNO_3 . При дальнейшем прогреве пленок при 500 °C окраска и оптическое поглощение исчезают. После прогрева при 600 °C и выше пленки приобретают лимонно-желтую окраску, а в их ССО при 800 °C появляется интенсивная узкая симметричная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм, характерная для наночастиц серебра размером 10—15 нм. По данным РФА (рис. 5), в соответствующих ксерогелях, прогретых при 500—800 °C, наблюдается появление кристаллических фаз серебра и диоксида кремния — кристобалита и α -кварца. Прогрев при 800 °C ксерогелей SiO_2 , выделенных из аналогичных зольей, не содержащих ионов серебра, не приводит к кристаллизации диоксида кремния, он остается аморфным.

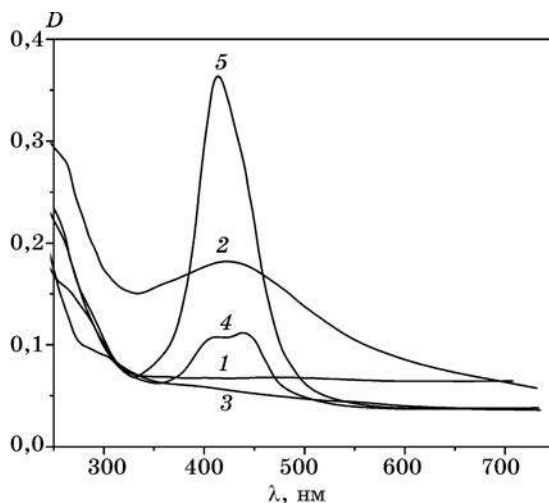


Рис. 4. ССО пленок состава (мольн. %) $90\text{SiO}_2\text{—}10\text{Ag}$, прогретых при температурах, °C:
1 — 150; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 800

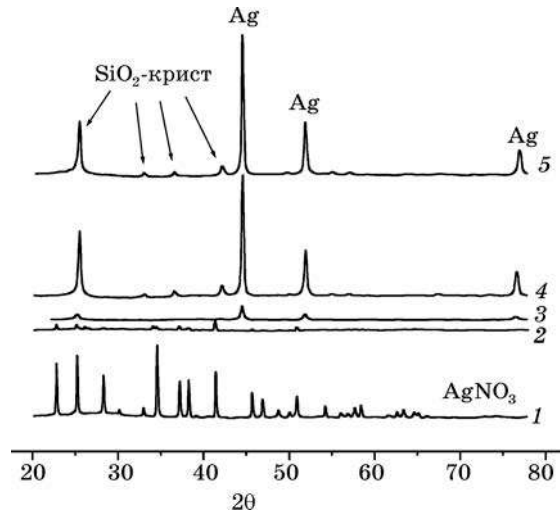


Рис. 5. Рентгенограммы ксерогелей состава $90\text{SiO}_2-10\text{Ag}$, прогретых при температурах, °C: 1 — 150; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 800

Системы GeO_2-Au , $\text{SiO}_2-\text{GeO}_2-\text{Au}$

В пленках GeO_2-Au (III) и $\text{SiO}_2-\text{GeO}_2-\text{Au}$ (III) в температурном интервале 300—900 °C, в соответствии с данными оптической спектроскопии (рис. 6, а), РФА (рис. 7) и электронной микроскопии (рис. 8), образуются наночастицы золота [14]. По данным термического анализа (рис. 9), их образование при 300 °C

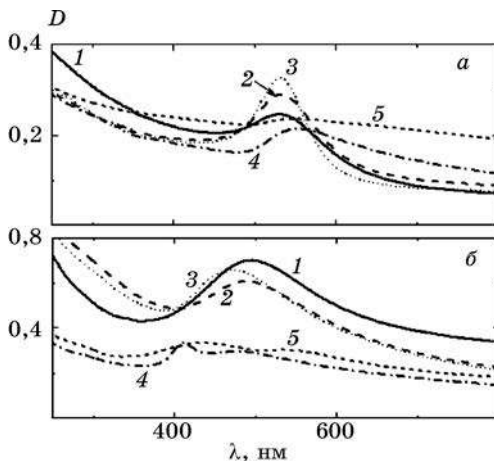


Рис. 6. ССО пленок состава (мольн. %) $95\text{GeO}_2-5\text{Au}$ (а) и $80\text{GeO}_2-15\text{Ag}-5\text{Au}$ (б). $T_{\text{отж}}$, °C: 1 — 300; 2 — 500; 3 — 700; 4 — 900; 5 — 1100

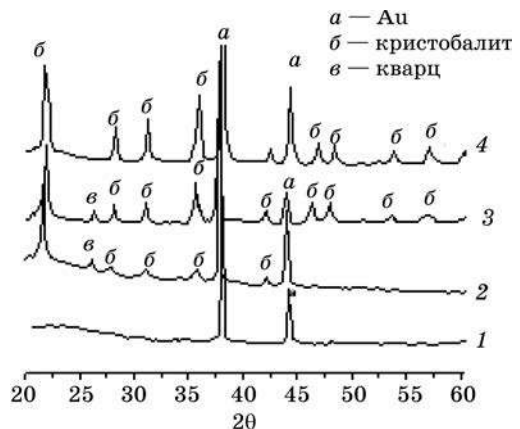


Рис. 7. Рентгенограммы ксерогелей состава $85\text{SiO}_2-14\text{GeO}_2-1\text{Au}$, прогретых при температурах, °C: 1 — 300; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900

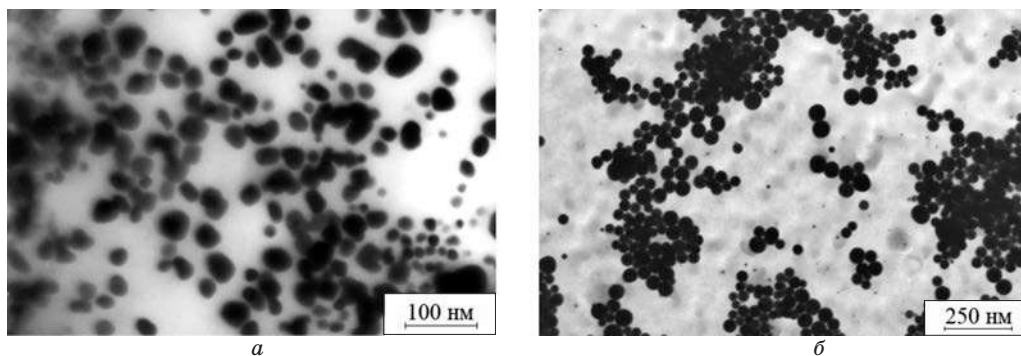


Рис. 8. ЭМ-изображения пленок состава $85\text{SiO}_2\text{—}14\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$ (а, б),
прогретых при температурах, °С:
а — 300; б — 800

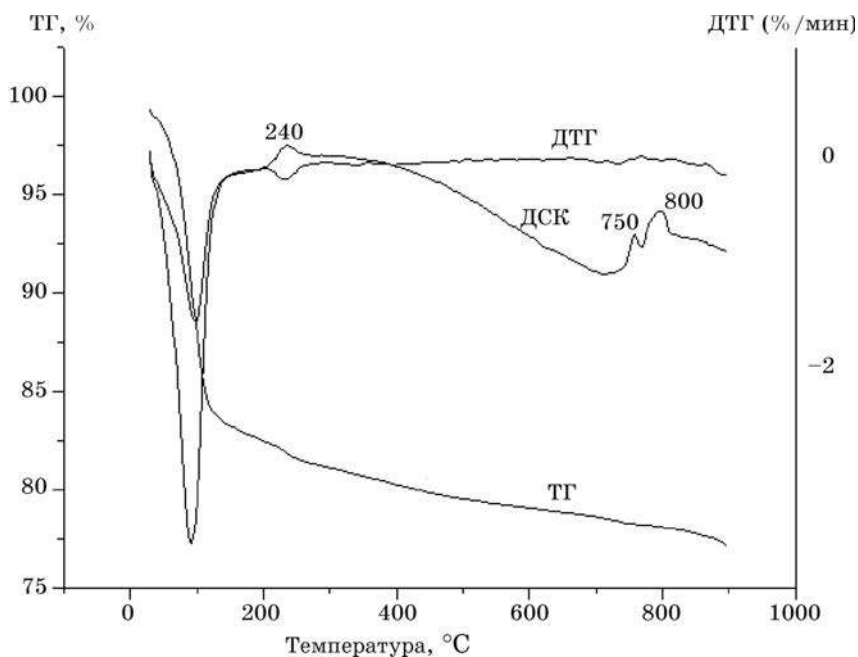


Рис. 9. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)
образцов ксерогелей состава $85\text{SiO}_2\text{—}14\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$

можно связать с разложением HAuCl_4 . Размер Au-наночастиц в зависимости от температуры изменяется в пределах 10—25 нм (300 °С) до 25—50 нм (800 °С), а форма частиц — от округлой до сферической с четкой огранкой с одновременным уменьшением их полидисперсности. В связи с большей устойчивостью золотых наночастиц к окислению взаимодействия их с матрицей не происходит. Роль матрицы в этом случае заключается в стабилизации малых частиц Au и предотвращении их агрегации.

Системы $\text{GeO}_2\text{—Ag—Au}$

При совместном присутствии в пленках GeO_2 ионов серебра и золота при $300\text{ }^\circ\text{C}$ образуются наночастицы сплава Ag—Au , о чем свидетельствует появление в ССО широкой плазмонной полосы, которая занимает промежуточное положение ($\lambda_{\text{max}} = 470\text{ нм}$) между плазмонными полосами наночастиц индивидуальных металлов (рис. 6, б). Возникновение в ССО пленки этого же состава при $T_{\text{отж}} = 900\text{ }^\circ\text{C}$ двухпиковой структуры с максимумами, характерными для плазмонного спектра поглощения индивидуальных наночастиц серебра и золота, возможно, обусловлено окислением серебра в биметаллической частице с образованием фазы германата и его термоллизом. Судя по длинноволновому смещению и уширению соответствующих полос при $T_{\text{отж}} = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, эти наночастицы сохраняются, претерпевая лишь сплавление в более крупные [14].

Отметим тот факт, что формирование нанофаз серебра, золота в оксидных матрицах оказывает влияние на характер фазовых превращений, протекающих в оксидной матрице при нагревании. Это влияние для пленок GeO_2 заключается в снижении температуры кристаллизации фазы тетрагонального GeO_2 , для пленок SiO_2 — в снижении температуры образования фазы α -кварца и кристобалита.

Системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ag}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Au}$

В пленках $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ag}^+$ независимо от температуры отжига вплоть до $900\text{ }^\circ\text{C}$ не формируется фаза серебра: в ССО отсутствует полоса плазмонного поглощения, характерная для наночастиц Ag , а, по данным РФА, ксерогели, полученные из соответствующего золя, рентгеноаморфны. Можно предположить, что ионы серебра уже на стадии формирования пленок ($150\text{—}300\text{ }^\circ\text{C}$) взаимодействуют с матрицей, встраиваясь в решетку оксида алюминия по механизму ионного обмена с образованием прочных связей Al—O—Ag [15], которые не позволяют выделить серебру в виде отдельной фазы при последующем прогреве. Такое предположение подтверждается также данными термического анализа ксерогелей Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ag}^+$ (с 10 мольн. % серебра), проведенного на воздухе в интервале температур $100\text{—}900\text{ }^\circ\text{C}$. Дериватограммы этих образцов идентичны и обнаруживают только эндоэффекты в области температур $245\text{—}255\text{ }^\circ\text{C}$ и $300\text{—}320\text{ }^\circ\text{C}$, обусловленные соответственно удалением химически связанной воды и разложением азотной кислоты, используемой в качестве пептизатора для получения оксидного золя. При легировании пленок Al_2O_3 золотом, в отличие от серебра, в температурном интервале $300\text{—}900\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается образование наночастиц золота, размер которых с ростом температуры незначительно увеличивается.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu -СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Ранее обнаружено многократное увеличение интенсивности люминесценции ионов европия в пленках GeO_2 с содержанием Eu^{3+} 10—15 мольн. % и Ag^+ 10—20 мольн. % после прогрева на воздухе при температурах $650\text{—}750\text{ }^\circ\text{C}$ и

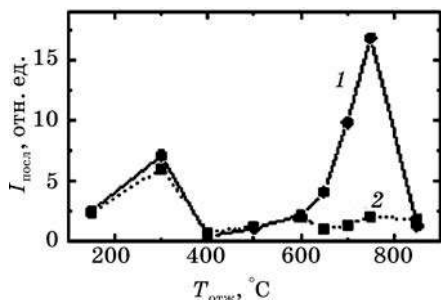


Рис. 10. Зависимости интегральной интенсивности люминесценции Eu^{3+} от температуры прогрева для пленок составов: $70\text{GeO}_2\text{—}20\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}10\text{Ag}$ (1) и $80\text{GeO}_2\text{—}20\text{Eu}_2\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{в}} = 280$ нм

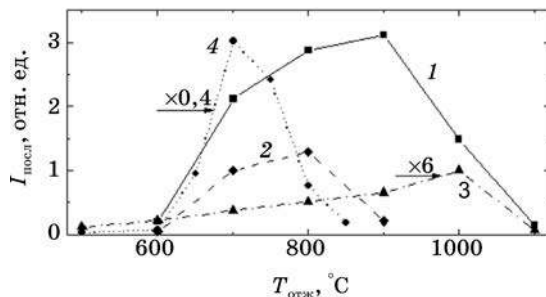


Рис. 11. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции Eu^{3+} от температуры прогрева для пленок составов: $79,7\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}10\text{Ag—}0,3\text{Au}$ (1); $69,4\text{GeO}_2\text{—}15\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}15\text{Ag—}0,6\text{Au}$ (2); $70\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}15\text{Ag—}5\text{Au}$ (3); $75\text{GeO}_2\text{—}10\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}15\text{Ag}$ (4). $\lambda_{\text{в}} = 280$ нм

возбуждении светом с $\lambda = 280$ нм (рис. 10) [14, 16]. Заметим, что активация пленок $\text{GeO}_2\text{—Ag}^+$ ионами Eu^{3+} вследствие их конкуренции с серебром за образование фазы германата усложняет процессы, протекающие в пленках при прогреве, однако особенность химических превращений в них с температурой не изменяется [16]. С учетом результатов, представленных в первом разделе статьи, можно предположить, что наблюдаемый эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов европия при $600^\circ\text{C} < T_{\text{отж}} < 800^\circ\text{C}$ обусловлен окислением высокотемпературного серебра, образующегося в результате термического разложения германата серебра. При этом, по-видимому, формируется значительная доля изолированных ионов серебра и олигомерных кластеров Ag_m^{n+} на поверхности серебряных наночастиц, которые их стабилизируют, и одновременно реализуются химические связи Eu—O—Ag . Это позволяет добиться в указанном интервале температур высокого (близко к 100 %) квантового выхода передачи электронных возбуждений редкоземельному активатору от ионов и олигомерных кластеров серебра. Подчеркнем, что при полном окислении наночастиц серебра в пленках ($T_{\text{отж}} > 800^\circ\text{C}$) эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} не наблюдается.

Увеличение интенсивности люминесценции ионов европия наблюдается и в пленках GeO_2 , легированных серебром и золотом (рис. 11) [14]. При этом установлено, что даже небольшие добавки золота (0,3 мольн. %) существенно изменяют люминесценцию европия и сдвигают температурную область появления эффекта до $T_{\text{отж}} = 800\text{—}900^\circ\text{C}$.

Ниже представлены экспериментальные результаты исследования влияния природы матрицы на спектрально-люминесцентные свойства пленок $\text{GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Ag—Au}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Ag—Au}$ в зависимости от условий их термообработки. Использование матрицы Al_2O_3 обусловлено тем, что в ней не формируются наночастицы серебра и, соответственно, не будут образовываться центры, которые влияют на увеличение интенсивности люминесценции ионов европия.

В данном исследовании пленки формировали, как описано в первом разделе статьи, а Eu(III) вводили в оксидные золи перед добавлением растворов солей благородных металлов в виде раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (в случае пленок на основе золя Al_2O_3) или тартратного комплекса $\text{Eu}^{3+}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (в случае пленок на основе золя GeO_2). Спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2. СЛ записывали при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{в}} = 280$ нм, а СВЛ — при длине волны регистрации $\lambda_{\text{р}} = 615$ нм. Все спектральные измерения проведены при $T = 298$ К.

В работе изучали пленки следующих составов (мольн. %):

74,7 GeO_2 —10,0 Eu_2O_3 —15,0 Ag —0,3 Au (образец Ge1);

74,0 GeO_2 —10,0 Eu_2O_3 —15,0 Ag —1,0 Au (образец Ge2);

74,7 Al_2O_3 —10,0 Eu_2O_3 —15,0 Ag —0,3 Au (образец Al1);

74,0 Al_2O_3 —10,0 Eu_2O_3 —15,0 Ag —1,0 Au (образец Al2).

Спектроскопическое исследование показало, что в спектрах исходных пленок Ge1 и Ge2 наблюдается одна четко выраженная полоса поглощения с максимумом при 470 нм (рис. 12, *a—б*). Такое положение максимума свидетельствует о том, что в пленках при температуре 300 °С происходит формирование сплава Ag—Au в результате термического разложения солей серебра и золота [17, 18]. При этом более высокому содержанию золота (а следовательно, и сплава Ag—Au) в образце соответствует более интенсивная полоса поглощения. После отжига при 700 °С в ССО пленок Ge1 и Ge2 присутствует полоса поглощения с максимумом при 430—435 нм, положение которой при последующем прогреве сдвигается в длинноволновую область до 440—455 нм (800 °С) и 475—500 нм (900 °С) при значительном уменьшении интенсивности. Наблюдаемый сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область с 470 нм (300 °С) до 430—435 нм (700 °С) можно объяснить тем, что с увеличением температуры происходит разрушение биметаллического сплава: серебро окисляется и взаимодействует с оксидной матрицей, а затем при 700 °С появляется вновь в результате терморазложения германата серебра. Наночастицы золота, по-видимому, окислению не подвергаются, но полоса плазмонного поглощения наночастиц золота из-за низкой интенсивности не видна в спектрах описываемых пленок. При дальнейшем прогреве при 800 °С происходит взаимодействие наночастиц серебра и золота с образованием сплава Ag—Au , что приводит к монотонному длинноволновому сдвигу полосы поглощения. Наблюдаемое падение интенсивности поглощения при 900 °С можно связать с частичным окислением серебра.

Тот факт, что в пленках Ge1 и Ge2 в интервале температур 300—700 °С могут протекать химические взаимодействия, косвенно подтверждается данными ЭМ-исследования и рентгенофазового анализа. На ЭМ-снимках пленок Ge1 и Ge2 в зависимости от температуры видны существенные изменения в их морфологии и дисперсности по сравнению с исходными пленками. Так, в пленках Ge1 и Ge2, прогретых при 300 °С, наблюдается большое количество частиц размером 3—7 нм, которые можно отнести к частицам сплава Ag—Au , регистрируемого методом оптической спектроскопии при этой температуре. После прогрева при 500 °С в пленках наблюдается появление агрегатов, которые разрушаются при температуре 700 °С с образованием частиц размером 5—10 нм. После дальнейшего прогрева в пленках присутствуют частицы размером

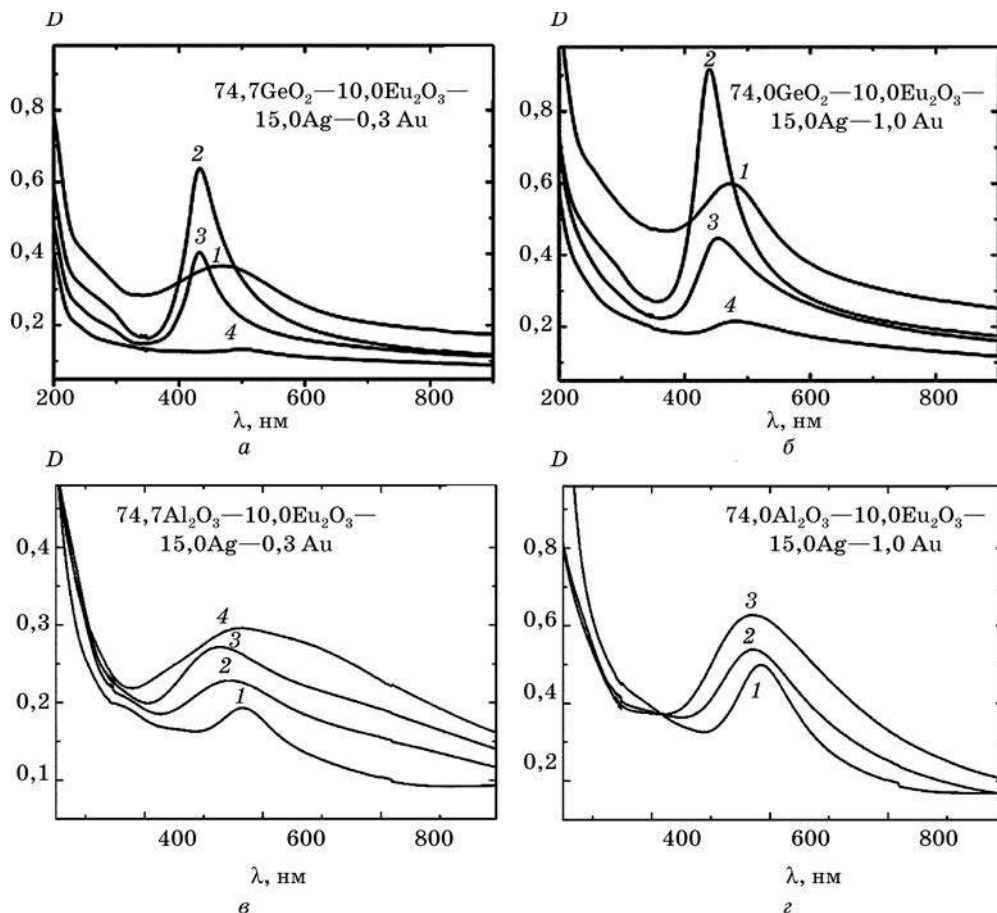


Рис. 12. ССО пленок Ge1 (а), Ge2 (б), Al1 (в) и Al2 (г), прогретых при температурах, °С:
 1 — 300; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900

10—20 нм (800 °С) и 10—40 нм (900 °С). При температуре 500 °С происходит также усложнение рентгенограмм соответствующих ксерогелей. Рентгенограммы содержат помимо рефлексов, которые с одинаковой вероятностью можно приписать серебру, золоту или сплаву Ag—Au (вследствие идентичности параметров решетки этих металлов), ряд линий, наиболее интенсивные из которых характеризуются $2\theta = 33,10, 35,45, 36,57, 37,10, 37,60$ и которые вследствие близости структурных параметров можно отнести к германатам серебра и европия.

В ССО пленок Al1 и Al2 присутствуют полосы поглощения с максимумами при 560 (Al1) и 580 (Al2) нм, характерные для наночастиц золота (рис. 12, в—г), т. е. образования сплава Ag—Au не наблюдается. При дальнейшем прогреве в диапазоне 700—900 °С во всех спектрах регистрируется полоса, характерная для наночастиц золота ($\lambda_{\text{max}} = 530\text{—}570$ нм), лишь незначительно меняется положение максимума.

По данным РФА, в ксерогеле Al1, прогретом при 300, 500 и 700 °С, присутствует только фаза золота, а при температурах 800—900 °С появляются дополнительные рефлексы, характерные для алюмината европия EuAlO_3 . По данным ЭМ-исследования, в исходных пленках Al1 и Al2, прогретых при 300 °С, присутствуют частицы размером 3—12 нм, которые после прогрева при 500 °С имеют размеры от 5 до 30 нм. Дальнейшая термообработка при 700—900 °С приводит к росту их размеров и уменьшению количества. С учетом данных оптической спектроскопии можно заключить, что в случае образцов Al1 и Al2 при всех температурах прогрева мы наблюдаем частицы золота.

На рис. 13 представлены СЛ и СВЛ пленок Ge1 и Ge2 при разных температурах прогрева. Видно, что интенсивность люминесценции обеих пленок меняется немонотонно: с увеличением температуры прогрева от 300 до 800 °С возрастает, а после прогрева при 900 °С снижается. Наиболее выраженный эффект наблюдается для пленки Ge2, прогретой при 800 °С, для которой интен-

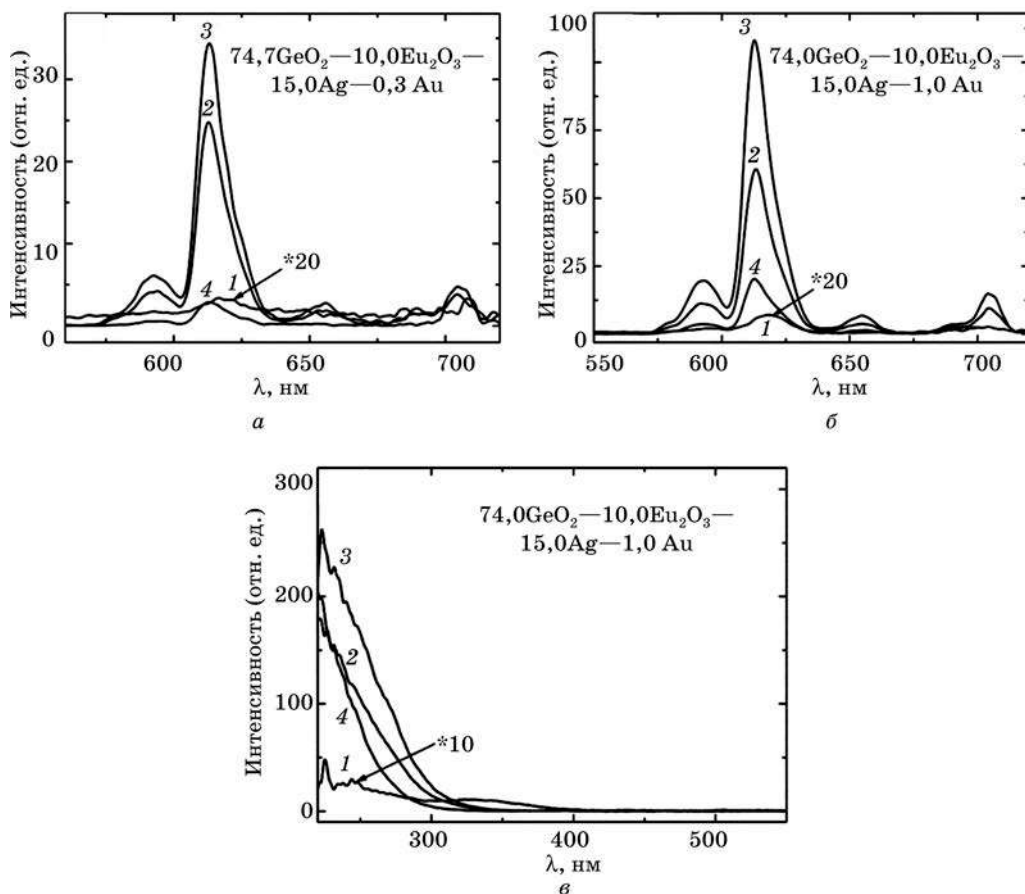


Рис. 13. Спектры люминесценции (а, б) и ее возбуждения (в) для пленок Ge1 и Ge2 в зависимости от температуры прогрева, °С: 1 — 300; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900

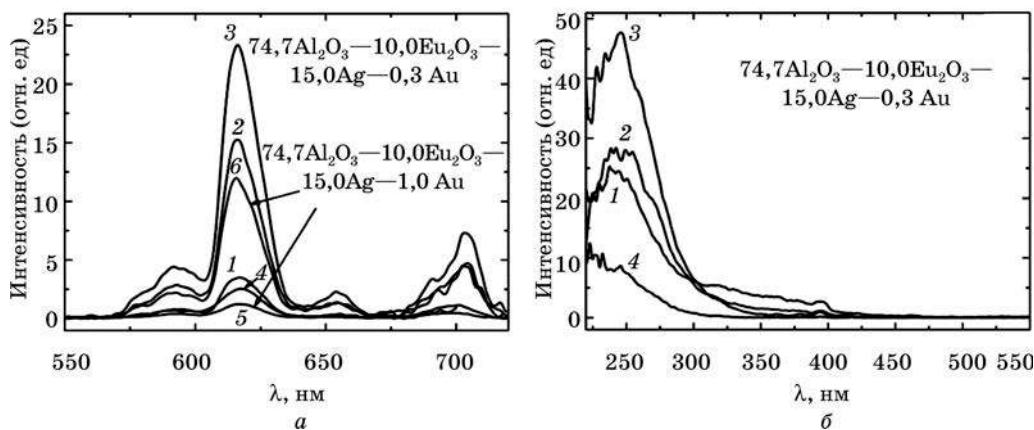


Рис. 14. Спектры люминесценции (а) и ее возбуждения (б) для пленки Al1 в зависимости от температуры прогрева, °С: 1 — 300; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900. Кривые 5 и 6 соответствуют спектру люминесценции пленки Al2, прогретой соответственно при 300 и 800 °С

сивность люминесценции возрастает почти на два порядка по сравнению с исходным образцом. В СВЛ этих пленок при температурах 700—800 °С регистрируется значительное уширение и многократное увеличение интенсивности ультрафиолетовой полосы возбуждения (в области $\lambda = 250$ нм).

В СЛ пленок Al1 и Al2 не наблюдается ярко выраженной зависимости интенсивности люминесценции от температуры прогрева (рис. 14): небольшой рост характерен для температуры 800 °С, при этой же температуре несколько возрастает интенсивность ультрафиолетовой полосы возбуждения в спектре СВЛ. Отметим факт, что в случае матрицы оксида алюминия более интенсивная люминесценция характерна для пленки с меньшим содержанием золота (Al1).

Из изложенных выше результатов можно заключить, что природа оксидной матрицы определяет характер процессов, протекающих в пленках $\text{GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Ag—Au}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Ag—Au}$ при термообработке на воздухе, и таким образом оказывает существенное влияние на оптические свойства изучаемых пленок. В пленках на основе GeO_2 при температуре 300 °С образуются частицы биметаллического сплава Ag—Au , серебро которого в процессе прогрева при 500—700 °С окисляется и взаимодействует с матрицей с образованием фазы германата с последующим ее термоллизом. После прогрева при 800 °С складываются условия, при которых в пленке вновь образуются частицы сплава Ag—Au , но уже начинается окисление серебра на поверхности или в объеме этих частиц. Поскольку при этой температуре наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции ионов европия, то можно предположить, что в этих условиях формируются сложные оптические центры, включающие ионы Eu^{3+} , ионы Ag^+ и олигомерные кластеры серебра Ag_m^{n+} , расположенные на поверхности наночастиц сплава Ag—Au . Особенностью таких центров является эффективная внутрицентровая сенсibilизация люминесценции Eu(III) образующимися олигомерными кластерами. В пленках на основе Al_2O_3 ионы серебра прочно связываются с оксидной матрицей, поэтому при всех температурах прогрева в пленках присутствуют только наночастицы золота. Это приводит к тому, что

образования сложных Eu—Ag_m^{n+} оптических центров, ответственных за эффективную сенсibilизацию люминесценции европия, не происходит.

Влияние наночастиц золота на люминесценцию Eu^{3+} в пленках Al1 и Al2 может проявляться, с одной стороны, в тушении люминесценции путем безызлучательного переноса возбуждения от редкоземельных ионов на металл, а с другой — в увеличении вероятности их оптических переходов. Наблюдаемые изменения в спектроскопическом поведении европия при увеличении температуры прогрева определяются соотношением этих двух процессов. Учитывая тот факт, что для пленки с большим содержанием золота (Al2) характерна более низкая интенсивность люминесценции (см. рис. 14), можно предполагать, что вклад в интенсивность люминесценции ионов европия безызлучательного переноса возбуждения на металл превалирует над вкладом от увеличения вероятности оптических переходов.

Представленные в статье результаты позволяют заключить, что процессы формирования и свойства (спектрально-люминесцентные, размер частиц, распределение по размерам, устойчивость к окислению) наночастиц серебра и золота в тонкопленочных оксидных системах GeO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 при термическом воздействии на воздухе в значительной степени определяются химической природой оксидной матрицы.

В пленках на основе GeO_2 и SiO_2 в интервале температур 500—600 °C происходит взаимодействие серебра с оксидной матрицей с формированием фаз германата и (или) силиката серебра и их последующее терморазложение при температуре выше 700 °C. При этом образуются практически монодисперсные наночастицы серебра (10 нм), устойчивые к окислению. В пленках Al_2O_3 наночастицы серебра не образуются в широком интервале температур (300—800 °C) в результате образования уже на стадии получения пленок прочных связей Al—O—Ag , не позволяющих серебру выделиться в виде отдельной фазы при последующем прогреве.

Формирование наночастиц золота наблюдается во всех исследуемых оксидных матрицах за счет термического разложения HAuCl_4 . Вследствие их устойчивости к окислению они не взаимодействуют с матрицей, а роль матрицы заключается в стабилизации малых частиц золота и предотвращении их агрегации.

Показано, что формирование металлических наночастиц в оксидных пленках влияет на структурно-фазовые превращения самой матрицы, снижая температуру кристаллизации соответствующих оксидов.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств Eu -содержащих тонкопленочных оксидных систем с серебром и золотом показало, что в пленках GeO_2 , прогретых при 800 °C, наблюдается эффективная сенсibilизация люминесценции ионов европия, что связано с формированием при этой температуре сложных оптических центров, включающих ионы европия, простые ионы серебра и олигомерные кластеры серебра Ag_m^{n+} , расположенные на поверхности наночастиц сплава Ag—Au . В пленках на основе Al_2O_3 серебро прочно связывается с матрицей и образования оптических центров, ответственных за эффективную сенсibilизацию люминесценции ионов Eu^{3+} , как в случае пленок GeO_2 , не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балыгин И. Е. // Кристаллография. 1961. Т. 6, вып. 5. С. 727.
2. Altamirano-Juarez D. C., Carrera-Figueiras C., Garnica-Romo M. G. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 2001. Vol. 62, № 11. P. 1911.
3. Garnica-Romo M. G., Yanez-Limon J. M., Gonzalez-Hernandez J. et al. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2002. Vol. 24, № 2. P. 105.
4. Bokshits Yu. V., Potapenko L. T., Serezhkina S. V., Shevchenko G. P. // Materials Science. 2002. Vol. 20, № 4. P. 101.
5. Сережкина С. В., Потапенко Л. Т., Бокиш Ю. В. и др. // Физ. и химия стекла. 2003. Т. 29, № 5. С. 673.
6. Selvan S. T., Hayakawa T., Nagami M. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 7064.
7. Nabika H., Deki S. // Eur. Phys. J. D. 2003. Vol. 24. P. 369.
8. Almeida R. M., Marques A. C. // The 13th Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology. Los Angeles, 2005. P. 143.
9. Pivin C., Sendova-Vassileva M., Lagarde G. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 2955.
10. Serezhkina S. V., Shevchenko G. P., Rakhmanov S. K. // Superlattices and Microstructures. 2004. Vol. 36, № 4. P. 47—54.
11. СЕРЕЖКИНА С. В., ШЕВЧЕНКО Г. П., РАХМАНОВ С. К. Формирование наночастиц серебра в пленках диоксида германия золь-гель методом // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст., посвящ. 25-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2003. С. 168—178.
12. Serezhkina S. V., Tyavlovskaya E. A., Shevchenko G. P., Rakhmanov S. K. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351, № 1. P. 35.
13. Shevchenko G. P., Vashchenko S. V., Bokshits Yu. V., Rakhmanov S. K. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2008. Vol. 45, № 2. P. 143—149.
14. Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., СЕРЕЖКИНА С. В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70, № 11. С. 1662.
15. She X., Flytzani-Stephanopoulos M. // J. Catal. 2006. Vol. 237. P. 79.
16. Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., СЕРЕЖКИНА С. В. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49, вып. 10. С. 1804—1814.
17. Link S., Wang Z. L., El-Sayed M. A. // J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103. P. 3529.
18. Han S. W., Kim Y., Kim K. // J. Colloid and Interface Sci. 1998. Vol. 208. P. 272.



В. В. Паньков,
М. И. Ивановская, Д. А. Котиков

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$

Наноразмерные композиты на основе SiO_2 и Fe_2O_3 представляют интерес в качестве катализаторов, оптических и магнитных материалов, магниторезистивных сенсоров [1—5]. Как правило, диоксид кремния в качестве матрицы для стабилизации наноразмерных частиц металлов и оксидов различной химической природы синтезируется классическим золь-гель методом, основанным на гидролизе в контролируемых условиях кремнийорганических соединений. В нанокompозит, в зависимости от его назначения, оксид железа может быть введен разными методами [6—8]. В данной работе рассматриваются структурные особенности и магнитные свойства нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$, которые изготовлены сочетанием традиционного метода синтеза золя и разрабатываемого в НИИ ФХП БГУ золь-гель метода синтеза Fe_2O_3 , основанного на использовании неорганических прекурсоров [9]. Достоинство этого метода состоит в том, что он позволяет контролировать структуру образующегося оксида железа на стадии получения золя и ксерогеля, что важно для создания наноструктурированных сложнооксидных материалов с заданными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанокompозиты получали смешением зольей диоксида кремния и гидроксидов железа [10]. Золь $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ синтезировали гидролизом тетраэтоксисилана. Для придания пористой структуры в золь вводили порошок аэросила [11]. С целью формирования оксидной фазы Fe_2O_3 с разной структурой соответствующие золи получали из продуктов гидролиза соли Fe(III) (для формирования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и смеси солей Fe(II)/Fe(III) (для формирования $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [12]. Исследовали нанокompозиты, различающиеся содержанием Fe_2O_3 и температурой (100—1100 °C) термообработки, при этом основное внимание было уделено изучению структурных особенностей и магнитных свойств композитов с максимально возможным в объемных ксерогелях SiO_2 содержанием Fe_2O_3 .

Структурно-фазовое состояние образцов исследовали методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК, ЭПР и ЯГР-спектроскопии. Температурную зависимость удельной намагниченности измеряли методом Фарадея в магнитном поле 0,86 Тл в режиме нагревания — охлаждения в интервале 77—900 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия (ЭМ). Методом ЭМ в исходном образце $\text{SiO}_2\text{--}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3,5 масс. %) наблюдали сферические частицы двух типов: оксида железа размерами 2—3 нм и диоксида кремния — 20—40 нм. С увеличением температуры прогрева размер частиц Fe_2O_3 увеличивается незначительно и после прокаливания при 750 °С составляет 3,0—3,5 нм.

В случае образцов $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. %) частицы оксида железа хорошо отделяются от матрицы при препарировании образцов. В исходном образце $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ частицы оксида железа имеют размеры 2—3 нм, а частицы матрицы — 15—25 нм (рис. 1, а). С увеличением температуры прокаливания до 300—500 °С размер частиц в $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ изменяется незначительно. И только после прокаливания при 750 °С наблюдаются заметные в ЭМ изменения дисперсности: обнаруживаются частицы Fe_2O_3 двух размеров — 4,5—5,0 нм и 2—3 нм, размер частиц SiO_2 при этом составляет 25—40 нм (рис. 1, б).

Можно отметить не только высокую дисперсность, но и однородность в распределении частиц оксида железа по размерам. Раздельное существование в диспергированных образцах $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ частиц оксида железа и кремнезема может свидетельствовать об отсутствии между ними химического взаимодействия. Эти результаты подтверждаются рассмотренными ниже данными ИК-спектроскопии, указывающими на отсутствие химической связи Fe—O—Si в композите $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В образце $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, прокаленном при 1100 °С, частицы Fe_2O_3 методом ЭМ не обнаружены. Это можно объяснить изменением пористости матрицы SiO_2 и исчезновением открытых пор, в результате этого частицы Fe_2O_3 оказываются капсулированными в матрице SiO_2 и не могут быть извлечены при диспергировании образцов. Как известно, при повышении температуры прокаливания от 800 до 1100 °С происходит существенное изменение удельной поверх-

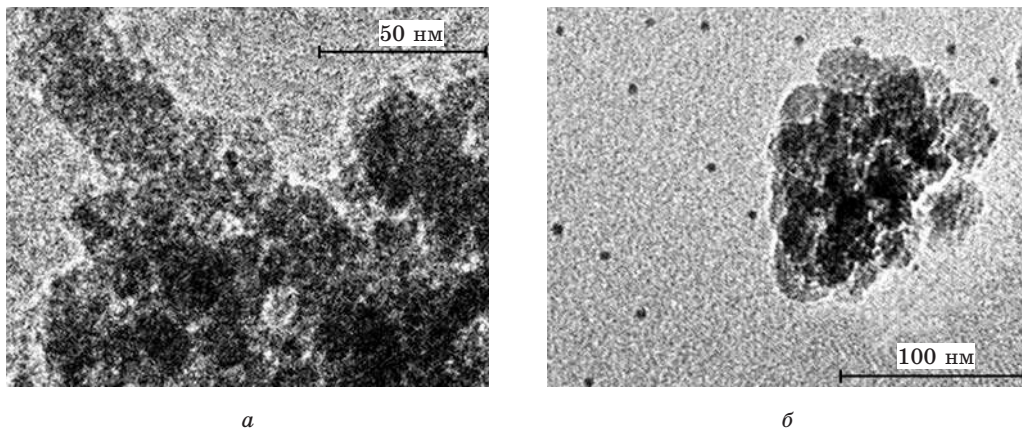


Рис. 1. ЭМ-снимки композита $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3) после термообработки при температурах:
а — 100 °С; б — 750 °С

ности ксерогелей SiO_2 и объема пор: удельная поверхность уменьшается приблизительно в 40 раз, а суммарный объем пор — почти в 60 раз. Ксерогель SiO_2 становится стекловидным с низкой удельной поверхностью и малым объемом пор ($S_{\text{уд}} = 6,2 \text{ м}^2/\text{г}$, $V \sim 0,013 \text{ см}^3/\text{г}$) [13]. Следует отметить и изменение при этом размеров и формы частиц SiO_2 . По-видимому, при высокой температуре имеет место формирование вторичной глобулярной структуры SiO_2 — частицы становятся меньших размеров ($d < 20 \text{ нм}$) и приобретают более объемную форму. В объеме таких глобул мелкие частицы Fe_2O_3 не различимы при использованной методике препарирования образцов для ЭМ.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Образцы $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. %), прокаленные до 750°C , являются рентгеноаморфными. После прокаливания при 900°C наряду с широким гало аморфного диоксида кремния появляется единственный широкий сигнал малой интенсивности, который может соответствовать наиболее интенсивной (100 %) линии как кубической, так и тетрагональной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. После прокаливания при 1100°C наряду с рефlekсами малой интенсивности фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ появляются (более узкие и интенсивные) рефlekсы, относящиеся к гексагональной структуре $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с увеличенными относительно справочных данных параметрами элементарной ячейки (рис. 2). Увеличение параметров элементарной ячейки может быть обусловлено малыми размерами образующейся фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и несовершенством ее кристаллической структуры.

Полученные данные РФА указывают на высокую термическую стабильность фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в нанокompозите $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: частичный фазовый переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит при нагревании до 1100°C . Индивидуальный $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированный аналогичным способом, претерпевает такой структурно-фазовый переход при 430°C [14].

В случае нанокompозита $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ содержания Fe_2O_3 (3,5 масс. %) недостаточно для его обнаружения методом РФА.

Спектроскопия ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектр ЯГР образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (8 масс. % Fe_2O_3) ($t_{\text{прок}}$ 750 и 900°C), записанный при комнатной температуре, представляет собой широкий плохо разрешенный дублет, что свидетельствует о высокодисперсном состоянии оксида железа в композите. Величина изомерного сдвига указывает на присутствие в образцах только состояния Fe(III) . Отсутствие тонкой структуры в спектре ЯГР может быть обусловлено суперпарамагнитным состоянием оксида железа в образце при комнатной температуре, определяемым его высокой дисперсностью и отсутствием взаимодействия между отдельными час-

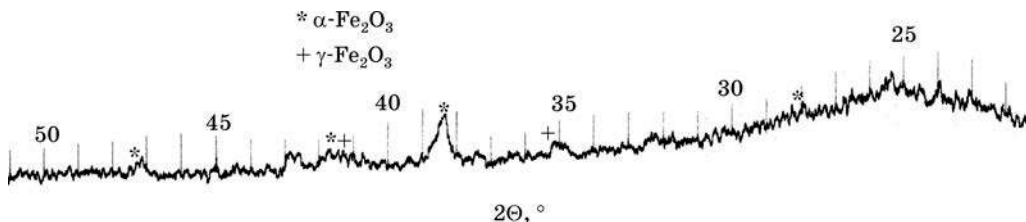


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы композита $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3), прокаленного при 1100°C

тицами. Как известно, в случае кристаллического Fe_2O_3 температура перехода магнитный порядок \rightarrow магнитный беспорядок (T_c) составляет 855 К.

Методом ЭПР исследованы образцы $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с малым (0,08 масс. %) и большим (~8 масс. %) содержанием Fe_2O_3 . Такое сравнение выполнено для того, чтобы установить, обусловлены ли широкие сигналы ЭПР ферримагнитным резонансом магнитной фазы или суперпарамагнитным состоянием кластеров FeO_x .

Спектр ЭПР как исходных, так и прокаленных образцов $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой одинаковой формы изотропный симметричный синглет, различающийся интенсивностью (рис. 3). Параметры спектров указаны в табл. 1.

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР композитов $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, различающихся содержанием Fe_2O_3 и температурой прокаливания

| $T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$ | g | ΔB , мТл | $I_{\text{отн.}}$ |
|---|------|------------------|-------------------|
| $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0,08 масс. % Fe_2O_3) | | | |
| 50 | 2,1 | 80 | 0,5 |
| 750 | 2,1 | 85 | 1,5 |
| 1100 | 2,02 | 75 | 0,1 |
| $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3) | | | |
| 50 | 2,1 | 90 | 3 |
| 750 | 2,1 | 105 | 65 |
| 1100 | 2,1 | 30 | 1 |

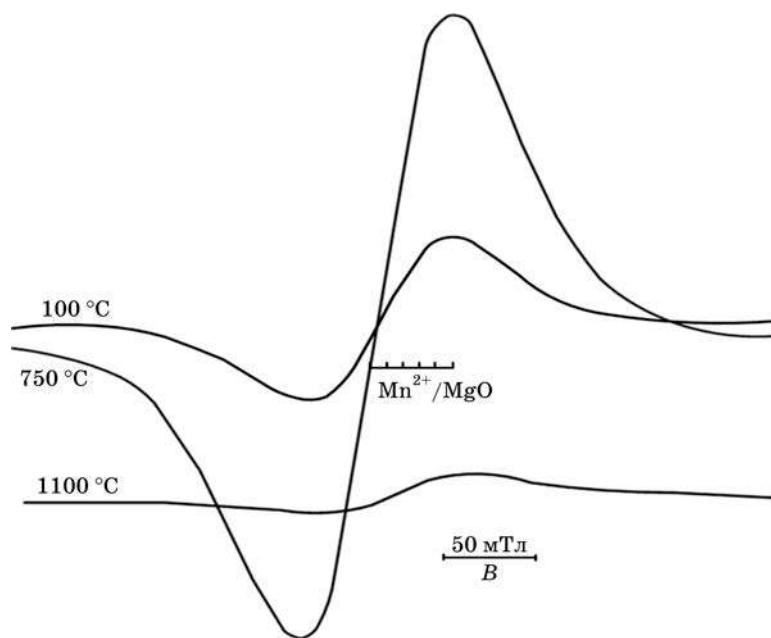


Рис. 3. Спектры ЭПР композита $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0,08 масс. % Fe_2O_3), прокаленного при разных температурах

Согласно литературным данным, сигналы с $g_{\text{ср}} = 2,0\text{—}3,0$ и $\Delta B = 30\text{—}200$ мТл принадлежат ассоциатам Fe(III) , в которых ионы железа находятся в октаэдрической координации в слабых кристаллических полях кубической симметрии. Наблюдаемый широкий сигнал свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии Fe_2O_3 в системе $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Существует критический размер магнитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ниже которого они находятся в суперпарамагнитном состоянии, а выше — в магнитоупорядоченном (ферримагнитном). По данным работы [15], в случае $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ суперпарамагнетизм проявляется при $d \leq 7$ нм, а при $d \sim 8\text{—}9$ нм $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ переходит в ферримагнитное состояние. По данным ЭМ, размер частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в исследованных нами образцах не превышает 5 нм. В наночастицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ тепловые флуктуации изменяют направление спинов и приводят к усреднению магнитного поля на ядре до нуля. Суперпарамагнитные наночастицы (спин $S \geq 33/2$) по магнитным свойствам занимают промежуточное положение между обычными парамагнетиками и массивными ферримагнетиками.

Данные ЭПР подтверждают установленное методом ЭМ отсутствие взаимодействия между частицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и SiO_2 . Частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, по-видимому, находясь в мезопорах матрицы, химически не взаимодействуют с поверхностью SiO_2 . Для получения нанокомпозита $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в качестве предшественника использовали золь, содержащий Fe_3O_4 . В таких системах $\text{SiO}_2\text{—}\text{Fe}_3\text{O}_4$ методом EXAFS показано отсутствие связей Si—O—Fe как в исходных, так и прокаленных образцах [16].

Уменьшение интенсивности сигнала ЭПР ионов Fe^{3+} в композитах после прокаливания при 1100°C обусловлено частичным переходом фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Этим переходом можно объяснить и наблюдаемое при этом изменение величины g -фактора в образце с малым содержанием оксида железа. По-видимому, в образце $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с меньшим содержанием Fe_2O_3 структурная перестройка методом ЭПР регистрируется лучше, чем в образце с большим содержанием железа, где остатки фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вносят большой вклад в конечную форму сигнала и затрудняют интерпретацию экспериментальных данных.

Спектры ЭПР образцов $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отличаются от спектров рассмотренных выше образцов $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В спектре непрогретого образца $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается два сигнала парамагнитных центров с параметрами: сигнал I с $g = 4,3$, $\Delta B = 10$ мТл и сигнал II с $g = 2,00$, $\Delta B = 57,5$ мТл (рис. 4). Сигнал с $g = 4,3$, как правило, обусловлен ионами Fe^{3+} в октаэдрической координации с сильным ромбическим искажением. Известно, что внутридублетный переход $-3/2 \leftrightarrow 3/2$ имеет изотропный g -фактор ($g_{\text{эфф}} = 4,3$) при строго ромбической симметрии внутрикристаллического поля при $\lambda = E/D = 1/3$. Некоторая аксиальность сигнала, хорошо регистрируемая в спектре при 77 К, может быть обусловлена отклонением симметрии координационного окружения иона Fe^{3+} от строго ромбической. Так, аксиальная анизотропность сигнала с $g_{\text{эфф}} = 4,3$ может проявляться в спектре уже при $E/D = 0,327$. Таким образом, сигнал с $g = 4,3$ может быть отнесен к поверхностным ионам Fe^{3+} кластеров или мелких частиц Fe_2O_3 , взаимодействующим с матрицей SiO_2 с образованием приповерхностных центров Fe—O—Si . Это может происходить внутри пор SiO_2 в местах контакта фаз $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

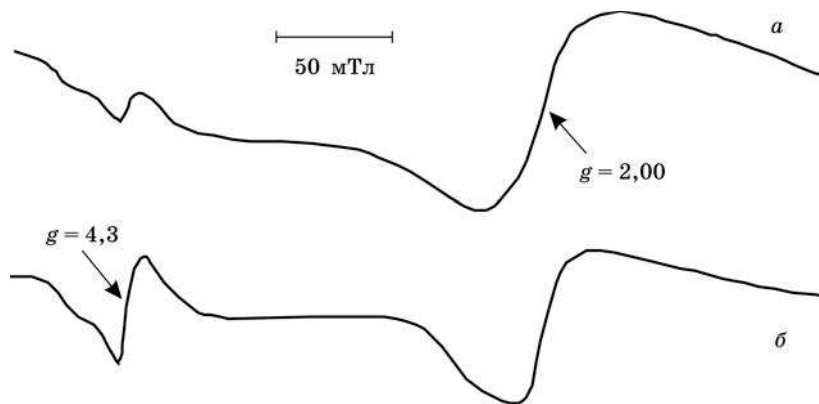


Рис. 4. Спектры ЭПР композита $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3,5 масс. % Fe_2O_3) после термообработки при температурах:
a — 100 °C; *б* — 900 °C

Широкий сигнал II с $g = 2,00$ может быть обусловлен кластерами или очень мелкими частицами Fe_2O_3 . Благодаря малым размерам этих образований и наблюдается парамагнитный сигнал. Сигнал обусловлен переходом $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ в кристаллических полях кубической симметрии со слабым искажением (величины D и E варьируются в интервале $0 \div 0,1 \text{ см}^{-1}$).

Некоторое изменение интенсивности сигналов ЭПР наблюдается только после повышения температуры прогрева до 900 °C (см. рис. 4): сигнал I с $g \approx 4,3$ увеличивается, а сигнал II с $g = 2,00$ уменьшается, при этом уменьшается и его ширина ($\Delta B = 32,3 \text{ мТл}$). Эти изменения могут быть следствием структурных перестроек в композите $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$, связанных с удалением гидроксильных групп и воды, перестройками в рентгеноаморфных фазах и усилением взаимодействия между компонентами в местах контакта фаз Fe_2O_3 и SiO_2 с образованием связей Fe—O—Si между координационно ненасыщенными ионами Fe^{3+} и Si^{4+} .

Как отмечено выше, была использована методика синтеза золя оксигидроксида железа, обеспечивающая формирование при нагревании высокодисперсных частиц Fe_2O_3 . Осаждение оксигидроксида проводили в водных растворах с концентрацией ионов железа 0,1 моль/л и в области pH 4,3—7,5, обеспечивающих образование полиядерных комплексов $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_4]_n^{(2n+1)+}$, имеющих сферическую форму с диаметром 2—4 нм [17]. Считается, что ионы Fe^{3+} в такой частице находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Возможна адсорбция таких многоядерных катионов на частицах кремнезема. При термической дегидратации смешанных ксерогелей в результате удаления воды и гидроксильных групп возможно образование связей Si—O—Fe .

Замещения ионов Si^{4+} ионами Fe^{3+} , по данным ЭПР, в исследованных образцах $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ не происходит. Соответствующие тетраэдрическому окружению ионов Fe^{3+} в узельных позициях кремния сигналы ЭПР в области спектра с $g = 6\text{—}8$ не наблюдаются при 77 К в исследованных нами образцах.

ИК-спектроскопия. Исследование было проведено с целью выявления структурных особенностей состояния высокодисперсного Fe_2O_3 в матрице SiO_2 , которые не могут быть установлены методом РФА в рентгеноаморфных образцах, прокаленных при 100—900 °С. Однако изучение состояний Fe_2O_3 и SiO_2 в нанокompозите методом ИК-спектроскопии имеет определенные сложности. Известно, что частоты колебаний связей Si—O и Fe—O в их оксидных соединениях различаются незначительно. Кроме того, они изменяются в зависимости от условий синтеза образцов, температуры их обработки, оказывающих влияние, прежде всего, на содержание воды и гидроксильных групп. Приводимые в литературе данные для характеристических частот колебаний связей Fe—O и Fe—OH , относимые к разным структурным модификациям оксидов железа, существенно различаются у разных авторов, что может быть связано с присутствием в образцах воды и гидроксильных групп.

Как известно, структурной единицей SiO_2 являются тетраэдры SiO_4 , которые всегда соединяются вершинами и образуют полимерные системы различных размеров. В зависимости от структурных особенностей (цепи, слои, трехмерный каркас) содержание мостиковых Si—O—Si , концевых Si—O , а также Si—OH -связей будет различно. Сложность изучения композитов на основе диоксида кремния состоит в том, что связи Si—O являются сильными, имеют высокий процент ковалентного характера, и замещающие кремний другие ионы при невысокой их концентрации оказывают слабое влияние на характер ИК-спектра в области частот валентных (1100—900 см^{-1}) и деформационных колебаний (460—430 см^{-1}) связи Si—O . Характеристические частоты связи Si—O в тетраэдрах сохраняют постоянство для большой совокупности соединений кремния независимо от того, содержатся ли в них другие ионы даже во второй координационной сфере, хотя замещение ионов Si^{4+} на Fe^{3+} приводит к искажению симметрии окружения, изменению расстояния и ионности связи [18].

С учетом сказанного, для выявления тонких структурных особенностей в $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ сравнивали ИК-спектры композита, прокаленного при разных температурах, со спектрами индивидуального SiO_2 , полученного в аналогичных условиях. При интерпретации спектров использовали собственные данные ИК-спектроскопии для различных модификаций оксида железа.

SiO₂-матрица. ИК-спектры образцов SiO_2 после термообработки при разной температуре представлены на рис. 5. Набор характеристических линий в ИК-спектре образцов SiO_2 , прокаленных при 100—1100 °С, близок к набору для скрытокристаллических форм кремнезема или α -кристобалита с примесью H_2O . В ИК-спектре присутствуют основные полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей Si—O в тетраэдрах SiO_4 , а также полосы поглощения, обусловленные присутствием OH -групп и H_2O в образцах. Частоты наблюдаемых колебаний и их отнесение приведены в табл. 2.

Как известно, для идеальных тетраэдров SiO_4 характерны четыре частоты колебаний: $2F_2$, E , A_1 . При понижении симметрии тетраэдров (в результате присутствия воды, OH -групп, замещения катионов) возможно появление дополнительных полос поглощения или уширение основных.

Таблица 2

Данные ИК-спектроскопии образцов SiO_2 после прогрева при разных температурах

| Полосы поглощения, см^{-1} | | | | Отнесение |
|-------------------------------------|--------|--------|---------|---|
| 100 °C | 300 °C | 900 °C | 1100 °C | |
| 454 | 457 | 455 | 463 | $\delta(\text{O—Si—O})$ |
| 552 | 562 | 559 | 561 | $\delta(\text{O—Si—O})$ |
| 798 | 797 | 801 | 799 | $\nu(\text{Si—O—Si})$ (мостиковые связи) |
| 971 | 971 | 972 | — | $\delta(\text{O—Si})\text{—OH}_{\text{поверх}}$ |
| 1053 | 1059 | 1051 | 1063 | $\nu(\text{O—Si—O})$ |
| 1200 | — | 1200 | — | $\nu(\text{O—Si—O})$ |
| 1352 | — | — | — | $\nu(\text{NO}_3^-)$ |
| 1384 | — | — | — | $\nu(\text{NO}_3^-)$, $\delta(\text{O—H})$ |
| 1466 | 1470 | — | 1467 | $\delta(\text{O—H, H—O—H})$ |
| 1586 | — | — | — | $\delta(\text{O—H, H—O—H})$ |
| 1632 | 1631 | 1629 | 1641 | $\delta(\text{O—H, H—O—H})$ |
| 1869 | 1866 | 1862 | — | $\delta(\text{O—H, H—O—H})$ |
| 1980 | 1981 | 1988 | — | $\delta(\text{O—H, H—O—H})$ |
| 3207 | 3229 | 3229 | — | $\delta(\text{O—H, H—O—H})$ |
| 3406 | 3388 | 3396 | 3375 | $\nu(\text{H—O—H})$ |
| — | — | 3638 | — | $\nu(\text{Si—O—H})_2$ |
| — | — | 3662 | — | $\nu(\text{Si—O—H})_2$ |
| — | — | 3741 | 3744 | $\nu(\text{Si—O—H})$ |

В спектрах исследованных нами образцов диоксида кремния наблюдаются полосы поглощения при частотах 454—456 и 552—562 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям связей O—Si—O , и при 796—801 и ~ 1050 см^{-1} (широкая полоса), соответствующие валентным колебаниям связей Si—O—Si и Si—O . Меньшая величина частоты деформационных колебаний по сравнению с кремнеземом и кварцем (454—456 вместо 468 см^{-1}) может быть обусловлена рыхлостью структуры ксерогеля из-за присутствия в нем большого количества воды. Присутствие в спектре небольшой интенсивности полосы поглощения при 970—972 см^{-1} может быть обусловлено наличием в исследованных образцах связей $(\text{O—Si})\text{—OH}$. Прогрев при высокой температуре (1100 °C) приводит к исчезновению этой полосы поглощения (см. рис. 5), при этом наблюдаются и другие изменения в характере ИК-спектров SiO_2 (см. табл. 2).

Следует отметить, что ИК-спектры ксерогеля SiO_2 после термообработки при 100—900 °C различаются незначительно, и только после прокаливания при 1100 °C в ИК-спектрах появляются изменения, свидетельствующие о совершенствовании структуры и повышении степени кристалличности SiO_2 .

$\text{Si}(\text{OH})_2$) при отжиге силикагелей является результатом удаления воды и сохранения единичных гидроксильных групп, не взаимодействующих с соседними группами.

Композит $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3,5 масс. %). При нагревании указанных образцов композитов наблюдаются те же изменения в ИК-спектрах, что и в случае образцов SiO_2 , не содержащих Fe_2O_3 .

Из полученных данных следует, что в исходном образце по причине высокой концентрации OH-групп и H_2O непосредственное взаимодействие между FeOH и матрицей $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методом ИК-спектроскопии не обнаруживается. Наблюдаемое некоторое увеличение (на $7\text{—}8\text{ см}^{-1}$) характеристических частот колебаний связей Si—O в случае образцов $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ может быть связано с тем, что атом кремния окружен меньшими по размеру группами OH вместо атомов кислорода. Наличие OH-групп на поверхности частиц кремниевой кислоты (в результате адсорбции $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) может тормозить процессы конденсации и полимеризации в золе SiO_2 , сопровождающиеся удалением воды и гидроксильных групп. Механизм конденсации предполагает временное повышение координационного числа атомов кремния с 4 до 6. Поверхностный атом кремния может нести одну, две или три OH-группы.

Поскольку содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ мало (3,5 масс. %), то полосы валентных колебаний Fe—O в ИК-спектрах не обнаруживаются на фоне интенсивных полос поглощения, обусловленных колебаниями связи Si—O , имеющей близкие значения частот колебаний с Fe—O . Однако после прокаливания при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в спектре образца $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ появляется слабая полоса поглощения при 607 см^{-1} , не наблюдаемая в спектрах индивидуальных оксидов кремния и железа. После прокаливания при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ эта полоса поглощения усиливается и сдвигается в область 614 см^{-1} . Появление этой полосы поглощения может быть обусловлено колебанием связи Fe—O в результате формирования кристаллической фазы Fe_2O_3 в матрице SiO_2 .

Согласно имеющимся литературным данным, в системе $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ в условиях совместного осаждения гидроксидов возможно их взаимодействие с образованием гидросиликатных структур $=\text{Si}(\text{OH})_2\text{—Fe—}$ [19]. Отмечается, что взаимодействие ионов железа с образованием силикатов имеет место только в случае смешения гидроксида железа (III) с гидрозоле кремниевой кислоты, получаемой ионообменным методом. Предполагается, что в полученном таким методом коллоидном растворе кремниевая кислота в наименьшей степени подвержена полимеризации. Однако при нагревании и удалении воды из системы происходит распад этих смешанных гидросиликатных железосодержащих структур с образованием индивидуальных оксидов. При смешении золь на основе поликремниевой кислоты и гидроксида железа возможна адсорбция гидроксидов железа на поверхности кремнезема с образованием ассоциатов из полимерных частиц, включающих как кремнезем, так и ионы железа.

После прокаливания при высоких температурах ($900\text{—}1100\text{ }^\circ\text{C}$) различий в спектрах SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, связанных с частотами колебаний Si—OH , не наблюдается. Небольшое уменьшение частоты колебаний связи Si—O—Si в композите с увеличением температуры прокаливания может быть обусловлено влиянием на структуру SiO_2 кластеров Fe_2O_3 , находящихся в порах кремнезема и вызывающих искажение симметрии тетраэдров SiO_4 , а также затрудняющих упорядочение в структуре кремнезема. Как отмечено выше, образование

связи Si—O—Fe также может приводить к уменьшению частоты характеристических колебаний в SiO_2 . Однако содержания оксида железа в образцах, по-видимому, недостаточно для того, чтобы вызвать изменение в положении полос в ИК-спектре.

Композит SiO_2 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5—8 масс. %). В спектрах непрогретых образцов SiO_2 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 6) наряду с полосами поглощения, характерными для SiO_2 , появляется слабая полоса поглощения при 635 см^{-1} , которая, как показано в [17], может соответствовать колебаниям связи Fe—ОН в FeOOH . Интенсивность линии в спектре находится в прямой зависимости от концентрации Fe_2O_3 в образце. Кроме указанной полосы, других отличий в спектрах SiO_2 — Fe_2O_3 и SiO_2 нет. Ранее [17] показано, что в золе совместно осажденных гидроксидов Fe(II) и Fe(III) в отличие от золя гидроксида Fe(III) уже при низкой температуре (50—100 °C) происходит образование кристаллической фазы Fe_3O_4 . По этой причине при смешении гидрозолей кремнезема и $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хемосорбция и взаимодействие между компонентами выражены в меньшей степени, чем в случае золя гидроксида Fe(III), содержащего полиядерные комплексы катионов железа, которые способны эффективно сорбироваться на частицах кремнезема. Отсутствие взаимодействия между компонентами находит отражение в неизменности характеристических частот колебаний связей Si—O в исходных образцах SiO_2 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ относительно SiO_2 .

При нагревании образцов SiO_2 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (500—900 °C) происходят небольшие изменения в характере линий, обусловленные колебаниями связей в SiO_2 ,

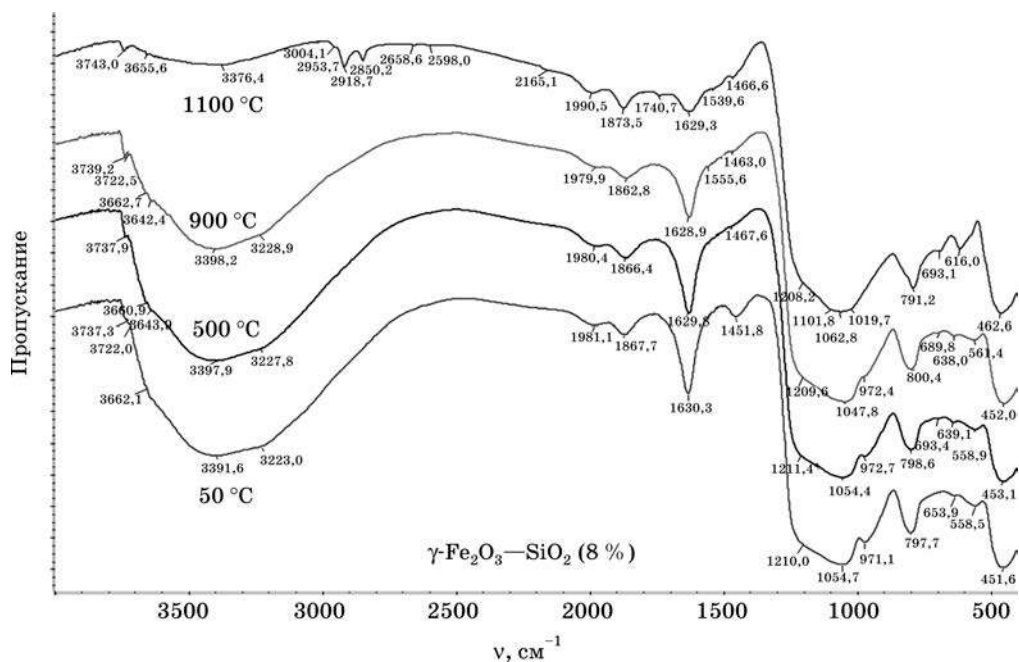


Рис. 6. ИК-спектры композита SiO_2 — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. %) в зависимости от температуры нагрева

которые имеют место и при отсутствии Fe_2O_3 . Но при этом в спектре композита $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наряду с полосой поглощения при $638\text{--}639\text{ см}^{-1}$ появляется дополнительная — при $690\text{--}693\text{ см}^{-1}$, которая может быть следствием формирования при нагревании более объемной и совершенной структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Появление колебаний связи Fe--O с большей частотой в случае ионов железа в октаэдрическом окружении кислорода объясняют присутствием катионных вакансий в оксидной структуре и их упорядочением [20].

Повышение температуры прокаливания до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к смещению положения полос поглощения при $638\text{--}639\text{ см}^{-1}$ к 616 см^{-1} (в случае 8 % Fe_2O_3) и к 623 см^{-1} (в случае 5 % Fe_2O_3). Такие изменения в спектрах могут быть вызваны изменением симметрии окружения некоторой части ионов железа в результате фазового перехода в кластерах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с образованием фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Магнитные свойства. При измерении температурной зависимости удельной намагниченности композитов $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3,5; 5,5; 8 масс. % Fe_2O_3), прогретых при разной температуре (100, 300, 900 $^\circ\text{C}$), было обнаружено необычное магнитное поведение высокотемпературных (900 $^\circ\text{C}$) образцов [21].

Было установлено, что кривые температурной зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(T)$ в случае низкотемпературных образцов имеют вид, который может отражать вполне ожидаемые структурно-фазовые превращения в этих образцах при их нагреве в магнитном поле до более высоких температур, чем температура синтеза (рис. 7).

Такие образцы проявляют слабую намагниченность, что, как правило, и характерно для кластеров Fe_2O_3 . Величина намагниченности исследованных образцов при комнатной температуре ($1,5\text{--}3,75\text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$) несколько превы-

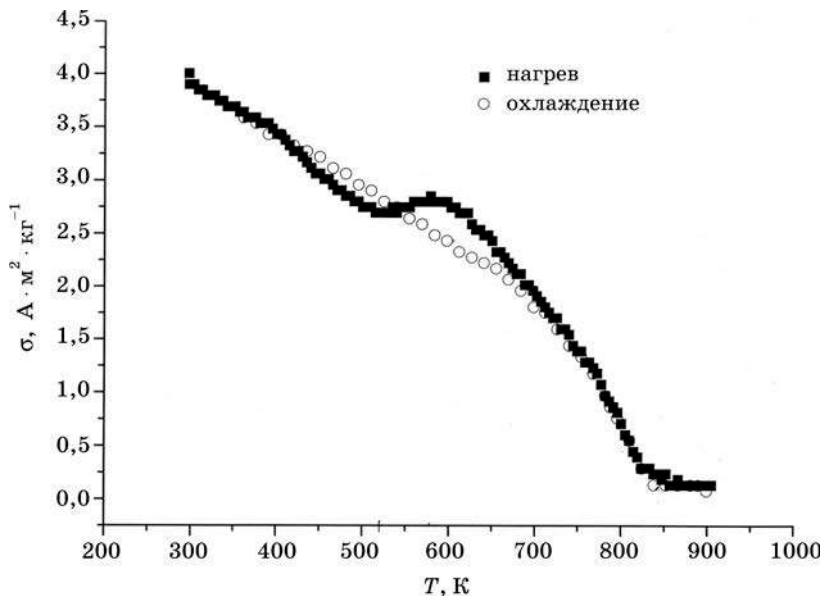


Рис. 7. Температурная зависимость удельной намагниченности образца $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3), прогретого при 100 $^\circ\text{C}$

шает величину, характерную для кластеров индивидуального $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размерами 1—2 нм ($0,2 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$), так как частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в исследованном нами композите имеют больший размер.

Изменение наклона и наличие точки перегиба в области температур 520—570 К при нагревании образцов может быть обусловлено необратимой структурной перестройкой, связанной с удалением воды и ОН-групп, окислением Fe(II) до Fe(III) и фазовым переходом Fe_3O_4 в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Как известно, в золе гидроксидов Fe(II) и Fe(III), полученном из продукта совместного осаждения, содержатся высокодисперсные частицы $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при нагревании золя (ксерогеля) происходит превращение $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В случае высокотемпературных образцов можно было ожидать отсутствие структурных изменений при нагреве в магнитном поле в интервале температур более низких (до 430 °С), чем температура начальной термообработки (900 °С). Однако исследования показали, что такие высокотемпературные образцы не находятся в равновесном магнитном состоянии.

На рис. 8 приведена зависимость удельной намагниченности высокотемпературного нанокompозита $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от температуры при нескольких циклах нагревания и охлаждения.

В первом цикле «нагрев — охлаждение» в магнитном поле намагниченность при охлаждении в широком интервале температур (77—570 К) принимает более высокие значения относительно значений при нагревании. При повторных циклах «нагрев — охлаждение» кривые $\sigma = f(T)$ остаются неизменными и практически совпадают. При этом можно отметить более высокое значение T_c (850—860 К) по сравнению с низкотемпературными образцами (830—840 К). По-

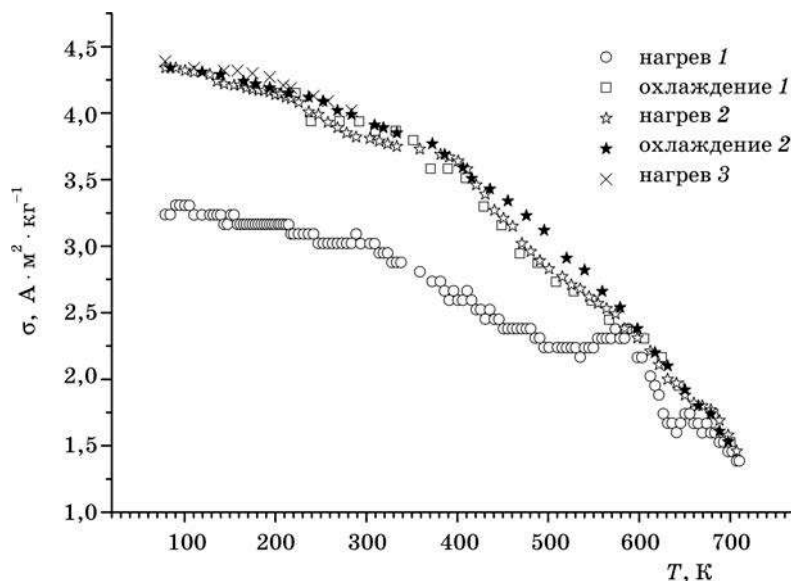


Рис. 8. Температурная зависимость удельной намагниченности образца $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3), прокаленного при 900 °С, при циклическом нагревании и охлаждении в магнитном поле

вышение T_c может быть следствием более крупных размеров частиц Fe_2O_3 в высокотемпературном образце. Как известно, объемная фаза оксида железа имеет значение T_c 855 К. Укрупнение частиц магнитной фазы с повышением температуры прокаливания подтверждается методом ЭМ. Как установлено, в нанокompозите $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ частицы магнитной фазы имеют размеры около 5 нм после прокаливания при 900 °С и около 2 нм — после прокаливания при 300 °С.

Как следует из данных табл. 3, с увеличением температуры прокаливания образцов $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ их удельная намагниченность уменьшается. Однако после нагрева и охлаждения в магнитном поле намагниченность высокотемпературного $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ достигает тех же значений, что и в случае низкотемпературного образца.

Таблица 3

Удельная намагниченность образца $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 масс. % Fe_2O_3) при 200 и 300 К

| Условия термообработки, °С | σ , $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ | |
|---|---|-------|
| | 200 К | 300 К |
| 100 | 4,1—4,2 | 3,9 |
| 300 | 4,0 | 3,7 |
| 900 | 3,3—3,5 | 3,1 |
| 900 + прогрев в магнитном поле при 430 °С | 4,2 | 3,9 |

Таким образом, нагрев в магнитном поле вызывает некоторые необратимые изменения в магнитных свойствах высокотемпературных нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В результате этих изменений они приобретают те же магнитные свойства, что и низкотемпературный образец, для которого характерна наибольшая первоначальная величина удельной намагниченности.

Можно предположить, что термообработка в магнитном поле способствует взаимодействию между частицами магнитной фазы, которые после высокотемпературного прокаливания могут быть распределены в порах диоксида кремния в некоторой изоляции друг от друга. В низкотемпературных образцах взаимодействие между частицами магнитной фазы облегчается присутствием большого количества гидроксильных групп, связанных как с Fe_2O_3 , так и с матрицей SiO_2 .

Золь-гель методом синтезированы нанокompозиты $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающие интересными магнитными свойствами. Использование различных структурных и спектральных методов, а также магнитные измерения позволили установить особенности состояния высокодисперсных частиц магнитной фазы в аморфной пористой матрице SiO_2 . Выявлен эффект высокой термической стабильности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в нанокompозите и его необычные магнитные свойства в зависимости от условий термообработки. Наблюдаемые магнитные явления объясняются возможностью межкластерного взаимодействия между частицами магнитной фазы Fe_2O_3 при отсутствии взаимодействия между Fe_2O_3 и SiO_2 . С учетом полученных результатов представляется целесообразным исследование магнитных свойств образцов при низких температурах методом *SQUID*-магнитометрии с целью изучения магнитных явлений, обусловленных наноразмерным состоянием $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в матрице SiO_2 , и установления химической природы явлений, ответственных за высокую термическую стабильность магнитоактивной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в нанокompозите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харламова М. В., Саполетова Н. А., Елисеев А. А. и др. // Докл. АН (Россия). 2007. Т. 415, № 2. С. 206.
2. Рубашов А. М., Погорелов В. В., Страхов Б. В., Кобозев Н. И. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46, № 9. С. 2283.
3. Cannas C., Gatteschi D., Musini A. et al. // J. Phys. Chem. 1998. Vol. 102. P. 7721.
4. Ivanovskaya M., Kotsikau D., Pankov V., Lyubina J. // Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers: Proc. 7th Int. Conf. Vancouver, Canada, May 21—24. Vancouver, 2008. P. 139.
5. Akadimchik A., Azarko I., Ivanovskaya M. et al. // Przegląd elektrotechniczny. 2008. Vol. 84, № 3. P. 212.
6. Cannas C., Concas G., Falqui A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. Vol. 286. P. 64.
7. Li D., Wu D., Lu L., Yang X. // Mater. Res. Bull. 2001. Vol. 36. P. 2437.
8. Savii C., Popovici M., Enache C. et al. // Solid State Ionics. 2002. Vol. 151. P. 219.
9. Ивановская М. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф. Минск, 2000. С. 144.
10. Котиков Д. А., Ивановская М. И., Паньков В. В. и др. // Наноструктурные материалы-2008. Беларусь. Россия. Украина (НАНО-2008): Материалы I Междунар. науч. конф. / Редкол.: П. А. Витязь [и др.]. Минск, 2008. С. 484.
11. Капшай М. Н. // Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2007: Тез. междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 23—26 окт. 2007 г. Минск, 2007. С. 319.
12. Котиков Д. А., Ивановская М. И. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2005. № 2. С. 11.
13. Гайшун В. Е., Плющ Б. В., Капшай М. Н. и др. // Наука и инновации. 2007. Т. 51, № 5. С. 42.
14. Ivanovskaya M., Kotsikau D., Pankov V. // Proc. Int. Conf. Functional Materials, Krym, Ukraine, Oct. 1—6, 2007. Simferopol, 2007. P. 416.
15. Суздаев И. П. // Хим. физика. 2003. Т. 22, № 2. С. 69.
16. Corrias A., Ennas G., Mountjoy G., Paschina G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2. P. 1045.
17. Котиков Д. А. Синтез и структура композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—In}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ и их использование в газовых сенсорах: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2004.
18. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М., 1976.
19. Адамович Т. П. Структурные превращения в системе совместно осажденных гидроксидов меди и трехвалентного железа: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1965.
20. Gillot B., Benloucif R., Rousset A. // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 39. P. 329.
21. Котиков Д. А., Ивановская М. И., Паньков В. В. // Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2007: Тез. междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 23—26 окт. 2007 г. Минск, 2007. С. 106.



М. И. Ивановская, Д. А. Котиков,
В. В. Паньков

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Оксиды церия и циркония с флюоритоподобной кристаллической структурой обладают высокой кислород-ионной проводимостью и поэтому широко используются в качестве материалов твердых электролитов и электродов в высокотемпературных электрохимических устройствах. Эти же оксиды, легированные лантанидами, исследуются и в качестве катализаторов процессов превращения метана в синтез-газ [1, 2]. Электрические свойства твердых растворов на основе диоксида церия тесно связаны с их каталитическими свойствами. Применение церийсодержащих оксидных систем в качестве твердых электролитов и катализаторов окислительных процессов основано на их способности аккумулировать и высвобождать решеточный кислород в зависимости от состава среды в результате превращения $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ без изменения фазового состава. Использование нелегированного диоксида церия ограничено его термической нестабильностью в условиях высоких температур и градиента кислорода. Введение ZrO_2 в кристаллическую решетку CeO_2 способствует термической стабильности флюоритоподобной структуры, увеличению подвижности кислорода, причем наиболее высокой кислородной подвижностью характеризуется система $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ с равным содержанием компонентов [3]. Однако такой твердый раствор $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ является метастабильным и распадается после высокотемпературной обработки на две фазы: кубическую $\text{C—Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ и тетрагональную $\text{T—Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$. Как отмечается в статьях [4, 5], твердый раствор $\text{C—Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ по сравнению с $\text{T—Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ характеризуется более высоким значением кислородной емкости. Поэтому получение и стабилизация кубической структуры CeO_2 является важнейшей задачей при синтезе активных катализаторов.

Повышению термической стабильности кубической структуры CeO_2 способствует как введение дополнительного оксида (например, лантанида), так и формирование сложнооксидной системы в наноструктурированном состоянии [6, 7]. Интерес представляют оксидные системы на основе CeO_2 , легированного только некоторыми из лантанидов. Среди изученных материалов на основе твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$ наивысшую ионную проводимость имеют растворы $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ [8—10]. В случае легирования CeO_2 ионами Sm^{3+} имеет место минимальное снижение подвижности кислородных ва-

кансий по сравнению с оксидами других элементов, так как радиус Sm^{3+} близок радиусу Ce^{3+} . Имеются данные о том, что максимум ионной проводимости твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, полученных керамическим методом, наблюдается при $0,15 < x < 0,2$. При более высокой концентрации Sm^{3+} снижаются транспортные свойства системы из-за ассоциации кислородных вакансий и уменьшения их подвижности.

В данной работе обобщены результаты изучения структурных особенностей сложноокисидных систем с оптимальными для каталитического окисления метана в синтез-газ составами $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза оксидных образцов в наноструктурированном состоянии использовали золь-гель метод, основанный на осаждении гидроксидов металлов с последующим переводом осадков в коллоидное состояние. Этот метод синтеза сложноокисидных систем предоставляет большие возможности для управления их составом и структурой и позволяет получать как порошкообразные, так и пленочные материалы [11].

Образцы получали совместным гидролизом водных растворов нитратов $\text{Ce(III)}-\text{Sm(III)}$ и $\text{Ce(III)}-\text{Zr(IV)}-\text{La(III)}$. Осадки переводили в коллоидное состояние путем ультразвукового диспергирования, золи высушивали на воздухе при 50°C и прокаливали при разных температурах. Рутений и платину в виде водных растворов RuOHCl_3 и H_2PtCl_6 наносили на порошки $\text{Ce}-\text{Sm}-\text{O}$ и $\text{Ce}-\text{Zr}-\text{La}-\text{O}$, прокаленные при 600°C , и прокаливали при 450 и 700°C соответственно.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре *HZG 4A* с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и Ni -фильтра. Электронно-микроскопическое исследование проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа *LEO 906E*. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) записывали на спектрометре *VARIAN E112* при 300 и 77 K в X -области. Значения g -фактора определяли относительно резонансных линий СТС $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$. ИК-спектры записывали на спектрометре *AVATAR FTIR-330* в области $400-4000\text{ см}^{-1}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре *ES-2401* ($\text{MgK}\alpha = 1253,6\text{ эВ}$). Значения $E_{\text{св}}$ определяли относительно калибровочной полосы $\text{C } 1s$ ($E_{\text{св}} = 284,6\text{ эВ}$). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с помощью растрового электронного микроскопа *LEO 1420*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система $\text{Ce}-\text{Sm}-\text{O}$

При термической дегидратации ксерогелей $\text{Ce}-\text{Sm}-\text{O}$ (5, 10, 15 ат. % Sm) наблюдается торможение процессов кристаллизации по сравнению с дегидратацией осадков. Продукт остается рентгеноаморфным после прокаливания при 500°C . Кубическая структура CeO_2 регистрируется в образце $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$

только после прокаливания при 600 °С, при этом частицы имеют размеры ОКР 8—9 нм. Параметр элементарной ячейки ($a = 5,424 \text{ \AA}$) увеличен относительно CeO_2 ($a = 5,41134 \text{ \AA}$). Частицы твердого раствора $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ по данным ЭМ (рис. 1) весьма однородны по размерам (8—10 нм) и обладают развитой поверхностью ($S_{\text{уд}} = 69 \text{ м}^2/\text{г}$). Наблюдаемая высокая температура перехода аморфного состояния в кристаллическое может быть следствием высокой однородности в распределении компонентов в продукте совместного осаждения гидроксидов Ce(IV) и Sm(III) .

По данным ЭПР в образце $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, прокаленном при 600 °С, присутствуют два типа парамагнитных центров (ПЦ): объемные центры $[\text{Ce}^{3+}-V_0]$ с параметрами $g_{\perp} = 1,966$, $g_{\parallel} = 1,947$ и центры $[\text{Sm}^{3+}-V_0]$ с $g_{\parallel} = 1,998$, $g_{\perp} = 1,974$ [12]. С увеличением температуры прокаливания до 800 °С возрастает упорядочение в кристаллической решетке $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, интенсивность сигналов ПЦ увеличивается, при этом становятся различимы два сигнала ЭПР, относящиеся к центрам Sm^{3+} , один из которых (менее интенсивный и узкий) с $g_{\parallel} = 1,996$, $g_{\perp} = 1,973$ может быть отнесен к поверхностным координационно ненасыщенным ионам самария $[\text{SmO}_7-V_0]$, а второй (более интенсивный и уширенный) с $g_{\parallel} = 1,998$, $g_{\perp} = 1,974$ — к объемным центрам с разным координационным окружением кислорода $[\text{SmO}_n-V_0]$. Ионы Sm^{3+} в узлах кристаллической решетки CeO_2 могут находиться в координации не только с семью, но и с шестью атомами кислорода. Нестехиометрия по кислороду весьма характерна для CeO_2 .

Для катализаторов парциального окисления важнейшей характеристикой является подвижность решеточного кислорода, которая зависит в наибольшей степени от концентрации кислородных вакансий. Для сохранения постоянства транспортных и каталитических свойств оксидных систем важно контролировать концентрацию Ce^{3+} на уровне, обеспечивающем обратимость превращения $[\text{Ce}^{3+}-V_0] \leftrightarrow [\text{Ce}^{4+}-V_0^-]$ и отсутствие ассоциированных центров. Данные ЭПР и ИК-спектроскопии позволяют судить о том, является ли равномерным распределение катионов Sm^{3+} в кристаллической решетке CeO_2 .

Из анализа ИК-спектров адсорбированных карбонатных и гидроксильных групп можно заключить о наличии на поверхности группировок с одно- $[\text{Sm}-\text{O}-\text{Sm}]$ и разнотипными $[\text{Ce}-\text{O}-\text{Sm}]$ катионами. Увеличение числа группировок $\text{Sm}-\text{O}-\text{Sm}$ и $\text{Sm}-(\text{OH})_2-\text{Sm}$ повышает вероятность появления на поверхности $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ бидентатно связанного CO_2 (дублет 1470 и 1395 см^{-1}), отрицательно влияющего на активность поверхностного кислорода. Такое связывание CO_2 мы наблюдаем в случае высокой концентрации Sm(III) в CeO_2 (15 %). В случае гомогенного распределения самария и преобладания на поверхности единичных ионов Sm^{3+} наблюдается полоса поглощения монодентатно адсорбированных карбонатных групп (1370 см^{-1}), что характерно для образцов с концентрацией самария 5—10 %.

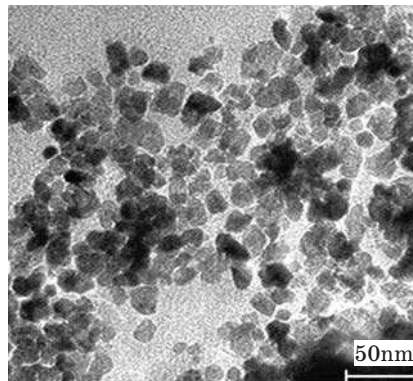


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок образца $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, прокаленного при 600 °С

Итак, из ИК-спектров следует, что при концентрации ионов Sm^{3+} 10 % достигается достаточно гомогенное их распределение в кристаллической решетке CeO_2 . А повышение концентрации самария до 15 % приводит к образованию кластеров $(\text{SmO})_x$, что нежелательно для функциональных свойств катализаторов и приводит к снижению их активности.

На образование ассоциированных фрагментов $(\text{SmO})_x$ указывает и характер изменения величины параметра элементарной ячейки при изменении концентрации Sm^{3+} . Как правило, при образовании твердого раствора замещения параметр a элементарной ячейки изменяется практически линейно с изменением соотношения компонентов, что мы и наблюдаем при введении самария 5 и 10 % ($\Delta a = 0,008(1)$). Но при дальнейшем увеличении концентрации Sm^{3+} до 15 % прирост параметра составляет только 0,002 Å, что может быть следствием образования SmO_x и уменьшения концентрации кислородных вакансий.

После нанесения соли Ru(IV) на поверхность образца $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ и термообработки на воздухе при 450 °С возрастает на два порядка интенсивность сигнала ПЦ Ce^{3+} , при этом формируются поверхностные центры Ce^{3+} с $g_{\perp} = 1,966$ и $g_{\parallel} = 1,940$ взамен присутствовавших ранее только объемных центров с параметрами $g_{\perp} = 1,966$ и $g_{\parallel} = 1,947$ (рис. 2).

При нанесении H_2PtCl_6 концентрация Ce^{3+} также возрастает, однако в меньшей степени (~5 раз), чем при нанесении рутения. Высокая концентрация поверхностных центров Ce^{3+} в $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$ и $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$ важна для активации связи C—H в углеводородах.

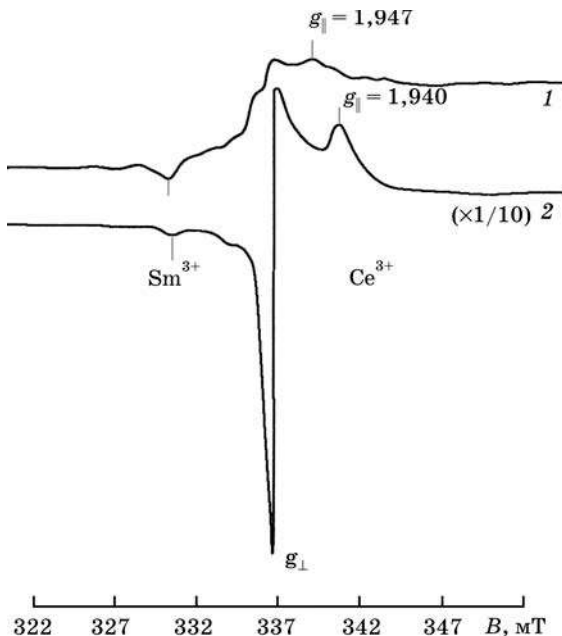


Рис. 2. Спектры ЭПР образца $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, полученного термообработкой золя:

1 — до нанесения Ru(IV) ;
2 — после нанесения Ru(IV)

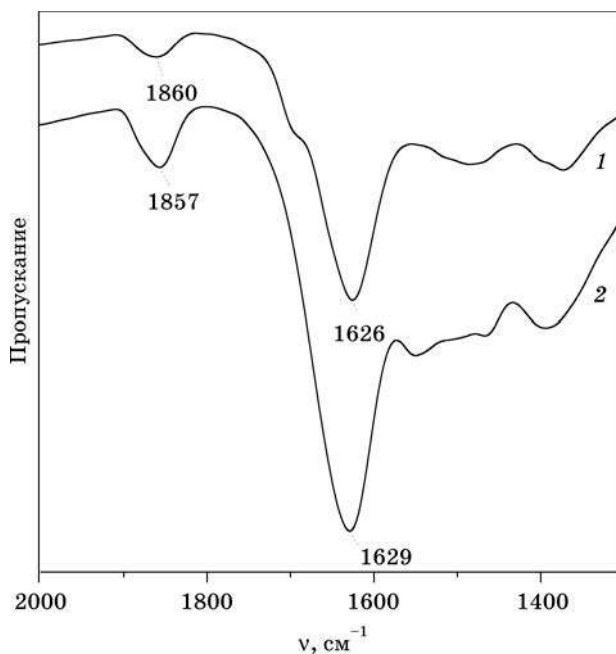


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров:
1 — $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$; 2 — $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$

При нанесении рутения в ИК-спектрах образцов наблюдается появление полосы поглощения при 1860 см^{-1} , которая отражает образование связи субоксида RuO_x с поверхностью CeO_2 (рис. 3). Такое взаимодействие рутения с оксидной подложкой препятствует укрупнению его фазы и деградации свойств катализатора. Как известно, частично окисленное состояние RuO_x является более активным в катализе, чем Ru^0 .

Приведенные экспериментальные данные показывают, что в каталитически наиболее активном образце $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ имеет место образование твердого раствора замещения с гомогенным распределением катионов Sm^{3+} в кристаллической решетке CeO_2 и стабилизацией флюоритоподобной структуры с увеличенным параметром элементарной ячейки. На таком образце имеет место стабилизация рутения в частично окисленном высокоактивном состоянии.

Система Ce–Zr–La–O

Проведенное ранее исследование показало, что для достижения структурно-фазовой стабильности и поддержания постоянства транспортных свойств в систему $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ (1:1) при синтезе золь-гель методом достаточно введения 10 ат. % La(III) [13]. Показано, что в реакции селективного окисления метана образцы с 1 и 10 % La(III) обладают практически одинаковой активностью, а при увеличении концентрации La(III) до 30 % активность снижается. Следует

отметить, что при использовании других методов синтеза более активными являются образцы $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ с иными концентрациями лантана, поскольку структурно-фазовое состояние оксидной системы зависит от условий синтеза [14].

С учетом полученных данных по катализу сопоставлены структурные особенности наиболее активной и стабильной системы $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ в сравнении с неактивной $\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{La}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$.

Согласно данным РФА, образцы Ce—Zr—La—O с 1, 10 и 30 % La после прокаливания при 600 °С слабо закристаллизованы. С увеличением температуры прокаливания до 1000 °С наблюдается увеличение степени кристалличности и уменьшение величины межплоскостных расстояний в кристаллической решетке. Однако образцы по-прежнему остаются мелкокристаллическими (рис. 4, а, б). Наблюдаемые на рентгенограммах (рис. 5) широкие рефлексы не позволяют однозначно установить, являются ли исследованные образцы однофазными, представляющими собой твердый раствор циркония и лантана в кубической флюоритоподобной кубической решетке диоксида церия, или многофазными, включающими наноразмерные фрагменты различных кубических фаз. Средний размер частиц $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ изменяется от 5 до 10 нм с увеличением температуры прокаливания от 600 до 1000 °С. Изменение размеров частиц, связанное со структурно-фазовыми превращениями в системе, наблюдается только после прокаливания при 1200 °С (рис. 4, в).

Асимметричная форма рефлексов на рентгенограммах исследованных образцов (см. рис. 5) позволяет предположить присутствие нескольких фаз на основе CeO_2 и ZrO_2 с кубической структурой. В системе Ce—Zr—La—O сходную кубическую структуру и симметрию координационного окружения с мало различающимися параметрами элементарной ячейки имеют CeO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$.

В табл. 1 указаны справочные данные о структуре отдельных оксидов церия и циркония и их твердых растворов.

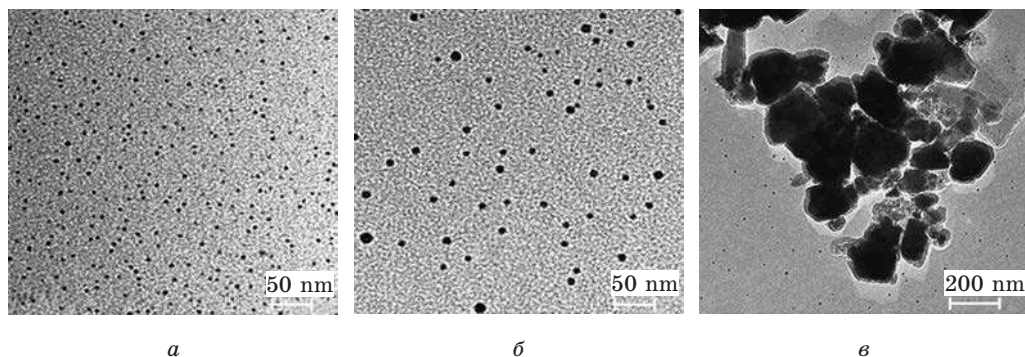


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, прокаленного при разных температурах:
а — 600 °С; б — 1100 °С; в — 1200 °С

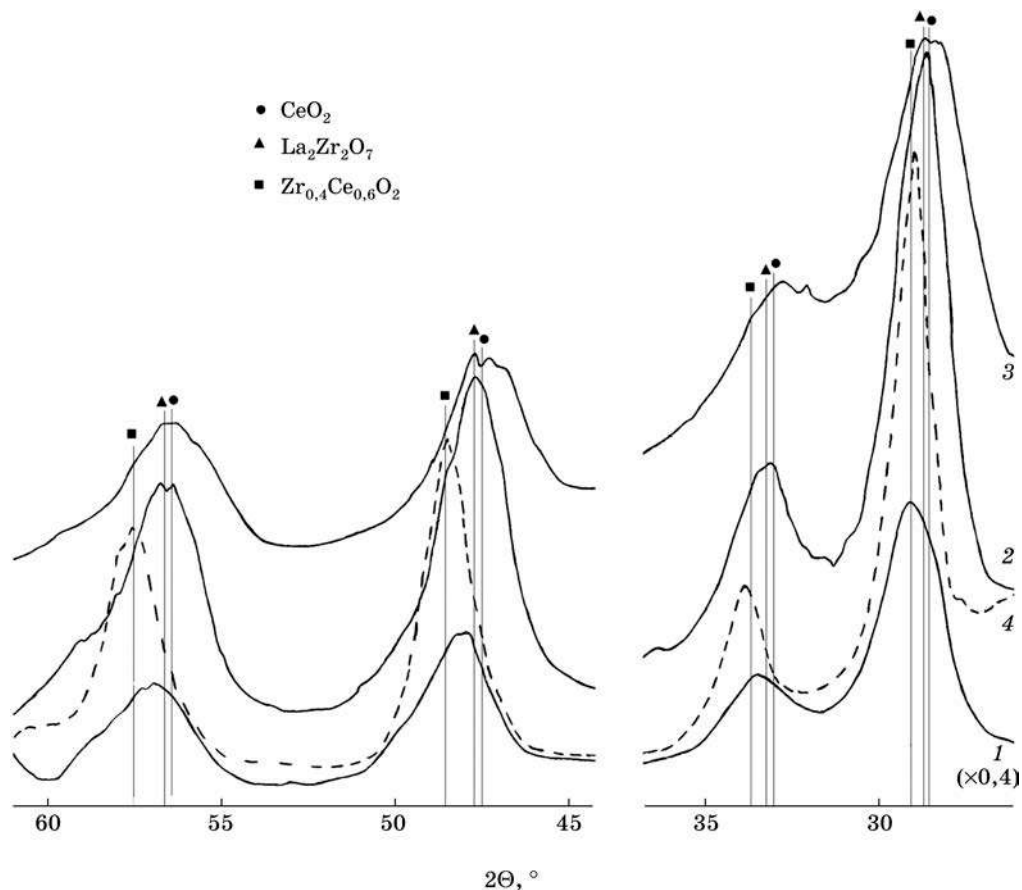


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм образцов Ce—Zr—La—O:

1 — 1 % La, 600 °C; 2 — 10 % La, 600 °C;
3 — 30 % La, 600 °C; 4 — 10 % La, 1000 °C

Таблица 1

Справочные данные о структуре оксидных систем на основе CeO_2 и ZrO_2

| Фаза | Параметры элементарной ячейки, Å | Группа симметрии | JCPDS |
|--|----------------------------------|------------------|---------|
| CeO_2 куб. | $a = 5,4113$ | $Fm\bar{3}m$ | 43—1002 |
| $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ куб. | $a/2 = 5,3965$ | $Fd\bar{3}m$ | 17—0450 |
| $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$ куб. | $a = 5,3049$ | $Fm\bar{3}m$ | 38—1439 |
| ZrO_2 тетр. | $a = 5,12; c = 5,25$ | $P4m2$ | 17—0923 |
| ZrO_2 куб. | $a = 5,09$ | $Fm\bar{3}m$ | 27—0997 |
| $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ тетр. | $a = 3,7205; c = 5,3039$ | $P42/nmc$ | 38—1436 |

Как известно, процесс формирования твердых растворов на основе CeO_2 при термической дегидратации совместно осажденных гидроксидов является многостадийным и включает последовательность фазовых переходов в широком интервале температур. Совокупность экспериментальных данных, полученных разными методами (РФА, РФЭС, ЭПР, РСМА), позволяет предположить, что образцы многофазные. Количественное соотношение между фазами зависит от содержания лантана и температуры прокаливания. В образцах Ce—Zr—La—O , прокаленных при 600°C , формируются наноразмерные фазы: кубическая фаза CeO_2 , легированного Zr^{3+} и La^{3+} , и фаза $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Повышение температуры прокаливания до 1000°C сопровождается структурной перестройкой с образованием более упорядоченной фазы $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$, легированной La^{3+} . Эта фаза становится основной в образце $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ после прокаливания при 1000°C , фаза $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при этом сохраняется, однако в меньшем количестве, чем после прокаливания при 600°C . При низком содержании лантана (1 %) возможно образование фазы, обогащенной цирконием ($\text{La}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$). Образование тетрагональных фаз на основе CeO_2 или ZrO_2 в исследованных образцах не наблюдается после прокаливания до 1100°C .

На легирование фазы $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ ионами La^{3+} указывают данные ЭПР, показывающие возрастание концентрации центров Ce^{3+} в образцах при введении лантана и появление в спектрах ЭПР линий сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием неспаренной электронной плотности Ce^{3+} с магнитным ядром ^{57}La ($J = 7/2$) с частичным переносом электронной плотности к катиону лантана $\text{Ce}^{(3+\delta)+} > \text{La}^{(3-\delta)+}$.

На присутствие фазы типа $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ указывает наблюдаемая зависимость формы и положения максимумов рефлексов на рентгенограммах от концентрации лантана в образцах.

Кроме того, образование в $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, по крайней мере, двух фаз — $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ — подтверждается:

- присутствием в спектрах РФЭС нескольких состояний Zr^{4+} и La^{3+} , различающихся величинами энергии связей уровней $\text{Zr } 3d$ и $\text{La } 3d$, характерных для оксидных фаз;
- неравномерностью распределения лантана в объеме и на поверхности частиц, а также наличием после высокотемпературной обработки (1200°C) частиц разных размеров с неодинаковым содержанием в них лантана и циркония, что обнаруживается методом РСМА.

Данные РФЭС указывают на то, что имеет место сложное взаимодействие между компонентами в Zr—Ce—La—O с частичным переносом электронной плотности между катионами. Это взаимодействие может быть причиной высокой термической стабильности дисперсного и фазового состояния и является следствием высокой дисперсности продукта совместного осаждения гидроксидов и его последующей медленной дегидратации в широком температурном интервале. Перевод осадков гидроксидов в коллоидное состояние, как показано в [15], приводит к повышению содержания воды и гидроксильных групп в образцах, что тормозит процесс кристаллизации и способствует формированию оксидных фаз с высокой концентрацией дефектов, прежде всего кислородных вакансий и частично восстановленных катионов металлов (Ce^{3+} , Zr^{3+}).

По данным ЭПР и РФЭС состояние рутения в системе Zr—Ce—La—O с 10 и 30 % La неодинаково. Так, при нанесении Ru(IV) на поверхности $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ происходит образование не только активной Ru-содержащей фазы, но и активация оксидной матрицы с формированием поверхностных Ce^{3+} -центров. В случае $\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{La}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ нанесение Ru(IV) вызывает только небольшое увеличение концентрации объемных Ce^{3+} -центров. По-видимому, в этом случае имеет место блокировка активной поверхности твердого раствора на основе CeO_2 фрагментами LaO_x . Наблюдаемое значительное уменьшение удельной поверхности образцов Zr—Ce—La—O с увеличением концентрации лантана (от 86 м²/г в случае 10 % La до 14 м²/г в случае 30 % La) свидетельствует в пользу сказанного.

По данным РФЭС на поверхности образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$, в отличие от образца $\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{La}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$, преобладают частично окисленные состояния Ru^{n+} ($1 \leq n \leq 3$) в разном координационном окружении (табл. 2).

Таблица 2

Состояние рутения на поверхности образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$ согласно данным РФЭС

| Исходный образец | | После травления Ar^+ | | Отнесение |
|------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|---|
| $E_{\text{св}}$ Ru $3p_{3/2}$, эВ | I , % | $E_{\text{св}}$ Ru $3p_{3/2}$, эВ | I , % | |
| — | — | 459,8 | 15 | Ru^0 |
| 461,5 | 30 | 461,5 | 30 | $\text{Ru}^{\delta+}$ |
| 463,1 | 25 | — | — | $\text{Ru}^{(4-\delta)+}$ (RuO_{2-x}) |
| — | — | 464,7 | 55 | $\text{Ru}^{(4+\delta)+}$ ($\text{RuO}_{2-x}/\text{CeO}_{2-x}$) |
| 466,4 | 45 | — | — | Ru^{4+} ($\text{RuO}_{2-x}/(\text{CO}_3)_x$) |

Аналогичные, но менее значительные по величине, изменения в концентрации Ce^{3+} вызывает нанесение Pt(IV) на $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, что объясняется некоторыми особенностями взаимодействия компонентов в этой системе.

Исследование образцов $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$ методом РФЭС показывает неоднородность состояний Ce^{4+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} на поверхности и в объеме зерен, а также их изменение при нанесении платины. Они отражают характер взаимодействия между компонентами и позволяют представить модель смешанного активного центра, включающего различные состояния нанесенного металла.

Результаты анализа РФЭ-спектров Pt $4f_{7/2}$ до и после травления поверхности ионами Ar^+ приведены в табл. 3. Полученные данные позволяют предположить образование на поверхности активного образца Zr—Ce—La—O смешанного центра, включающего платину в различных электронных состояниях, в том числе и в виде комплексов с переносом заряда.

Нанесение платины оказывает наибольшее влияние на состояния циркония и кислорода в $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$. Кластеры платины $[\text{Pt}^0\text{PtO}_x]$ локализованы преимущественно на границе раздела $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Методом ЭПР не обнаружено присутствие в образцах состояний Pt^+ ($5d^9$) и Pt^{3+} ($5d^7$). Поэтому появление линий в спектре Pt $4f_{7/2}$ с $E_{\text{св}}$ меньшей (71,2—71,8 эВ) и большей (73,7 эВ), чем в PtO , можно объяснить образованием указанных в табл. 3 комплексов с ионами циркония и церия. На образование комплекса $[\text{Pt}^{\delta+}—\text{Zr}^{(n-\delta)+}]$ указывают и изменения в спектре Zr $3d$. После нанесения платины появляется состояние циркония с $E_{\text{св}} = 180,5\div 181,5$ эВ значительно

Таблица 3

Состояние платины на поверхности образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$
согласно данным РФЭС

| Исходный образец | | После травления Ar^+ | | Отнесение |
|--|---------|--|---------|---|
| $E_{\text{св}} \text{ Pt } 4f_{7/2}, \text{ эВ}$ | $I, \%$ | $E_{\text{св}} \text{ Pt } 4f_{7/2}, \text{ эВ}$ | $I, \%$ | |
| 70,1 | 40 | 70,2 | 30 | Pt^0 |
| 71,2 | 30 | 71,8 | 40 | $\text{Pt}^{\delta+}-\text{Zr}^{(n-\delta)+} \text{ (La-Zr-O)}$ |
| 72,5 | 30 | 72,4 | 10 | $\text{Pt}^{2+} \text{ (PtO)}$ |
| — | — | 73,7 | 20 | $\text{Pt}^{(2+\delta)+}-\text{O}-\text{Ce}^{(4-\delta)+}$ |

меньшей, чем в ZrO_2 ($E_{\text{св}} = 182,2 \text{ эВ}$), что свидетельствует в пользу образования комплекса $[\text{Pt}^{\delta+}-\text{Zr}^{(n-\delta)+}]$ (рис. 6, а).

Появление в РФЭ-спектре O 1s образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$ полос с $E_{\text{св}}$ меньшей (527,2 эВ), чем в оксидах (табл. 4), указывает на активацию кислорода в окружении катионов циркония при хемосорбции платины на поверхности $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 6, б).

Таблица 4

Значения $E_{\text{св}} \text{ O } 1s \text{ (эВ)}$ в РФЭ-спектрах образцов $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$
и $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,4}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$

| $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ | | $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$ | | Отнесение |
|--|-------------------------------|--|-------------------------------|---|
| Исходный | После травления Ar^+ | Исходный | После травления Ar^+ | |
| — | — | — | 527,2 | $\text{Zr}-\text{O} \text{ (Pt-ZrOx)}$ |
| — | — | 528,4 | 528,6 | $\text{Zr}-\text{O}, \text{La}-\text{O} \text{ (La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ |
| 529,5 | 529,2 | 529,3 | 529,7 | $\text{Ce}-\text{O} \text{ (CeO}_2) \text{ тв. p-p}$ |
| — | 530,2 | 530,1 | 530,3 | $\text{Zr}-\text{O} \text{ (CeO}_2) \text{ тв. p-p}$ |
| 531,4 | 531,5 | 531,2 | 531,5 | $\text{V}-\text{Ce}-\text{O} \text{ (CeO}_{2-x})$ |
| 532,3 | — | — | — | $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}, \text{CO}_{2\text{ адс}}, \text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ |

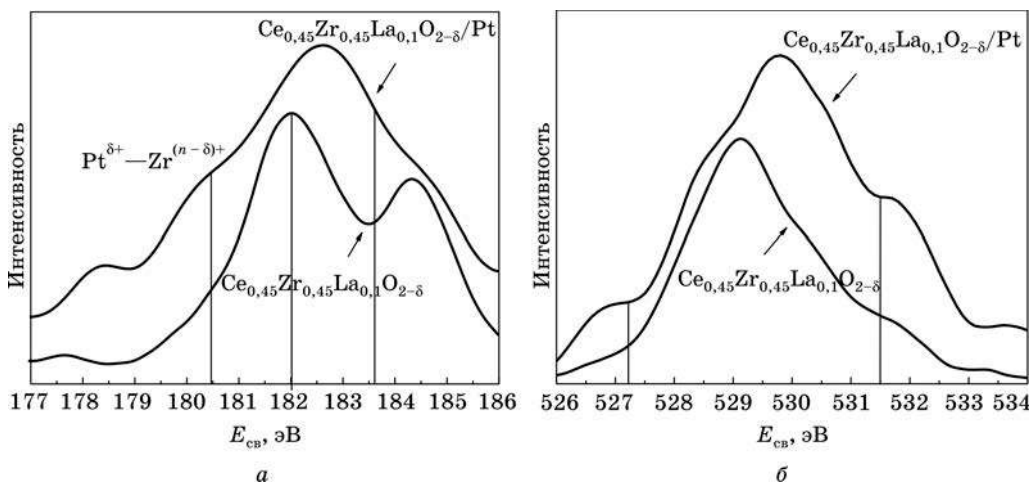


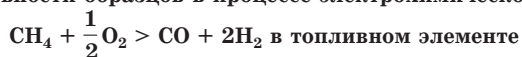
Рис. 6. Спектры РФЭС образца $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ до и после нанесения Pt:
а — Zr 3d; б — O 1s

Каталитические свойства

Проведенные ранее исследования показали, что системы на основе $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}(\text{Zr},\text{Ln})_x\text{O}_{2-\delta}$ являются перспективными в качестве катализаторов (или активаторов) процессов селективного окисления углеводородов, протекающих в электрохимических высокотемпературных устройствах различного назначения. Показана высокая электрокаталитическая эффективность $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$ и $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Pt}$ при использовании в качестве анодов и катализаторов в топливном элементе [18–20]. В табл. 5 сопоставлена электрокаталитическая активность синтезированных нами материалов в различных вариантах их применения и широко используемого анода $\text{Ce—Gd—O}/\text{Pt}$.

Таблица 5

Сравнение активности образцов в процессе электрохимического превращения



| Образец | Степень конверсии CH_4 , % | Селективность, CO , % |
|---|-------------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Ce—Gd—O}/\text{Pt}$ анод | 29 | 26 |
| $\text{Ce—Sm—O}/\text{Pt}$ анод | 41 | 55 |
| $\text{Ce—Zr—La—O}/\text{Pt}$ анод | 54 | 73 |
| $\text{Ce—Zr—La—O}/\text{Pt}$ анод + катализатор | 89 | 87 |
| $\text{Ce—Sm—O}/\text{Pt}$ анод + $\text{Pt}/\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ + кат. | 94 | 95 |

Результаты испытания образцов $\text{Ce—Sm—O}/\text{Ru}$ и $\text{Ce—Zr—La—O}/\text{Ru(Pt)}$ в виде порошков в процессах термопрограммируемого восстановления, углекислотной и паровой конверсии метана рассмотрены в работах [13, 20]. Показана их высокая эффективность и селективность в этих процессах.

Поскольку рассмотренные сложнооксидные системы представляют интерес в качестве активаторов процессов окисления в многослойных устройствах, включающих слой газонепроницаемой кислородпроводящей керамики, то были проведены испытания их каталитической активности на газонепроницаемом слое (таблетке) никелата лантана методами термопрограммируемого окисления и паровой конверсии.

В качестве газонепроницаемой мембраны использовали таблетку никелата лантана состава $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_{4\pm\delta}$, изготовленную керамическим методом. На поверхности газонепроницаемой таблетки формировали слой сложнооксидного катализатора $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ путем многократного нанесения золя гидроксидов указанных металлов с прогревом (до 600 °C). На слой оксидного катализатора наносили из раствора соль рутения (1,5 % Ru) с последующим прогревом при 450 °C. Реакцию паровой конверсии метана проводили при составе смеси 1 % CH_4 + 1 % H_2O в гелии. В табл. 6 сопоставлены некоторые параметры каталитического процесса на порошкообразном образце Ce—Zr—La—O (10 % La) с нанесенной платиной (1,5 %) и многослойной структуре, включающей $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ + Ce—Zr—La—O + Ru.

В табл. 6 указаны температура, при которой начинается образование CO_2 (0,1 %) (неселективное окисление), и концентрации продуктов селективного окисления в конце изотермы при 880 °С.

Таблица 6

Основные характеристики стационарной активности образцов

| Образец | $T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$ | Концентрация при 880 °С, % | | |
|--|----------------------------------|----------------------------|-----------------|----------------|
| | | CO | CO ₂ | H ₂ |
| Ce—Zr—La—O (10% La) + Pt (1,5 %) порошок | 420 | 0,14 | 0,14 | 1,26 |
| La _{1,9} Sr _{0,1} NiO _{4±δ} (таблетка) + Ce—Zr—La—O (слой) + Ru (1 %) | 770 | 0,3 | 0,17 | 2,3 |

Согласно данным табл. 6, можно сделать вывод, что в случае катализатора на газонепроницаемой таблетке (образец La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4±δ} + Ce—Zr—La—O + Ru) выше выход водорода при 880 °С и выше температура, при которой имеет место процесс неселективного окисления метана с образованием CO_2 . Эти параметры важны при создании электрохимических устройств с высокой производительностью. Наличие газонепроницаемого слоя никелата лантана повышает эффективность процесса образования водорода из метана.

Из представленных данных следует, что на хорошо развитой поверхности образца Ce_{0,45}Zr_{0,45}La_{0,1}O_{2-δ} происходит эффективная хемосорбция ионов рутения и платины и их стабилизация в различных степенях окисления, что важно для сохранения высокой дисперсности и поддержания постоянной активности.

Наблюдаемая зависимость свойств системы Ce—Zr—La—O от концентрации лантана объясняется структурными различиями образцов. Введение La(III) в CeO₂ в количестве 1—10 мол. %, подобно Sm(III), способствует образованию кислородных вакансий и позволяет контролировать концентрацию Ce^{3+} . Однако в случае твердого раствора ZrO₂—CeO₂ (1 : 1) растворение La(III) может быть затруднено из-за малых размеров катиона Zr^{4+} по сравнению с Ce^{4+} . Термически стабильной, как известно, является фаза Zr_{0,4}Ce_{0,6}O₂ с меньшим содержанием циркония, чем в исследованных нами образцах. При соотношении Zr : Ce = 1 : 1 из-за ограниченной растворимости компонентов — циркония и лантана — и высокой диффузионной подвижности Zr^{4+} возможно образование концентрационных неоднородностей и формирование на границе «кристалл / аморфная фаза» кубической структуры La₂Zr₂O₇.

По-видимому, наблюдаемая высокая термическая стабильность кубической фазы состава Zr_{0,4}Ce_{0,6}O₂ и высокая ее дисперсность объясняются возможностью формирования при использованном методе синтеза кубической структуры La₂Zr₂O₇.

Сходство кристаллических структур Zr_{0,4}Ce_{0,6}O₂ и La₂Zr₂O₇, близкие значения межатомных расстояний и присутствие в обеих структурах ионов Zr^{4+} и La^{3+} приводит к формированию особой наноструктурированной системы, обеспечивающей беспрепятственный перенос кислорода на границе фаз и высокую активность поверхности. В работах [16, 17] сложный оксид La₂Zr₂O₇ рассматривается как химическое соединение со структурой пироксена, для которой

характерна высокая степень упорядочения кислородных вакансий, однако упорядочение структуры с появлением на рентгенограммах набора соответствующих рефлексов (220, 422, 620) наблюдается после спекания оксидов ZrO_2 и La_2O_3 при 1400 °С. По-видимому, в образцах, прокаленных до 1100 °С, фазы $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ присутствуют в виде отдельных фрагментов в одном кристаллите. Выделение La—Zr—O в виде отдельной фазы, обнаруживаемой методами ЭМ и РСМА, наблюдали после прокаливания при 1200 °С (5 ч). После такой термообработки, как отмечено выше (см. рис. 4, в), обнаруживаются мелкие частицы (~2 нм), содержащие цирконий и лантан, и частицы с размером ~20 нм, относящиеся к $\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 3234).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. // Catal. Today. 1999. № 50. P. 285.
2. You H., Hayakawa T., Nogami M. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85, № 16. P. 3432.
3. Sergent N., Lamonier J. F., Aboukais A. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 3830.
4. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E. // J. Alloys and Comp. 2001. Vol. 34. P. 587.
5. Kuznetsova T. G., Sadykov V. A., Veniaminov S. A. et al. // Catal. Today. 2004. Vol. 91-92. P. 161.
6. Шляхтина А. В., Колбанев И. В., Кнотько А. В. и др. // Неорган. матер. 2005. Т. 41, № 8. С. 975.
7. Sobyenin V. A., Belyaev V. D., Gal'vita V. V. // Catal. Today. 1998. Vol. 42. P. 337.
8. Kharton V. V., Figueiredo F. M., Navarro L. et al. // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36, № 3. P. 1105.
9. Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Naumovich E. N. et al. // J. Solid State Electrochem. 2000. Vol. 4. P. 243.
10. Kudo T., Obayashi H. // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 122, № 1. P. 142.
11. Ивановская М. И. Структурно-химические превращения в оксидных системах, синтезированных золь-гель методом // Труды конф. «Синтез, структура и свойства неорган. веществ и коллоидных систем». Минск, 2000. С. 144.
12. Ивановская М. И., Фролова Е. В., Садыков В. А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79, № 8. С. 1351.
13. Frolova E., Ivanovskaya M., Sadykov V. et al. // Progr. Sol. State Chem. 2005. Vol. 33, № 2-4. P. 254.
14. Sadykov V. A., Mezentsева N. V., Alikina G. M. et al. // Solid State Phenomena. 2007. Vol. 128. P. 239.
15. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I. // Defect and Diffusion Forum. 2005. Vol. 242-244. P. 143.
16. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М., 1987. С. 19—27.
17. Гундобин Н. В., Спиридонов Ф. М., Комиссарова Н. Н., Петров К. И. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 90, вып. 9. С. 582.
18. Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Valente A. A. et al. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 2179.
19. Yaremchenko A. A., Kharton V. V., Valente A. A. et al. // Catal. Lett. 2006. Vol. 112, № 1-2. P. 19.
20. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I., Yaremchenko A. A. et al. // ISJAE (International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology). 2007. № 8 (52). P. 86—91.



Л. И. Степанова, Т. И. Бодрых,
Г. А. Браницкий

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА: СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Высокодисперсные оксиды вольфрама или молибдена в процессе электроосаждения инкорпорируются в матрицу никеля с образованием композиционных пленок никель-оксид, характеризующихся повышенной (до 7—10 раз) в сравнении с чистым никелем износостойкостью [1—4]. Достоинство таких пленок — сохранность их прочностных свойств при повышенных температурах в условиях окислительного изнашивания. Установлено, что физико-механические свойства композитных пленок Ni-оксид существенно зависят от природы входящего в состав оксида металла, а также от условий синтеза оксида. Последними определяются размеры и форма частиц и их устойчивость в электролите. Так, композитные пленки Ni—MoO₃ в ряде случаев обладают большей износостойкостью, чем пленки никель—триоксид вольфрама, однако стабильность высокодисперсного MoO₃ в электролите намного меньше, чем WO₃.

Свойства смешанных оксидов могут быть аддитивными или даже супераддитивными в сравнении со свойствами индивидуальных оксидов. Логично предположить, что при использовании смешанных оксидов вольфрама и молибдена можно будет добиться повышения стабильности частиц в электролите никелирования при неизменности или даже улучшении физико-механических свойств формирующихся композитных пленок.

Целью исследования, результаты которого приведены в данной статье, явилась разработка методов синтеза смешанных оксидов вольфрама и молибдена, изучение их фазового состава, гранулометрических и морфологических характеристик.

В литературе описываются различные методы синтеза смешанных оксидов вольфрама и молибдена преимущественно в виде тонких пленок: термическое испарение [5], пиролиз гексакарбониллов [6], электроосаждение из пероксидных электролитов [7], золь-гель метод [8], реактивное распыление [9] и др. Получение нанокристаллических порошков смешанных оксидов вольфрама и молибдена пероксо-золь методом рассматривается в статье [10]: смесь высокодисперсных порошков вольфрама и молибдена растворяется в перексиде водорода, после чего прогревается при различных температурах (100—400 °C). Таким методом после термообработки при 300—400 °C получают частицы с размерами около 30 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применялись следующие методики синтеза смешанных оксидов.

1. Прекурсор синтеза оксидов получали при пропускании смеси 0,5 М растворов вольфрамата и молибдата натрия, взятых в разных соотношениях, через ионообменную колонку. Для проверки влияния метода получения прекурсора на особенности формирования твердой фазы в ряде экспериментов смешивали уже готовые растворы вольфрамовой и молибденовой кислот, полученные по отдельности ионным обменом из растворов соответствующих солей. Объемное соотношение солей вольфрама и молибдена в растворе для получения прекурсора изменяли от 19 : 1 до 1 : 19 (от 95 до 5 мол. % вольфрама) соответственно. Для сравнения использовали также растворы-прекурсоры, содержащие только соединения вольфрама или только молибдена.

В зависимости от соотношения солей вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора, дисперсную фазу выделяли из прекурсора различными методами.

- Самопроизвольно в процессе золь-гель превращений при относительном содержании вольфрама в растворе, используемом для получения прекурсора от 95 до 80 мол. %.

- После двухстадийного термостатирования при температуре кипения при относительном содержании вольфрама 95, 80 и 67 мол. % по методике, описанной в [1—3], когда вначале осуществляли быстрый и кратковременный (не более 5 мин) нагрев до температуры кипения смеси 0,5 М растворов молибденовой и вольфрамовой кислот, после чего следовали термообработка при температуре кипения (1—2 мин), разбавление дистиллированной водой до концентрации 0,1 моль/л и термостатирование при температуре кипения в течение 4 ч.

- Путем полного испарения воды из раствора-прекурсора при 90 °С, поскольку при относительном содержании вольфрама 50, 33, 20 и 5 мол. % двумя указанными выше методами выделить дисперсную фазу не удается.

Наряду с описанными низкотемпературными методами синтеза полученные путем ионного обмена во всем интервале концентраций прекурсоры подвергали гидротермальному воздействию [11—16]. Процесс гидротермальной обработки проводили при давлениях 2, 5, 10 и 20 атм и соответственно температурах 121, 152, 180 и 213 °С. В качестве автоклава использовали специальный толстостенный стальной сосуд, который заполняли раствором прекурсора примерно на 4/5 объема, герметично закрывали и прогревали при заданной температуре, обеспечивающей требуемое значение давления, в течение 4 ч. Условия автоклавирования выбраны при использовании результатов работы [17] по гидротермальному синтезу высокодисперсного триоксида молибдена.

2. Из прекурсоров, получаемых при подкислении раствора, содержащего смесь вольфрамата и молибдата натрия, либо при сливании предварительно подкисленных растворов солей вольфрама и молибдена. В ряде случаев за этим следовала стадия термостатирования при температуре 60—100 °С. Варьировали концентрацию (0,1М, 0,25 М, 0,5 М, 1,0 М, 2,0 М) исходных растворов вольфраматов и молибдатов, используемых для получения прекурсора, объемное соотношение растворов солей вольфрама и молибдена в прекурсор (от 1 : 19 до 19 : 1), pH раствора, условия перемешивания.

После завершения процесса все полученные образцы выдерживали в среде маточного раствора 1 сут, после чего пятикратно промывали на центрифуге при скорости вращения 8000 об/мин.

Анализ дисперсных продуктов синтеза на содержание вольфрама и молибдена проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе ПРИМ-1РМ. Точность определения составляла ± 1 масс. %. Относительные концентрации вольфрама и молибдена рассчитывали без учета кислорода ($C_W + C_{Mo} = 100\%$).

Рентгенографическое исследование фазового состава синтезированных продуктов проводили с использованием дифрактометра HZG-4A (Carl Zeiss, JENA) на $Cu_{K\alpha}$ -излучении. Сканирование вели в интервале углов рассеяния $2\theta = 5\text{--}60^\circ$.

Размерные и морфологические характеристики дисперсных частиц оксидов вольфрама и молибдена изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO-906E с предельным разрешением 1 нм или просвечивающего электронного микроскопа ЭМБ-100ЛМ с предельным разрешением 2 нм. При препарировании образцов на опорные медные сетки вначале наносили пленку коллодия, а затем по каплям — сильно разбавленную водную суспензию исследуемого образца. В случае использования электронного микроскопа ЭМБ-100ЛМ образцы дополнительно закреплялись путем напыления пленки спектрально чистого углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазовых исследований образцы, сформированные по первой методике с использованием золь-гель метода (относительная концентрация вольфрама в исходном растворе 95 и 80 мол. %), представляют собой продукт аморфной структуры. Относительное содержание вольфрама в твердом продукте синтеза составляет 94 и 83 мол. % соответственно. Термообработка при 400°C в течение 2 ч приводит к кристаллизации образцов. Они содержат одну фазу безводного моноклинного триоксида вольфрама [18], рефлексы же триоксида молибдена не фиксируются, хотя в обоих образцах он присутствует в заметных количествах.

Отметим, что оксиды вольфрама и молибдена в силу близких размеров и электроотрицательности атомов металлов должны проявлять способность к изоморфному замещению. Поэтому можно ожидать, что продукт реакции выделится в виде твердого раствора замещения на основе структуры оксида одного или другого тугоплавкого металла.

Учитывая это, а также отсутствие в продукте аморфной составляющей после термообработки, есть основания полагать, что синтезированные таким способом смешанные оксиды представляют собой твердый раствор замещения, в котором часть атомов вольфрама в решетке его оксида заменена атомами молибдена.

При использовании первой методики и двухстадийного термостатирования оксиды, синтезируемые из прекурсоров, полученных при относительном содержании вольфрама 95, 80 и 67 масс. %, представляют собой фазу твердого раствора замещения $(W, Mo)O_3$ на основе структуры моноклинного кристаллогидрата $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ с некоторой примесью гексагонального оксида того же стехиометрического состава (рис. 1, кривая 1). Триоксид молибдена рентгенографически не обнаруживается.

При использовании прекурсоров, полученных путем ионного обмена из растворов при относительном содержании в них вольфрама 50, 20 и 5 мол. %, как уже отмечалось, твердая фаза ни в золь-гель процессе, ни при двухстадийном термостатировании не выделяется. В процессе термостатирования происходит лишь изменение цвета раствора и его помутнение. Высокодисперсный твердый продукт из таких растворов-прекурсоров удается получить только путем полного испарения воды, причем по мере удаления воды раствор загустевает и при высыхании переходит в стеклообразную массу. Механически из-

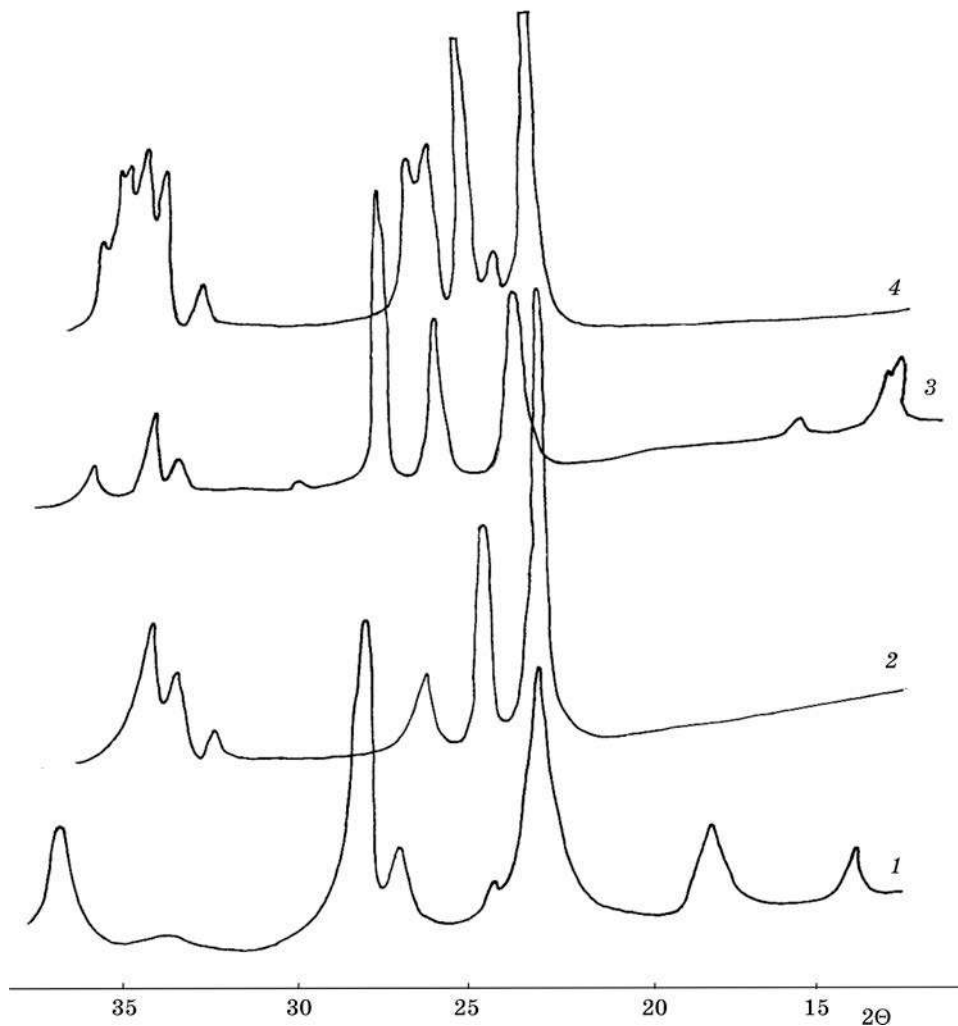


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм смешанных оксидов вольфрама и молибдена, синтезированных по методике 1 из прекурсора, полученного путем ионного обмена (дифрактограммы 1—3), или по методике 2 из подкисленных растворов солей вольфрама и молибдена (дифрактограмма 4).

Относительное содержание W в твердом продукте:

1 — 89, 2 — 54, 3 — 45, 4 — 17 мол. %

мельченная твердая фаза по данным рентгенографических исследований изначально является рентгеноаморфной, однако после прогрева при 400 °С в течение 2 ч кристаллизуется. Для образца, прекурсор которого синтезировался из раствора, содержащего соли вольфрама и молибдена в равных количествах (относительное содержание вольфрама в твердом продукте 46 мол. %), фиксируется фаза смешанного оксида $W_{0,4}Mo_{0,6}O_3$ (см. рис. 1, кривая 2). У образца, прекурсор которого синтезировался из раствора с относительным содержанием вольфрама 5 мол. %, рентгенографически обнаруживается фаза твердого раствора замещения на основе структуры орторомбического MoO_3 (см. рис. 1, кривая 3). Рефлексы триоксида вольфрама не фиксируются, хотя он присутствует в синтезированной дисперсной фазе в количестве порядка 4 мол. %.

Итак, можно констатировать, что при использовании для синтеза методики, в которой прекурсор получается путем ионного обмена, твердый продукт не является механической смесью оксидов. При превалировании в прекурсоре соединений вольфрама смешанный оксид, вероятнее всего, представляет собой твердый раствор замещения $(W, Mo)O_3$ на основе структуры одной из кристаллических модификаций триоксида вольфрама, а при превалировании соединений молибдена — твердый раствор замещения на основе структуры триоксида молибдена. При примерно равном содержании соединений вольфрама и молибдена в прекурсоре продуктом реакции является смешанный оксид состава $W_{0,4}Mo_{0,6}O_3$.

В процессе электронно-микроскопического исследования установлено, что из прекурсора, полученного ионным обменом из раствора с относительным содержанием вольфрама 95 мол. %, при использовании золь-гель метода формируются более крупные частицы, чем в процессе двухстадийной термообработки (рис. 2, а, б). Частицы в виде прямоугольной формы в первом случае характеризуются длиной 250—1000 нм при ширине 70—250 нм, во втором — большинство частиц имеет длину 125—250 нм при ширине 25—30 нм. Со снижением относительного содержания вольфрама от 95 до 80 мол. % при двухстадийной термообработке прекурсора формируются сходные по форме частицы, характеризующиеся большим размером в поперечном направлении 25—100 нм при примерно той же длине (100—300 нм, рис. 2, б—г). Таким образом, при синтезе смешанных оксидов по первой методике с использованием метода ионного обмена на размеры и форму частиц формирующихся высокодисперсных оксидов влияют как способ воздействия на прекурсор (самопроизвольное выделение твердой фазы в золь-гель процессе или двухстадийное термостатирование), так и соотношение используемых в нем компонентов.

Полученные ионным обменом растворы-прекурсоры использовали для синтеза оксидной фазы в гидротермальных условиях. В результате гидротермального воздействия бледно-желтый раствор загруженного в автоклав прекурсора менял свой цвет на синий, и на дне реакционного сосуда появлялся дисперсный осадок, количество и цвет которого (от серовато-зеленого до синеватого) зависели от соотношения соединений вольфрама и молибдена в прекурсоре и давления.

В табл. 1 и 2 приведено относительное содержание вольфрама в твердом продукте реакции для прекурсоров различного состава и разных условий синтеза. Из представленных данных видно, что в твердом продукте реакции

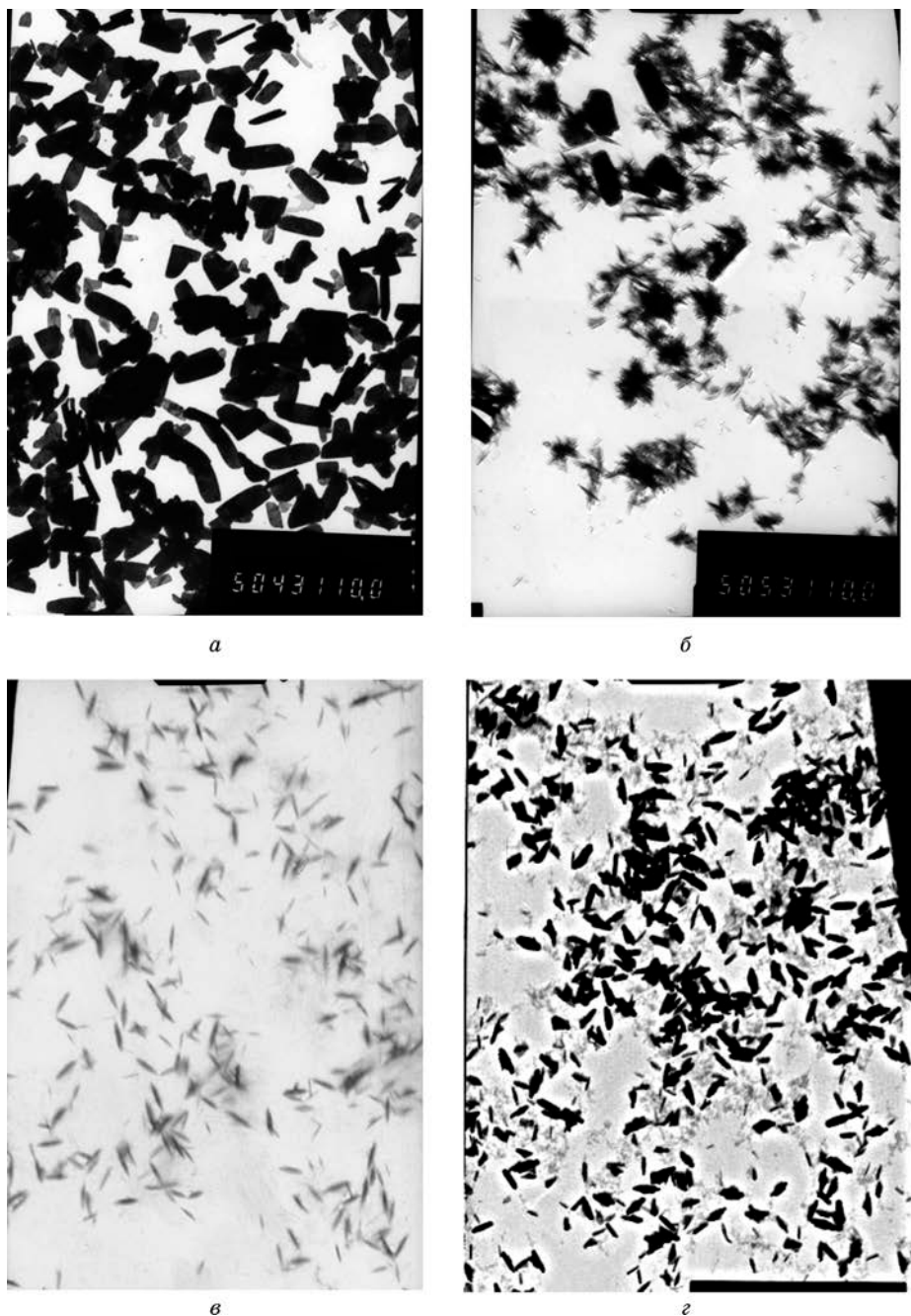


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки частиц дисперсной фазы смешанных оксидов, полученных по методике 1 с использованием золь-гель метода (*a*) и двухстадийного термостатирования (*б—г*). Относительное содержание вольфрама в твердом продукте 89 (*a, б*), 72 (*в*) и 54 (*г*) мол %. Увеличение 10 тыс.

вольфрама всегда несколько меньше, чем в растворе, используемом для получения прекурсора, подвергнутого гидротермальному воздействию (см. табл. 1). С ростом давления количество вольфрама в продукте реакции возрастает, приближаясь к его содержанию в исходном растворе (см. табл. 2). Если для синтеза использовали прекурсор, полученный смешиванием вольфрамовой и молибденовой кислот, синтезированных по отдельности, содержание вольфрама в твердом продукте практически равно его содержанию в исходном растворе (образец 5 в табл. 2).

Таблица 1

Зависимость содержания вольфрама C_w в твердом продукте синтеза от его содержания в растворе, используемом для получения прекурсора (условия синтеза: давление 10 атм, время 4 ч)

| Номер образца | C_w , мол. % | |
|---------------|----------------------------------|-------------------------|
| | Раствор для получения прекурсора | Твердый продукт синтеза |
| 1 | 95 | 93 |
| 2 | 90 | 88 |
| 3 | 80 | 75 |
| 4 | 67 | 66 |
| 5 | 50 | 44 |
| 6 | 33 | 26 |
| 7 | 20 | 19 |
| 8 | 10 | 6 |
| 9 | 5 | 3 |

Таблица 2

Зависимость содержания вольфрама C_w в твердом продукте гидротермального синтеза от используемого давления (P) (относительное содержание вольфрама в исходном растворе 50 мол. %, время синтеза 4 ч)

| Номер образца | P , атм | C_w , мол. % |
|---------------|-----------|----------------|
| 1* | 2 | 41 |
| 2 | 5 | 42 |
| 3 | 10 | 44 |
| 4 | 20 | 45 |
| 5 | 10 | 51 |

Примечание. * Для образцов 1—4 прекурсор готовили пропусканием смеси вольфрамата и молибдата натрия через катионит; для образца 5 — смешиванием растворов вольфрамовой и молибденовой кислот, полученных при пропускании растворов вольфрамата и молибдата натрия через катионит по отдельности.

Рентгенофазовое исследование образцов, синтезированных при давлении 10 атм, показало, что при содержании вольфрама в исходном растворе от 20 до 95 мол. % (образцы 1—7 в табл. 1) продукт синтеза практически однофазен и представляет собой твердый раствор замещения $(W, Mo)O_3 \cdot 1/3 H_2O$ на основе структуры орторомбического кристаллогидрата $WO_3 \cdot 1/3 H_2O$ [18—20] (рис. 3, дифрактограмма 1). Фиксируются также малоинтенсивные рефлексы гексагонального поливольфрамата Na_xWO_3 [19], что согласуется с известным [21]

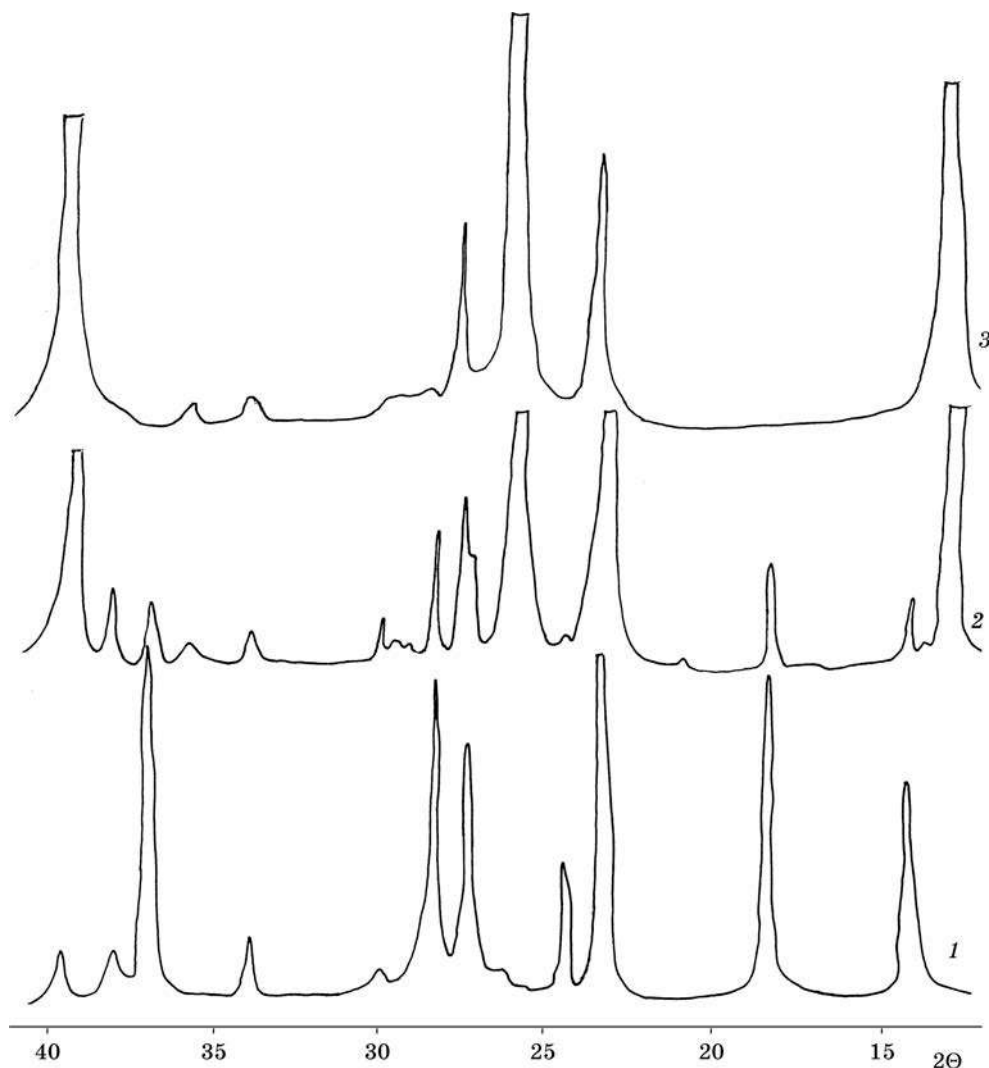


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм смешанных оксидов, синтезированных из прекурсоров, полученных ионным обменом из растворов, содержащих:
1 — 20—95, 2 — 10 и 3 — 5 мол. % вольфрама (давление 10 атм)

фактом повышенной способности смешанных оксидов вольфрама и молибдена к интеркаляции ионов одновалентных металлов.

В образце, выделившемся из прекурсора, полученного из раствора с содержанием вольфрама 10 мол. % (образец 8 в табл. 1), фиксируются две основные фазы — фаза на основе структуры орторомбического MoO_3 и твердый раствор на основе орторомбической структуры $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, дифрактограмма 2). Из прекурсора, полученного из исходного раствора с содержанием вольфрама 5 мол. % (рис. 3, дифрактограмма 3), выделяется твердый продукт, в котором превалирует фаза со структурой орторомбического MoO_3 (индивидуального или твердого раствора на его основе), и обнаруживаются малые количества фазы со структурой $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ (индивидуального или твердого раствора на его основе).

Исследование фазового состава образцов, синтезированных при различном давлении и равном мольном содержании вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора, показало, что независимо от давления и метода получения прекурсора в продукте регистрируется твердый раствор замещения $(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ со структурой орторомбического кристаллогидрата $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ с небольшой примесью гексагонального поливольфрамата Na_xWO_3 .

Образование твердого раствора $(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ в результате гидротермального воздействия на смесь растворов вольфрамовой и молибденовой кислот при содержании вольфрама 20—95 мол. % коррелирует с литературными данными [19, 20]. Так, в работе [20] показано, что в условиях гидротермального синтеза формированию $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ в процессе дегидратации $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ способствует присутствие в системе ионов натрия в количестве от 160 до 1000—3000 ppm. Так как в настоящей работе растворы-прекурсоры получали ионным обменом из смеси вольфрамата и молибдата натрия, то проскок ионов натрия в раствор-прекурсор в незначительных количествах весьма вероятен, а это может способствовать кристаллизации продукта синтеза именно в виде твердого раствора $(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ на основе структуры орторомбического кристаллогидрата $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$. Наличие в твердом продукте малой примеси поливольфрамата Na_xWO_3 подтверждает это предположение.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки оксидных частиц, полученных в процессе гидротермального воздействия на растворы-прекурсоры разного состава при давлении 10 атм. Как видно, в отсутствие соединений молибдена в растворе, использовавшемся для синтеза прекурсора (рис. 4, а), частицы имеют преимущественно форму мелких палочек или игл (длиной 100—200 нм и шириной 20—25 нм) и собраны в агрегаты. С ростом содержания молибдена в исходном растворе от 10 до 33 мол. % палочкообразных частиц становится меньше, появляются частицы в форме неправильных параллелепипедов и увеличиваются размеры частиц (длиной 1000—1400 нм, шириной 400—600 нм, рис. 4, б—г). Фиксируется также незначительное количество мелких частиц неправильной формы размером до 100 нм. При равном содержании солей вольфрама и молибдена в растворе для синтеза прекурсора (рис. 5, б) основная масса частиц имеет форму неправильных параллелепипедов с поперечным размером 400—800 нм и продольным — 800—3000 нм,

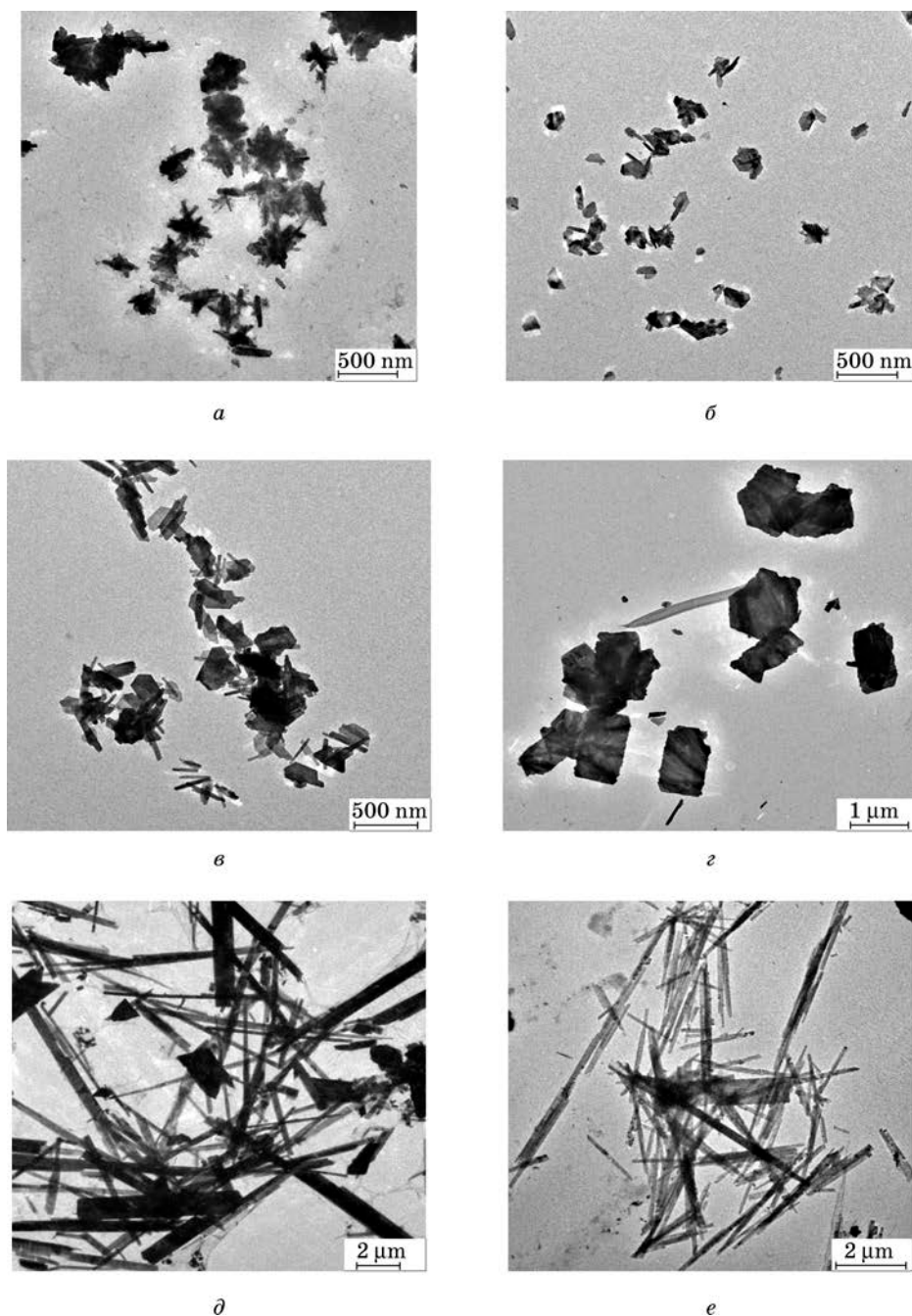


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки частиц смешанных оксидов, синтезированных при давлении 10 атм в течение 4 ч. Содержание вольфрама в растворе, используемом для получения прекурсора, мол. %:
100 (а), 90 (б), 80 (в), 66 (г), 10 (д), 0 (е)

отдельные частицы неопределенной формы имеют размер порядка 800 нм. Анализ электронно-микроскопических данных показывает, что со снижением содержания вольфрама в исходном растворе от 95 до 50 мол. % прослеживается тенденция к увеличению размеров частиц.

При превалировании (90 мол. %) в растворе, используемом для получения прекурсора, соединений молибдена (см. рис. 4, *д*), большинство частиц имеет форму тонких игл длиной 1200—1500 нм и поперечным размером до 100 нм. Количество частиц в форме неправильных параллелепипедов заметно уменьшается, но их размеры увеличиваются до 600—1600 нм в поперечном и 1600—8000 нм в продольном направлении. В отсутствие в исходном растворе соли вольфрама (см. рис. 4, *е*) в продукте синтеза фиксируются только частицы в форме длинных тонких игл длиной 1000—15000 нм и поперечным размером 60—300 нм. Таким образом, как форма, так и размер частиц твердого продукта гидротермального синтеза зависят от относительного содержания вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора.

При равном содержании соединений вольфрама и молибдена в растворе, используемом для получения прекурсора, с ростом давления от 2 до 20 атм размеры частиц возрастают в 2—3 раза при сохранении примерно одинаковой формы (рис. 5, *а—в*).

Форма частиц зависит также от способа получения прекурсора. Если вольфрамовая и молибденовая кислоты синтезировались из отдельных растворов и только потом смешивались, наряду с частицами в форме неправильных параллелепипедов в твердом продукте синтеза обнаруживается также значительное количество частиц в виде тонких игл длиной 400—2000 нм и поперечным размером 50—100 нм.

Получение прекурсоров для синтеза смешанных оксидов методом ионного обмена имеет свои недостатки, связанные со сложностью пропускания через колонку растворов вольфрамата и молибдата натрия высокой концентрации (образовавшаяся в процессе ионного обмена вольфрамовая кислота способна привести к полимеризации оксидно-гидроксидных соединений прямо в ионообменной колонке) и необходимостью периодической регенерации катионита. Кроме того, как показано выше, смешанные оксиды с высоким содержанием оксида молибдена не выделяются в виде твердой фазы в процессе старения или термообработки раствора-прекурсора при обычном давлении: необходимо полностью испарять воду, а затем механически диспергировать выделившийся стеклообразный продукт. Ситуация существенно изменяется при синтезе смешанных оксидов по второй методике, когда прекурсоры получают подкислением растворов солей вольфрама и молибдена до или после их смешивания. В статьях [2—4] было показано, что механизмы формирования дисперсных частиц оксидов из растворов соответствующих кислот для вольфрама и молибдена различны: в растворах вольфрамовой кислоты достаточно быстро образуются гели, легко разрушающиеся при старении или механических воздействиях с выделением дисперсной фазы оксида. В то же время для растворов молибденовой кислоты гелеобразование не характерно, и для выделения дисперсной фазы оксида необходима их термообработка. Можно полагать, что, создавая условия более предпочтительные для формирования того или иного оксида, логично ожидать получения смешанных оксидов с превалированием триоксида вольфрама или триоксида молибдена.

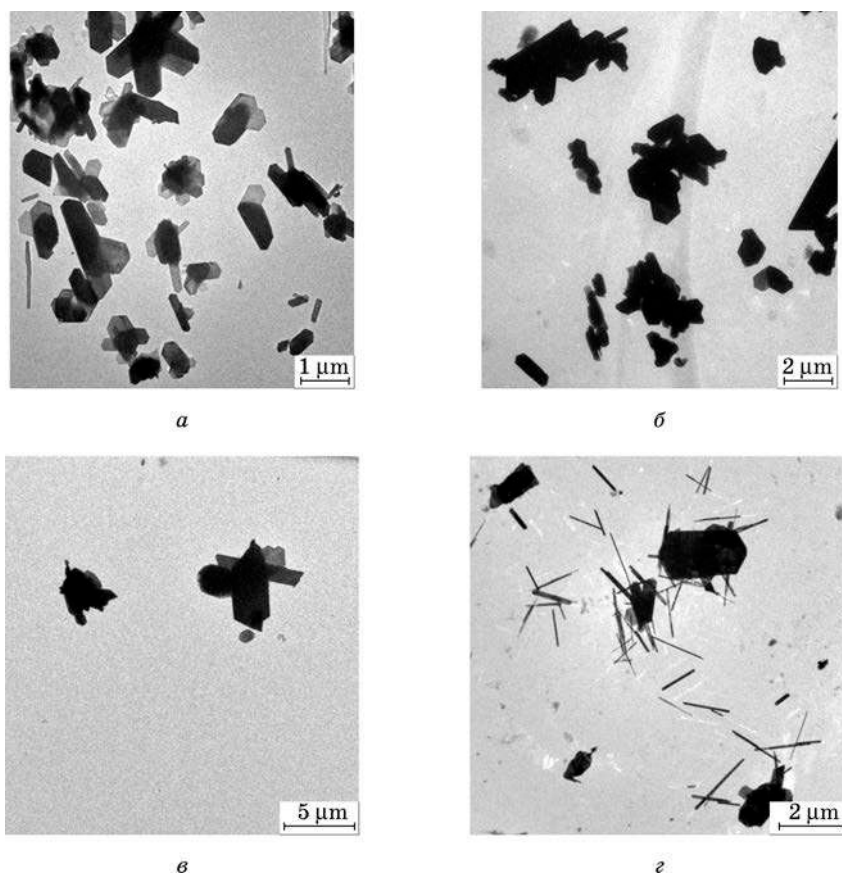


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки частиц смешанных оксидов, выделившихся из прекурсоров с эквимольным содержанием вольфрама и молибдена, при воздействии давления (атм) 2 (а), 10 (б, г), 20 (в) в течение 4 ч. Прекурсор получался при смешивании соединений вольфрама и молибдена до ионообменной колонки (а—в), после выхода из ионообменной колонки (г)

Как уже отмечалось, по второй методике прекурсор готовили смешиванием предварительно подкисленных растворов солей вольфрамата и молибдата натрия либо подкислением раствора, содержащего смесь солей вольфрамата и молибдата натрия. При проведении экспериментов изменяли время выдержки подкисленных растворов перед их смешиванием (это особенно важно для подкисленных растворов вольфрамата натрия, склонных к быстрой самопроизвольной полимеризации); использовали дополнительный предварительный прогрев подкисленных растворов солей вольфрама и молибдена перед их смешиванием; варьировали соотношение вольфрамата, молибдата и концентрацию кислоты; проводили термообработку полученных разными способами прекурсоров, изменяя время и температуру воздействия.

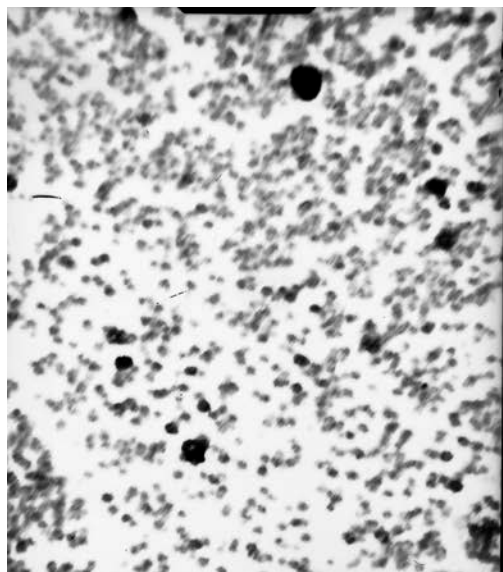
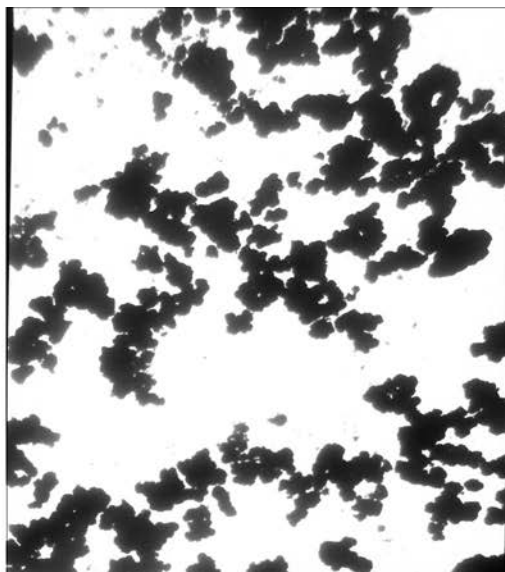
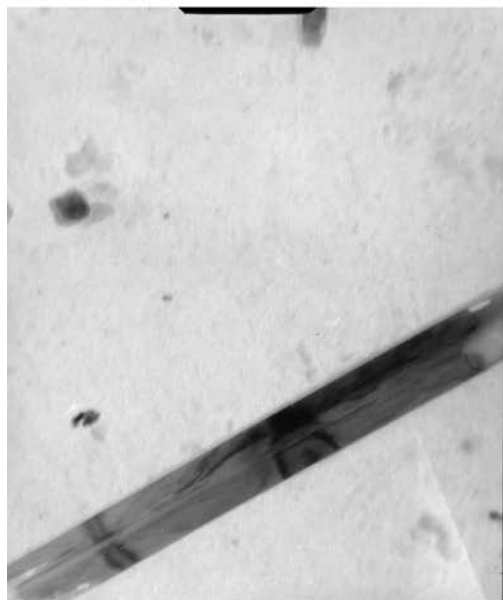
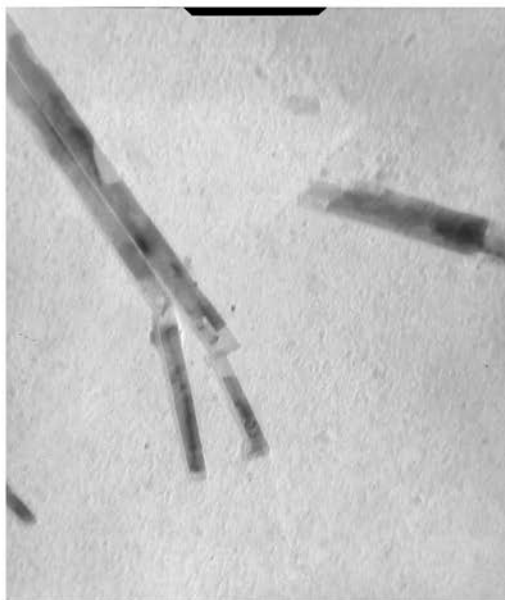
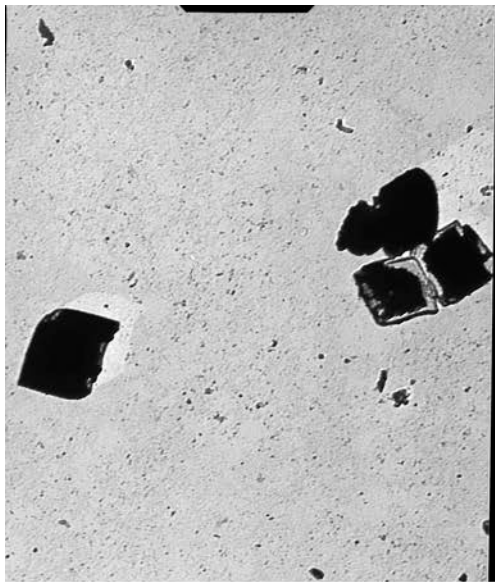
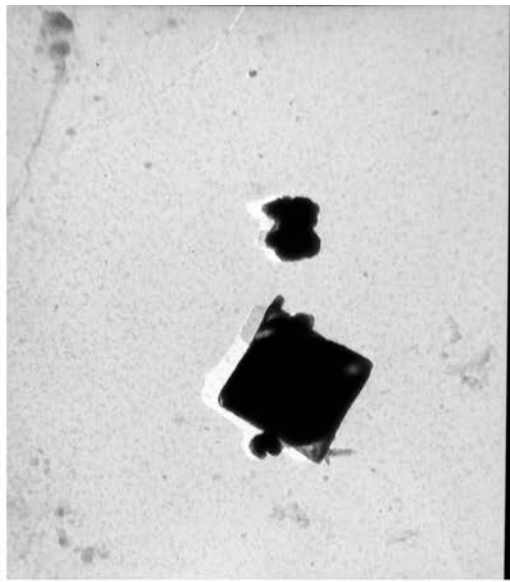
*a**б**в**г*

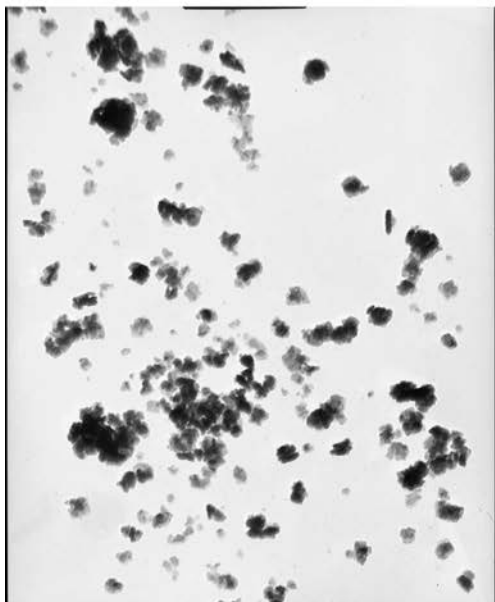
Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки частиц
Увеличение: *a, б* — 4000; *в, г* — 30 000;



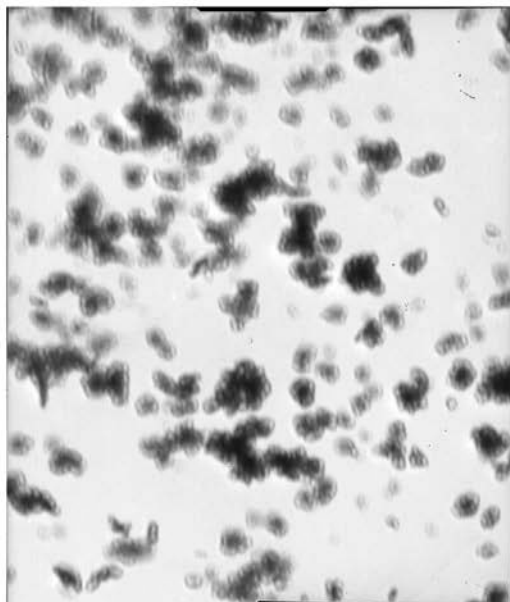
d



e



ж



з

смешанных оксидов, полученных по методике 2.
d — 10 000; *e* — 15 000; *ж, з* — 20 000

Анализ полученных результатов позволил установить следующее.

- При использовании методики подкисления растворов-прекурсоров содержание компонентов в синтезируемых оксидах можно варьировать в широких пределах. Установлено, что при варьировании условий синтеза могут быть получены оксиды с содержанием Mo от 12 до 87 и W от 14 до 88 мол. % соответственно.

- Соотношение компонентов в конечном продукте зависит от объемного соотношения солей вольфрама и молибдена в прекурсор и концентрации растворов, из которых он готовится. Чем больше соответствующей соли в прекурсор, тем выше содержание данного металла в продукте синтеза. При объемном соотношении солей тугоплавких металлов в растворе-прекурсор $\text{Mo} : \text{W} = 10 : 1$ и использовании 1 М исходных растворов выделяется твердый продукт с содержанием молибдена 60, 0,5 М — 43, 0,1 М — 23 мол. % соответственно.

- Термообработка раствора-прекурсора в течение 4 ч при температуре кипения приводит к увеличению содержания молибдена в получаемых образцах: при одинаковом (10 : 1) соотношении 0,5 М растворов вольфрамата и молибдата в прекурсор содержание молибдена в конечном продукте, синтезированном с использованием термообработки и без нее, составляет соответственно 75 и 43 мол. %.

- Снижение концентрации кислоты, используемой для подкисления смеси солей вольфрама и молибдена, при прочих равных условиях приводит к увеличению содержания молибдена в конечном продукте.

Рентгенографически установлено, что получаемые высокодисперсные оксиды в зависимости от условий синтеза могут представлять собой мелкокристаллическую фазу смешанного оксида $\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$ (см. рис. 1, кривая 4), твердого раствора замещения на основе структуры моногидрата вольфрама $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ либо моноклинного MoO_3 ; иногда фиксируются фазы на основе структуры $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3 \cdot 1,06 \text{H}_2\text{O}$ или фазы со структурой, сходной со структурой поливольфрамата Na_xWO_3 . В ряде случаев в образце, кроме основной фазы, регистрируется присутствие небольшого количества фазы на основе структуры кристаллогидрата $\text{WO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$.

Форма и размер частиц смешанных оксидов, образующихся в процессе синтеза по второй методике при подкислении растворов и смеси растворов солей вольфрама и молибдена, также зависят от различных факторов. Так, из прекурсоров, полученных смешиванием подкисленных 1 М растворов вольфрамата и молибдата (соотношение 1 : 1) с последующей термообработкой в течение 1 ч при температуре кипения, формируются наноразмерные однородные частицы размером 50—150 нм (содержание в продукте W — 20 мол. %, рис. 6 а, б). Из прекурсоров, полученных смешиванием растворов той же концентрации с соотношением вольфрамата и молибдата 1 : 20 и промежуточным разбавлением при термообработке в течение 4 ч при температуре кипения, формируются частицы в виде игл и балок длиной более 2 мкм и шириной 0,1—0,5 мкм (содержание в продукте W — 15 мол. %, рис. 6, в—г). Частицы в виде ограненных кубиков размером от 60 нм до 1 мкм формируются из прекурсоров, приготовленных из 0,5 М растворов (соотношение вольфрамата и молибдата 1 : 20) с последующей термообработкой в течение 4 ч при температуре кипения без разбавления (содержание в продукте W — 14 мол. %, рис. 6, д).

рис. 6, δ — e), а очень мелкие частицы неопределенной формы размером 10—50 нм формируются при синтезе из прекурсоров, приготовленных из 1 М или 0,1 М растворов с соотношением вольфрамата и молибдата 1 : 10 без последующей термообработки (содержание в продукте W — 57 и 87 мол. %, рис. 6, $ж$ — $з$).

Высокодисперсные смешанные оксиды вольфрама и молибдена варьировать в широких пределах стехиометрического состава, степени кристалличности с размерами частиц от 10 нм до нескольких десятков микрометров можно синтезировать из прекурсоров, полученных ионным обменом при использовании смеси растворов солей вольфрама и молибдена, взятых в разных соотношениях по методике 1, а также из прекурсоров, получаемых подкислением растворов солей этих металлов (до или после смешивания) по методике 2. В первом случае наиболее важным фактором, определяющим фазовый состав и гранулометрические характеристики синтезированного смешанного оксида, является соотношение концентраций солей вольфрама и молибдена и метод воздействия на прекурсор, способствующий выделению твердой фазы. Во втором, наряду с составом исходного раствора, используемым для получения прекурсора, на стехиометрический состав, размеры и форму частиц смешанного высокодисперсного оксида влияют также концентрация применяемых в синтезе исходных солей вольфрама и молибдена, наличие или отсутствие стадии термостатирования растворов-прекурсоров, а также концентрация кислоты, вводимой для подкисления исходных растворов.

Высокодисперсные смешанные оксиды вольфрама и молибдена могут быть синтезированы при гидротермальном воздействии на содержащие соединения вольфрама и молибдена в разных соотношениях растворы-прекурсоры, полученные ионным обменом. Фазовый состав твердого продукта при использовавшихся условиях гидротермального синтеза определяется только относительным содержанием вольфрама и молибдена в прекурсоре, а форма и размеры частиц — еще и используемым в синтезе давлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанова Л. И. Химическое и электрохимическое осаждение металлов, сплавов и металл-оксидных композитов на непроводящие подложки // Выбранные научные работы Белорусского государственного университета: У 7 т. Т. 5. Минск, 2001. С. 196—215.
2. Степанова Л. И., Мозолева Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларуси. 2002. № 4. С. 66—70.
3. Степанова Л. И., Мозолева Т. В., Бодрых Т. И. Электрохимические методы получения и свойства композитных пленок Ni—MoO₃ (WO₃) // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 2003. Вып. 2. С. 122—134.
4. Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Свиридова Т. В., Казаченко В. П. Ультрадисперсные оксиды вольфрама и молибдена: синтез и использование при формировании износостойких пленочных композитов на основе металлов // Труды междунар. науч.-практ. конф. «Нанотехнологии — производству 2004», 8—9 дек. 2004 г., Фрязино Моск. обл. Россия. С. 168—172.
5. Khawaja E. E., Durrani S. M. A., Daous M. // J. Phys. : Condens. Matter. 1997. № 9. P. 9381—9392.
6. Gesheva A., CzIraki A., Ivanova T., Szeheres A. // J. Optoelectron. Advanced Mater. 2005. Vol. 7, № 1. P. 557—560.

7. Baeck S. H., McFrad E. W. // Korean J. Chem. Eng. 2002. Vol. 19, № 4. P. 593—596.
8. Hamelann F, Gesheva K., Ivanova T. et al. // J. Optoelectron. Advanced Mater. 2005. Vol. 7, № 1. P. 393—396.
9. Ferroni M., Guidi V., Comini E. et al. // J. Vacuum Sci. Techn. B: Microelectron. Nanometer Structures. 2003. Vol. 21, № 4. P. 1442—1448.
10. Mancheva M., Iordanova R., Dimitriev Y., Klissurski D. Preparation of Mixed $W_xMo_{1-x}O_3$ Nano Crystalline Powders Using Sol-Gel Method // The 2nd International Conference on Nanomaterials and Nanotechnologies. Hersoneses, June 14—18. Hersoneses, 2005. P. 73.
11. Byrappa K., Yoshimira M. Handbook of Hydrothermal Technology. N. Y., 2001.
12. Валяшко В. М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., 1990.
13. Артамонова О. В., Альмешева О. В., Мутмова Н. Я. и др. // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 318—319.
14. Livage J., Bouhedja L., Castro-Garcia S., Julien C. // Solid State Ionics, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. № 548. P. 161—172.
15. Валяшко В. М., Урусова М. А. // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. С. 44—51.
16. Michailovsky A., Patzke G. R. // Chemistry-Weinheim-European Journal. 2006. Vol. 12, № 36. P. 9122—9134.
17. Мозолева Т. В., Степанова Л. И. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим наук. 2003. № 1. С. 17—21.
18. Powder Diffraction File. ICPDS. Centre for Diffraction Data. Swarthmore. 1989.
19. Gerand B., Nowogrocki G., Figlarz M. // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 38, № 3. P. 312—320.
20. Pfeifer J., Guifang Cao, Tekula-Buxbaum P. et al. // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 119, № 1. P. 90—97.
21. Baeck S. H., Jamarillo T. F., Jeong D. H., McFarland E. W. // Chem. Commun. 2004. № 4. P. 390—391.



Е. В. Скорб, В. Г. Соколов,
Т. В. Гаевская, Д. В. Свиридов

ФОТОСЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОК НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ПАЛЛАДИЯ: ФОТОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Возможность протекания при УФ-облучении оксидных полупроводников (TiO_2 , SnO_2 , ZnO) не только окислительных реакций с участием фотогенерированных дырок, но и восстановительных процессов с участием фотоэлектронов позволяет осаждать на полупроводниковую поверхность широкий круг металлов, потенциал восстановления которых лежит положительнее потенциала, соответствующего положению края зоны проводимости полупроводника (в частности, благородные металлы и медь), что может быть использовано для получения металл-оксидных фотокатализаторов, выделения следовых количеств металлов из растворов, а также для других практических приложений. Фотоиндуцированный характер восстановления ионов металла открывает возможность пространственно-селективного осаждения, что позволяет формировать на экспонированных участках поверхности полупроводника каталитически-активные центры, которые в свою очередь способны индуцировать дальнейшее химическое осаждение других металлов (никеля, серебра, меди, платины) из растворов, содержащих комплексные ионы указанных металлов и восстановитель. При этом высокая избирательность как фотокаталитического, так и химического осаждения открывает перспективы получения металлических рисунков высокого разрешения.

Начало систематическим исследованиям в области полупроводниковых фоторегистрирующих и фототехнологических систем, использующих на стадии проявления химическое осаждение металлов (так называемая «бессеребряная фотография»), было положено во второй половине 1960-х гг. работами В. В. Свиридова и его сотрудников [1, 2]. Это были практически первые в мире работы в области прикладного гетерогенного фотокатализа в современном его понимании, выполненные задолго до того, как этот термин стал общеупотребительным. Одновременно, или чуть позднее, в литературе появились первые упоминания об аналогичных исследованиях, направленных на создание фототехнологических процессов, использующих полупроводниковые носители фоточувствительности (как дисперсные [3, 4], так и пленочные [5]). При этом фотоактивирование полупроводника, позволяющее получить металлические ри-

сунки, рассматривалось как специфический вариант электрофотографического процесса.

Выполненные в 1970—1980-х гг. вначале на кафедре неорганической химии БГУ, а затем в НИИ физико-химических проблем БГУ исследования механизма функционирования оксидных полупроводников как носителей фоточувствительности позволили разработать и применить на практике принципиально новые фототехнологии создания безугарочных фотошаблонов для получения сверхбольших интегральных схем и предложить методы их ретуширования и достройки.

В качестве фоточувствительного материала в системах такого рода использовались пленки аморфно-кристаллического диоксида титана на стеклянной подложке, защищенные от влияния внешней среды пленкой водорастворимого полимера [6]. В основе такого наиболее простого варианта полупроводниковой фотографии лежит накопление фотогенерированного заряда на освещаемой полупроводниковой поверхности и его последующее расходование за счет образования на экспонированных участках частиц металлической нанофазы в присутствии ионов соответствующего металла (Ag^+ , Pd^{2+}) [7]. В результате исходное «зарядовое» скрытое изображение конвертируется в скрытое изображение из частиц металла и таким образом фиксируется, а затем окончательно проявляется в растворе химического осаждения. Аналогичная схема лежит в основе фототехнологического процесса, базирующегося на использовании тонких пленок ZnO в качестве фоточувствительного слоя [8, 9].

В то же время для предупреждения эффектов, обусловленных нестабильностью «зарядового» скрытого изображения (как временной, так и размерной [10]), накладывающей существенные ограничения на предельную разрешающую способность, представляется целесообразным совместить в едином фотопроцессе стадии первичного фотоактивирования и получения каталитически-активного «металлического» скрытого изображения. Примером фоточувствительной системы, обеспечивающей одностадийное формирование проявляемого скрытого изображения, построенного из металлических частиц, являются тонкие пленки наноструктурированного диоксида титана, содержащие ионы каталитического металла (палладия) и дырочные акцепторы органической природы [11—14]. Создание наноструктурных фоторегистрирующих систем такого типа явилось результатом многолетних исследований в области синтеза полупроводниковых нанофаз и изучения их фотокаталитических свойств. В настоящей статье рассматриваются механизм фотоактивирования наноструктурированных пленок $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ по отношению к химическому осаждению металлов и возможные фототехнологические приложения указанных систем.

МЕХАНИЗМ ФОТОАКТИВИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО TiO_2 ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОЦЕССАМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Развитые к настоящему времени процессы селективного фотокаталитического осаждения металлов с использованием оксидных полупроводников (прежде всего TiO_2) базируются на использовании поликристаллических и аморфно-кристаллических пленок, а также дисперсий поликристаллических окси-

дов в полимерном связующем. В этом случае упорядоченность полупроводниковой составляющей обеспечивает эффективную фотогенерацию и высокую подвижность носителей заряда, которые разделяются вследствие захвата фотодырок поверхностными гидроксильными группами (либо за счет окисления полимера, наносимого на поверхность пленки TiO_2) и заполнения поверхностных электронных ловушек, а также вследствие наличия поверхностного изгиба зон в случае достаточно крупных кристаллитов. Результатом захвата фотогенерированных электронов на поверхностных состояниях является десорбция хемосорбированного кислорода с оксидной поверхности и локальный сдвиг уровня Ферми в катодном направлении [15]. Величина накопленного заряда может быть оценена следующим образом: $Q = C_{ss}\Delta E$, где C_{ss} — емкость поверхностных состояний, ΔE — фотопотенциал. Для пленок аморфно-кристаллического TiO_2 $C_{ss} = 4 \text{ мкФ/см}^2$ (оценка получена из частотной зависимости импеданса), что дает $Q = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ или $1,25 \cdot 10^{13}$ атомов одновалентного металла, осаждающегося на 1 см^2 полупроводниковой поверхности в ходе конверсии зарядового скрытого изображения в металлическое (например, при обработке экспонированной пленки TiO_2 в растворе, содержащем ионы металла). В случае серебра и палладия такого количества каталитического металла достаточно, чтобы обеспечить дальнейшее осаждение никеля [16]. Металлическое скрытое изображение образовано конечным числом каталитически активных наночастиц, поверхностная концентрация которых в зависимости от интенсивности облучения при экспонировании составляет $100\text{—}1000 \text{ частиц/мкм}^2$, т. е. восстановление ионов металла на экспонированных участках протекает как локализованный процесс и сосредоточивается в точках, соответствующих минимумам энергии для флуктуирующего края зоны проводимости на поверхности TiO_2 (флуктуация зон обусловлена неоднородностью полупроводниковой поверхности) [15]. При этом величина заряда, а следовательно, и размер образующихся металлических частиц определяются пространственными характеристиками указанных флуктуаций, задающих размеры площадок сбора фотогенерированного заряда. Такой механизм фотоактивирования делает морфологию металлической фазы очень чувствительной по отношению к тонким особенностям структуры поверхности TiO_2 , а также объясняет, почему наибольшая фоточувствительность достигается в случае аморфно-кристаллических (т. е. максимально неоднородных пленок TiO_2). В то же время пленки такого рода требуют прогрева при температуре не менее 400°C , что существенно ограничивает области применения рассматриваемого фотопроцесса, а также исключает возможность получения изображения в случае нанесения фоточувствительной пленки TiO_2 на проводящую подложку вследствие электрического замыкания экспонированных и неэкспонированных участков и растекания фотогенерированного заряда.

Несмотря на то, что пленки диоксида титана, полученные гидролизом алкоксидов, являются рентгеноаморфными, они, тем не менее, обладают собственной выраженной фотоактивностью и в условиях фотоэлектрохимического эксперимента генерируют анодный фототок при УФ-облучении в сочетании с анодной поляризацией. Высокая фотоактивность использованных в работе пленок диоксида титана объясняется образованием в его структуре нанокристаллитов (размером $< 4 \text{ нм}$) при протекании относительно медленного гидролиза алкоксидов в присутствии щавелевой либо гликолевой кислот. Такие

пленки характеризуются высоким уровнем неупорядоченности (масштаб флуктуаций поверхностного потенциала, проявляющийся в виде уширения пиков в спектрах электроотражения, сопоставим с таковым в случае аморфно-кристаллических пленок [17]) и могут быть использованы в рамках традиционной схемы селективного осаждения металла в виде металлического рисунка (т. е. по схеме «экспонирование — обработка ионами каталитического металла — химическое осаждение никеля») [11]. С другой стороны, ионы каталитического металла (Pd^{2+}) могут быть введены в пленку TiO_2 уже при ее получении, что позволяет формировать скрытое изображение непосредственно в ходе экспонирования [12]. Схема процесса получения металлического рисунка (рис. 1) в этом случае включает минимальное число стадий: а) экспонирование через контактный кварцевый фотошаблон; б) травление в водном растворе изопропанола (10 об. %), позволяющее избавиться от неизрасходованных в фотокаталитическом процессе ионов Pd^{2+} ; в) катализируемое палладием химическое осаждение никеля на экспонированных участках с использованием гипофосфитного раствора никелирования. В дальнейшем при необходимости на поверхность никеля могут быть гальванически либо химически доосаждены медь, серебро, платина или другие металлы.

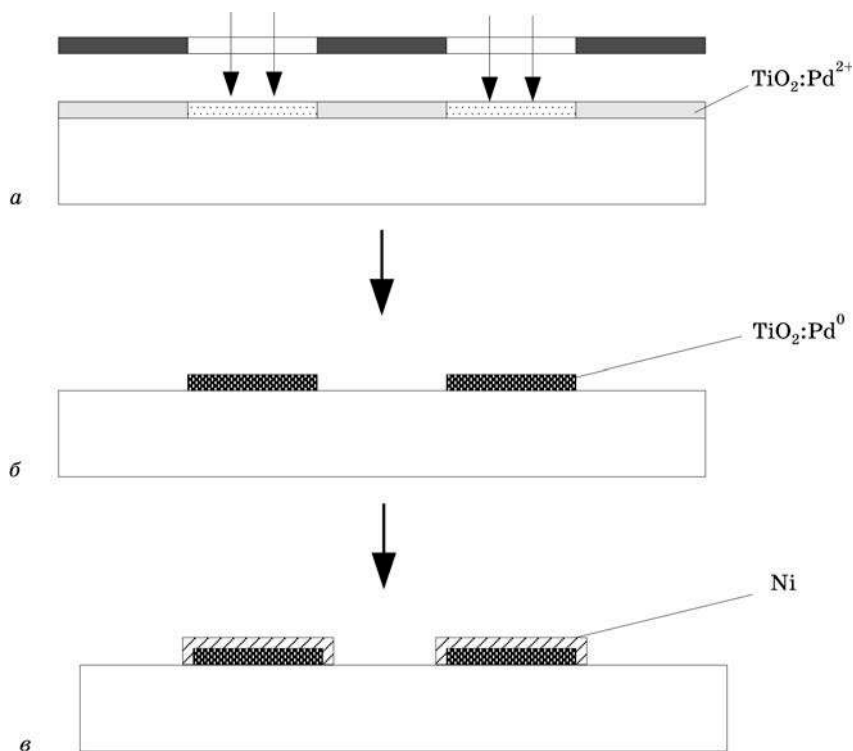


Рис. 1. Схема процесса получения никелевых рисунков с использованием в качестве фоточувствительного слоя пленки $\text{TiO}_2 \cdot \text{Pd}^{2+}$:

а — экспонирование; б — промывка в водно-изопропанольной смеси;
в — химическое осаждение никеля

Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии (рис. 2) свидетельствуют о том, что УФ-облучение пленок $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$ приводит лишь к относительно небольшому (на $\sim 0,4$ эВ) сдвигу линии $\text{Pd}3d_{5/2}$ в область более низких энергий. Дальнейшее уменьшение энергии связи для палладия, содержащегося в фоточувствительном слое, наблюдается после промывки пленок, причем максимум фотоэлектронного пика $\text{Pd}3d_{5/2}$ в этом случае лежит в области 334,9 эВ (рис. 2, кривая 3), что находится в хорошем соответствии с энергией связи для металлического палладия. Наблюдающаяся эволюция рентгенофотоэлектронных спектров позволяет предположить, что фотовосстановление Pd^{2+} в матрице наноструктурного TiO_2 осуществляется через стадию образования центров Pd(I) , которые затем в контакте с водным раствором могут диспропорционировать с образованием металлической нанофазы. Отметим, что аналогичная стабилизация промежуточных состояний Pd^+ наблюдается при восстановлении ионов Pd^{2+} , ионообменно-сорбированных в цеолитной матрице [18]. В то же время наличие плеча с низкоэнергетической стороны пика $\text{Pd}3d_{5/2}$ у экспонированных пленок $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$ указывает на то, что некоторое количество металлического палладия образуется непосредственно в процессе экспонирования. На возможность образования металлического палладия за счет диспропорционирования Pd(I) указывает и то, что, по данным спектроскопии обратного резер-

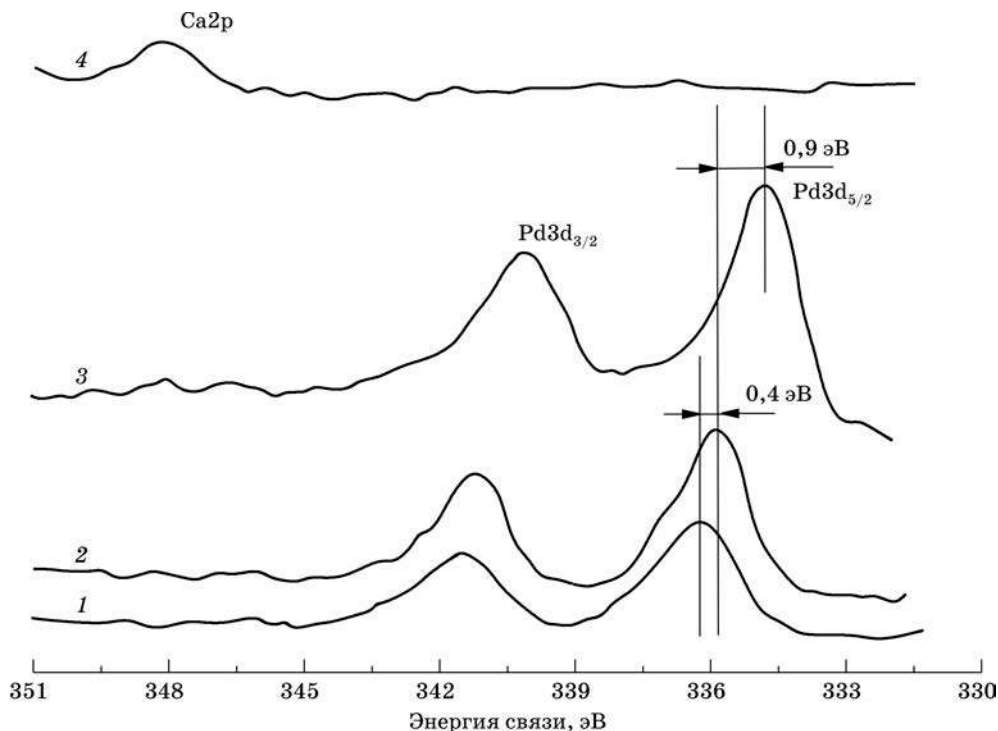


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронные спектры $\text{Pd}3d$ для пленки $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$:
1 — до экспонирования; 2 — после экспонирования; 3 — после экспонирования и промывки
в водно-изопропанольной смеси; 4 — после промывки неэкспонированной пленки

фордского рассеяния ионов $^4\text{He}^+$ (рис. 3), количество палладия в диоксид-титановом фоточувствительном слое после высокодозового облучения и промывки уменьшается на ~40 %. Такой механизм формирования палладиевой нанофазы приводит к потере части фотогенерированного Pd(I), однако, как свидетельствуют спектры обратного резерфордского рассеяния, поверхностная концентрация палладия после экспонирования и промывки достигает $\sim 1,5 \cdot 10^{15}$ атомов Pd/см², что на два порядка выше порога инициирования химического осаждения никеля из гипофосфитного раствора осаждения, катализируемого палладиевой нанофазой [16]. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, промывка сопровождается уходом ионов Pd²⁺ с неэкспонированных участков фотослоя, чему должно способствовать растворение не подвергнувшегося фотополимеризации диоксида титана; результатом растворения фотослоя является также появление в рентгенофотоэлектронном спектре сигнала от стеклянной подложки (линия Ca2p — рис. 2, кривая 4). Следует отметить, что количественный переход в раствор на стадии промывки ионов палладия, не задействованных в формировании скрытого изображения, предупреждает образование никелевых частиц за пределами получаемого рисунка при дальнейшем химическом осаждении (т. е. возникновение центров вуали).

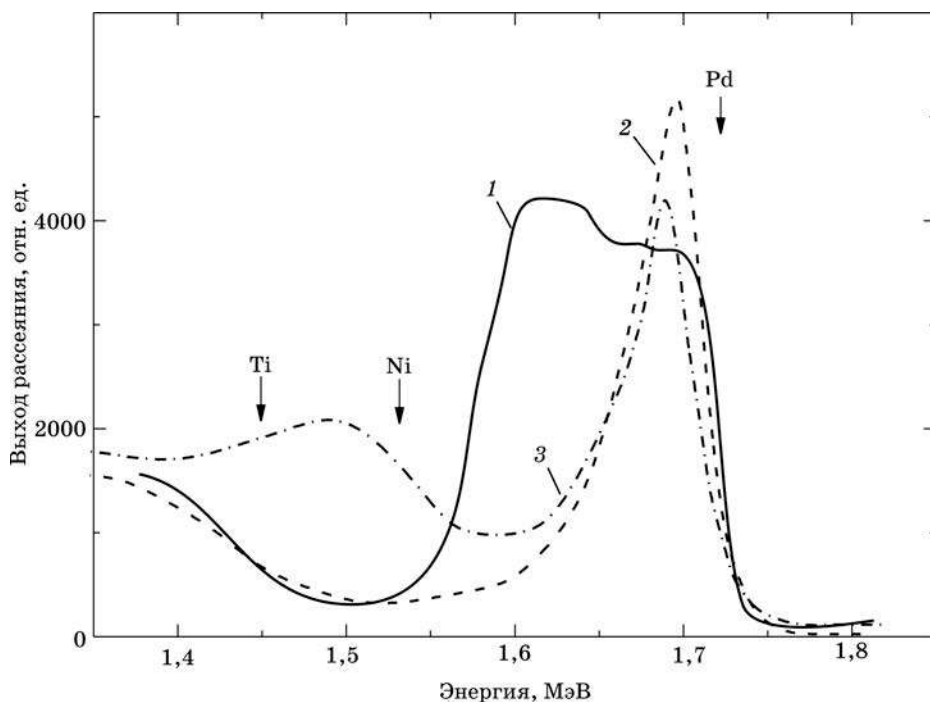


Рис. 3. Высокоэнергетический край спектров обратного рассеяния ионов $^4\text{He}^+$ с энергией 2,1 МэВ для пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$:
1 — до экспонирования; 2 — после экспонирования и промывки в водно-изопропанольной смеси; 3 — после кратковременного (в течение 10 с) осаждения никеля на палладиевые центры

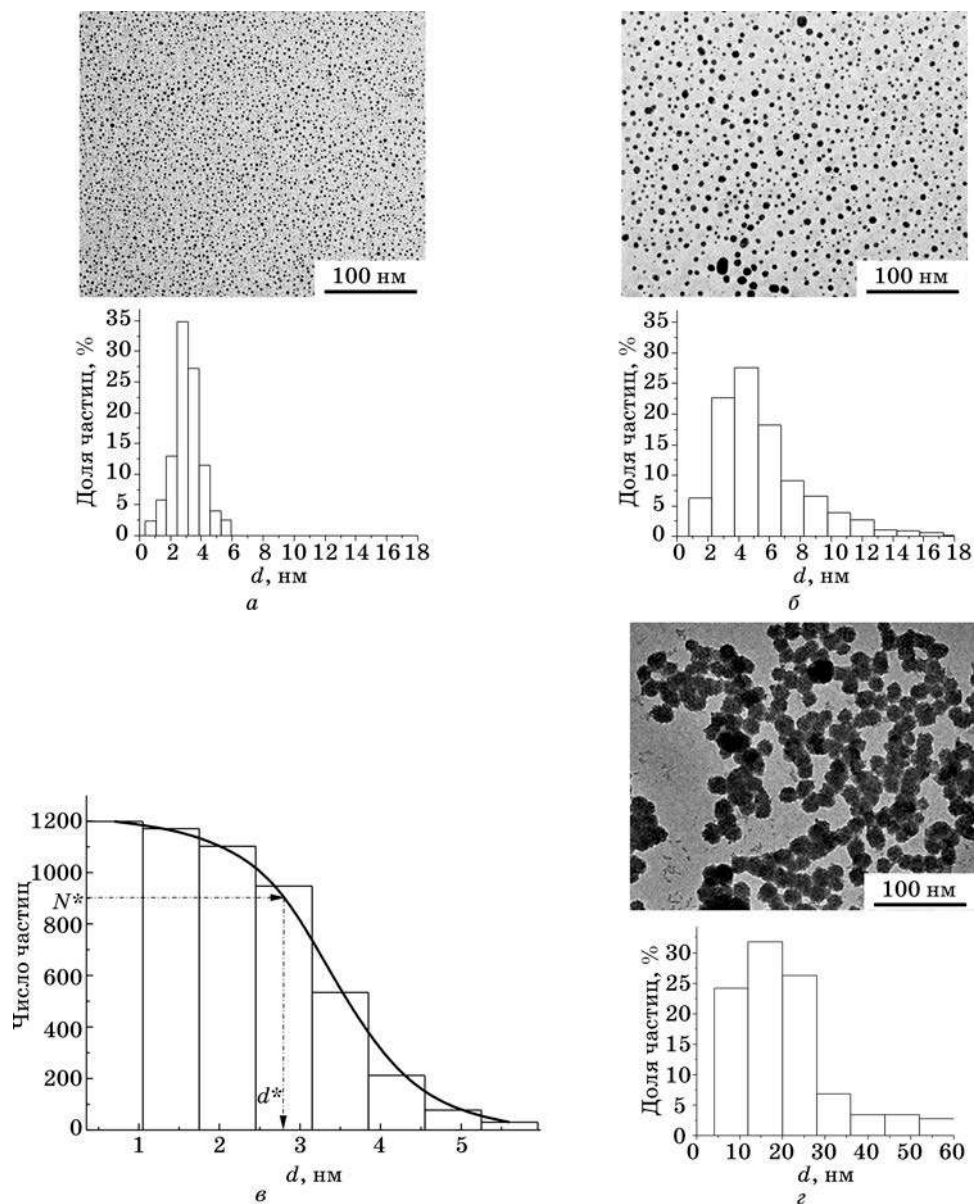


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения

(просвечивающая электронная микроскопия) и соответствующие им гистограммы:

a — для палладиевых центров, сформировавшихся в результате экспонирования пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ и ее промывки в водно-изопропанольной смеси; *б* — для частиц, образовавшихся после кратковременного (в течение 10 с) осаждения никеля на палладиевые центры; *в* — интегральная форма распределения, приведенного на рис. 4, *a*, использованная для оценки критического размера палладиевых частиц, устойчивых в гипофосфитном растворе осаждения никеля: N^* — число центров роста никелевой фазы, d^* — минимальный размер палладиевых частиц, сохранивших стабильность в растворе химического осаждения; *г* — электронно-микроскопические изображения и соответствующая гистограмма для частиц, образовавшихся после осаждения никеля на палладиевые центры в течение 30 с

По данным электронной микроскопии (рис. 4, *а*), палладиевые частицы, образующиеся в пленках $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ после экспонирования и промывки, имеют средний размер 3,3 нм при средней поверхностной концентрации ~ 1200 частиц/мкм². В то же время электронно-микроскопические изображения, полученные после кратковременного осаждения никеля на палладиевые центры (рис. 4, *б*), свидетельствуют о том, что число центров роста никелевой фазы не превышает 900 частиц/мкм². Это можно объяснить тем обстоятельством, что мелкие палладиевые частицы (размер которых, как следует из интегрального распределения, приведенного на рис. 4, *в*, менее 2,8 нм) неустойчивы в растворе химического осаждения. В то же время из спектров обратного резерфордского рассеяния, приведенных на рис. 3, следует, что потери палладия на стадии инициирования осаждения никеля относительно невелики и, следовательно, растворение мелких палладиевых частиц сопровождается реосаждением палладия на более крупные. Полученная оценка критического размера палладиевых частиц, устойчивых в гипофосфитном растворе осаждения никеля, меньше значения ~ 4 нм, найденного ранее для палладиевых частиц, образу-

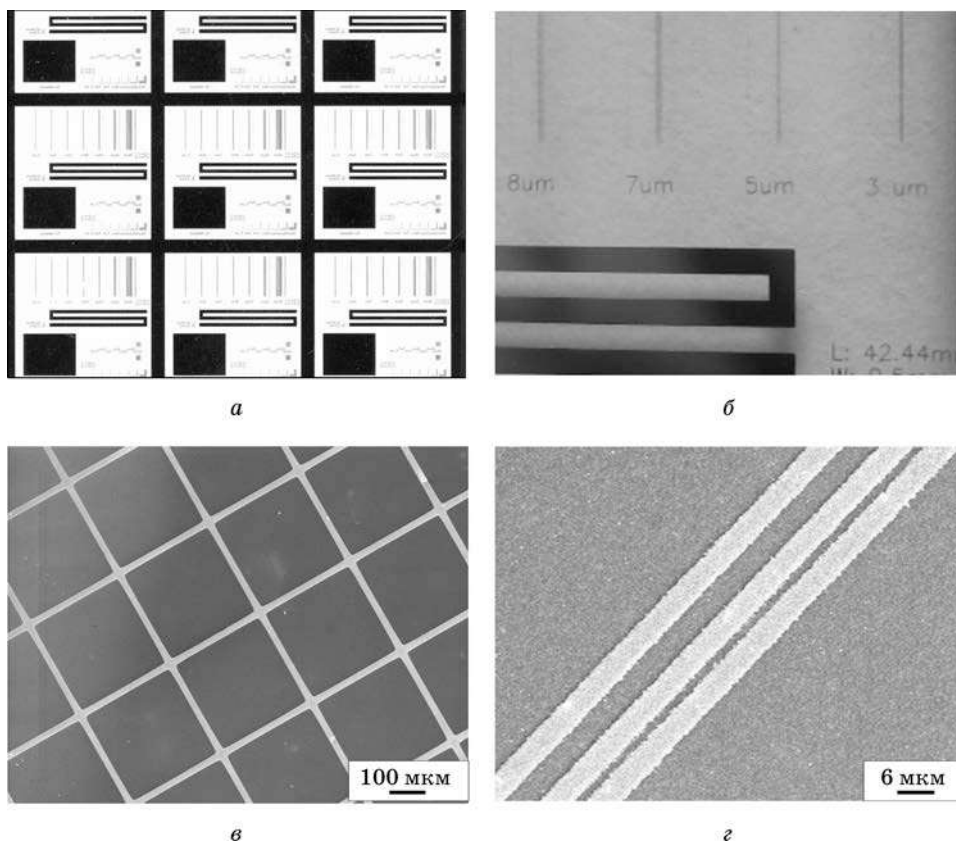


Рис. 5. Никелевые рисунки, полученные на стекле (*а*, *б*), кремнии (*в*) и ИТО (*г*) с использованием в качестве фоточувствительного слоя пленки $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$:
а, *б* — оптическая микроскопия; *в*, *г* — сканирующая электронная микроскопия

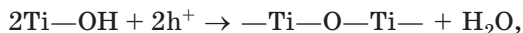
ющихся при фотолизе оксалата палладия [19], что указывает на дополнительную стабилизацию палладиевой нанофазы в матрице наноструктурного TiO_2 .

Сформированные в первый момент никелевые центры продолжают монотонно расти в ходе химического осаждения (рис. 4, з), а их срастание приводит к образованию компактной никелевой пленки толщиной 0,1—0,2 мкм на экспонированных участках и формированию металлического рисунка, негативно по отношению к фотошаблону (рис. 5).

ЭФФЕКТЫ ВНУТРЕННЕГО ХИМИЧЕСКОГО УСИЛЕНИЯ, ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ И ИНВЕРТИРОВАНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ В СЛУЧАЕ ПЛЕНОК $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$

По сравнению с другими фоторегистрирующими системами, базирующимися на использовании полупроводниковых носителей fotocувствительности и растворов химического осаждения в качестве проявителей [7], пленки $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$, содержащие щавелевую кислоту, характеризуются высоким уровнем fotocувствительности (свыше $10^4 \text{ Дж}^{-1}\text{см}^2$). В то же время использование в качестве химического сенситизатора гликолевой кислоты обеспечивает существенно меньший уровень fotocувствительности, не превышающий $10^3 \text{ Дж}^{-1}\text{см}^2$. Такое резкое повышение fotocувствительности в присутствии щавелевой кислоты можно объяснить тем обстоятельством, что захват фотодырок щавелевой кислотой, либо ее окисление за счет взаимодействия с фотогенерированными ОН-радикалами, сопровождается образованием анион-радикалов $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Указанные радикалы обладают сильным восстановительным действием ($E(\text{CO}_2^{\cdot-}/\text{CO}_2) = -2,2 \text{ В}$ отн. н. в. э. [20]) и могут восстанавливать ионы Pd^{2+} в фотослое. Таким образом, в случае пленок, сенситизированных щавелевой кислотой, каждый акт захвата фотодырки сопровождается выделением радикальной частицы, восстановительная способность которой выше, чем у фотоэлектронов из TiO_2 (редокс-потенциал пары $\text{CO}_2^{\cdot-}/\text{CO}_2$ лежит на 1,5 В катоднее потенциала, соответствующего положению уровня Ферми в TiO_2 , который, в свою очередь, может быть найден как потенциал начала протекания фототока в присутствии оксалат-ионов — рис. 6). Это эквивалентно наличию внутреннего усиления, аналогичного по своей природе эффекту удвоения тока, наблюдающемуся при фотоэлектрохимическом окислении некоторых органических веществ (спирты, формиат-ионы и др.) на полупроводниковых электродах.

Как видно из ИК-спектров, приведенных на рис. 7, на поверхности формирующих пленку частиц наноструктурного диоксида титана имеется большое количество гидроксильных групп (полоса поглощения с максимумом при $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$), которые, как и химический сенситизатор, способны окисляться фотодырками. Результатом захвата фотодырок поверхностными ОН-группами является фотополимеризация диоксида титана с образованием кислородных мостиков:



проявляющихся в ИК-спектре в виде дополнительной полосы поглощения с максимумом при 590 см^{-1} , лежащей на краю области, соответствующей колеба-

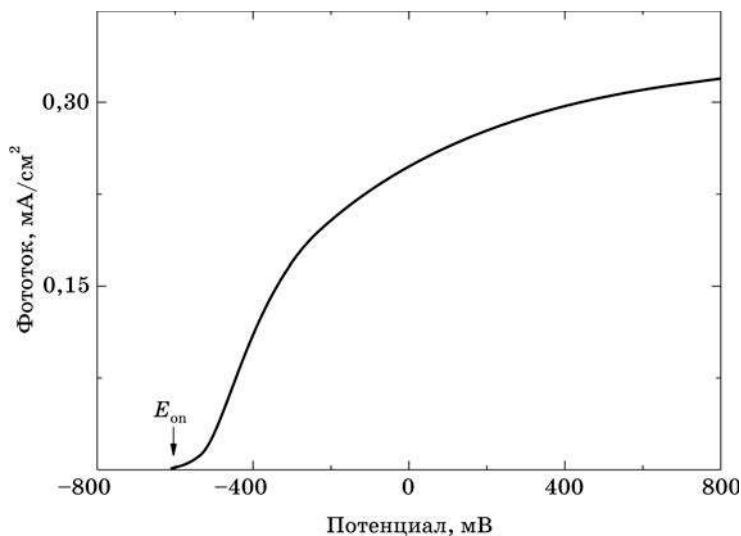


Рис. 6. Зависимость фототока от потенциала для электрода TiO_2/ITO .
Электролит: $0,25 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M KHC}_2\text{O}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
($\text{pH} = 1,7$). E_{on} — потенциал начала протекания фототока

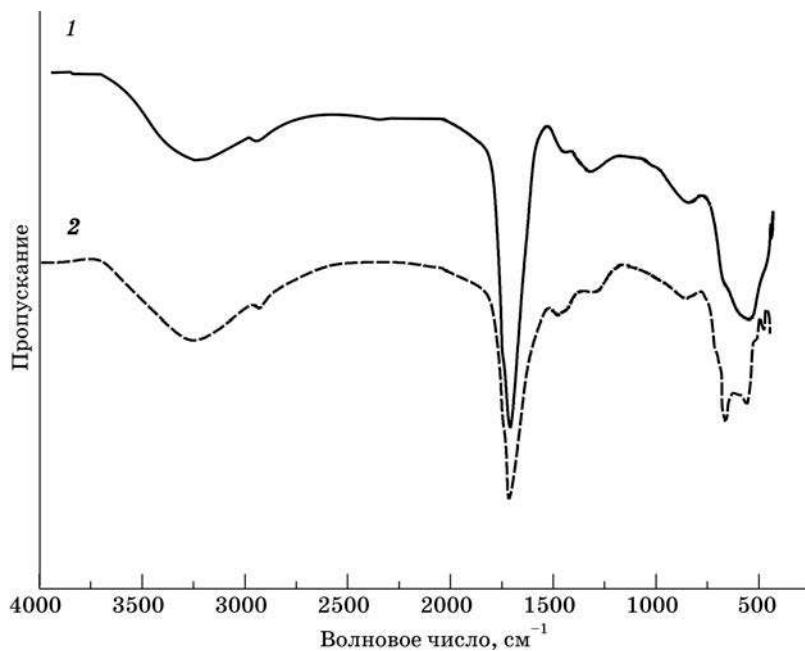


Рис. 7. ИК-спектры для пленки $\text{TiO}_2 \cdot \text{Pd}^{2+}$:
1 — до экспонирования; 2 — после экспонирования

ниям связи Ti—O—Ti в диоксиде титана (см. рис. 7). Фотополимеризация, в свою очередь, приводит к накоплению внутренних напряжений, результатом чего является появление «гофра» субмикронного масштаба на атомно-силовых изображениях поверхности экспонированной пленки (рис. 8). Вымывание незаполимеризованного аморфного диоксида титана на стадии промывки в водно-изопропанольной смеси приводит к снятию напряжений, и поверхность пленки опять становится ровной (рис. 9). Следствием фотополимеризации является потеря аморфным TiO_2 растворимости, в результате чего фоточувствительный слой растворяется только на неэкспонированных участках и сохраняется на экспонированных. Способность к фотополимеризации позволяет пленкам TiO_2 выполнять также роль неорганического фоторезиста.

По данным ИК-спектроскопии (см. рис. 7), щавелевая кислота является основным дырочным акцептором в случае фоточувствительной пленки $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$

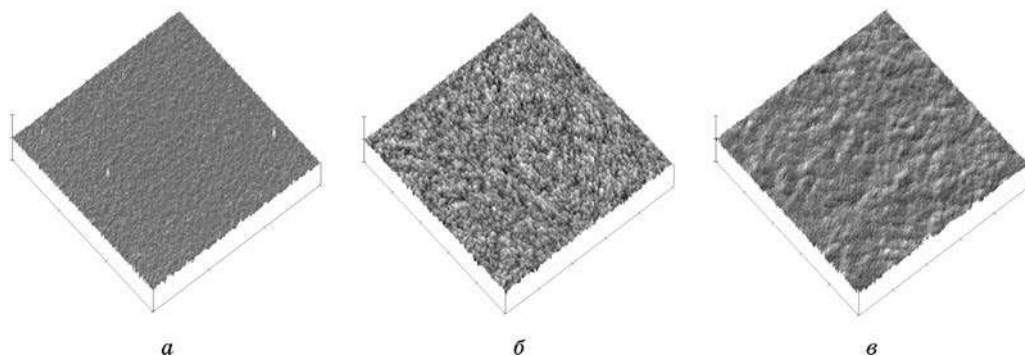


Рис. 8. Атомно-силовые изображения поверхности пленки $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$ (500×500 нм):
a — до экспонирования; *б* — после экспонирования; *в* — после экспонирования и промывки
в водно-изопропанольной смеси. Среднеквадратическое отклонение профиля поверхности:
0,4 нм (*a*); 1,1 нм (*б*); 0,6 нм (*в*)

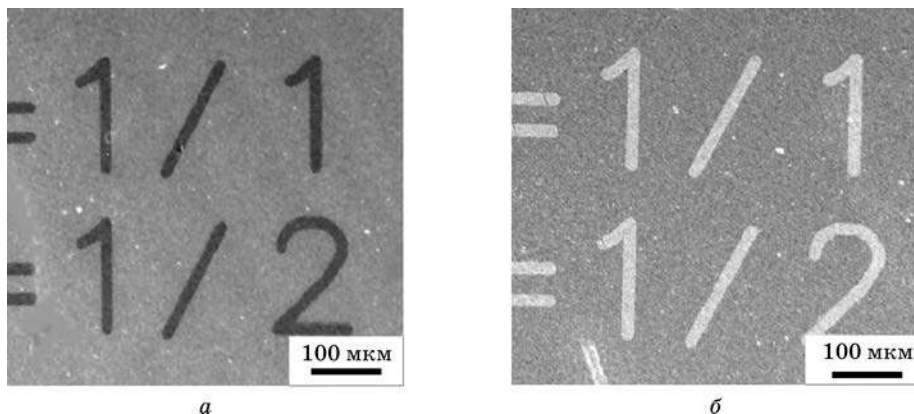


Рис. 9. Металлические рисунки негативного (*a*) и позитивного (*б*) типа,
полученные при помощи одного и того же фотошаблона. Доза облучения:
a — 500 мДж · см⁻²; *б* — 1800 мДж · см⁻²

(концентрация поверхностных гидроксильных групп в ходе облучения падает незначительно), причем при умеренных экспозициях она расходуется лишь частично, и в облучаемом фотослое, таким образом, должен поддерживаться высокий темп захвата фотодырок, что обеспечивает эффективную защиту формирующегося скрытого изображения. В то же время с ростом экспозиции скрытое изображение на облученных участках пленки $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$ теряет способность инициировать химическое осаждение никеля, что можно объяснить окислением центров Pd(I) , а также палладиевой нанофазы, образующейся в небольшом количестве при облучении. С другой стороны, если некоторое количество палладиевой нанофазы в этих условиях генерируется по механизму диспропорционирования, то, поскольку ее образование происходит в фотополимеризованной оксидной матрице, она является аморфной и обладает низкой каталитической активностью [13]. Такая пассивация экспонированных участков позволяет получать позитивные изображения на тех же пленках $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$, варьируя дозу облучения (см. рис. 9). Очевидно, что на основе фотопассивации пленок $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$ и принудительного химического восстановления Pd(II) , оставшегося на неэкспонированных участках, может быть разработан эффективный прямопозитивный процесс генерации металлических рисунков.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ ПРОЦЕССОВ ФОТОСЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНOK $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$

Специфический механизм фотоактивирования, характерный для пленок $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$, делает размерные характеристики скрытого изображения нечувствительными к эффектам растекания фотоиндуцированного заряда и позволяет получать металлические рисунки не только на непроводящих, но и на проводящих подложках (ИТО, вырожденный кремний и др.) [12—14]. При этом даже при использовании простых контактных кварцевых фотошаблонов могут быть получены никелевые элементы размером ~3 мкм. Дополнительным фактором, способствующим получению высококачественных рисунков, является постепенное увеличение индукционного периода для процесса химического осаждения никеля по мере приближения к краю нерезкого скрытого изображения, что позволяет управлять качеством рисунка, прерывая в нужный момент процесс химического никелирования. При химическом осаждении никелевый осадок прорастает в тонкую пленку TiO_2 , что обеспечивает хороший электрический контакт с подложкой [12, 13]. Существенно также, что в процессе проявления фоточувствительного слоя $\text{TiO}_2\text{:Pd}^{2+}$ диоксид титана на неэкспонированных участках полностью растворяется, открывая поверхность подложки, свободную от металлического рисунка. Формирующий рисунок пленка химически осажденного никеля имеет толщину ~0,1 мкм и характеризуется высоким удельным сопротивлением (2200 мкОм · см), которое может быть уменьшено за счет дополнительного химического либо гальванического осаждения меди, серебра, платины (например, осаждение на никелевом изображении пленки меди толщиной 0,5 мкм обеспечивает снижение сопротивления до 4—20 мкОм · см [13]). При этом, однако, вследствие латерального роста

металлического осадка наблюдается изменение размерных характеристик элементов изображения (так, осаждение слоя меди толщиной 1 мкм на никелевую дорожку шириной 10 мкм приводит к увеличению ее ширины до 12 мкм).

Возможность получения металлических рисунков как на непроводящих, так и на проводящих подложках без использования фоторезистов, вакуумного напыления, а также без термообработки образцов, на которых формируется металлический рисунок, открывает перспективы различных практических приложений процесса селективного осаждения металлов с использованием фоточувствительных пленок $\text{TiO}_2\cdot\text{Pd}^{2+}$, включая простое и эффективное получение токопроводящих дорожек, контактных площадок, электродных сборок для жидкокристаллических и плазменных дисплеев (в том числе, на крупноформатных подложках), формирование токоисточников для солнечных батарей, а также планарных нагревательных и резистивных элементов газовых сенсоров. Фотоселективное осаждение никеля позволяет также получать паттернированные катализаторы для выращивания индивидуальных углеродных нанотрубок и их массивов (рис. 10) [21].

Большая поверхностная концентрация палладиевых центров, формирующихся в результате экспонирования пленок TiO_2 , высокая «выживаемость» указанных центров в гипофосфитном растворе химического никелирования и высокая селективность химического осаждения, обеспечивающая отсутствие вуали, открывают возможность получения никелевых рисунков субмикронного разрешения при использовании в качестве световых источников эксимерных лазеров, функционирующих на длине волны 193—157 нм, и традиционной проекционной техники экспонирования (в сочетании с фотошаблонами, имеющими топологию, которая обеспечивает фазовую коррекцию и коррекцию оптического эффекта близости [22]). Кроме того, поскольку пленки аморфного TiO_2 , подвергнутые предварительной термо- или фотополимериза-

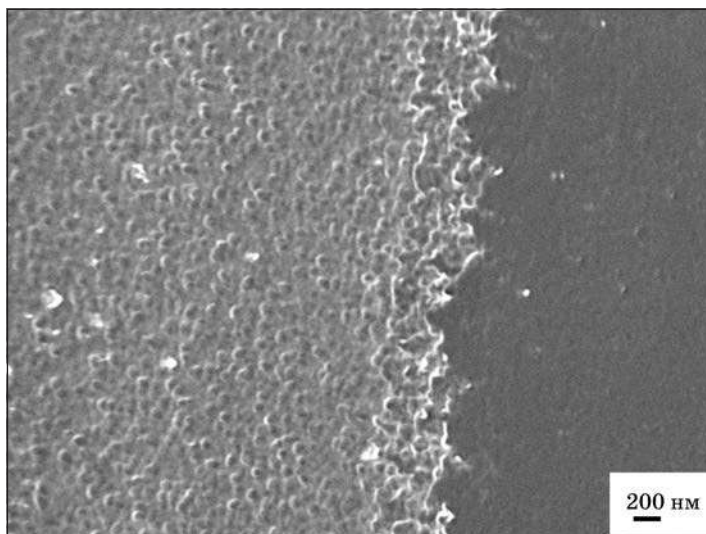


Рис. 10. Массив углеродных нанотрубок, выращенных на поверхности никелевого рисунка при 250 °С в реакторе барьерного разряда. Работа выполнена совместно с ИТМО НАН Беларуси

ции, можно экспонировать в водной среде, то имеется возможность использования рассматриваемого фотопроцесса в иммерсионной фотолитографии [23], что может позволить дополнительно повысить разрешение за счет увеличения апертуры в контакте со средой с высоким коэффициентом преломления.

Кардинальным образом решить проблему перехода в область субмикронных размеров генерируемых металлических элементов позволяет использование для экспонирования электронного пучка либо синхротронного излучения. Выполненные исследования показали, что использование указанных средств экспонирования в сочетании с последующим химическим осаждением никеля позволяет получать никелевые рисунки с размером элементов 100 нм и менее (рис. 11). При этом дополнительным фактором, обеспечивающим повышение предельной разрешающей способности процессов фотоселективного осаждения с использованием пленок $\text{TiO}_2\cdot\text{Pd}^{2+}$, является дополнительное повышение числа центров роста никелевой фазы (в 1,5 раза) при переходе к указанным источникам облучения по сравнению с традиционным экспонированием УФ-светом. Высокая чувстви-

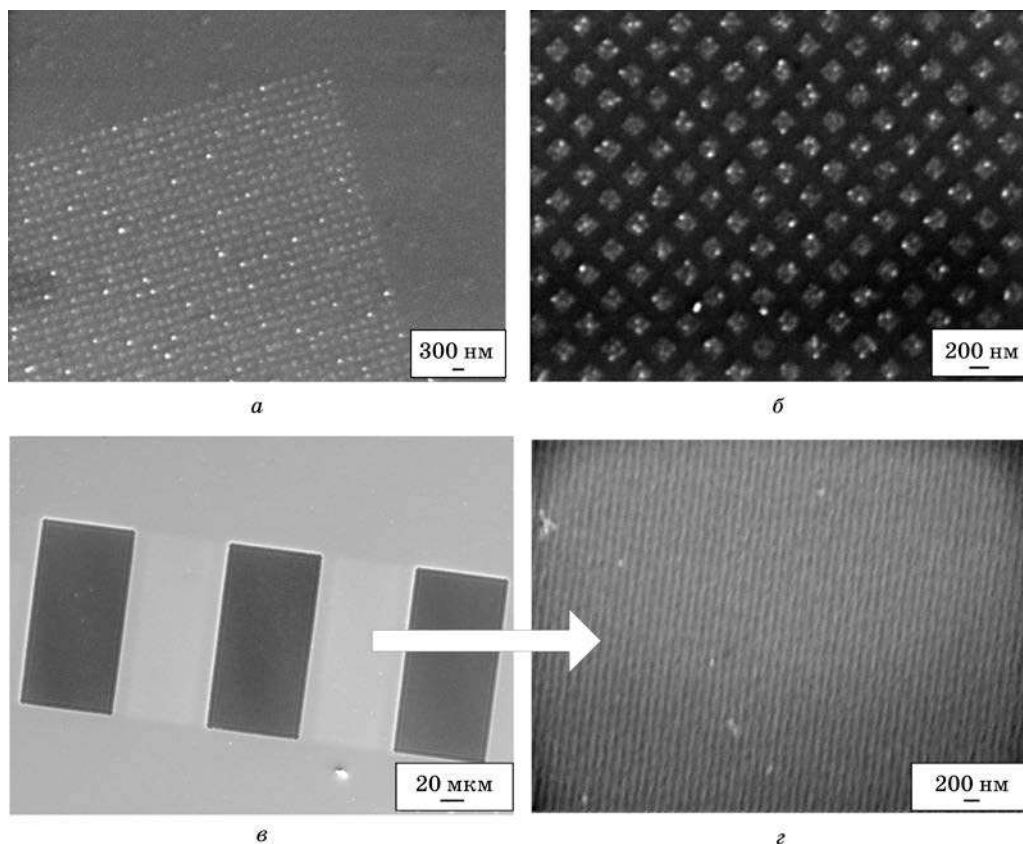


Рис. 11. Никелевые рисунки субмикронного разрешения, полученные с помощью электронно-лучевого облучения (а, б); с помощью синхротронного облучения (13,5 нм) (в, г).

Стрелка показывает участок рисунка в виде параллельных линий шириной 100 нм, приведенный с увеличением

ность пленок TiO_2 позволяет формировать рисунки при очень малых дозах облучения (менее 380 мкКл/см^2 в случае экспонирования электронным пучком), а с ростом дозовой нагрузки изображение инвертируется (наблюдается переход от негативного рисунка к позитивному) с сохранением высокого разрешения (см. рис. 11). Это, в частности, позволяет за счет варьирования интенсивности облучения получать металлические рисунки позитивного и негативного типа на одних и тех же фоточувствительных слоях $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ и при унифицированной постобработке экспонированных слоев. При этом формирование негативных и позитивных рисунков может выполняться на различных участках поверхности одного и того же образца, что расширяет возможности получения планарных металлических элементов со сложной структурной организацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов В. В., Болдырев В. В., Луцкина (Гаевская) Т. В., Браницкий Г. А. // А. с. СССР № 318336. 1968.
2. Свиридов В. В., Болдырев В. В., Рогач Л. П., Луцкина (Гаевская) Т. В. // А. с. СССР № 388662. 1968.
3. Jonker H., Dippel C. J., Houtman H. J. et al. // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13, № 1. P. 1.
4. Berman E. // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13, № 1. P. 50.
5. McLeod G. L. // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13, № 1. P. 93.
6. Sviridov V. V., Sokolov V. G., Branitskii G. A. // Signal AM. 1984. Bd. 12, № 4. S. 211.
7. Свиридов В. В. Фотографические процессы с физическим несеребряным проявлением // Несеребряные фотографические процессы / Под ред. А. Л. Картужанского. Л., 1984. С. 242—307.
8. Yoshiki H., Kitahara H., Hashimoto K., Fujishima A. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142, № 12. P. L235.
9. Sun R. D., Tryk D. A., Hashimoto K., Fujishima A. // Electrochem. Solid-State Lett. 1998. Vol. 1, № 1. P. 29.
10. Нечепуренко Ю. В., Соколов В. Г. // Журн. науч. и прикл. фотогр. кинематогр. 1993. Т. 38, № 6. С. 61.
11. Noh C. H., Kim J. Y., Hwang O. C. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. Vol. 8, № 1. P. 1.
12. Byk T. V., Sokolov V. G., Gaevskaya T. V. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2007. Vol. 10, № 6. P. 63.
13. Byk T. V., Sokolov V. G., Gaevskaya T. V. et al. // J. Photochem. and Photobiol. 2008. Vol. 193, № 1. P. 56.
14. Скорб Е. В., Соколов В. Г., Бык Т. В. и др. // Химия высок. энергий. 2008. Т. 42, № 2. С. 158.
15. Kulak A. I. Metal nanoparticles on semiconductor surfaces: electrochemistry and photocatalysis // Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors / Ed. A. I. Kokorin, D. W. Bahnemann. Utrecht, 2003. P. 153—182.
16. Kelly J. J., Vondeling J. K. // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122, № 8. P. 1103.
17. Кулак А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск, 1986.
18. Стахеев А. Ю., Ткаченко О. П. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 12. С. 2119.
19. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1975. № 2. С. 3.
20. Chang M.-M., Saji T., Bard A. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99, № 16. P. 5399.
21. Жданок С. А., Горбатов С. В., Михайлов А. А. и др. // Инженер.-физ. журн. 2008. Т. 81, № 2. С. 203—205.
22. Wong A. K. Resolution enchantment techniques of optical lithography. Washington, 2001.
23. Dammel R. R., Houlihan F. M., Sakamuri R. et al. // J. Photopolymer Sci. Technol. 2004. Vol. 17, № 4. P. 587.



М. В. Артемьев

ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК

В последние годы новый импульс к развитию получила область науки, связанная с методами формирования и исследованием оптических свойств металлических наноструктур. Этот интерес связан в первую очередь с возможностью практического применения таких наноструктур в квантовых оптических компьютерах, микро- и наносенсорах. В основе таких приложений лежит фундаментальный оптический эффект возбуждения поверхностных плазмонов. Поверхностные плазмоны представляют собой электромагнитные возбуждения электронной плазмы металла на границе металл — диэлектрик, сопровождающиеся флуктуациями плотности поверхностного заряда [1]. Поверхностные плазмоны способны переносить энергию оптического диапазона на микронные расстояния, что представляет особенный интерес для создания плазмонных нановолноводов для оптического сопряжения и обработки информации в интегральных схемах будущего поколения с размерами элементов менее 0,1 мкм. Наиболее эффективными с точки зрения возбуждения и переноса поверхностных плазмонов являются серебряные и золотые наноструктуры. В силу особенностей фундаментальных оптических свойств этих двух металлов, в них возможно возбуждение плазмонов с энергиями в видимом диапазоне и перенос без существенных потерь на расстояния до десятка микрон.

В настоящее время опубликовано значительное количество исследований по методам формирования и оптическим свойствам плазмонных наноструктур. В частности, методами электронной литографии сформированы различные волноводные элементы, включая разветвители, переключатели, а также нанозеркала и концентраторы с размерами менее длины волны света [2]. Однако в большинстве работ поверхностные плазмоны возбуждались посредством воздействия внешнего электромагнитного поля на границу металл — диэлектрик. В случае же использования оптических плазмонных наноэлементов в интегральных схемах необходимо встраивание источника и приемника излучения нанометровых размеров непосредственно в схему. В качестве такого источника оптического излучения могут использоваться квантовые точки — полупроводниковые наноструктуры пониженной размерности. Квантовые точки, полученные методами молекулярно-лучевой эпитаксии и методами коллоидной химии, обладают ря-

дом уникальных оптических свойств. В частности, квантовые точки могут эффективно поглощать и излучать свет в виде люминесценции или электролюминесценции в широком спектральном диапазоне от ближней УФ до ближней ИК-области, в зависимости от размера и химического состава точек. Квантовые точки обладают узкой спектральной полосой излучения и высокой фотостабильностью [3]. Использование квантовых точек, полученных методами коллоидной химии, представляет несомненный интерес в силу доступности и малой затратности метода. С другой стороны, металлические плазмонные наноструктуры могут быть получены также либо методами коллоидной химии, либо с использованием сложных и дорогостоящих методов электроннолучевой литографии.

Таким образом, с научной и практической точки зрения представляет несомненный интерес реализация методами коллоидной химии композитных оптических наноструктур на основе металлических плазмонных нанопроводов в контакте с полупроводниковыми нанокристаллами (квантовыми точками). Изложенные ниже результаты являются плодами успешного сотрудничества двух научных коллективов: лаборатории нанохимии НИИ ФХП БГУ и группы профессора У. Воггон из Технического университета г. Дортмунд (Германия).

Выполнение данных исследований разбивалось на ряд логических этапов. На первом этапе разрабатывались методики химического формирования серебряных нанопроволок микронной длины. На втором этапе проводилась химическая модификация поверхности серебряных нанопроволок с целью формирования диэлектрической оболочки необходимой толщины и осаждения на ее поверхности квантовых точек селенида кадмия, полученных ранее методами коллоидной химии. На последнем этапе проводились оптические исследования полученных наноструктур с целью изучения возможности возбуждения поверхностных плазмонов в серебряных нанопроволоках посредством переноса энергии от оптически возбужденных квантовых точек.

Синтез серебряных нанопроволок микронной длины осуществлялся посредством химического восстановления ионов серебра в этиленгликоле на поверхности платиновых зародышей диаметром 5 нм в присутствии модификатора роста — поливинилпирролидона. Был получен ряд серебряных нанопроволок диаметром около 150 нм и длиной от нескольких микрон до десятков микрон [4]. На следующем этапе проводилось химическое наращивание оболочки SiO_2 на поверхности серебряных нанопроволок с целью последующего исследования зависимости эффективности экситон-плазмонного переноса энергии от расстояния между квантовыми точками и металлической поверхностью. Наращивание оболочки SiO_2 проводилось в несколько стадий: активирование поверхности серебра с помощью меткаптопропилтриметоксисилана (МПТС), наращивание оболочки SiO_2 посредством щелочного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС), активирование поверхности SiO_2 с помощью МПТС к осаждению квантовых точек CdSe из коллоидного раствора. Для проведения сравнительных оптических экспериментов были приготовлены также полые SiO_2 нанопроволоки посредством химического травления серебряного ядра в аммиаке при комнатной температуре. На следующей стадии нанокристаллы CdSe/ZnS типа ядро — оболочка, синтезированные ранее, осаждались на поверхность SiO_2 оболочки из коллоидного раствора в трихлорэтилене за счет образования S—Zn связи между молекулами МПТС и поверхностными атомами цинка нанокристаллов [4]. Схематически стадии формирования Ag/ SiO_2 нанопроволок с квантовыми точками CdSe на поверхности представлены на рис. 1.

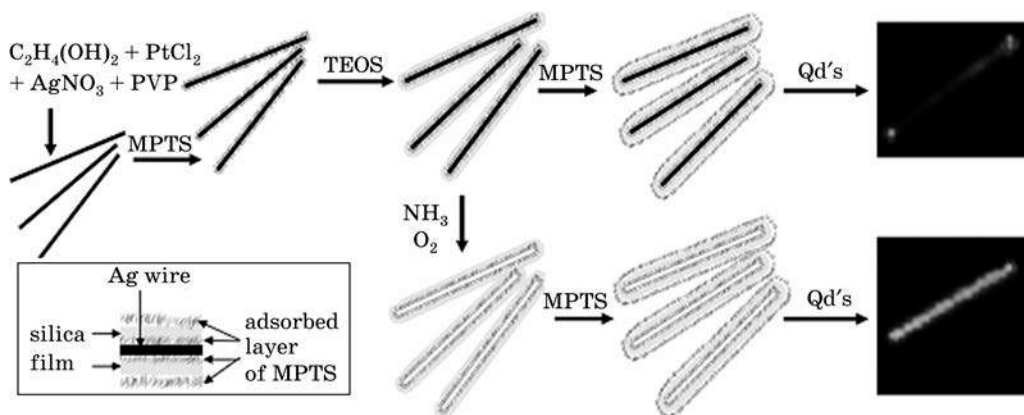


Рис. 1. Схема процесса формирования серебряных нанопроволок, формирования SiO_2 оболочки на поверхности нанопроволок, а также полых SiO_2 нанопроволок и осаждения на их поверхность квантовых точек CdSe:

MPTS — меткаптопропилтриметоксисилан, TEOS — тетраэтоксисилан,
Qd's — квантовые точки CdSe/ZnS

На рис. 2 представлены электронномикроскопические снимки серебряных нанопроволок с SiO_2 оболочкой различной толщины. Из рисунка видно, что поверхность серебряных нанопроволок является гладкой с размером шероховатостей менее 5 нм, единичные же серебряные нанопроволоки являются монокристаллическими. Оболочка SiO_2 является гомогенной с размером шероховатостей порядка 5 нм.

Оптические свойства нанопроволок Ag/ SiO_2 с квантовыми точками CdSe/ZnS и без них изучались с помощью микролюминесцентной установки с высоким

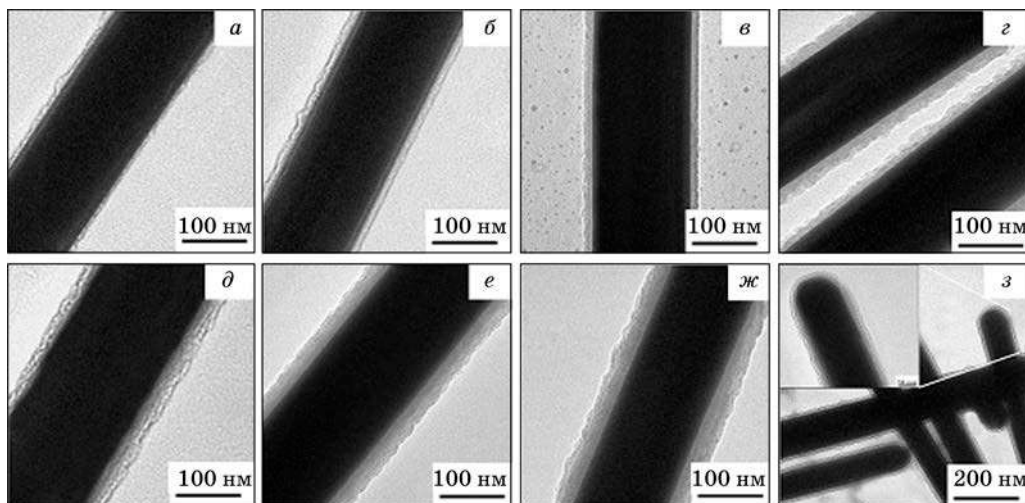


Рис. 2. Электронномикроскопические изображения серебряных нанопроволок с оболочкой SiO_2 различной толщины

пространственным и спектральным разрешением. В качестве источника оптического возбуждения использовался Ag^+ -ионный и Nd-YAG лазеры, а также источник белого света. Первичным актом оптического возбуждения системы является поглощение фотона квантовой точкой и генерация связанной электрон-дырочной пары (экситона). На следующей стадии экситон рекомбинирует по нескольким возможным механизмам:

- а) безызлучательная рекомбинация по фононному механизму;
- б) излучательная рекомбинация с высвечиванием фотона (люминесценция);
- в) перенос энергии от экситона к плазмону (экситон-плазмонное взаимодействие).

В соответствии с поставленной задачей наиболее актуальным является последний механизм, приводящий к непрямой генерации плазмона в металле через перенос энергии от экситона к плазмону. Данный механизм должен приводить к генерации поверхностных плазмонов в Ag/SiO_2 нанопроволоке с энергиями, соответствующими энергии, высвобождающейся при рекомбинации экситона. Возбужденные поверхностные плазмоны могут распространяться вдоль серебряной нанопроволоки на границе раздела Ag/SiO_2 и рассеиваться (высвечиваться) в пространство на участках с высокой кривизной поверхности, например на торцах нанопроволоки. Таким образом, признаком непрямого возбуждения плазмонов в Ag/SiO_2 нанопроволоке с последующим распространением и рассеянием на дефектах может служить преимущественное излучение на торцах единичной Ag/SiO_2 нанопроволоки на длине волны люминесценции квантовых точек CdSe. На рис. 3 представлено микрофотолюминесцентное изображение единичной нанопроволоки Ag/SiO_2 с квантовыми точками CdSe на поверхности.

На рис. 3 видно, что основная часть излучения нанопроволоки приходится на ее торцы. Нет оснований считать, что плотность квантовых точек CdSe на торцах Ag/SiO_2 нанопроволоки существенно превышает таковую на боковой поверхности. Таким образом, преимущественное излучение с торцов единичной нанопроволоки является доказательством ее плазмонной природы [5]. Для сравнения было проведено исследование единичной пустотелой нанопроволоки SiO_2 с вытравленным серебряным ядром и с квантовыми точками на поверхности. Установлено, что в этом случае микрофотолюминесцентное изображение полностью однородно вдоль всей нанопроволоки SiO_2 без заметной концентрации излучения на торцах. В случае SiO_2 нанопроволоки без металлического ядра излучение формируется за счет собственной люминесценции квантовых точек. Дополнительными исследованиями установлено наличие существенной поляризации излучения с торцов единичной Ag/SiO_2 нанопроволоки с квантовыми точками. Поляризация излучения линейна вдоль нано-

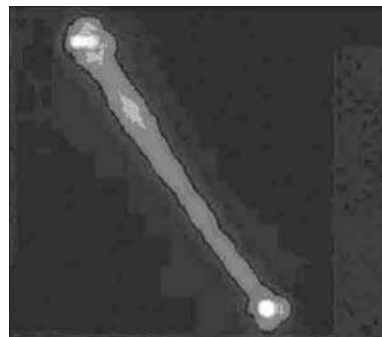


Рис. 3. Микрофотолюминесцентное изображение (в шкале интенсивности) излучения единичной Ag/SiO_2 нанопроволоки с квантовыми точками CdSe на поверхности. Длина волны возбуждения — 532 нм, длина волны регистрации — 635 нм. Толщина SiO_2 оболочки — 22 нм

проволоки, что также является подтверждением плазмонного механизма формирования микрофотолюминесцентного изображения нанопроволоки (собственная люминесценция квантовых точек деполаризована) [4].

Весьма важным результатом работы явилось наблюдение зависимости экстремального характера интенсивности плазмонного излучения от среднего расстояния между квантовыми точками и металлической поверхностью. На рис. 4 представлены кривые зависимости интенсивности излучения с торцов и боковой поверхности единичных Ag/SiO₂ нанопроволок с квантовыми точками от толщины оболочки SiO₂.

Из рис. 4 следует, что при толщине оболочки SiO₂ порядка 15 нм наблюдается максимальное значение плазмонного излучения нанопроволок. Данный график демонстрирует экстремальный характер экситон-плазмонного взаимодействия в системе серебряная нанопроволока — квантовые точки в зависимости от расстояния между квантовыми точками и металлической поверхностью. При расстояниях менее 15 нм эффективность экситон-плазмонного взаимодействия падает вследствие увеличения вероятности безызлучательной релаксации экситонов в квантовых точках за счет диполь-дипольного взаимодействия с зеркальным диполем на металлической поверхности [5]. При увеличении расстояния более 15 нм экситон-плазмонное взаимодействие уменьшается вследствие его локального характера и квантовые точки начинают излучать в пространство по люминесцентному механизму.

С использованием набора Ag/SiO₂ нанопроволок разной длины с квантовыми точками на поверхности проведено исследование влияния длины нанопроволок на интенсивность торцевого излучения. Установлено, что для длины волны излучения 605 нм максимальная длина нанопроволоки составляет по-

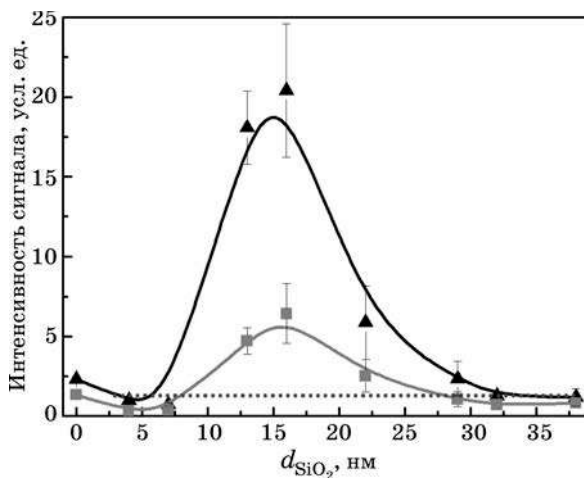


Рис. 4. Зависимость интенсивности излучения с торцов (треугольники) и боковой поверхности (квадраты) набора единичных Ag/SiO₂ нанопроволок с квантовыми точками от толщины SiO₂ оболочки. Длина волны возбуждения — 532 нм, длина волны детектирования — 605 нм

рядка 13 мкм. В результате использования квантовых точек с различной длиной волны люминесценции, от 545 до 809 нм, впервые установлена дисперсионная зависимость длины пробега плазмона в Ag/SiO₂ нанопроволоках [5]. Детальное исследование спектральных свойств плазмонного излучения в Ag/SiO₂ нанопроволоках с квантовыми точками позволило обнаружить спектральные модуляции, связанные с функционированием нанопроволок как плазмонных нанорезонаторов. Исследование интерференционных эффектов в серебряных нанопроволоках позволило впервые измерить групповую скорость плазмонов в зависимости от энергии плазмонов [6].

Таким образом, в данной работе была реализована технология синтеза композитных серебряных нанопроволок с SiO₂ оболочкой контролируемой толщины и люминесцентными квантовыми точками на поверхности. С помощью микрофотолюминесцентной спектроскопии продемонстрирована возможность использования квантовых точек для непрямого возбуждения поверхностных плазмонов в композитных серебряных нанопроволоках через механизм экситон-плазмонного переноса энергии. Показана возможность использования композитных серебряных нанопроволок в качестве плазмонных волноводов субволнового сечения для переноса оптического сигнала на расстояние до 10 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raether H. H.* Surface Plasmons. Berlin, 1988.
2. *Ebbesen T. W., Genet C., Bolzhevolnyi S. I.* // *Physics Today*. 2008. Vol. 61. P. 44—50.
3. *Nabiev I., Sukhanova A., Artemyev M., Oleinikov V.* Fluorescent colloidal particles as detection tools in biotechnology systems // *Colloidal nanoparticles in biotechnology* / ed. A. Elaissari. N. Y., 2008. P. 133—168.
4. *Fedutik Yu., Temnov V., Woggon U. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 14939—14945.
5. *Fedutik Yu., Temnov V., Schöps O. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99. P. 136802-1—136802-4.
6. *Allione M., Temnov V., Fedutik Yu. et al.* // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 31—35.



Л. С. Цыбульская, Т. В. Гаевская,
Ю. Н. Бекиш, С. К. Позняк

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Неуклонно растущий уровень производства и расширение областей применения защитных функциональных металлических покрытий выдвигает все новые требования, предъявляемые к процессам их осаждения и физико-механическим свойствам. Это определяет возросший в последнее время интерес к электроосаждению легированных сплавов, диапазон свойств которых значительно шире и разнообразнее, чем у электроосажденных металлов. Особое внимание уделяется покрытиям, легированным неметаллическим компонентом, которые обнаруживают ряд новых свойств по сравнению со свойствами покрытий из металлических сплавов и чистых металлов. Среди данных покрытий весьма перспективны борсодержащие покрытия металлов подгруппы железа и их сплавов: никель—бор, кобальт—бор, железо—бор, никель—кобальт—бор, никель—железо—бор, так как они характеризуются улучшенными физико-механическими, химическими и электрическими свойствами [1—6].

Возможными методами нанесения борсодержащих покрытий являются термическое борирование поверхности, закалка из расплава, вакуумные технологии термического испарения и ионного распыления, а также химическое и электрохимическое осаждение из водных растворов [7, 8]. Реализация ряда методов сопряжена со значительными энергозатратами или использованием сложного и дорогостоящего оборудования.

Преимуществом получения борсодержащих покрытий методом электрохимического осаждения является возможность его осуществления при невысокой температуре, вплоть до комнатной. Электрохимическое осаждение борсодержащих покрытий обеспечивает равномерное распределение неметаллического компонента по всей глубине покрытия, позволяет получать покрытия любой толщины на различных подложках.

В данной работе рассмотрены особенности получения покрытий никель—бор в присутствии различных борсодержащих соединений — производных амин-боранов и бороводородов методом электрохимического осаждения, а также влияние природы и концентрации борсодержащих соединений на химический и фазовый состав покрытий, их структуру, морфологию и коррозионно-электрохимическое поведение в растворе хлорида натрия, физико-механические и электрические свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение никелевых и никель—бор покрытий проводили на медную подложку из раствора состава (моль/л): сульфат никеля — 0,85; хлорид никеля — 0,15; борная кислота — 0,5; сульфат натрия — 0,4 в гальваностатическом режиме ($i_k = 2 \text{ А/дм}^2$) при температуре 20—50 °С, pH раствора 4,0—4,5. В качестве борсодержащих соединений использовали декагидрокловодекаборат натрия, морфолин-боран, диметиламин-боран и триметиламин-боран. Толщина покрытий составляла 6—30 мкм в зависимости от требований эксперимента. Количество бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования в присутствии маннита [9]. Скорость осаждения, толщину покрытий и выход по току определяли гравиметрически. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 с использованием CoK_α излучения при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Параметр элементарной ячейки a определяли по дифракционной линии 311. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по уширению рефлексов (эффект дефектности структуры не учитывали) [10]. Микрорельеф поверхности покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420. Прогрев аморфных покрытий проводили на воздухе в течение 20 мин при температуре 250—400 °С с шагом 50 °С и при температуре 700 и 850 °С. Поляризационные кривые, используемые для оценки коррозионной стойкости исследуемых покрытий, регистрировали с помощью потенциостата ПИ-50—1.1 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод, рабочим электродом служили никелевые покрытия или никель—бор с разным содержанием бора толщиной 20 мкм и общей площадью 1 см², электрохимически осажденные на медную фольгу. Все измерения проводили при температуре 20 ± 1 °С и естественной аэрации (без перемешивания) в 3,5 % растворе NaCl.

Триботехнические испытания покрытий (толщина 30 мкм) проводили на автоматизированном трибометре АТВП, оснащенном специально разработанным устройством для измерения коэффициента трения [11]. Измерение триботехнических характеристик осуществляли в условиях сухого трения при удельной нагрузке $p_a = 1$ МПа. Микротвердость покрытий (толщина 20 мкм) измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1 Н с выдержкой в течение 10 с. Переходное (контактное) электрическое сопротивление покрытий определяли методом, основанным на измерении сопротивления точечного контакта контролируемого покрытия с эталонным электродом при нагрузке 40 г (ГОСТ 9.302-88).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что при электрохимическом осаждении никеля в присутствии декагидрокловодекабората натрия (ДГКДБ), морфолин-борана (МБ), диметиламин-борана (ДМАБ) и триметиламин-борана (ТМАБ) происходит включение бора в покрытие. Скорость осаждения никеля и сплава

никель—бор во всех случаях составляет 25 ± 2 мкм/ч при $i_k = 2$ А/дм² и 20 °С. Количество соосаждаемого бора определяется концентрацией и природой борсодержащего соединения. На рис. 1 приведена зависимость содержания бора в покрытии от концентрации изучаемых борсодержащих соединений. При введении в электролит никелирования ДГКДБ и увеличении его концентрации до 0,12 моль/л содержание бора в покрытии никель—бор возрастает до ~28 ат. %. Дальнейшее увеличение концентрации ДГКДБ приводит к протеканию процесса химического восстановления Ni(II) в объеме раствора с образованием мелкодисперсных частиц никеля. При увеличении концентрации амин-боранов до ~0,005 моль/л содержание бора в пленках возрастает до ~3—6 ат. % в зависимости от природы борсодержащего соединения. Дальнейшее повышение концентрации амин-боранов приводит к незначительному росту содержания бора: в присутствии ТМАБ максимальное количество соосаждающегося бора составляет ~4 ат. %, в присутствии ДМАБ — ~5 ат. %, МБ — ~9 ат. %.

Введение амин-боранов в электролит никелирования приводит к уменьшению выхода по току с 95—97 до 90—93 % и смещению потенциала осаждения покрытий никель—бор в область более электроотрицательных значений (от $\varphi = -1,005$ В для никелевого покрытия до $\varphi = -1,050$ В для покрытия никель—бор). Связано это, по-видимому, с тем, что производные амин-боранов сорбируются на растущей поверхности никеля и каталитически распадаются до элементарного бора, водорода и амина. Последний затрудняет электрохимическое восстановление Ni(II).

Количество включаемого бора в ряду МБ — ДМАБ — ТМАБ уменьшается. В данном ряду увеличивается льюисовская основность амина, входящего в состав нейтрального комплекса борана, что приводит к упрочнению связи бор—азот. Количество соосаждающегося бора, по-видимому, определяется прочностью связи бор—азот в амин-боране.

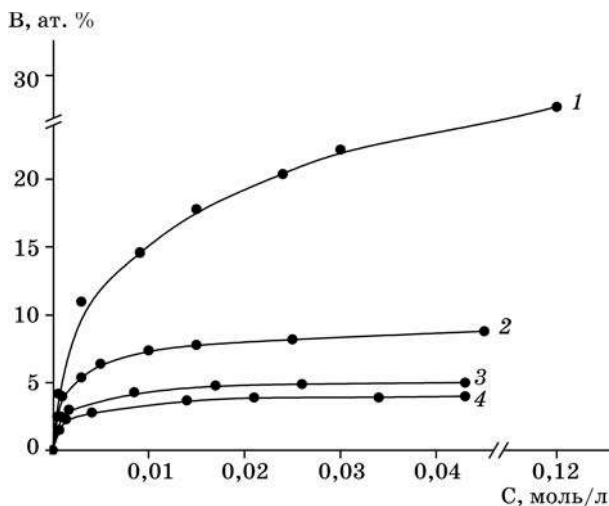


Рис. 1. Зависимость содержания бора в покрытиях Ni—В от концентрации борсодержащего соединения: 1 — ДГКДБ; 2 — МБ; 3 — ДМАБ; 4 — ТМАБ

Потенциал осаждения покрытий никель—бор в присутствии ДГКДБ также смещается в сторону отрицательных значений (до $\varphi = -1,025$ В) по сравнению с никелевым покрытием. Выход сплава по току в случае никель—бор, полученного в присутствии ДГКДБ при его концентрации $\geq 0,006$ моль/л, превышает 100 %, что свидетельствует о протекании сопряженного химического процесса восстановления Ni(II) декагидрокловодекаборатом натрия на поверхности катода. С увеличением температуры от 20 до 50 °С и катодной плотности тока от 0,5 до 5,0 А/дм² количество соосаждаемого бора изменяется незначительно и при $i_k = 0,5$ А/дм² и $T = 50$ °С достигает максимального значения ~30 ат. %.

В табл. 1 приведены результаты рентгенографических исследований никелевых покрытий и покрытий никель—бор. Вышеуказанные покрытия имеют кубическую гранецентрированную решетку (ГЦК). Основными направлениями роста покрытий из никеля являются [100] и [111]. Направление [100] соответствует свободному типу роста для электрохимически осаждаемого никеля. Появление текстуры <111> свидетельствует о протекании процесса выделения водорода на катоде, что, согласно литературным данным [12], приводит к повышению pH вблизи катода и образованию Ni(OH)₂.

Таблица 1

Кристаллографические ориентации и области
когерентного рассеяния покрытий никеля и никель—бор

| Добавка | Содержание бора, ат. % | Кристаллографическая ориентация (hkl) Относительная интенсивность пиков (I/I_{100}), % | | | | ОКР, Å |
|---------|------------------------|---|-------|-------|-------|---------|
| | | (111) | (200) | (220) | (311) | |
| — | — | 17 | 100 | 2 | 3 | 350—400 |
| ДГКДБ | 4 | 100 | 14 | 4 | 10 | 120—150 |
| | 8 | 100 | 5 | 4 | 4 | ~120 |
| | 10 | 100 | — | — | — | ~100 |
| МБ | 4 | 54 | 100 | 7 | 10 | 150—200 |
| | 6 | 100 | 8 | 6 | 45 | 100—150 |
| | 8 | 100 | — | — | — | 40—50 |
| ДМАБ | 3 | 100 | 39 | 14 | 15 | 200—250 |
| | 5 | 100 | — | — | — | 50—70 |
| ТМАБ | 2 | 100 | 60 | 43 | 41 | 150—200 |
| | 4 | 73 | — | 100 | — | 60—80 |

Включение 4 ат. % бора при получении покрытий в присутствии ДГКДБ приводит к перераспределению интенсивностей между рефлексами 111 и 200 и уменьшению размеров областей когерентного рассеяния от 350—400 до 120—150 Å (см. табл. 1). Самым интенсивным становится рефлекс 111, относительная интенсивность рефлексов 220 и 311 также незначительно возрастает. По мере увеличения содержания бора до ~8 ат. % интенсивность рефлексов 200, 311 уменьшается, а при 10 ат. % эти рефлексы исчезают, уменьшается также ОКР до 100 Å (см. табл. 1).

В присутствии амин-боранов при включении небольших количеств бора (2 ат. % в случае ТМАБ, 3 ат. % — ДМАБ и 4 ат. % — МБ) основными направ-

лениями роста покрытий никель—бор остаются [111] и [100]. В отличие от декагидрокловодекабората натрия в присутствии амин-боранов интенсивность рефлекса 220 больше и увеличивается в ряду МБ — ДМАБ — ТМАБ. Согласно литературным данным [12], увеличение интенсивности рефлекса 220 связано с замедлением процесса десорбции водорода, образующегося в результате электроосаждения сплава никель—бор. Покрытия, полученные в присутствии ТМАБ, наиболее хрупкие, что косвенно может свидетельствовать об увеличении доли включенного в покрытие водорода. С ростом содержания бора в покрытиях никель—бор, полученных в присутствии амин-боранов, размер кристаллитов уменьшается в 2,5—4 раза (см. табл. 1). Рентгеноаморфные покрытия в присутствии амин-боранов не образуются.

Включение 4 ат. % бора приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки до $a = 3,518 \text{ \AA}$ в случае с МБ и $3,508 \text{ \AA}$ в случае с ДГКДБ. Уменьшение периода кристаллической решетки может быть связано с замещением атомов никеля, имеющих больший атомный радиус ($r_{\text{Ni}} = 1,24 \text{ \AA}$), на атомы бора с меньшим атомным радиусом ($r_{\text{B}} = 0,97 \text{ \AA}$). Расчет параметра кристаллической решетки сплава Ni—B, проведенный в предположении замещения атомов никеля атомами бора, дает существенно более низкие значения a , чем регистрируемые в эксперименте (для сплава с 4 ат. % бора $a_{\text{расч}} = 3,493 \text{ \AA}$). Поскольку известно, что атомы бора из-за небольших размеров могут занимать октаэдрические пустоты в ГЦК решетке никеля, то можно полагать, что поликристаллические покрытия Ni—B представляют собой твердый раствор бора в ГЦК решетке никеля смешанного замещенно-внедренного типа. Образование в решетке никеля твердого раствора замещения бора может свидетельствовать о соосаждении его в элементарном виде. Включение бора в никелевое покрытие и увеличение его содержания приводит к уменьшению размеров ОКР от 350—400 нм для никелевых покрытий до 40—50 нм для покрытий Ni—B поликристаллической структуры, полученных в присутствии морфолинборана (см. табл. 1). Покрытия с содержанием бора 20 ат. % и более рентгеноаморфны (рис. 2, a , 3, a).

Прогрев аморфных покрытий Ni—B (содержание бора 20 ат. %) показал, что процесс кристаллизации практически полностью завершается при 280°C с образованием преимущественно кристаллической фазы Ni_3B (пространственная группа: Pbnm ; $a = 0,4388 \text{ нм}$, $b = 0,5196 \text{ нм}$ и $c = 0,6615 \text{ нм}$). На месте размытого диффузного максимума, характерного для аморфного состояния вещества, формируется рентгеновский спектр с острыми дифракционными линиями (рис. 2, b). Отличие параметров кристаллической решетки фазы Ni_3B от параметров, приведенных в картотеке (PDF 65-2409: $a = 0,4389 \text{ нм}$, $b = 0,5211 \text{ нм}$ и $c = 0,6619 \text{ нм}$), может свидетельствовать о дефиците бора в соединении Ni_3B , по сравнению со стехиометрическим составом. Увеличение концентрации бора до 25 ат. % приводит к стабилизации аморфной фазы. В частности, после прогрева аморфного покрытия Ni—B (содержание бора 25 ат. %) при 280°C процесс кристаллизации сплава не завершается, дифракционная картина свидетельствует об аморфно-кристаллическом состоянии образца (рис. 3, b). После прогрева при 300°C кристаллизация покрытия полностью завершается с выделением фазы Ni_3B (рис. 3, $в$). Параметры кристаллической решетки образующейся фазы бориды никеля соответствуют ли-

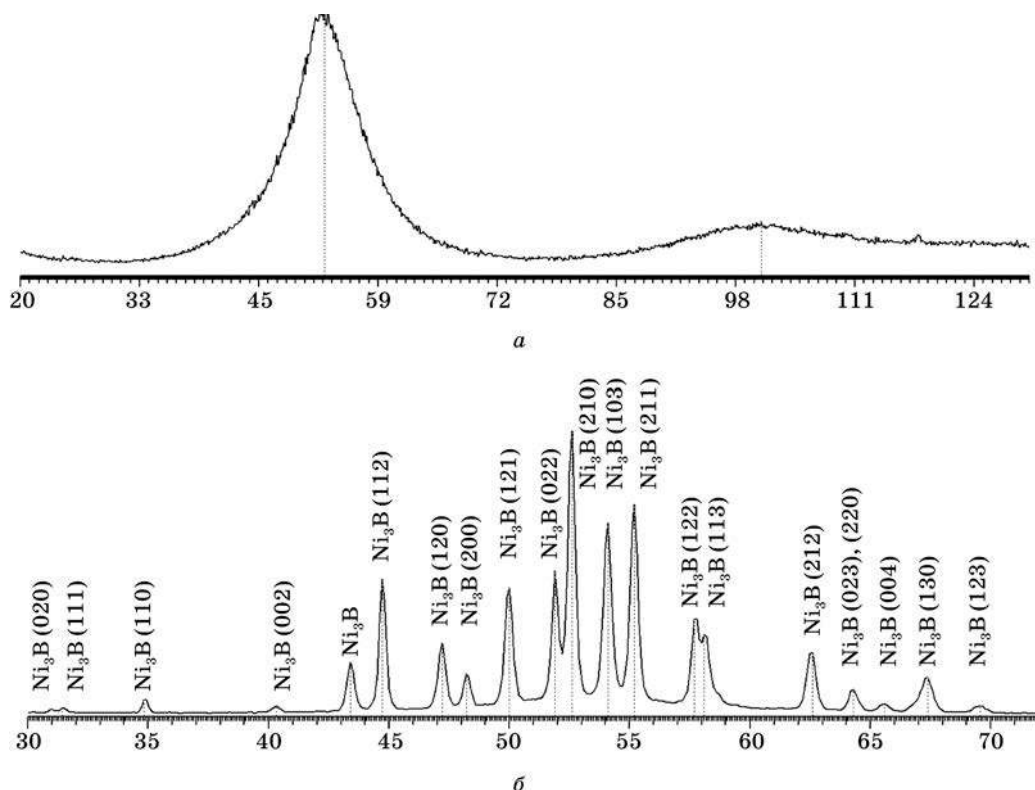


Рис. 2. Рентгенограммы аморфного покрытия Ni—B (20 ат. % B) до (а) и после (б) прогрева при температуре 280 °С в течение 20 мин

тературным данным. При температуре прогрева покрытий Ni—B 700 °С и выше фаза бориды не образуется. Дифракционная картина соответствует никелевому покрытию. Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о том, что бор выходит из глубины слоя на поверхность и окисляется до оксида [13]. Повышение температуры прогрева аморфных покрытий до 850 °С способствует увеличению интенсивности дифракционных линий, соответствующих фазе металлического никеля, и появлению небольших рефлексов, соответствующих фазе NiO .

Морфология поверхности покрытий Ni—B определяется количеством осаждаемого бора и природой борсодержащего соединения. На поверхности никелевых покрытий различимы пирамидальные фигуры роста размером от 1 до 10 мкм (рис. 4, а). Сплавы, осажденные из растворов с ДГКДБ и содержащие 4—10 ат. % бора, характеризуются сглаженной поверхностью, состоящей из полусферических скоплений более мелких структур, т. е. отсутствуют явно выраженные элементы кристаллической структуры (рис. 4, б, в). На поверхности аморфных покрытий Ni—B наблюдаются соматоидные структуры, переходящие друг в друга. Они представляют собой как крупные, сросшиеся полусферические образования размером ~10 мкм, так и отдель-

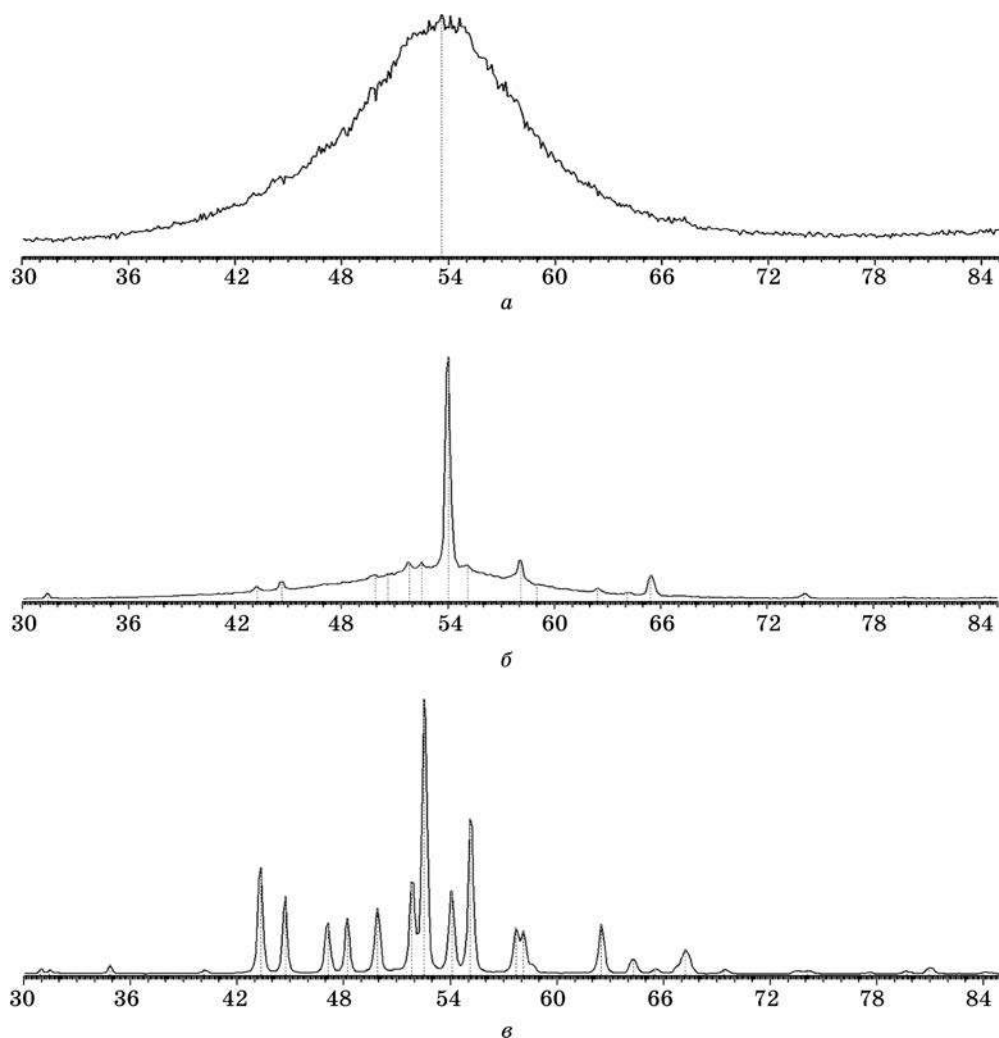


Рис. 3. Фрагменты рентгенограммы аморфного покрытия Ni—В (25 ат. % В) до (а) и после (б, в) прогрева при температуре, °С: б — 280, в — 300

ные, более мелкие полусферы размером $\sim 0,3\text{--}2$ мкм (рис. 4, з). Для покрытий никель—бор, полученных в присутствии МБ и содержащих 4 ат. % бора, характерна структура типа «цветная капуста» (рис. 4, д). С увеличением содержания бора до 8 ат. % покрытия становятся более гладкими, но без явно выраженных полусферических образований (рис. 4, е, ж).

Результаты исследования показали, что при увеличении толщины покрытий, полученных в присутствии МБ, от 5 до 80 мкм среднее объемное содержание бора уменьшается от 7,6 до 4,2 ат. %, в присутствии ДГКДБ — увеличивается от 12,2 до 15,7 ат. %.

На рис. 5 приведены фрагменты рентгенограмм покрытий никель—бор одинаковой толщины, полученных в присутствии МБ и ДГКДБ.

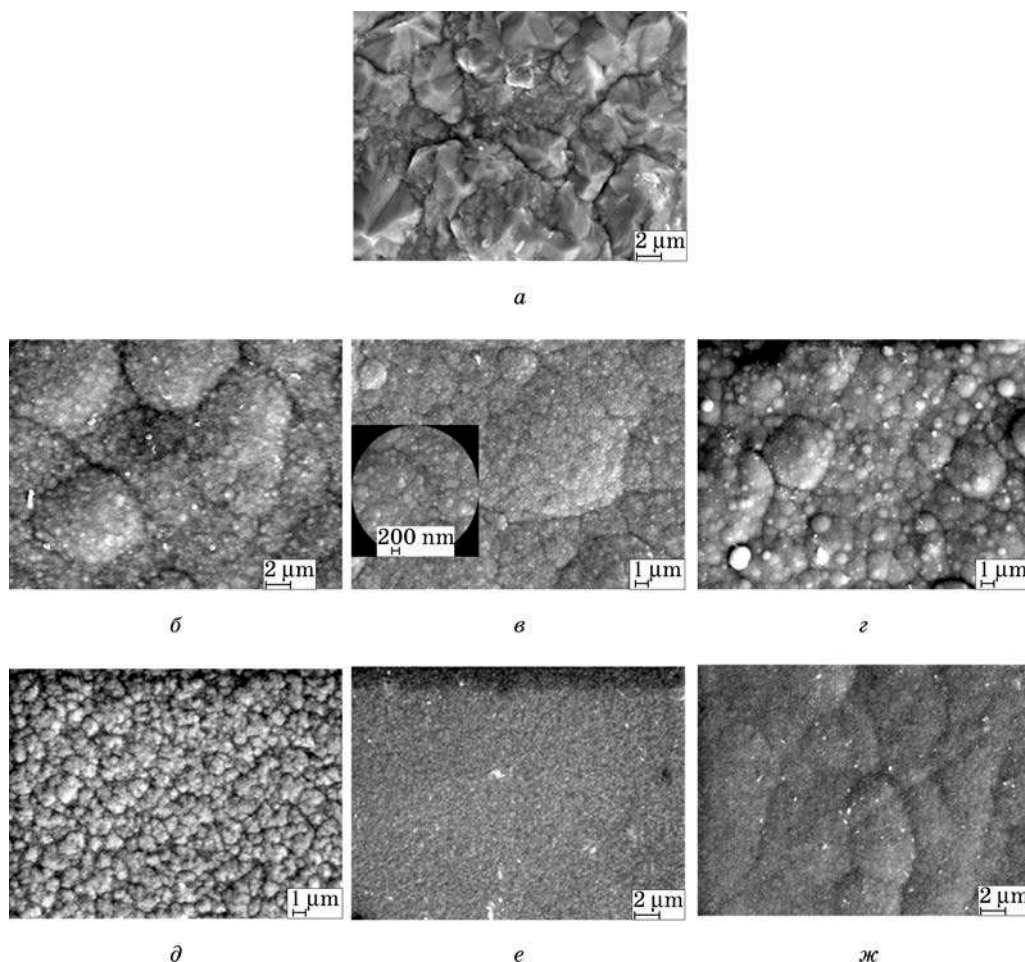


Рис. 4. Морфология поверхности покрытий Ni (а) и Ni—В, полученных в присутствии ДГКДБ (б—г), МБ (д—ж), с содержанием бора, ат %:
б, д — 4; е — 6; ж — 8; в — 10; г — 25

На рентгенограмме, полученной со стороны подложки, присутствует более широкий и менее интенсивный рефлекс 111, чем на рентгенограмме, полученной с поверхности покрытия, при использовании в качестве борсодержащего соединения МБ (рис. 5, а). При использовании ДГКДБ наблюдается противоположная картина: рефлекс 111 на рентгенограмме, соответствующей поверхности пленки, более широкий и менее интенсивный, чем на рентгенограмме, соответствующей стороне, прилегающей к подложке (рис. 5, б). Ширина рефлексов зависит от количества бора в пленке и увеличивается с ростом содержания неметаллического компонента. Для покрытий, полученных в присутствии ДГКДБ, в отличие от МБ, увеличение содержания бора с ростом их толщины, по-видимому, связано с параллельно протекающей реакцией химического осаждения сплава.

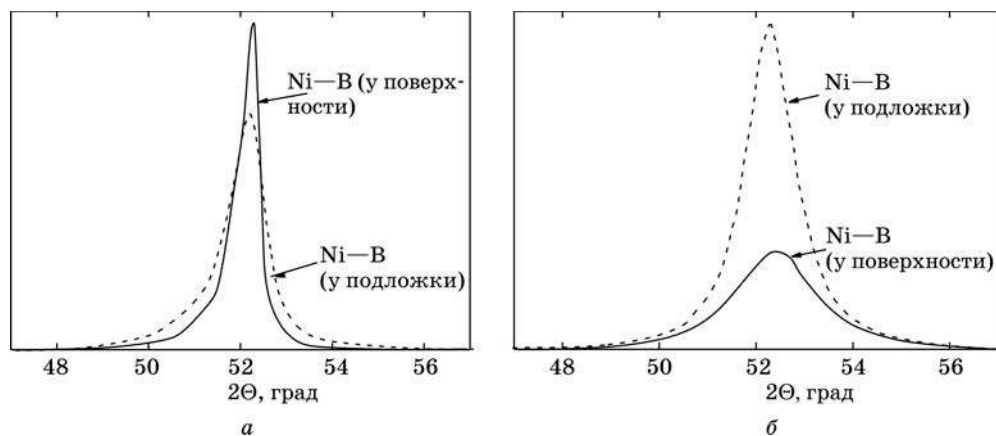


Рис. 5. Рентгенограммы покрытий Ni—B (толщина 80 мкм), полученных в присутствии МВ (а) и ДПКДБ (б). Концентрация борсодержащих соединений в электролите 0,006 моль/л

На рис. 6 представлены типичные потенциодинамические поляризационные кривые (ПК), полученные для покрытий Ni и Ni—B с различным содержанием бора в среде 3,5 % NaCl для оценки их коррозионной стойкости. Анодная и катодная ветви ПК были получены отдельно на свежеприготовленных электродах при медленной развертке потенциала (0,5 мВ/с) от коррозионного потенциала соответственно в положительную либо отрицательную область потенциалов. Как видно из рис. 6, скорость катодной реакции восстановления кислорода, протекающей в области потенциалов $E = -0,3 \text{ — } -0,8 \text{ В}$, с ростом содержания бора в покрытии практически не меняется, а в более отрицательной области потенциалов наблюдается лишь незначительное увеличение перенапряжения выделения водорода. В отличие от катодной составляющей сопряженного электрохимического процесса, введение бора в покрытие оказывает заметное влияние на процесс его анодного окисления. Электроосажденные покрытия Ni и Ni—B поликристаллической структуры с относительно невысоким содержанием бора ($\leq 8 \text{ ат. \%}$) характеризуются наличием сравнительно узкой области пассивности с малыми токами в области потенциалов от потенциала погружения до $\sim 0 \text{ В}$. При более положительных потенциалах происходит нарушение пассивности покрытия и наблюдается экспоненциальный рост анодного тока растворения сплава. Наиболее существенно вид анодной поляризационной кривой изменяется при переходе от поликристаллических к аморфным покрытиям при изменении содержания бора в них от 8 до 20 ат. % и выше. При этом область пассивности практически исчезает и наблюдается заметный рост анодного тока в области потенциалов $E = -0,2 \text{ — } 0 \text{ В}$. На рис. 7 приведена зависимость тока от времени, полученная при фиксированном потенциале $E = -0,16 \text{ В}$ для аморфного покрытия. Видно, что после остановки развертки потенциала ток первоначально продолжает расти во времени, а затем начинает постепенно снижаться до установления некоторого квазистационарного значения.

Анализ морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии после 500 ч выдержки никелевого покрытия, поликристаллического и аморфного покрытия Ni—B (содержание бора 8, 20 и 25 ат. %) в среде 3,5 %

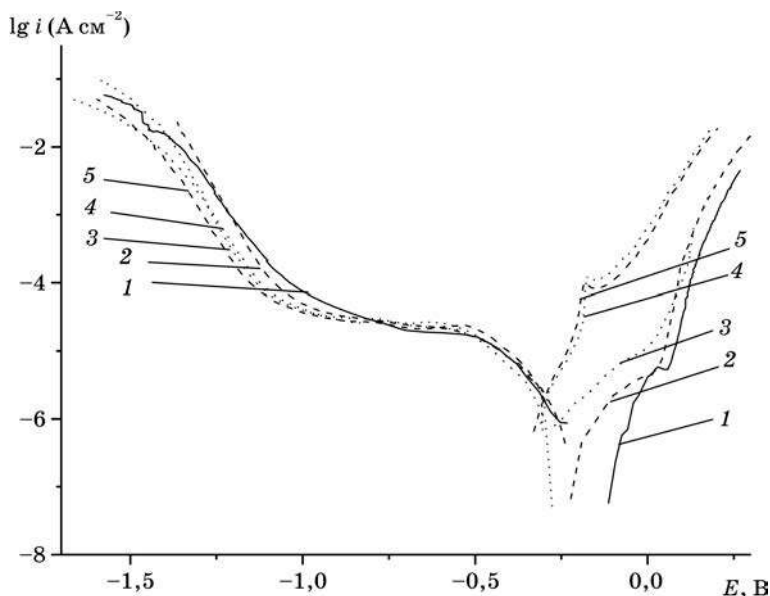


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые в среде 3,5 % NaCl для покрытий Ni (1) и Ni—B (2—5) с различным содержанием в них бора, ат. %:
2 — 4; 3 — 8; 4 — 20; 5 — 25

NaCl показал, что микроструктура никелевого покрытия и поликристаллического никель—бор не изменяется заметно в процессе коррозионных испытаний (рис. 8, а, б). На поверхности аморфных покрытий Ni—B происходит формирование пленки продуктов коррозии со специфической структурой (рис. 8, в, г). Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение содержания бора в покрытии Ni—B до 20—25 ат. % приводит к заметному ухудшению его коррозионной устойчивости в среде 3,5 % NaCl.

Изучено влияние различных факторов (химический и фазовый состав) на физико-механические (микротвердость, износостойкость, коэффициент трения) и электрические (переходное электрическое сопротивление) свойства покрытий (табл. 2).

Результаты триботехнических испытаний показали, что интенсивность весового изнашивания никелевого покрытия составляет $I_q = 39,1 \cdot 10^{-2}$ мг/м, коэффициент трения находится в пределах $f = 0,7—0,85$, микротвердость — $H_\mu = 2400$ МПа. Включение бора в никелевое покрытие приводит к существенному увеличению его микротвердости, износостойкости и коэффициента трения (см. табл. 2). Наиболее низкая интенсивность весового изнашивания зарегистрирована для покрытий с содержанием бора 8 ат. % ($I_q = 0,2 \cdot 10^{-2}$ мг/м). Повышенный уровень износостойкости и коэффициента трения для покрытий Ni—B поликристаллической структуры свидетельствует о высоком уровне удельной работы изнашивания. Увеличение концентрации бора до 20 и 25 ат. % приводит к снижению износостойкости и микротвердости покрытий, увеличению коэффициента трения до максимальных значений $f = 1,0—1,1$.

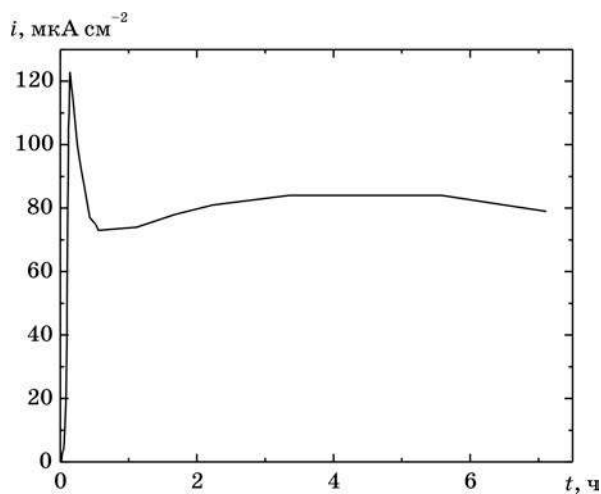


Рис. 7. Зависимость плотности тока от времени выдержки аморфного покрытия Ni—В (20 ат. % В) в среде 3,5 % NaCl при фиксированном потенциале $E = -0,16$ В

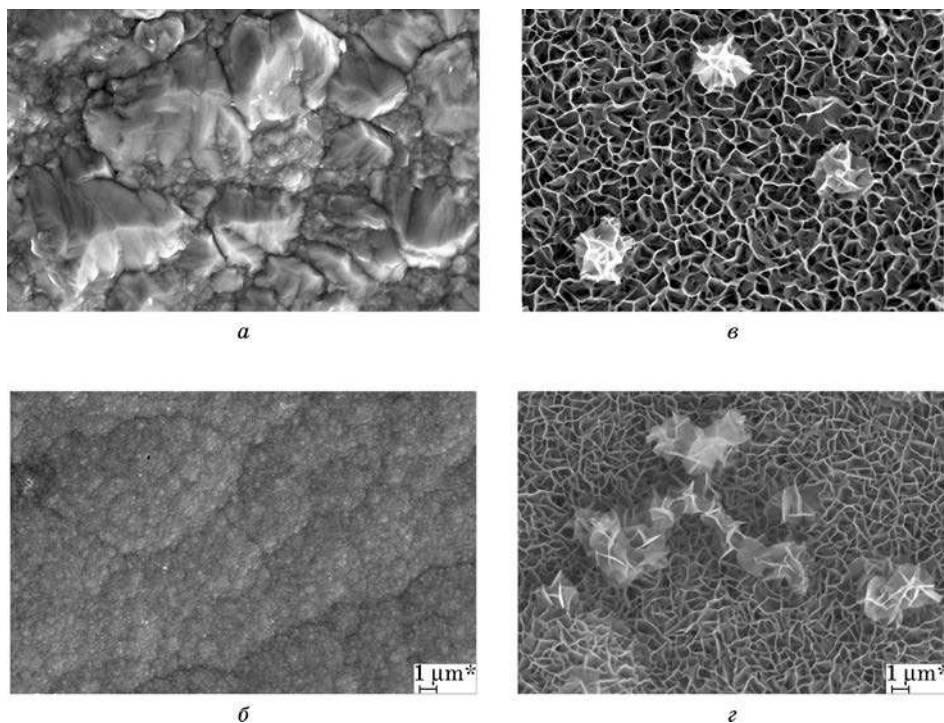


Рис. 8. Микрофотографии поверхности покрытий Ni (а) и Ni—В (б—г) после 500 ч выдержки в 3,5 % растворе NaCl. Содержание бора, ат. %: б — 8; в — 20; г — 25

Таблица 2

Влияние содержания бора в покрытии никель—бор на микротвердость (H_μ), интенсивность весового изнашивания (I_q), коэффициент трения (f) и контактное электрическое сопротивление (R)

| В, ат. % | H_μ , МПа | I_q , (мг/м) $\cdot 10^{-2}$ | f , отн. ед. | R , мОм |
|----------|---------------|--------------------------------|----------------|-----------|
| — | 2400 | 39,1 | 0,7—0,85 | 2,8 |
| 4 | 7600 | 0,8 | 0,8—0,9 | 3,4 |
| 8 | 8500 | 0,2 | 0,9—1,1 | 4,3 |
| 20 | 8000 | 1,3 | 1,0—1,1 | 17,0 |
| 25 | 7600 | 1,1 | 1,1 | 25,0 |
| 25* | 9600 | 0,2 | 0,8—0,9 | 4,2 |

Примечание. * Покрытие прогрето при 280 °С.

В результате прогрева аморфных покрытий Ni—В существенно возрастает их износостойкость ($I_q = 0,2 \cdot 10^{-2}$ мг/м), увеличивается микротвердость, достигая значения $H_\mu = 9600$ МПа, снижается коэффициент трения $f = 0,8—0,9$ (см. табл. 2).

Величина контактного сопротивления для покрытий Ni—В поликристаллической структуры с увеличением содержания бора от 4 до 12 ат. % возрастает незначительно: от 3,4 до 6,3 мОм. Рентгеноаморфные покрытия характеризуются достаточно большими значениями контактного сопротивления ($R = 17,0—25,0$ мОм; см. табл. 2).

Возрастание электросопротивления покрытий Ni—В с увеличением содержания неметаллического компонента связано с изменением общей плотности электронов и возникновением дополнительного рассеяния электронов проводимости на искажениях решетки вблизи легирующих атомов. Кроме того, покрытия с большим содержанием бора характеризуются более мелкодисперсной структурой и соответственно имеют повышенную протяженность межзеренных границ. Межзеренное пространство обладает более высоким электросопротивлением по сравнению с объемом зерен, поэтому в мелкокристаллических покрытиях движение электронов затруднено в большей степени, чем в крупнокристаллических.

Прогрев и увеличение температуры прогрева покрытий Ni и Ni—В поликристаллической структуры до 280 и 700 °С приводит к росту переходного сопротивления, что, по-видимому, связано с частичным окислением поверхности. Термообработка аморфных покрытий Ni—В (содержание бора 25 ат. %) при 280 °С приводит к резкому снижению величины R до 4,2 мОм, что, вероятно, обусловлено образованием фазы Ni_3B , обладающей металлическим характером проводимости (см. табл. 2).

К настоящему времени покрытие Ni—В поликристаллической структуры нашло широкое практическое применение в различных областях техники [14—16]. Для замены золотого покрытия — в производстве печатных плат для банковских и телефонных карточек, кодовых замков, наручных и других часов, а также в производстве корпусов микросборки интегральных схем (ОАО «Минский часовой завод», ПРУП «Минский механический завод им. С. И. Вавилова, РУП «Могилевлифтмаш», ЧУП «ЭНВА» ООО БелТИЗ и др.).

Для замены серебряного покрытия — в производстве различного рода контактов для изделий преобразовательной и лазерной техники, осветительной аппаратуры и др. (РУП «Молодечненский радиозавод «Спутник», НПП «Номакон», ЗАО «Солар ЛС», НПРУП «Экран» г. Борисов). Для замены палладиевого покрытия — в производстве концевых контактов ламелей печатных плат (УП «КБТЭМ-СО» концерна «Планар», РУП ДП «Зенит» г. Могилев); для замены хромового покрытия — в производстве изделий машиностроения (РУП «Минский электромеханический завод, РАУП «ГПО Кристалл»).

Выводы:

1. Изучено влияние природы и концентрации различных борсодержащих соединений на особенности электрохимического осаждения, химический и фазовый состав пленок Ni—В, их структуру и морфологию. Установлено, что в присутствии производных амин-боранов возможно получение только поликристаллических пленок никель—бор, в присутствии высшего борводорода — как поликристаллических, так и аморфных пленок. Показано, что в присутствии высшего борводорода, наряду с электрохимическим процессом, протекает параллельно процесс химического осаждения сплава никель—бор на электроде.

2. Исследован структурно-фазовый состав покрытий Ni—В, содержащих от 4 до 25 ат. % бора. Установлено, что при небольшом содержании бора (≤ 8 ат. %) покрытия имеют поликристаллическую структуру и представляют собой твердый раствор замещенно-внедренного типа бора в ГЦК решетке никеля, покрытия с содержанием бора 20 ат. % и более рентгеноаморфны.

3. Прогрев аморфных покрытий при температуре 280—300 °С приводит к их кристаллизации, образованию новой фазы бориды никеля и существенному улучшению физико-механических и электрических свойств. Прогрев при более высокой температуре 700 и 850 °С — к выходу бора из глубины покрытия на поверхность, его окислению и образованию пленки оксида бора, препятствующей окислению никеля.

4. Наиболее коррозионно-стойкими к среде 3,5 % NaCl являются покрытия никель—бор поликристаллической структуры благодаря наличию области пассивности в интервале потенциалов 0—0,2 В, установленной методом снятия поляризационных кривых.

5. Повышенной микротвердостью и износостойкостью, а также низким переходным сопротивлением характеризуются покрытия Ni—В поликристаллической структуры с содержанием бора в покрытии 4—8 ат. %. Функциональное покрытие с 4 ат. % бора внедрено в производстве различного рода контактов, корпусов микросборки интегральных схем; покрытие с 8 ат. % бора — в производстве печатных плат, концевых контактов ламелей печатных плат, изделий машиностроения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaevskaya T. V., Novotortseva I. G., Tsybulskaya L. S. // Metal Finish. 1996. Vol. 94, № 6. P. 100.
2. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. // Изв. РАН. Материаловедение. 2001. Т. 6, № 5. С. 32.

3. Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Ивашкевич Л. С., Цыбульская Л. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 1. С. 36.
4. Ракович Е. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 7. С. 1103.
5. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. // Свиридовские чтения: Сб. статей. Вып. 2 / Редакт.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др. Минск, 2005. С. 77.
6. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 5. С. 750.
7. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Минск, 1987.
8. Поветкин В. В., Ковеновский И. М., Устиновицков Ю. И. Структура и свойства электролитических сплавов. М., 1992.
9. Вальсюнене Я. И., Норкус П. К. // Тр. АН Лит.ССР. Сер. Б. 1972. Т. 1, вып. 68. С. 93.
10. Ивашкевич Л. С., Каратаева Т. П., Ляхов А. С. Рентгенографические методы в химических исследованиях: Учеб. пособие. Минск, 2001.
11. Караваев М. Г., Кукареко В. А. // Надежность машин и технических систем. Минск, 2001. Т. 1. С. 37.
12. Amblard J., Epelboin I., Fromeut M., Maurin G. // J. Appl. Electrochem. 1979. Vol. 9, № 2. P. 233.
13. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Неорганические материалы. 1995. Т. 31, № 8. С. 1053.
14. Богдашич Т. В., Морозов А. П., Гаевская Т. В. и др. Патент 30 Республики Беларусь. Опубл. 31.05.1993.
15. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Бекиш Ю. Н. Патент 10424 Республики Беларусь. Опубл. 12.17.2007.
16. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бекиш Ю. Н. Патент 10423 Республики Беларусь. Опубл. 12.17.2007.



Т. Н. Воробьева, Б. В. Кузнецов,
Е. С. Телеш

СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ В КОРРОЗИОННОМ ПОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ — ОЛОВО, МЕДЬ — ОЛОВО

Коррозия металлов и сплавов под действием атмосферного кислорода и растворов электролитов нередко протекает с образованием пленок продуктов окисления, препятствующих дальнейшей коррозии и выполняющих защитные функции. Сведения о составе, структуре и условиях формирования защитных пленок на поверхности металлов и сплавов часто носят эмпирический характер и являются разрозненными.

Актуальность исследования сплавов никель—олово, медь—олово мотивирована их высокой коррозионной устойчивостью, благодаря которой они нашли широкое применение в химической и горнодобывающей промышленности, машиностроении и в быту. В связи с высокой стоимостью и дефицитом меди, олова и особенно никеля актуальна проблема замены литых изделий из сплавов этих металлов на изделия из более дешевых и доступных материалов (например, сталь, чугун) с электролитическими покрытиями никель—олово и медь—олово. При этом необходимо, чтобы коррозионные свойства покрытий не уступали свойствам металлургических сплавов и оставались неизменными при хранении и эксплуатации изделий.

В литературе практически не обсуждается вопрос о сравнительной коррозионной устойчивости сплавов Ni—Sn и Cu—Sn. Так, известно, что металлургические сплавы Ni—Sn и Cu—Sn отличаются высокой устойчивостью по отношению к атмосферной коррозии. Вместе с тем их устойчивость в агрессивных средах весьма специфична. Эмпирически установлено, что металлургические сплавы Ni—Sn в отсутствие окислителей не подвержены коррозии в кислых и щелочных средах, в то же время сплавы Cu—Sn устойчивы только в нейтральной или слабощелочной среде [1]. Однако, используя только эти данные, практически невозможно понять причины такого коррозионного поведения сплавов, а также установить характер (селективность растворения сплава, возможность формирования на его поверхности пассивирующих пленок) и скорость процесса коррозии. Малоизученным остается вопрос о сходстве и различии в коррозионном поведении гальванических и металлургических сплавов одинакового состава.

В связи с вышесказанным цель исследования — сопоставить коррозионное поведение электролитических и металлургических сплавов Ni—Sn и Cu—Sn в кислых, щелочных и нейтральных средах, а также установить факторы, определяющие характер и скорость процесса окисления. Изучение процессов окисления сплавов в кислой среде мотивируется тем, что продукты коррозии, как правило, легко растворяются в кислоте, образование оксидных слоев не происходит, а полученные экспериментальные данные легко интерпретировать [2]. Анодное окисление металла в растворе щелочи позволяет получать на его поверхности «чистые» оксидные (гидроксидные) пленки и моделировать тем самым процесс атмосферной коррозии [3]. Такая методика, в отличие от метода окисления путем нагрева в атмосфере кислорода, позволяет легко контролировать процесс окисления при комнатной температуре и выявлять характерные особенности коррозии. В свою очередь, растворы хлорида натрия широко используют для моделирования процессов коррозии, часто имеющих место в реальных условиях (морская вода, бытовые жидкости, автодороги в зимнее время) [4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электролитические сплавы Ni—Sn осаждали из дифосфатного [7] и хлоридно-фторидного [8] электролитов, а Cu—Sn — из дифосфатного [9] и кремнефтористого электролитов [10]. Металлургические сплавы получали, сплавляя металлы в электрической печи с последующим гомогенизирующим отжигом в вакууме (800 К, 150 ч). Химический и фазовый составы гальванических и металлургических сплавов изучали методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС, спектрометр Spectro flame modula) и рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Дрон-3.0) соответственно. Сведения о химическом и фазовом составе изученных сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический и фазовый составы электролитических
и гальванических сплавов Ni—Sn, Cu—Sn

| Сплав | Содержание олова в сплаве, мол. % | Фазовый состав сплава | |
|-------|--------------------------------------|--|--|
| | | гальванические сплавы | металлургические сплавы |
| Ni—Sn | 52,5 | NiSn | — |
| | 53,0 | — | Ni ₃ Sn ₂ + Ni ₃ Sn ₄ |
| | 69,0 | Sn + Ni ₃ Sn ₄ + Ni ₃ Sn ₂ | — |
| | 70,5 | — | Sn + Ni ₃ Sn ₄ + Ni ₃ Sn ₂ |
| Cu—Sn | 12,5 | — | α(тв. p-p) + δ(Cu ₃₁ Sn ₈) |
| | 13,0 | β(Cu ₅ Sn) | — |
| | 23,0 | ζ(Cu ₁₀ Sn ₃) | — |
| | 25,0 | — | ε(Cu ₃ Sn) |

Микрохимический состав сплавов устанавливали с помощью микрорентгеноспектрального анализа (EDX, Leo 1420-SEM 240). Количество металла, переходящее в раствор при анодной поляризации, определяли методом АЭС. Изучение химического состава поверхностных слоев, образующихся в процессе окисления металлов и сплавов, проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, электронный спектрометр ЭС-2401). Микроструктуру гальванических и металлургических сплавов изучали методом электронной микроскопии (электронный микроскоп сканирующего типа Leo 1420-SEM 240).

Исследование коррозионного поведения сплавов проводили путем изучения анодных потенциодинамических кривых, полученных методом циклической вольтамперометрии. Данный метод позволяет изучать процессы растворения металлов и сплавов, а также судить о характере протекающих электродных процессов, ингибировании или активации коррозии, смещении потенциала начала коррозионного процесса [5, 6].

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке, включающей рабочий электрод, вспомогательный платиновый электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Вольтамперные (ВА) кривые записывали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ 50-1 и программатора ПР-8. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с. Регистрацию кривых осуществляли с помощью лабораторного двухкоординатного самописца ЛКД 4—003. В качестве рабочих электродов использовали металлы (Cu, Ni, Sn), электролитические и металлургические сплавы Ni—Sn, Cu—Sn. В тех случаях, когда ход ВА кривых изменялся при переходе от первого ко второму циклу поляризации, записывали две кривые, соответствующие первому и второму сканированию. При последующих циклах поляризации ВА кривые, как правило, совпадали с кривыми второго цикла поляризации. В каждой серии опытов электрохимические измерения воспроизводили по 3 раза. Воспроизводимость измерений потенциала составляла 3—5 %, тока — 10—30 %.

Для сравнения коррозионной устойчивости сплавов в кислой, щелочной и нейтральной средах проводили анодную поляризацию электродов в модельных растворах состава (моль/дм³): H₂SO₄ — 0,5; NaOH — 1,0; NaCl — 1,0. С целью максимально приблизить модельные растворы к реальным коррозионным средам электрохимические измерения проводили при естественной аэрации растворов [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодное поведение сплавов в растворе H₂SO₄. На рис. 1 приведены потенциодинамические ВА кривые процессов анодной поляризации электродов из гальванических сплавов Ni—Sn и Cu—Sn в растворах серной кислоты. В кислой среде информативным является только первый прямой ход ВА кривых, что логично, учитывая высокую растворимость продуктов коррозии и их отвод от поверхности электрода в объем раствора [2, 11].

Из данных рис. 1, *a* видно, что ВА кривые, полученные для гальванического сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита (рис. 1, *a*), имеют принципиально иной характер, чем ВА кривые для никеля и олова (рис. 1, *б*). Если никель и особенно олово интенсивно растворяются, то гальванический сплав Ni—Sn остается устойчивым в кислой среде, а при потенциалах, положительнее 1700 мВ, на нем происходит окисление воды (на электроде выделяются пузырьки кислорода). Визуальный осмотр электродов до и после проведения процесса поляризации показал, что их поверхность не изменяется, а по данным АЭС в растворе практически отсутствуют ионы олова и никеля.

В отличие от гальванического сплава Ni—Sn, его металлургический аналог с тем же содержанием олова (~70 мол. %) окисляется в растворе серной кислоты

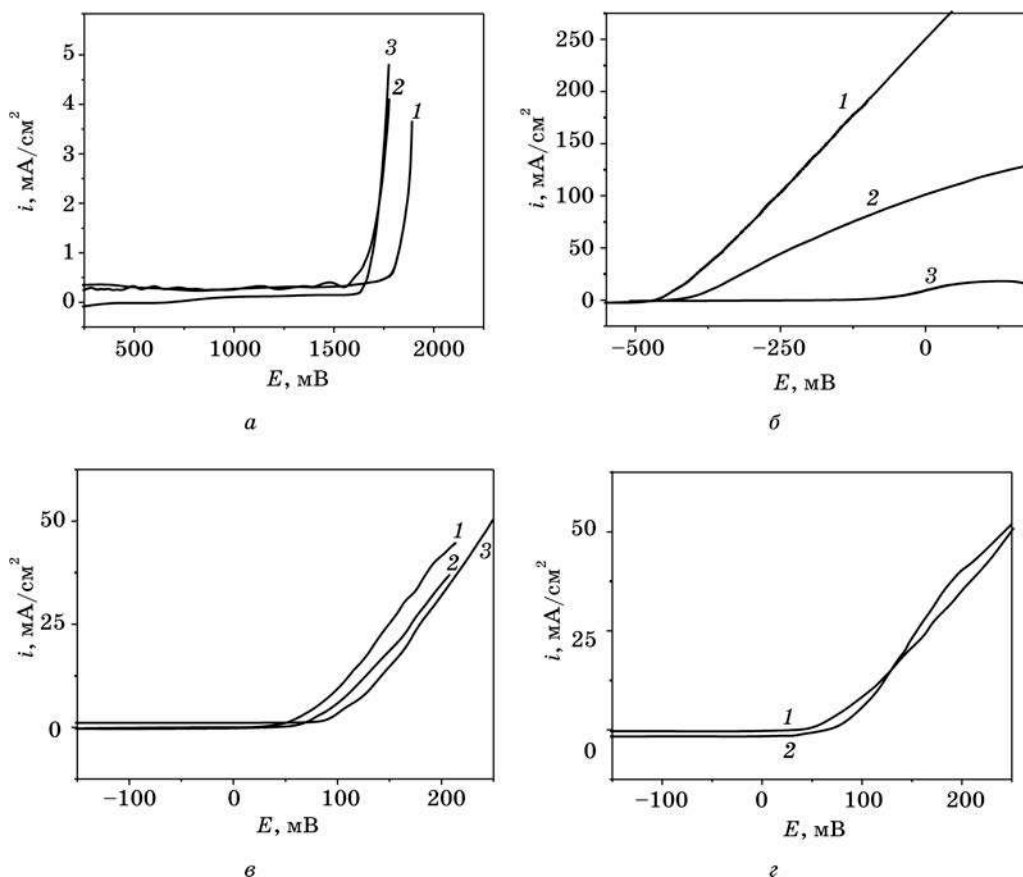


Рис. 1. Вольтамперные кривые анодной поляризации электродов в растворе H₂SO₄: 1 — сплав Ni—Sn (69 мол.% Sn), осажден из дифосфатного электролита, 2 — сплав Ni—Sn (52,5 мол.% Sn), осажден из хлоридно-фторидного электролита, 3 — металлургический сплав Ni—Sn (53 мол. % Sn) (*a*); 1 — Sn, 2 — металлургический сплав Ni—Sn (70,5 мол.% Sn), 3 — Ni (*б*); 1 — сплав Cu—Sn (13 мол.% Sn), осажден из дифосфатного электролита, 2 — металлургический сплав Cu—Sn (12,5 мол.% Sn), 3 — Cu (*в*); 1 — сплав Cu—Sn (23 мол.% Sn), осажден из кремнефтористого электролита, 2 — металлургический сплав Cu—Sn (25 мол.% Sn) (*г*)

(рис. 1, б). Коррозионный процесс протекает столь интенсивно, что структура сплава разрушается, и с электрода осыпаются микрочастицы вещества. Причину столь сильного различия в коррозионных свойствах сплавов Ni—Sn можно попытаться объяснить следующим образом. Как электролитический, так и металлургический сплавы Ni—Sn, содержащие ~70 мол. % Sn, представляют собой механическую смесь фаз интерметаллидов Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 и олова (см. табл. 1). Так как химическое взаимодействие между компонентами в сплавах типа «механическая смесь» практически отсутствует [12, 13], то и химические свойства отдельных кристаллов олова в сплаве должны быть аналогичны свойствам кристаллов чистого олова. Поэтому коррозия таких сплавов возможна за счет растворения фазы олова, что и наблюдается для металлургического сплава Ni—Sn (рис. 1, б). В этом случае важно, что растворение олова из приповерхностного слоя приводит к растравливанию сплава (рис. 2, а, б). Кристаллы интерметаллидов Ni_3Sn_4 и Ni_3Sn_2 (на рис. 2, б стрелкой помечен кристалл, содержащий по данным рентгеноспектрального микроанализа ~50 мол.% олова) легко отделяются от основной массы сплава, так как связывавшая их ранее оловянная матрица уже частично растворилась. В результате разрушения структуры вскрываются более глубокие лежащие слои сплава, и процесс окисления олова продолжается (рис. 1, б).

Повышенная устойчивость к окислению электролитического сплава Ni—Sn, по-видимому, обусловлена особенностями его микроструктуры, такими как мелкозернистость и плотная упаковка зерен (рис. 2, в). В результате совместного влияния этих факторов проникновение раствора кислоты в глубь покрытия затруднено, и разрушение структуры сплава не происходит (рис. 2, г). Таким образом, можно полагать, что повышенная устойчивость к окислению гальванического сплава Ni—Sn обусловлена особенностями его микроструктуры.

Гальванический сплав Ni—Sn, осажденный из хлоридно-фторидного электролита, и его металлургический аналог с содержанием олова около 50 мол. % не подвергаются коррозии в растворе серной кислоты. Из данных рис. 1, в видно, что анодный ток в обоих случаях регистрируется только при потенциалах положительнее 1600 мВ, что соответствует процессу окисления воды — на электроде выделяется кислород. В обоих случаях в состав сплавов входят интерметаллические соединения, устойчивые в кислой среде, а фаза олова отсутствует.

На рис. 1, в, г приведены ВА кривые анодной поляризации электролитических и металлургических сплавов Cu—Sn. Вид полученных ВА кривых практически не зависит от химического и фазового состава сплавов Cu—Sn. Кроме того, эти ВА кривые похожи на ВА кривые окисления чистой меди (рис. 1, в). Незначительное (менее 50 мВ) смещение потенциалов окисления сплавов в область отрицательных значений может быть обусловлено присутствием малых количеств олова в рентгеноаморфном состоянии [9, 10].

Визуальный осмотр электродов после первого цикла поляризации показал, что желтый цвет сплавов Cu—Sn изменился на красный, характерный для чистой меди, а по данным химического анализа растворы, в которых проводилась поляризация сплавов Cu—Sn, содержат в несколько раз больше олова, чем меди. Данный факт, по-видимому, объясняется теми же причинами, что и псевдоселективное растворение сплавов Cu—Zn [11, 14]. Если окисленные формы положительного компонента сплава легко восстанавливаются (ионы меди), а отрицательный компонент легко окисляется (олово), то существует принципиальная возможность протекания процесса контактного вытеснения

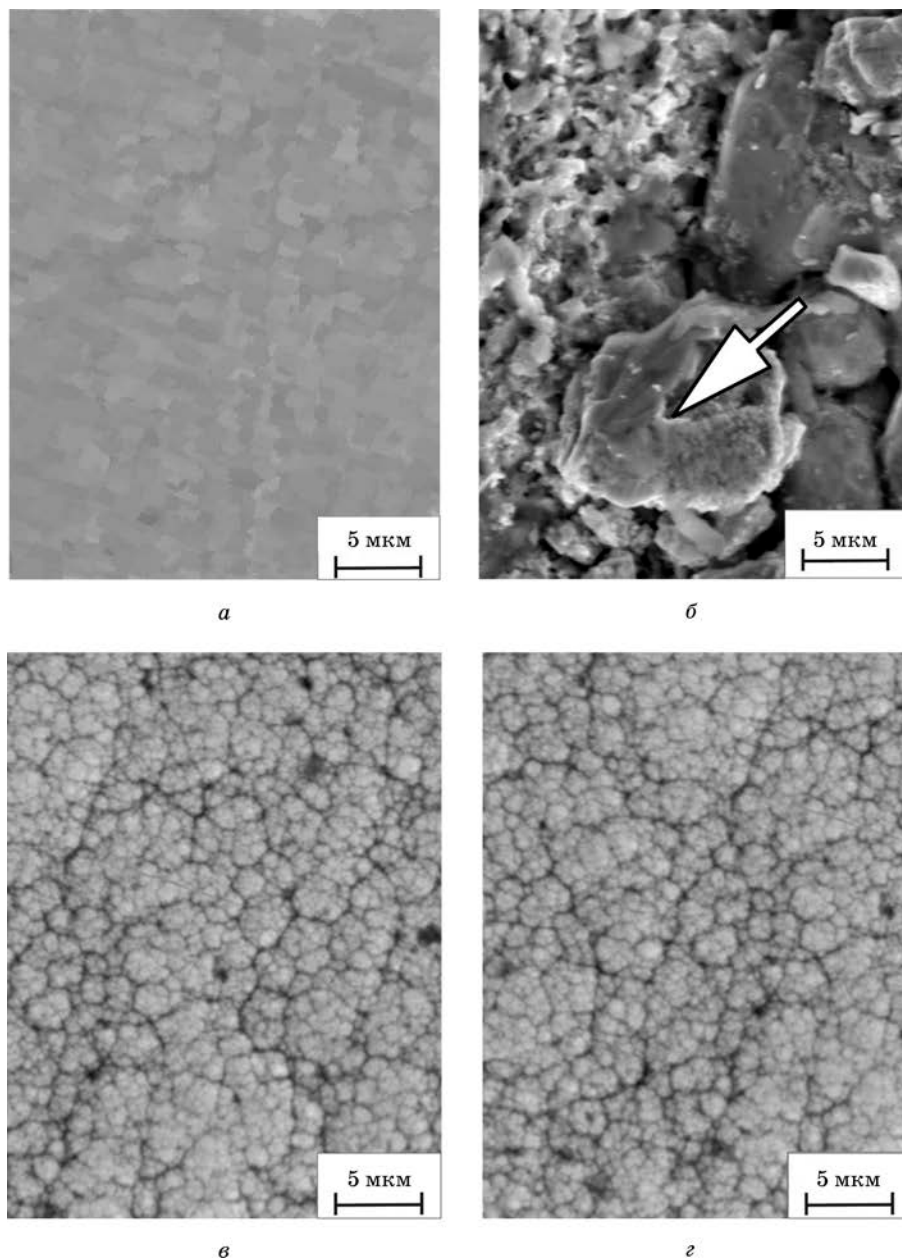


Рис. 2. Микроструктура сплавов Ni—Sn, данные сканирующей электронной микроскопии:
металлургический сплав Ni—Sn (70,5 мол. % Sn) (а); тот же сплав после анодной поляризации в H_2SO_4 (0,5 моль/дм³) (б); сплав Ni—Sn, осажден из дифосфатного электролита (69 мол. % Sn) (в); тот же сплав после анодной поляризации в H_2SO_4 (0,5 моль/дм³) (г)

меди из раствора оловом из сплава. В результате создается впечатление селективного растворения сплава, хотя растворяются оба компонента, и лишь потом вновь восстанавливается медь. Таким образом, в случае анодной поляризации сплавов Cu—Sn в растворе серной кислоты, по-видимому, реализуется псевдоселективное растворение.

Анодное поведение сплавов в растворе NaOH. Циклические вольтамперограммы, полученные в результате поляризации гальванических и металлургических сплавов Ni—Sn, а также никеля и олова в растворе щелочи представлены на рис. 3. Данные о химическом составе поверхности электродов, подвергнутых поляризации, приведены в табл. 2.

Из данных рис. 3, *a* видно, что при анодной поляризации сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, происходит окисление металлов в области потенциалов от -400 до 400 мВ. Судя по данным РФЭС исследования,

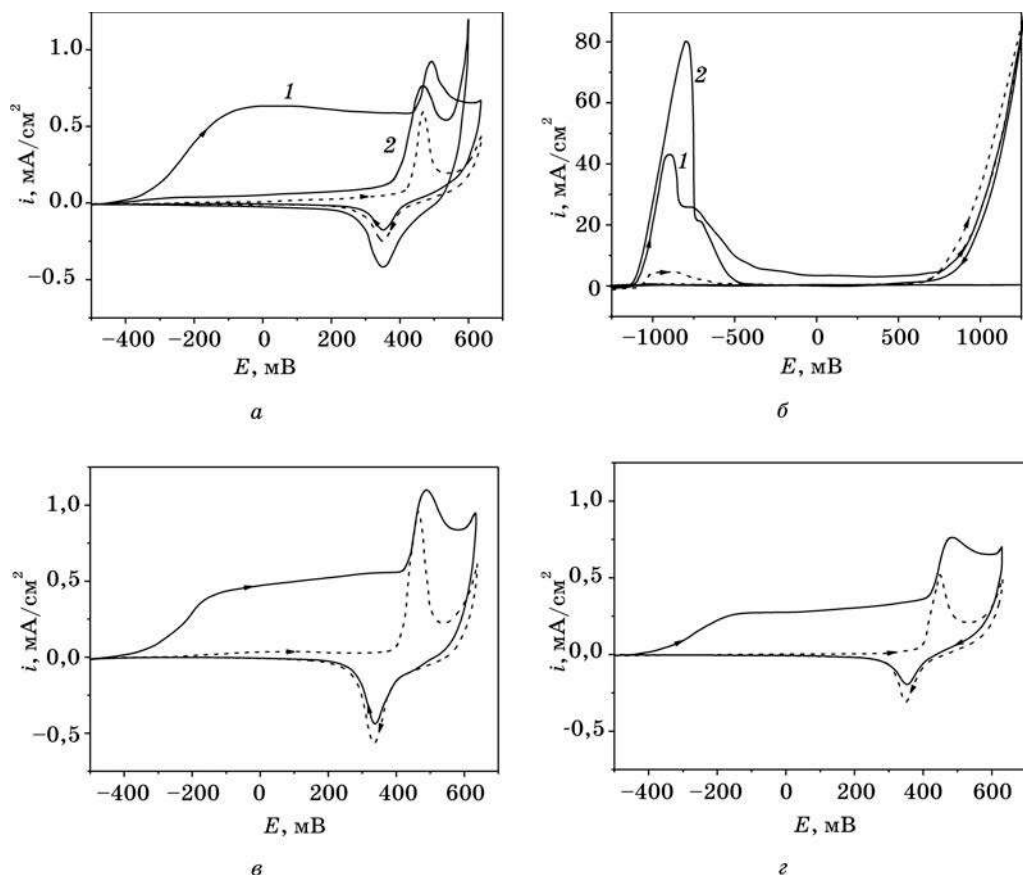


Рис. 3. Вольтамперные кривые циклической поляризации электродов в растворе NaOH: 1 — сплав Ni—Sn (69 мол.% Sn), осажден из дифосфатного электролита, 2 — Ni (*a*); 1 — металлургический сплав Ni—Sn (70,5 мол.% Sn), 2 — Sn (*б*); 1 — сплав Ni—Sn (52,5 мол.% Sn), осажден из хлоридно-фторидного электролита (*в*); металлургический сплав Ni—Sn (53 мол.% Sn) (*г*); сплошная линия — первый цикл, пунктирная линия — второй цикл поляризации

на поверхности электрода формируются как соединения никеля, так и олова (см. табл. 2). Важно отметить, что кривые поляризации электродов Ni—Sn и Ni имеют общие черты (рис. 3, а). Так, в обоих случаях в области потенциалов 400—500 мВ на ВА кривых регистрируется характерный пик, соответствующий процессу окисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до NiOOH [15, 16]. При обратной развертке потенциала в области потенциалов от 500 до 300 мВ происходит восстановление первоначально образовавшегося NiOOH до $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [15, 16]. На остальных участках ВА кривой катодный ток практически равен нулю, что свидетельствует об отсутствии протекания других восстановительных процессов в исследуемой области потенциалов. Как в первом, так и во втором случае анодный ток регистрируется только в области, соответствующей окислению $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до NiOOH .

Таблица 2

Энергии связи ($E_{\text{св}}$) в кислородных соединениях меди, никеля и олова, формирующихся на поверхности электродов при их поляризации в растворе NaOH

| Спектр | Соединение | $E_{\text{св}}$ (эксп.), эВ | $E_{\text{св}}$ (лит.), эВ [17] |
|--|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Сплав Ni—Sn, осажденный из дифосфатного электролита | | | |
| Ni 2p _{3/2} | NiO | 854,3 | 854,5 |
| | Ni(OH) ₂ | 855,6 | 855,8 |
| | Ni ₂ O ₃ | 856,7 | 857,1 |
| Sn 3d _{5/2} | SnO ₂ | 486,6 | 487,0 |
| Сплав Ni—Sn, осажденный из хлоридно-фторидного электролита | | | |
| Ni 2p _{3/2} | NiO | 854,4 | 854,5 |
| | Ni(OH) ₂ | 855,5 | 855,8 |
| | Ni ₂ O ₃ | 856,8 | 857,1 |
| Sn 3d _{5/2} | SnO ₂ | 486,5 | 487,0 |
| Сплав Cu—Sn, осажденный из дифосфатного электролита | | | |
| Cu (LMM) | Cu ₂ O | 336,9 | 336,8 |
| Sn 3d _{5/2} | SnO ₂ | 486,8 | 487,0 |
| Сплав Cu—Sn, осажденный из кремнефтористого электролита | | | |
| Cu (LMM) | Cu ₂ O | 336,9 | 336,8 |
| Sn 3d _{5/2} | SnO ₂ | 486,9 | 487,0 |

Отметим, что интенсивное растворение чистого олова возможно уже при потенциалах, положительнее –1000 мВ (рис. 3, б), причем по данным химического анализа олово в заметных количествах переходит в раствор. Однако в случае окисления гальванического сплава Ni—Sn анодный ток регистрируется только при потенциалах положительнее –500 мВ, а раствор после поляризации практически не содержит никеля или олова. Таким образом, совместное окисление олова и никеля препятствует переходу олова в раствор, а процесс окисления сплава не является простой суперпозицией окисления его компонентов, что хорошо согласуется с известными данными. Так, авторы статьи [15] объясняют наблюдаемое явление тем, что при окислении сплава образуется не просто механическая смесь оксидов или гидроксидов никеля и олова, а химические соединения типа NiSnO_3 или $\text{Ni}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Важным является тот факт, что процессы окисления сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, и его металлургического аналога заметно различаются — окисление последнего происходит по типу анодного поведения олова (рис. 3, *а, б*). По данным АЭС только олово в значительных количествах переходит из сплава в раствор.

Процессы анодного окисления гальванического сплава Ni—Sn, осажденного из хлоридно-фторидного электролита, и его металлургического аналога имеют одинаковый характер (рис. 3, *в, г*) и для них отмечаются закономерности, обнаруженные в случае окисления описанного выше гальванического сплава Ni—Sn (рис. 3, *а*).

Результаты изучения анодного поведения гальванического сплава Cu—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, и его металлургического аналога представлены на рис. 4. Видно, что в обоих случаях проявляются закономерности, характерные для окисления меди (рис. 4, *а*). Тем не менее анодные токи

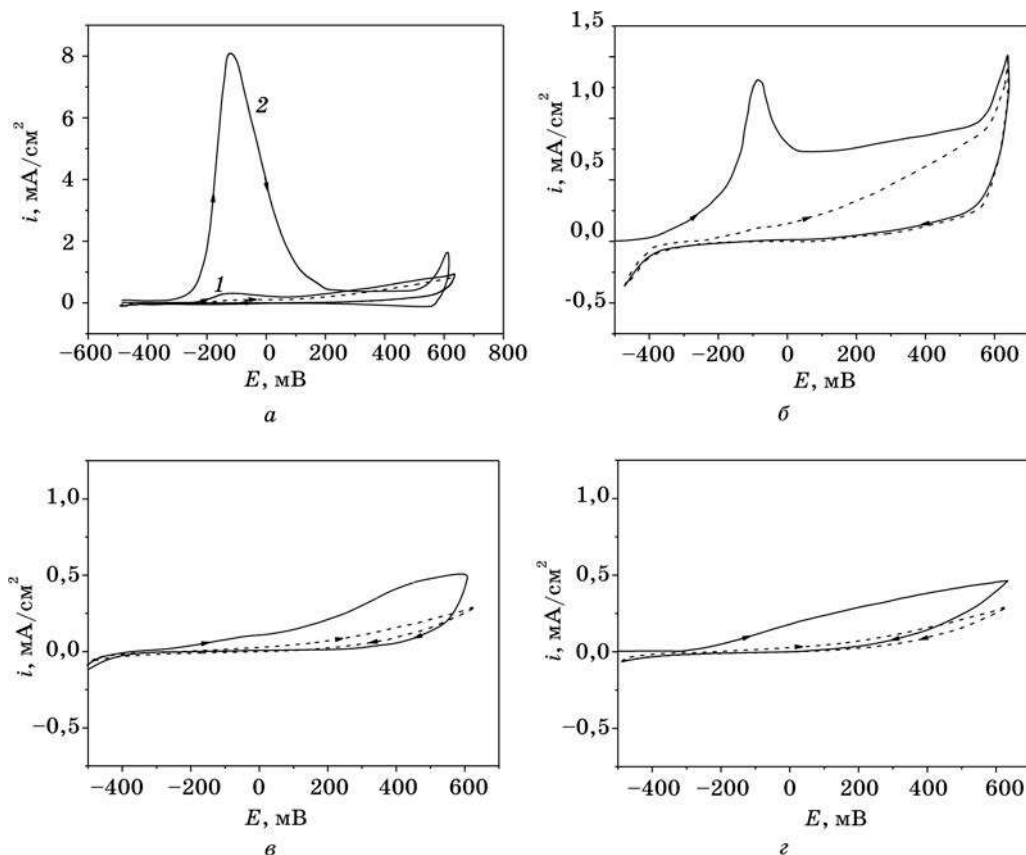


Рис. 4. Вольтамперные кривые циклической поляризации электродов в растворе NaOH: 1 — сплав Cu—Sn (13 мол. % Sn), осажден из дифосфатного электролита, 2 — Cu (*а*); металлургический сплав Cu—Sn (12,5 мол. % Sn) (*б*); сплав Cu—Sn (23 мол. % Sn), осажден из кремнефтористого электролита (*в*); металлургический сплав Cu—Sn (25 мол. % Sn) (*г*); сплошная линия — первый цикл, пунктирная линия — второй цикл поляризации

окисления изученных сплавов Cu—Sn на порядок меньше токов окисления меди, а образовавшаяся анодная пленка по данным РФЭС содержит соединения как меди, так и олова (см. табл. 2). Важным является то обстоятельство, что оксидная пленка препятствует переходу олова в раствор, что подтверждается данными АЭС, согласно которым растворы практически не содержат олова.

Процессы окисления гальванического сплава Cu—Sn, осажденного из кремнефтористого электролита, и его металлургического аналога протекают несколько иначе — на ВА кривых наблюдаются небольшие токи окисления без заметных пиков тока (рис. 4, в, г). По-видимому, процессы окисления меди и олова протекают параллельно, о чем свидетельствуют результаты РФЭС исследования поверхности окисленных образцов (см. табл. 2). По данным АЭС олово и медь в раствор не переходят, что свидетельствует о хороших защитных свойствах образовавшейся оксидной пленки.

Анодное поведение сплавов в растворе NaCl. На рис. 5 приведены циклические ВА кривые для электродов из никеля, олова и сплавов Ni—Sn в растворе хлорида натрия. Как видно из сравнения данных, приведенных на рис. 5,

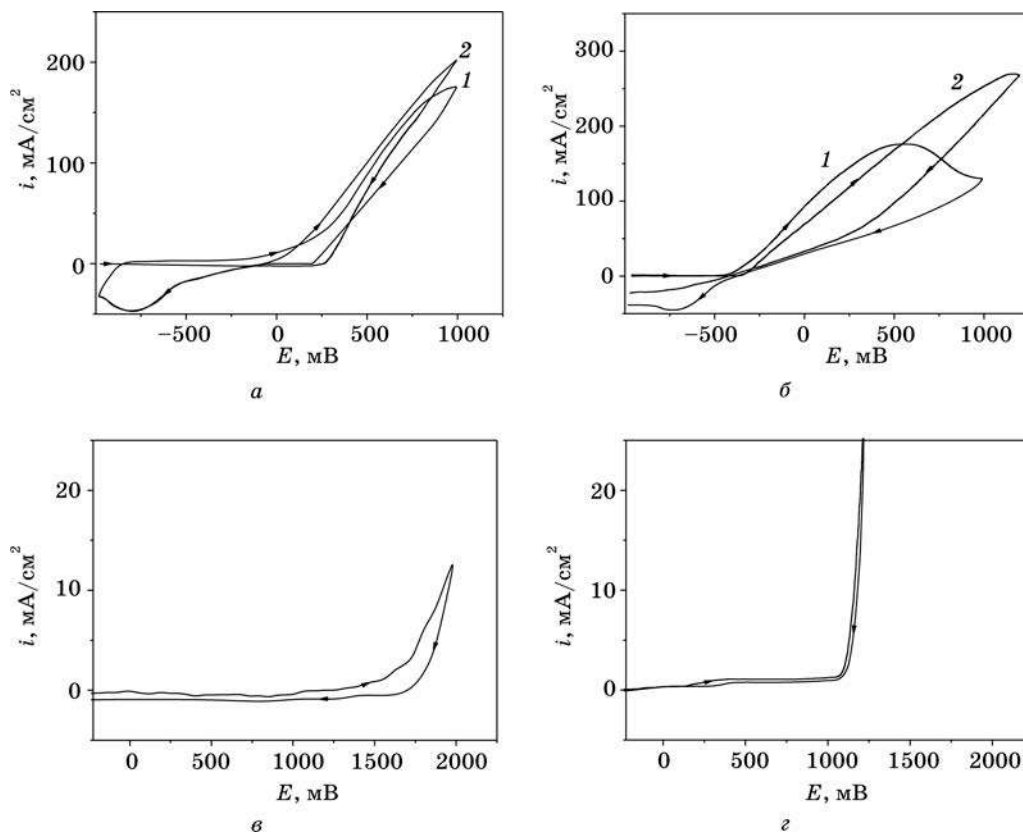


Рис. 5. Вольтамперные кривые циклической поляризации электродов в растворе NaCl: 1 — сплав Ni—Sn (69 мол.% Sn), осажден из дифосфатного электролита, 2 — Ni (а); 1 — металлургический сплав Ni—Sn (70,5 мол.% Sn), 2 — Sn (б); сплав Ni—Sn (52,5 мол.% Sn), осажден из хлоридно-фторидного электролита (в); металлургический сплав Ni—Sn (53,0 мол.% Sn) (г)

анодное поведение сплавов Ni—Sn заметно различается. Так, на ВА кривых, полученных для сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита (рис. 5, *а*), и его металлургического аналога (рис. 5, *б*) наблюдается следующая картина: окисление первого происходит по типу никеля (рис. 5, *а*), а второго — по типу олова, которое интенсивно растворяется в растворе NaCl при потенциалах, положительнее —350 мВ (рис. 5, *б*). Следует отметить, что при поляризации гальванического сплава имеет место равномерное растворение (по данным химического анализа соотношение никеля и олова в растворе такое же, как и в сплаве), а в случае его металлургического аналога реализуется селективное растворение сплава и в раствор переходит только олово. Принципиально иной характер имеют ВА кривые, полученные для гальванического сплава Ni—Sn, осажденного из хлоридно-фторидного электролита (рис. 5, *в*), и его металлургического аналога (рис. 5, *г*). Видно, что в обоих случаях анодные токи не регистрируются вплоть до начала процесса окисления хлорид-ионов, в результате которого на электроде происходит выделение газа, имеющего характерный запах хлора. Следует также отметить, что поверхность электрода при этом практически не изменяется, а по данным АЭС растворы, в которых проводили поляризацию, практически не содержат олова и никеля.

На рис. 6 представлены ВА кривые поляризации меди и ее сплавов в растворе NaCl. Видно, что процесс окисления меди начинается при потенциалах, положительнее –100 мВ. Визуальное наблюдение за процессом анодной поляризации меди в растворе NaCl показало, что на поверхности электродов во время прямого хода ВА кривых происходит формирование рыхлой белой пленки, по литературным данным [18, 19] представляющей собой труднорастворимый хлорид меди(І). На обратном ходе ВА кривых при потенциалах, отрицательнее –100 мВ, регистрируется катодный ток, соответствующий восстановлению CuCl до Cu, и поверхность электрода принимает первоначальный цвет. Следует также отметить, что согласно результатам химического анализа электролита, в котором проводилась поляризация, медь в раствор практически не переходит. ВА кривые поляризации гальванического сплава Cu—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, показывают, что процесс окисления сплава, как и в случае меди, начинает протекать при потенциалах, положительнее –100 мВ (рис. 6, *а*). Однако при потенциалах ~100 мВ происходит спад анодного тока, который, в отличие от анодного тока окисления чистой меди, достигает своего максимального значения лишь при потенциалах ~750 мВ (рис. 6, *а*). Во время второго цикла поляризации происходит изменение характера коррозионного поведения и на ВА кривых регистрируется пик в области потенциалов окисления чистой меди (рис. 6, *а*). Наблюдаемые явления говорят о повышенной, по сравнению с медью, устойчивости гальванического сплава Cu—Sn. Несколько иная картина наблюдается для его металлургического аналога (рис. 6, *б*). Так, ВА кривые первого и второго цикла поляризации практически совпадают и характеризуются максимальными значениями анодных токов в области потенциалов окисления меди. Однако, в отличие от меди, на ВА кривых металлургического сплава Cu—Sn в области потенциалов от 550 до 1250 мВ регистрируются анодные токи, что может быть следствием продолжающегося процесса растворения олова.

На рис. 6, в приведены ВА кривые, характерные для процесса анодной поляризации сплава Cu—Sn, осажденного из кремнефтористого электролита. Основное отличие этих данных от результатов, полученных для предыдущего гальванического сплава, состоит в том, что в области потенциалов от 500 до 1000 мВ регистрируются не один, а два анодных пика. Данные, полученные для металлургического аналога, свидетельствуют о том, что процессы анодного окисления сплавов практически одинакового химического состава заметно различаются (рис. 6, з). Тем не менее в обоих случаях максимальное значение анодного тока достигается при потенциалах, положительнее анодного пика окисления чистой меди. Одной из причин наблюдаемого явления может быть сильное взаимодействие между компонентами в сплавах Cu—Sn [20].

Важно, что по данным химического анализа в процессе поляризации всех сплавов Cu—Sn в раствор переходит только олово. Однако, как было показано ранее, окисление меди происходит. Следовательно, в среде NaCl реализуется не селективное, а псевдоселективное растворение сплавов Cu—Sn.

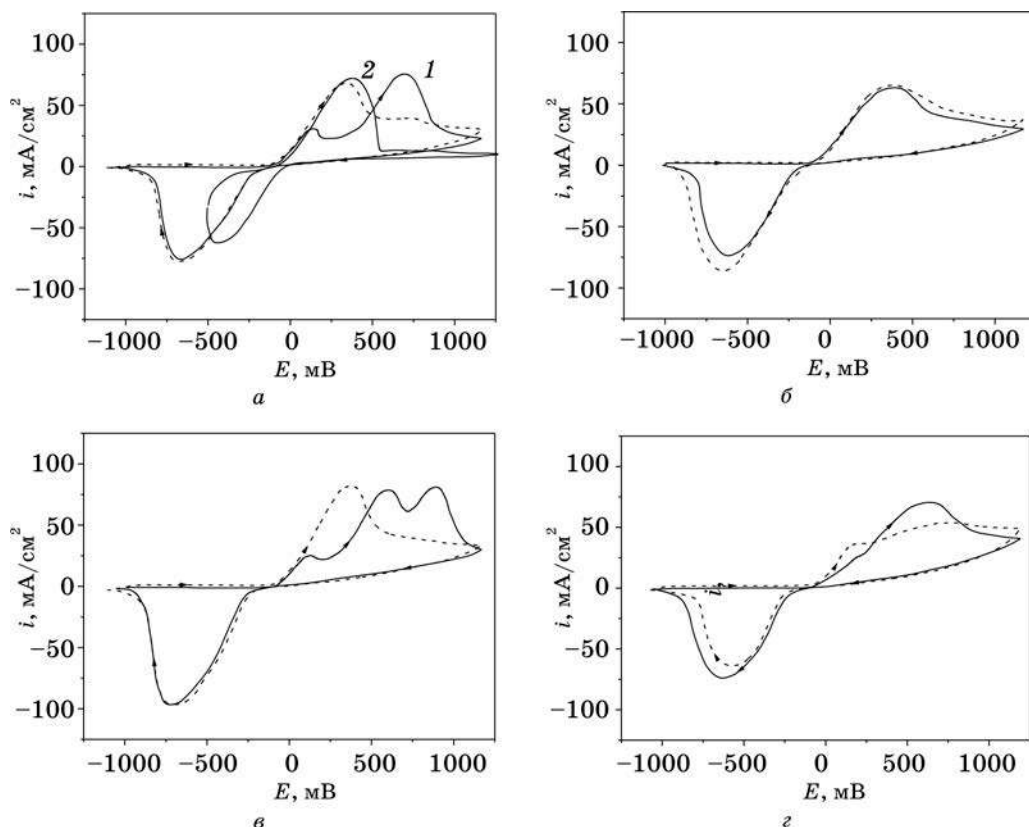


Рис. 6. Вольтамперные кривые циклической поляризации электродов в растворе NaCl: 1 — сплав Cu—Sn (13 мол. % Sn), осажден из дифосфатного электролита, 2 — Cu (а); металлургический сплав Cu—Sn (12,5 мол. % Sn) (б); сплав Cu—Sn (23 мол. % Sn), осажден из кремнефтористого электролита (в); металлургический сплав Cu—Sn (25 мол. % Sn) (з); сплошная линия — первый цикл, пунктирная линия — второй цикл поляризации

Установлено, что электрохимическим осаждением могут быть получены сплавы никель—олово, медь—олово, обладающие повышенной или сравнимой с металлургическими аналогами устойчивостью к анодному окислению в агрессивных средах. Высокая коррозионная устойчивость изученных сплавов никель—олово, медь—олово обусловлена присутствием в их составе интерметаллидов. Эти соединения образуются не только в процессе металлургического синтеза, но и при низкотемпературном электрохимическом осаждении из водных растворов. Показано, что повышенная коррозионная устойчивость сплава Ni—Sn, осажденного из дифосфатного электролита, обусловлена не только его фазовым составом, но и особенностями микроструктуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. 2-е изд. М., 1975.
2. Maciel J. M., Agostinho S. M. L. // J. Appl. Electrochem. 2000. Vol. 30. P. 981—985.
3. Pakulska J., Wronkowska A. A., Wronkowski A. // Thin. Solid Films. 1987. Vol. 150, № 1. P. 115—123.
4. Kear G., Barker B. D., Stokes K. et al. // J. Appl. Electrochem. 2004. Vol. 34, № 7. P. 659—669.
5. Будников Г. К., Майстеренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М., 2003.
6. Gosser D. K. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. N. Y., 1993.
7. Enomoto H., Nakagawa A. // Metal. Finish. 1978. Vol. 76, № 8. P. 34—38.
8. Jalota S. K. // Metal. Finish. 1986. Vol. 84, № 2. P. 81—85.
9. Кузнецов Б. В., Воробьева Т. Н., Варвашевич А. И. Электроосаждение и коррозионная устойчивость сплава медь—олово // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 2 / Редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др. Минск, 2005. С. 163—168.
10. Рева О. В., Воробьева Т. Н., Кузнецов Б. В. // Электрохимия. 2006. Т. 42, № 1. С. 44—51.
11. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / Под общ. ред. И. К. Маршакова. Воронеж, 1988.
12. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
13. Гуляев А. П. Металловедение. М., 1986.
14. Маршаков И. К. // Защита мет. 2002. Т. 38, № 2. С. 139—145.
15. Pakulska J., Wronkowska A. A., Wronkowski A. Optical and Electrochemical Investigation of Oxide-Films on Electrodeposited Sn—Ni Alloy Coatings. 1. Determination of Composition and Mechanism of Growth of Oxide-Films // Thin Solid Films. 1987. Vol. 150, № 1. P. 115—123.
16. Salgado J. R. C., Andrade M. H. S., Silva J. C. P. et al. // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 1997—2004.
17. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справ. М., 1984.
18. Овчинникова С. Н., Александрова Т. П., Байс А. А. // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 7. С. 866—871.
19. Ferreira J. P., Rodrigues J. A., Fonsenca I. T. E. // J. Solid State Electrochem. 2004. Vol. 8. P. 260—271.
20. Поветкин В. В., Захаров М. С., Иванова Т. Е. и др. // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 7. С. 907—909.



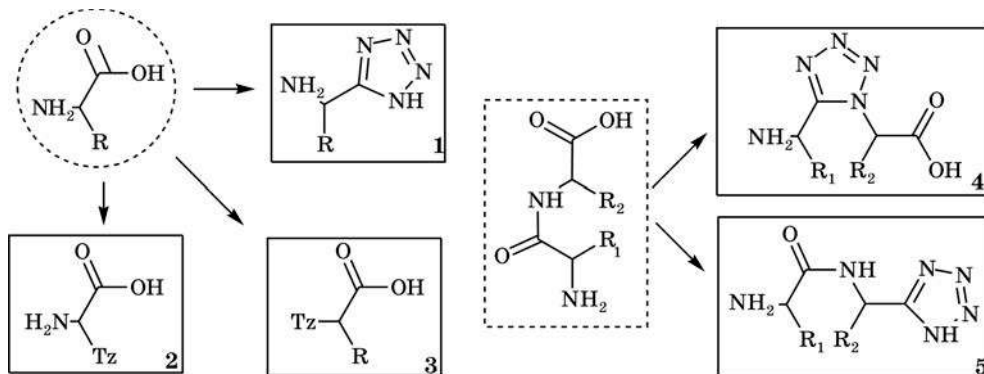
С. В. Войтехович, П. Н. Гапоник,
Ю. В. Григорьев, О. А. Ивашкевич

ТЕТРАЗОЛИЛЬНЫЕ АНАЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ

Тетразольный цикл в зависимости от наличия и типа имеющихся заместителей может использоваться в качестве биоизостерического аналога различных функциональных групп.

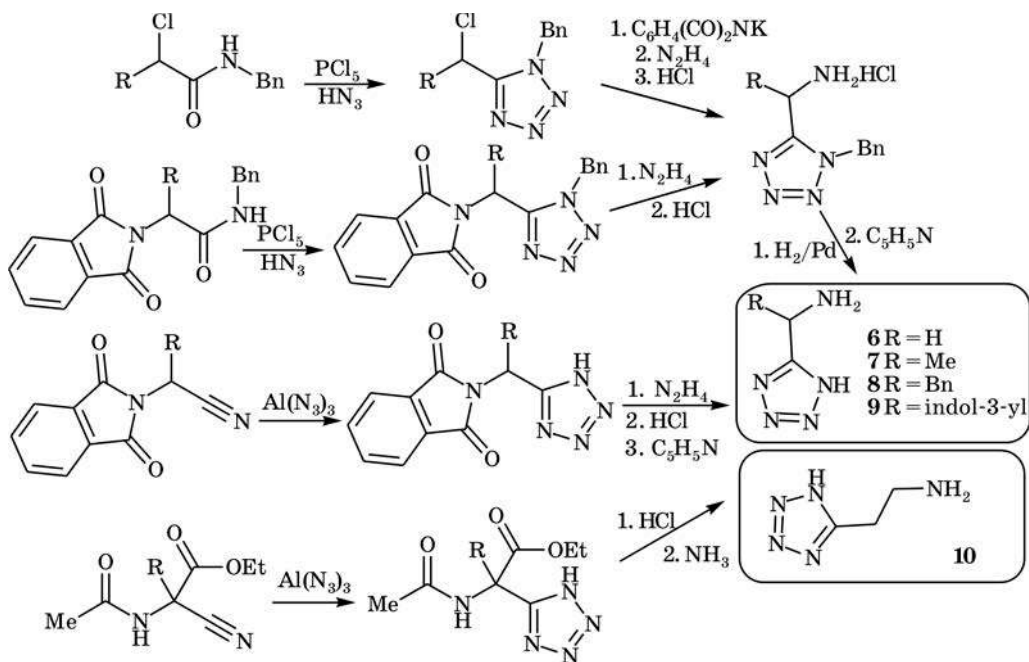
5-Монозамещенные тетразолы обладают значениями pK_a и стерическими объемами, близкими к соответствующим показателям карбоновых кислот, что позволяет использовать тетразол-5-ильную группу в качестве биоизостера карбоксильной, обладающего большей метаболической устойчивостью и во многих случаях меньшей токсичностью [1]. Имеется ряд сообщений о том, что 1,5-дизамещенные тетразолы являются эффективными биоизостерами пептидной связи с фиксированной *цис*-конформацией. Этот факт в настоящее время используется при исследовании влияния геометрической изомерии пептидной связи на молекулярное распознавание, а в перспективе может привести к созданию новых эффективных фармацевтических препаратов [2].

В молекулах аминокислот и пептидов присутствуют как карбоксильные группы и аминогруппы, так и амидные связи, что открывает широкие возможности для получения и использования различных типов тетразолильных аналогов. В рамках данной работы обобщены сведения по трем основным типам тетразолсодержащих аминокислот **1–3**, в которые тетразольный цикл введен в качестве биоизостера карбоксильной группы, дополнительного заместителя либо вместо аминогруппы, а также по двум типам аналогов пептидов **4** и **5**, содержащих биоизостерные 5-монозамещенный и 1,5-дизамещенный тетразольные циклы.

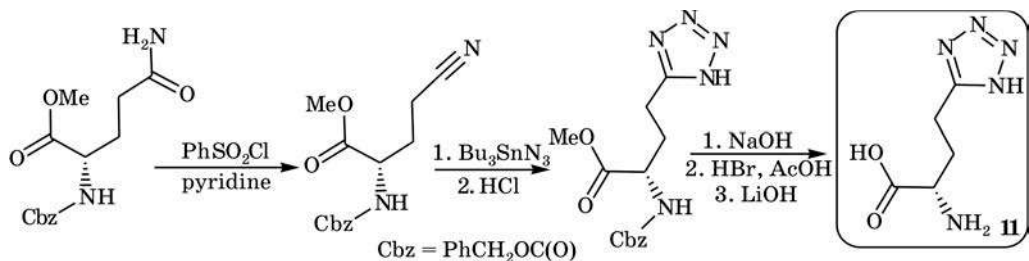


ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛЬНЫЕ АНАЛОГИ АМИНОКИСЛОТ

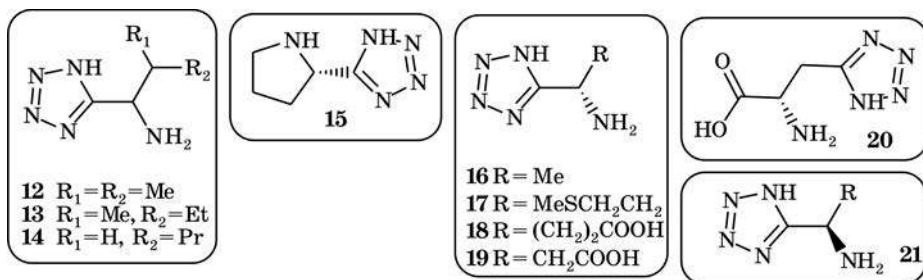
Первые представители соединений типа **1** были описаны еще в середине XX в. В 1956 г. Хербст предположил, что замена карбоксильной группы на тетразолильную в биологически активных карбоновых кислотах может приводить к получению соединений с интересными свойствами [3]. С использованием нескольких методов были синтезированы аналоги глицина **6**, D,L-аланина **7**, D,L-фенилаланина **8**, D,L-триптофана **9** и β -аланина **10**, в которых карбоксильная группа замещена тетразол-5-ильной, и определены константы их основности и кислотности. В частности, показано, что тетразолсодержащие аналоги обладают несколько меньшей кислотностью и основностью по сравнению с прототипами. Так, для 5-аминометилтетразола **6** найдено $pK_a = 2,62$; $pK_b = 8,54$, тогда как для глицина эти величины составляют $pK_a = 2,34$; $pK_b = 9,60$. Аналогичная тенденция наблюдается и для соединений **7**, **8**, **10** [4].



γ -Тетразолильный аналог L-глутаминовой кислоты **11** получен многостадийным синтезом из α -метилового эфира N-бензилоксокарбонил-L-глутаминовой кислоты [5].

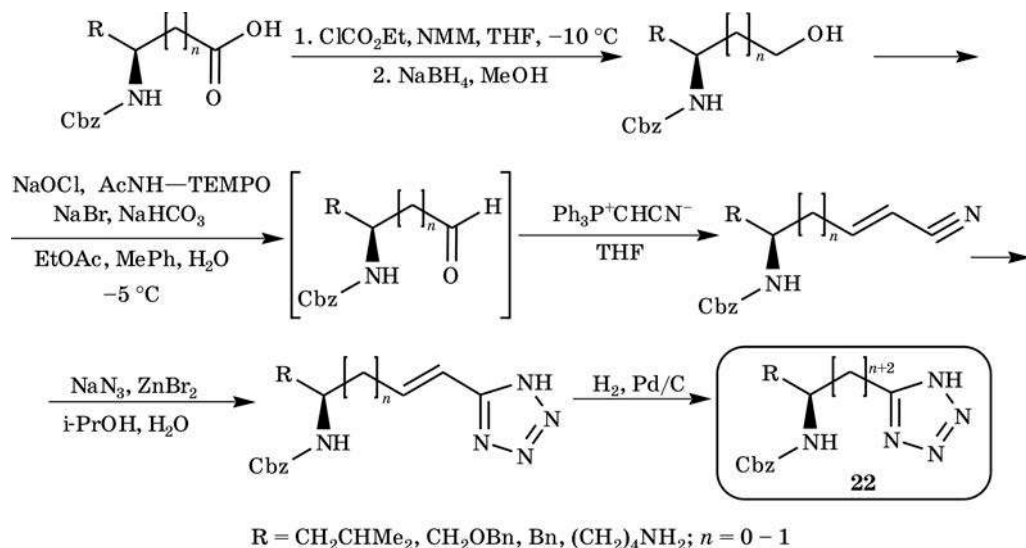


Подобным образом, используя на стадии тетразолирования в качестве азидирующего агента систему азид натрия — хлорид аммония, получен большой ряд тетразольных аналогов аминокислот, в том числе тетразол **6**, аналоги D,L-валина **12**, D,L-изолейцина **13**, D,L-норлейцина **14**, L-пролина **15**, L-аланина **16**, L-метионина **17** [6], α-тетразолильные аналоги L-глутаминовой и L-аспарагиновой кислот **18** и **19** [7], β-тетразолильный аналог L-аспарагиновой кислоты **20** [8], а также D-аланина **21** [9].

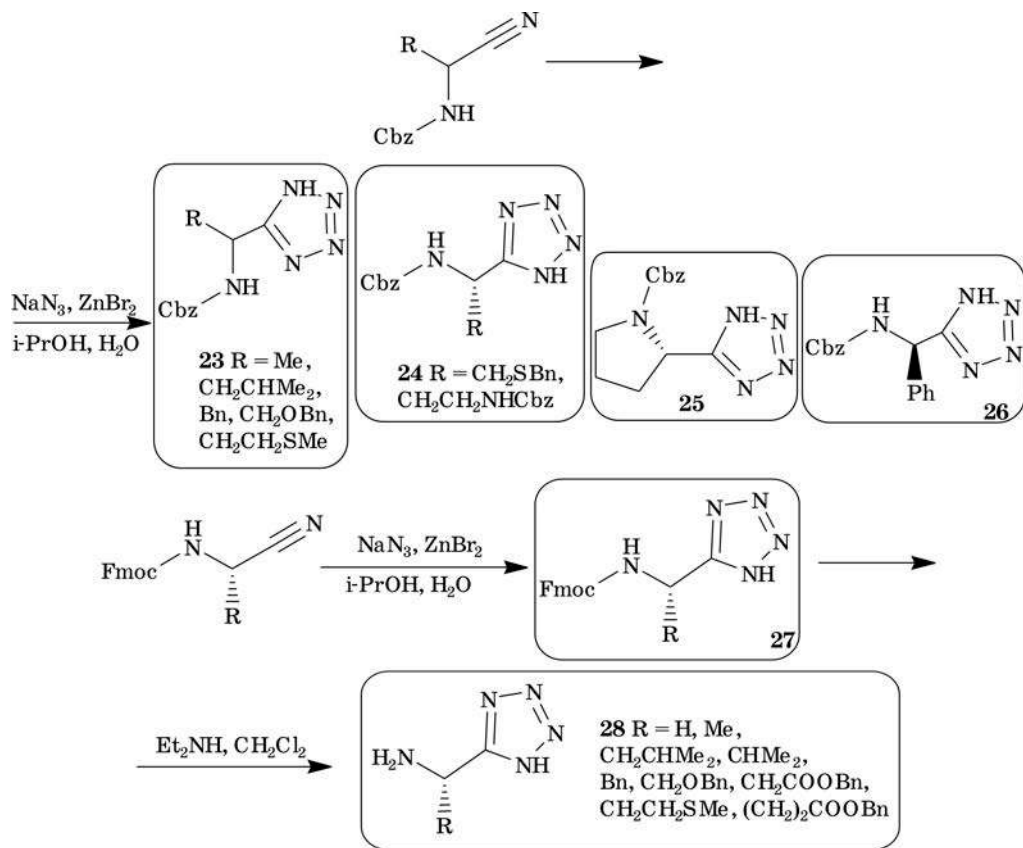


На примере N-бензилоксокарбонильных производных аланина, S-бензилцистеина, лейцина и валина показано, что рацемические смеси тетразольных аналогов аминокислот **1** могут быть разделены с помощью гидразида L-тирозина [10].

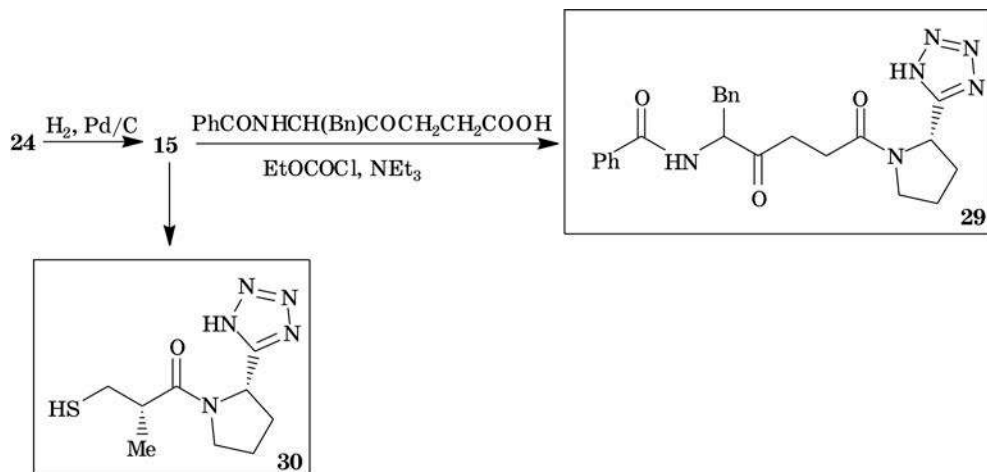
Для получения тетразолильных аналогов γ- и δ-аминокислот **22** использованы N-защищенные бензилоксокарбонильной группой α- и β-аминокислоты. Тетразольный цикл был сформирован реакцией циклоприсоединения азид-иона к нитрилам в присутствии бромид цинка при кипячении в системе вода—изопропиловый спирт [11].



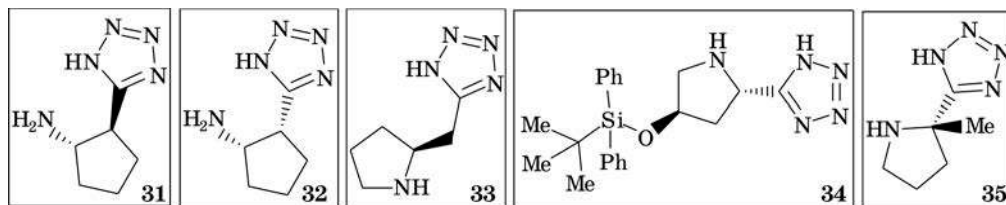
Вышеуказанная тетразолирующая система использована и в синтезе защищенных аналогов ряда природных аминокислот **23—28** из соответствующих α -аминонитрилов N-защищенных флуорен-9-илметилоксакарбонильной (Fmoc) [12] или бензилоксакарбонильной [13] группами. При этом соединения **23—27** получены с выходом более 80 % и показано, что при использовании других защитных групп (ацетильная, тозилъная, трет-бутилоксакарбонильная) выход тетразолов снижается.



При удалении защитной Fmoc-группы соединений **27** под действием основания получен широкий ряд тетразольных аналогов аминокислот **28**. Снятие защитной Cbz-группы достигается каталитическим гидрированием, что показано на примере синтеза (S)-5-пирролидин-2-ил-1H-тетразола (**15**) [14], который использован для получения тетразолильных аналогов **29, 30** кетопроизводного трипептида Bz-Phe-Gly-Pro и каптоприла, являющихся эффективными ингибиторами ангиотензинконвертирующего энзима. Синтезированные аналоги также обладают данным типом активности, однако в меньшей степени [15].

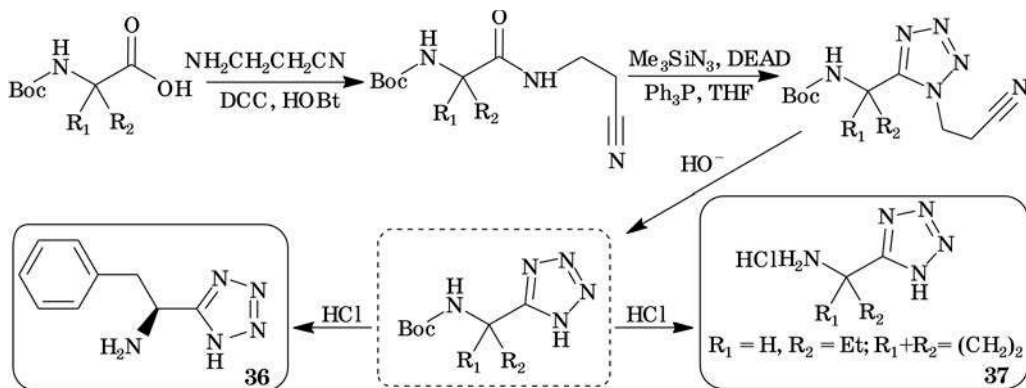


Кроме того, тетразол **15** является эффективным диастерео- и энантиоселективным катализатором в различных процессах, в частности, в асимметричном α -гидроксиаминировании α -разветвленных альдегидов [16], нитроциклопропанировании 2-циклогексен-1-она [17], присоединении по Михаэлю карбонильных соединений к нитроолефинам [18], присоединении малонатов к енонам [19], ряде альдольных реакций [20, 21], реакциях Манниха [22, 23], синтезе хиральных 1,2-оксазинов и пиридазинов [24–26], α -гидроксифосфонатов [27], анти- β -гидрокси- α -аминокислот [28], α -аминооксикарбонильных соединений [29]. Для объяснения механизмов каталитического действия тетразола **15** проведено квантово-химическое исследование некоторых реакций конденсации [30, 31]. В последнее время в указанных процессах активно исследуются также производные и структурные аналоги тетразола **15**, в частности, изомерные цис-(1R',2S')- и транс-(1S', 2S')-5-(2'-аминоциклопент-1-ил)тетразолы (**31**) и (**32**) [32], (S)-5-пирролидин-2-илметил-1H-тетразол (**33**) [19], 5-[(2S,4R)-4-(трет-бутил-дифенил-силанилокси)-пирролидин-2-yl]-1H-тетразол (**34**) [33], а также (S)-5-(2-метилпирролидин-2-ил)-1H-тетразол (**35**) [34]. Некоторые достижения в использовании тетразольных аналогов пролина обобщены недавно в обзорах [35, 36].

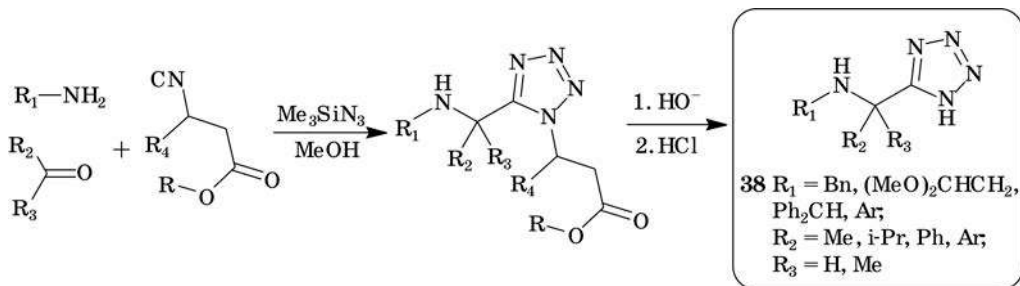


Тетразольный цикл может быть введен вместо карбоксильной группы аминокислоты путем перевода последней в N-(β -цианоэтил)амид, который под действием триметилсилилазида в присутствии диэтилазодикарбоксилата и трифенилфосфина дает соответствующий 1,5-дизамещенный тетразол. Последний теряет β -цианоэтильную группу при обработке щелочью. Такой путь

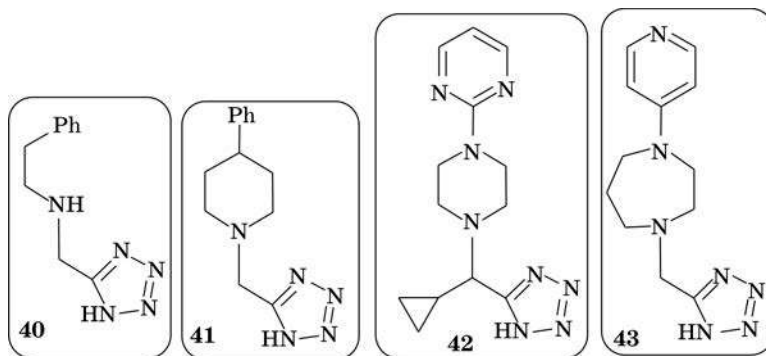
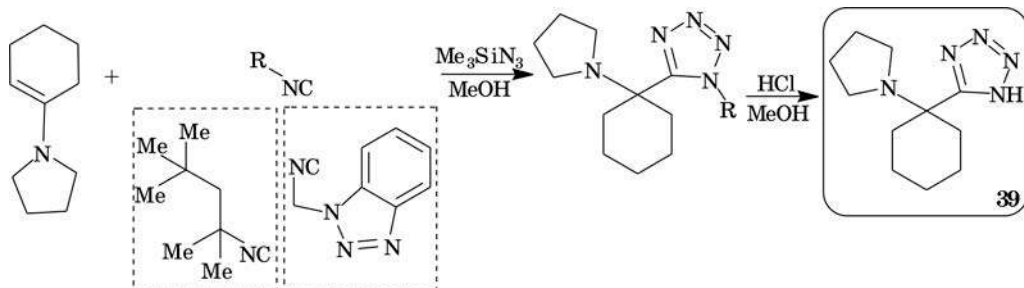
продемонстрирован для синтеза тетразольного аналога L-фенилаланина **36** [37] и 5-(α -аминоалкилтетразолов) **37** [38] из N-Вос защищенных аминокислот (Вос = трет-бутилоксикарбонил).



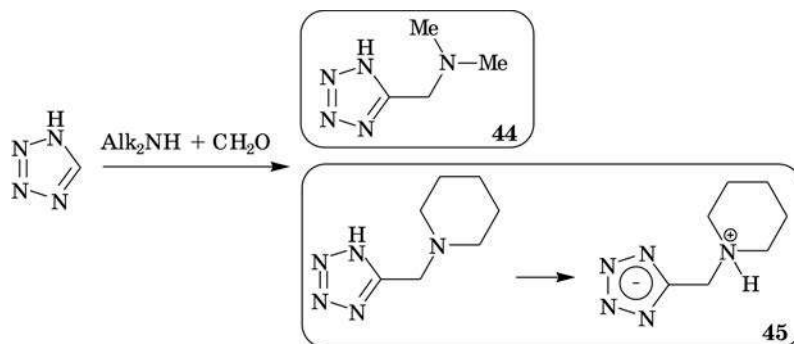
Относительно удобным общим методом получения тетразолов, содержащих аминогруппу в α -положении заместителя у углеродного атома тетразольного цикла, является многокомпонентная реакция Уги. Эта реакция также позволяет синтезировать 1,5-дизамещенные тетразолы, которые при удалении N-заместителя дают целевые 5-монозамещенные тетразолы. Недавно этот подход использован для получения ряда тетразолсодержащих аналогов α -аминокислот с замещенной аминогруппой **38** исходя из изоцианидов, первичных аминов и карбонильных соединений. Выход целевых соединений составил 33–67 % [39].



Показано, что в реакции Уги можно успешно применять 1-изоцианометилбензотриазол и 2,2,4,4-тетраметилбутилизонитрил, что позволяет получать 1-замещенные 5-(α -аминоалкил)тетразолы с легко уходящими алкильными группами и соответствующие 5-монозамещенные тетразолы **39**–**43** [40].

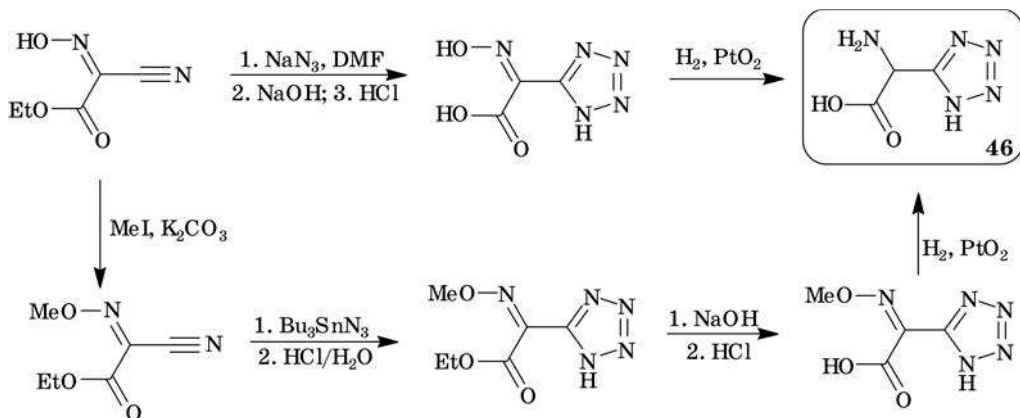


N,N-Диалкилзамещенные производные 5-аминометилтетразола могут быть легко получены в процессе реакции Манниха путем аминотетразолирования тетразола, что показано на примере синтеза тетразолов **44** [41] и **45** [42]. По данным рентгеноструктурного анализа соединение **45**, подобно аминокислотам, в кристаллическом состоянии находится в форме цвиттер-иона.

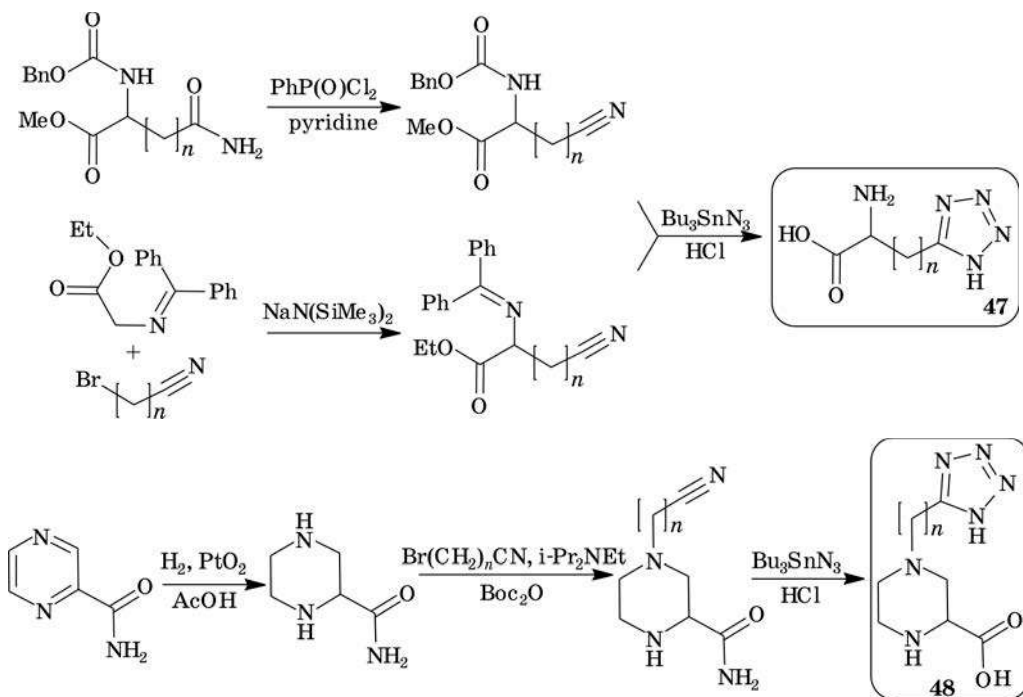


ТЕТРАЗОЛИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКИСЛОТ

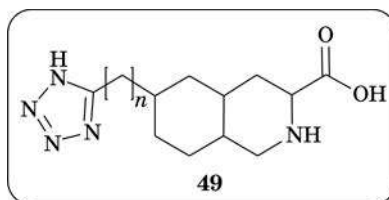
Среди соединений типа **2** наибольший интерес представляют производные аминокислот, содержащие в своей структуре 5-монозамещенный тетразольный цикл. Так, тетразол-5-илглицин **46** является весьма эффективным агонистом N-метил-D-аспаратного (NMDA) рецептора [43—45]. Его синтез осуществлен двумя путями из этилового эфира 2-циано-2-оксиминоуксусной кислоты [46].



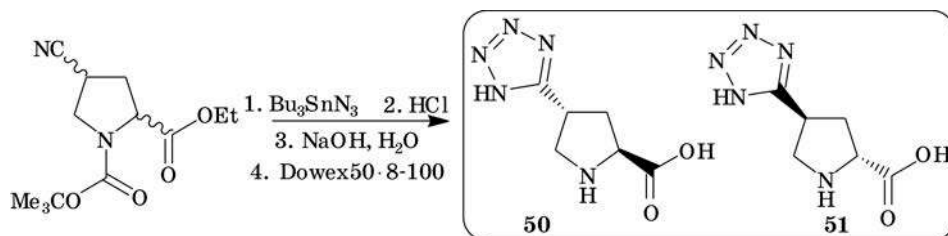
Данный тип активности обнаружен и у серии 5-тетразолилзамещенных ациклических кислот **47** ($n = 1-6$) и пиперазин-2-карбоновой кислоты **48**, синтезированных по приведенным ниже схемам [47].



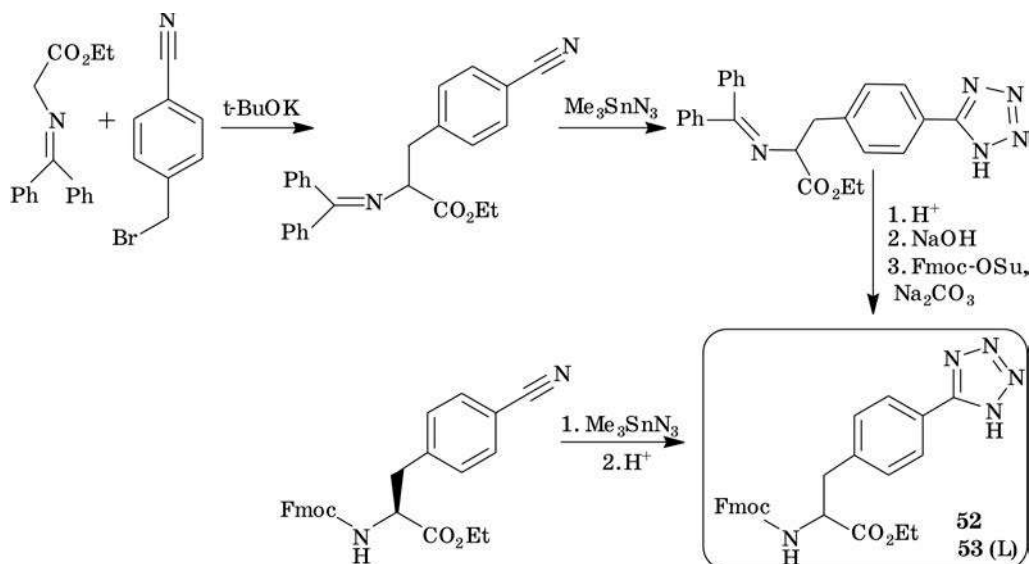
Подобным образом получены также производные 5-декагидроизохинолин-3-карбоновой кислоты **49**, замещенные тетразолильной или тетразолилалкильной группой у атома C6. Обнаружено, что соединение **49** ($n = 1$) является селективным антагонистом рецептора NMDA, при $n = 2$ — селективным антагонистом рецептора AMPA (2-амино-3-(3-гидрокси-5-метилизоксазол-4-ил)пропионовая кислота), а соединение, где тетразольный цикл напрямую связан с гидрохинолиновым остатком, является антагонистом как рецептора NMDA, так и AMPA [48].



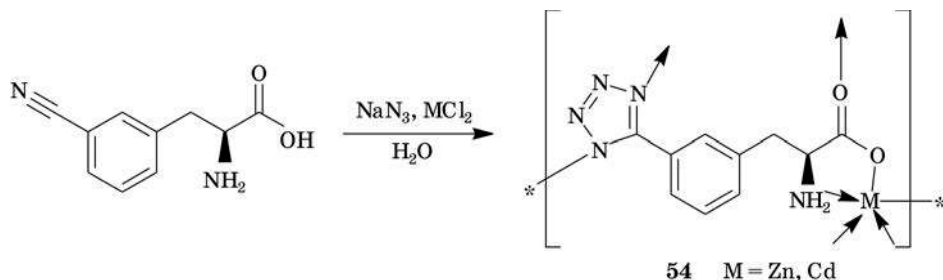
L-транс-4-тетразол-5-илпролин (**50**) и его D-изомер **51**, полученные циклопри- соединением азид-иона к эфирам (2S,4R)- и (2R,4S)-4-циано-пирролидин-1,2-ди- карбоновых кислот с последующим снятием защитных групп, исследованы в ка- честве структурно-ограниченных аналогов глутамата. Обнаружено, что L-изомер **50** является высокоселективным и соматически активным агонистом рецептора AMPA, тогда как D-изомер лишен активности данного типа [49].



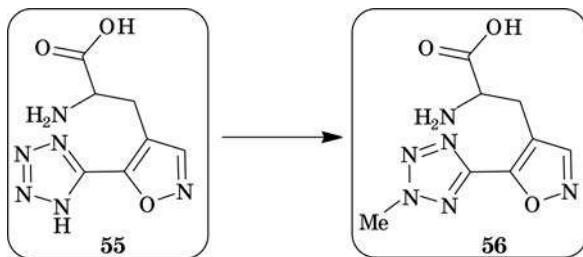
Описан синтез ряда производных фенилаланина, содержащих тетразольный заместитель в фенильной группе. Так, Fmoc-D,L-4-(тетразол-5-ил)фенилаланин (**52**) получен многостадийным синтезом из N-(дифенилметил)глицина. Его L-изомер **53** (Тра), использованный в синтезе тетразолсодержащего олигопепти- да Asp-Arg-Val-Тра-Val-His-Pro-Phe-NH₂, получен взаимодействием Fmoc-за- щипленного L-4-цианофенилаланина с триметилстаннилазидом в толуоле [50].



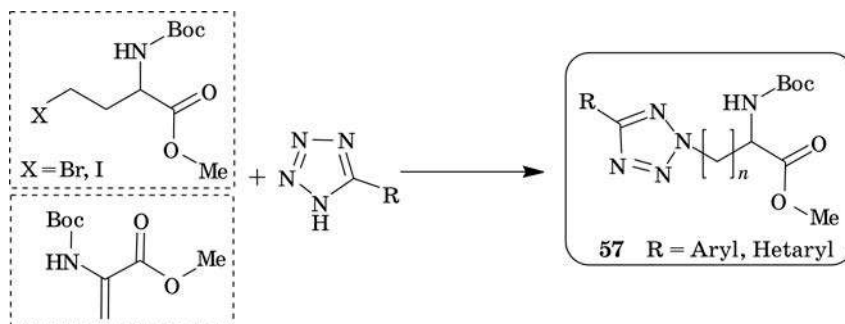
Изоструктурные (S)- α -амино- β -(3-тетразол-5-ил)фенилпропионаты цинка и кадмия **54** выделены в качестве основных продуктов взаимодействия (S)-3-цианофенилаланина с азидом натрия и хлоридами металлов в гидротермальных условиях (105 °C, 3 суток). Методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура полученных соединений и показано, что они являются 3D координационными полимерами. Катион металла пентакоординирован, будучи связанным с четырьмя лигандами, один из которых хелатирующий. В качестве донорных центров выступают атомы азота аминогруппы, N1 и N4 атомы гетероцикла, а также два атома кислорода карбоксильной группы [51].



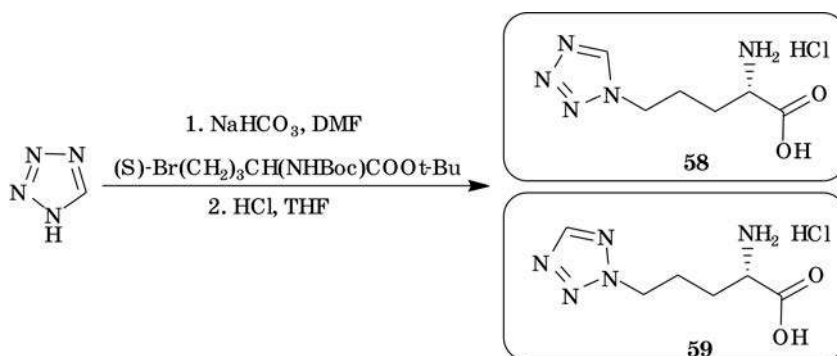
Тетразолсодержащий аналог 2-амино-3-(3-гидрокси-5-метилизоксазол-4-ил)пропионовой кислоты **55** — биоизостера глутаминовой кислоты — синтезирован из соответствующего нитрила, полученного многостадийным путем из этилового эфира 3-гидрокси-4-метил-5-карбоксиизоксазола [52]. Показано, что данное соединение является агонистом рецепторов АМРА, однако в значительно меньшей степени по сравнению с прототипом. При этом введение метильного заместителя в положение N2 тетразольного цикла привело к тетразолу **56**, обладающему биоактивностью, сопоставимой с прототипом.



Соединения **2**, содержащие N-замещенный тетразольный цикл, синтезируют, как правило, алкилированием тетразола и 5-монозамещенных тетразолов эфирами защищенных по аминогруппе галогенаминокислот или непредельных аминокислот. Таким образом были получены производные аланина [53] и β -метилаланина [54] с терминальной 5-арил(гетарил)тетразол-2-ильной группой **57**.



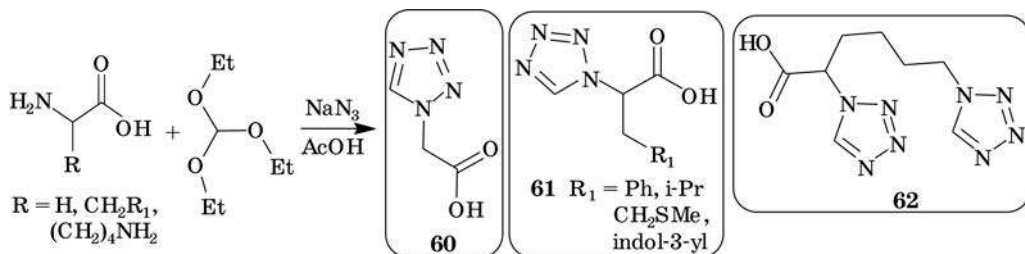
Подобным образом алкилированием тетразола S-2-амино-5-бромпентановой кислотой, защищенной по амино- и карбоксильной группам, с высоким выходом синтезированы изомерные S-2-амино-тетразолилпентановые кислоты **58** и **59**, проявляющие ингибирующий эффект в отношении нитрооксид синтазы [55].



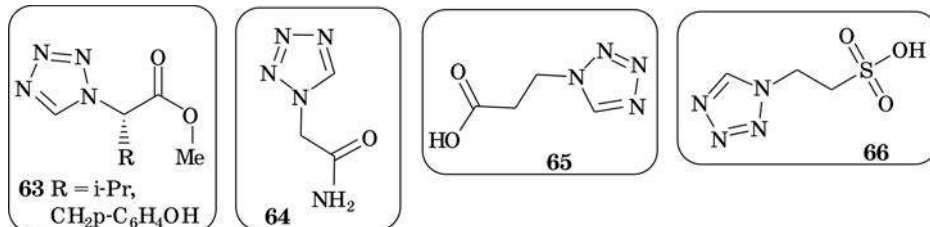
ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКИСЛОТ, В КОТОРЫХ АМИНОГРУППА ЗАМЕНЕНА ТЕТРАЗОЛИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Аминокислоты типа **3**, в которых аминогруппа заменена тетразолильной группой, представляют значительный научный и практический интерес в качестве гетероциклических аналогов аминокислот с блокированной аминогруппой.

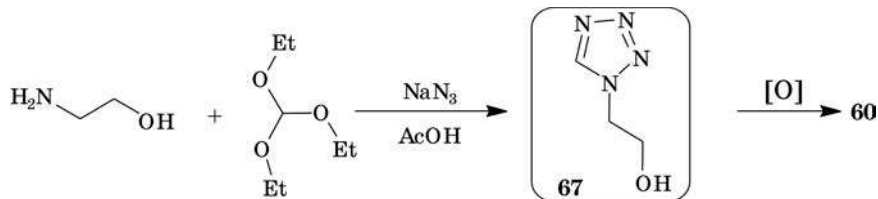
Удобным методом получения производных **3**, содержащих тетразол-1-ильный фрагмент, является гетероциклизация аминокислот с азидом натрия и ортомуравьиным эфиром. Таким образом аминогруппа была замещена на тетразольную в глицине [56], фенилаланине [57], и, как показано нами недавно, данный способ приемлем для тетразолирования других α-аминокислот, в частности метионина, лейцина, триптофана и лизина. При этом тетразол-1-илуксусная кислота (**60**) и ее α-замещенные производные **61** получены с хорошими выходами (45—85 %), а в случае лизина, независимо от соотношения реагентов, выделено соединение **62** — продукт тетразолирования обеих аминогрупп.



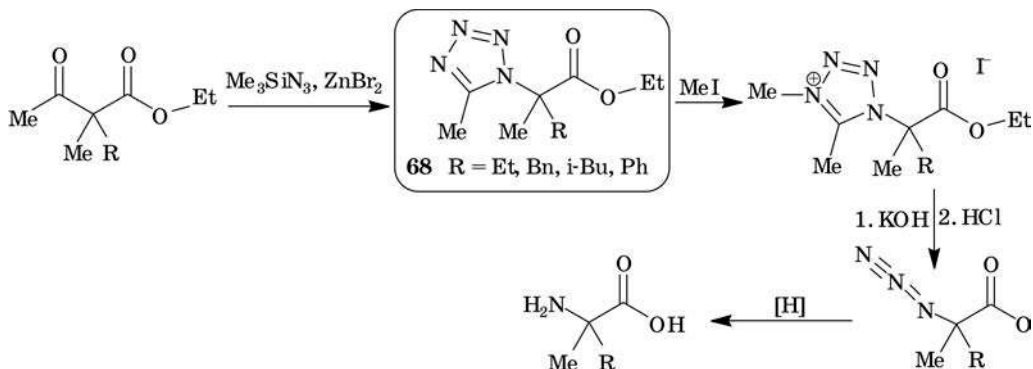
Кроме того, с целью изучения особенностей тетразолирования аминокислот с защищенной карбоксильной группой нами изучена гетероциклизация в аналогичных условиях метиловых эфиров L-валина, L-тирозина, а также глицинамида. Эти производные обладают большей по сравнению с аминокислотами растворимостью в органических средах, в том числе в смесях уксусной кислоты с триэтилортоформиатом, что положительно сказывается на ходе реакции гетероциклизации, приводящей к соединениям **63** и **64**. β-Аминокислоты, как показано на примере β-аланина [58] и таурина [59], также легко вступают в реакцию гетероциклизации с азидом натрия и ортомуравьиным эфиром: соответствующие 2-(тетразол-1-ил)-пропионовая и этансульфоновая кислоты **65**, **66** получены с выходами 80 % и 90 %.



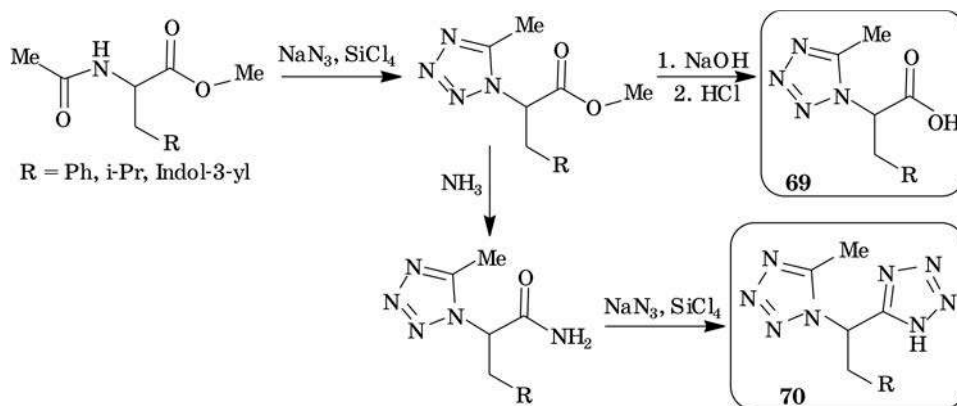
Кислота **60**, используемая для получения цефазолина — полусинтетического антибиотика широкого спектра действия по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям, была также получена окислением 1-гидроксизетилтетразола (**67**), синтезированного гетероциклизацией моноэтаноламина с азидом натрия и триэтилортоформиатом. В качестве окислителей обычно используют перманганат калия [60] и оксид хрома(VI) [61]. Кроме того, предложен и электрохимический способ окисления соединения **67**, позволяющий получать кислоту **60**, пригодную для фармакопейных целей [61, 62].



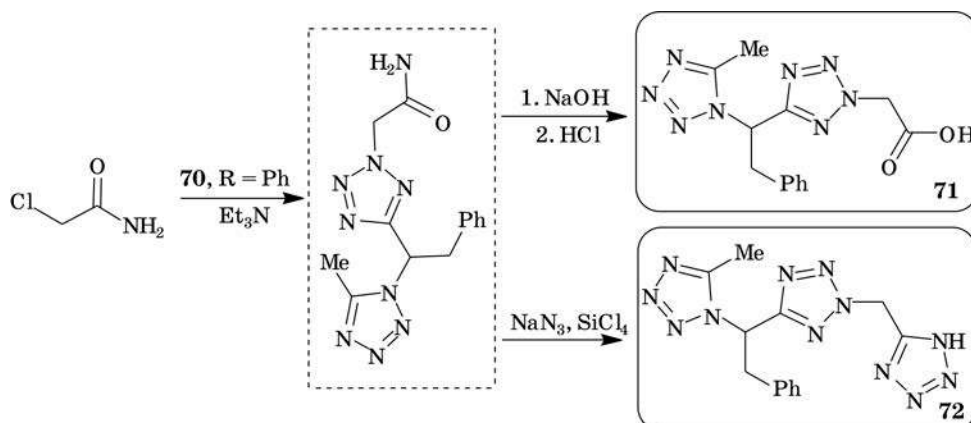
1,5-Дизамещенные тетразолы **68**, содержащие сложноэфирную группировку в α-положении заместителя, легко и с хорошим выходом получаемые реакцией Шмидта из α-диалкил-β-кетоэфиров, предложены в качестве прекурсоров α-диалкилированных аминокислот [63].



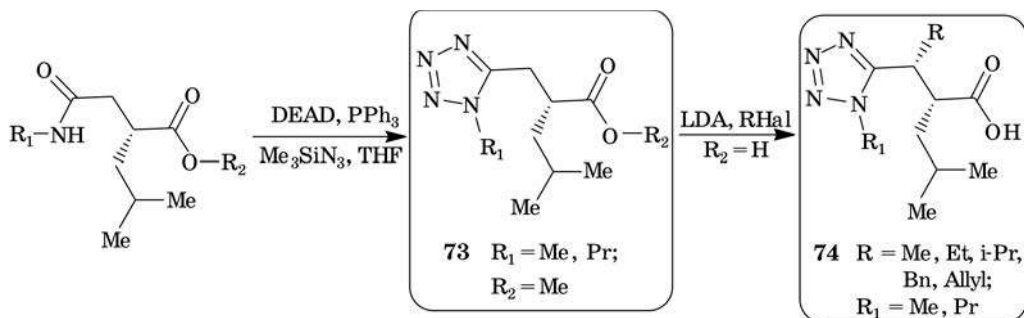
При кипячении метиловых эфиров N-ацетилированных фенилаланина, лейцина и триптофана с тетрахлорсиланом и азидом натрия в ацетонитриле с высоким выходом синтезированы соответствующие тетразолсодержащие кислоты **69** и биоизостеры **70** [64, 65].



Полученный дитетразол **70** ($\text{R} = \text{Ph}$) использован для синтеза полиядерных тетразолсодержащих аналогов фенилаланина **71** и **72** [66].

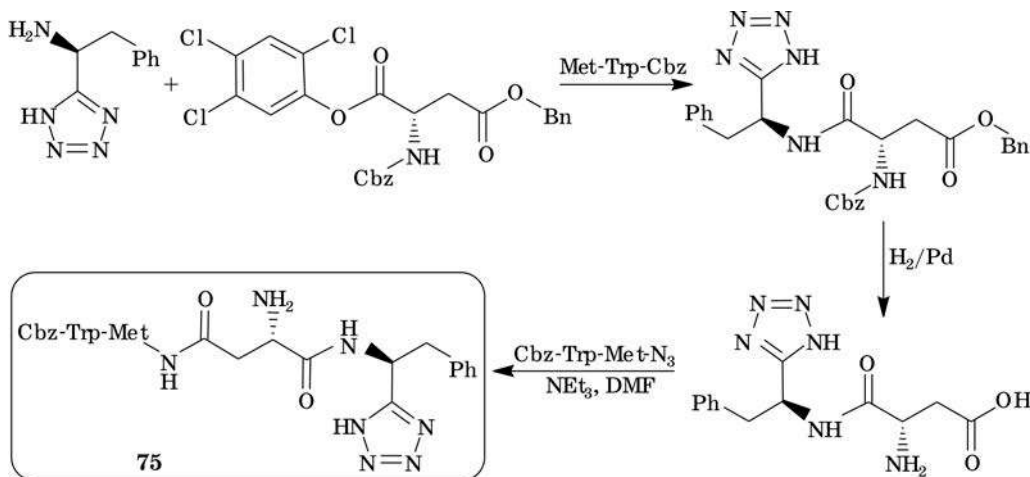


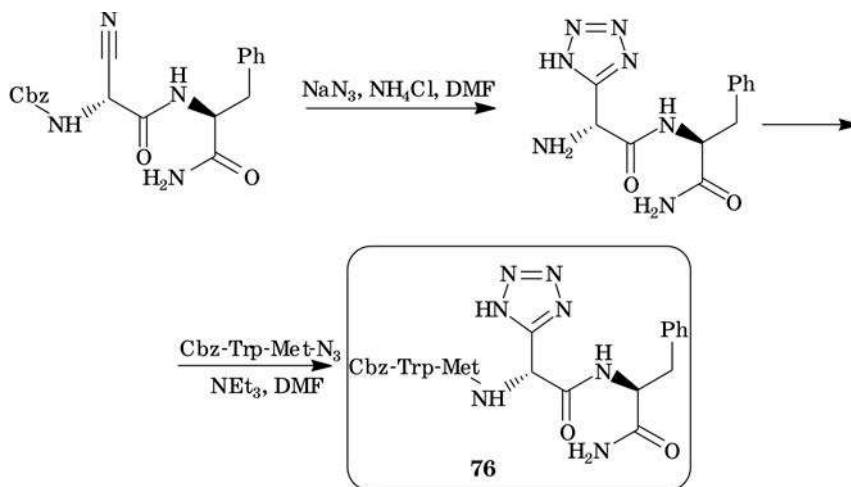
Формирование тетразольного цикла реакцией амидов с азидами использовано и в синтезе производных β -(1-алкилтетразол-5-ил)пропионовой кислоты **73**. Также показано, что 2-изобутил- β -(1-алкилтетразол-5-ил)пропионовая кислота **73** ($R_1 = \text{Alk}$, $R_2 = \text{H}$) с хорошим выходом диастереоселективно алкилируется в β -положение, образуя биоизомеры сукцинатов **74**, которые используются при получении ингибиторов матричной металлопротеазы [67].



ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛЬНЫЕ АНАЛОГИ ПЕПТИДОВ

В 1969 г. впервые был описан синтез двух оптически активных (L-конфигурация) тетразолильных аналогов **75**, **76** физиологически активного производного С-терминального тетрапептида последовательности гастрин, в которых терминальная амидная группа или карбоксильная группа аспаргиновой кислоты замещены 5-тетразольным остатком. При этом, будучи NH-кислым, 5-монозамещенный тетразольный цикл не препятствует конденсации защищенных аминокислот. В экспериментах *in vivo* обнаружено, что замещение карбоксильной группы не оказывает влияния на биоактивность, и синтезированные аналоги обладают аналогичной с пептидом Cbz-Trp-Met-Asp-Phe-NH₂ активностью стимулирования секреции желудочного сока [68].



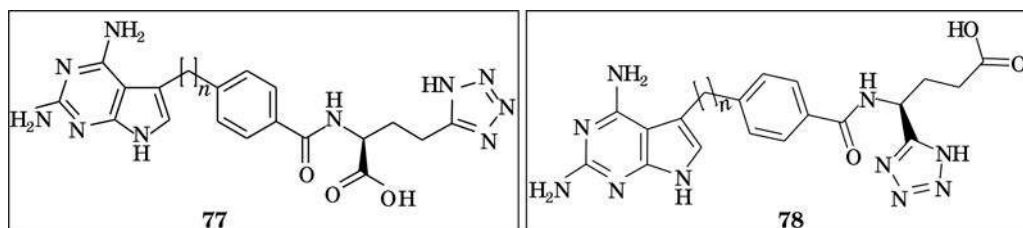


Позже были предложены общие методы синтеза пептидов с терминальной тетразолильной группой вместо карбоксильной:

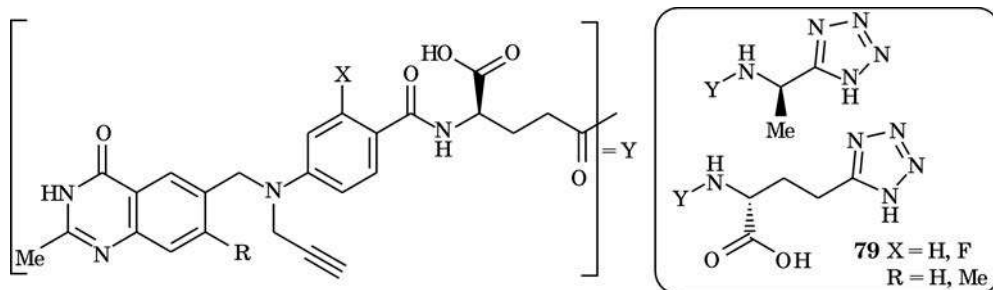
- циклоприсоединение азид-иона к нитрилам, полученным из амидов соответствующих защищенных N-бензилокскарбонильной группой аминокислот;
- конденсация защищенных аминокислот с тетраэтиламмониевыми солями тетразолильных аналогов аминокислот. Конденсация проводится с промежуточным образованием активных эфиров 2,4,5-трихлорфенола, 4-нитрофенола, хлорангидридов и смешанных ангидридов. Последующее снятие защитной группы осуществляют последовательной обработкой HBr/AcOH и LiOH/MeOH .

Таким образом были синтезированы D,L-Ala-GlyT, β -Ala-GlyT, Gly-GlyT, D,L-Phe-GlyT, D,L-Phe-Gly-GlyT, L-Val-GlyT, где GlyT — остаток тетразолильного аналога глицина **6** [69].

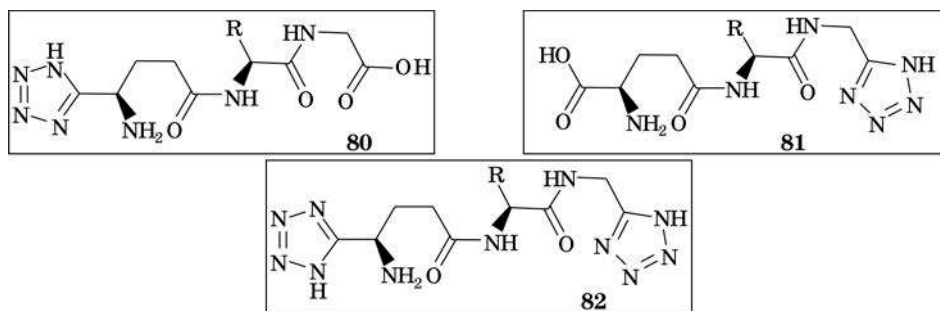
Соединения **77**, **78** ($n = 2,3$), являющиеся аналогами TNP-351 (N-[4-[3-(2,4-диамино-7Н-пирроло[2,3-d]пиримидин-5-ил)пропил]бензоил]-L-глутаминовая кислота) — эффективного ингибитора дигидрофолатной редуктазы (DHFR), проявляющего противораковую активность, в которых α - и γ -карбоксильные группы замещены 5-тетразолильной группой, получены конденсацией соответствующих защищенных тетразолильных аналогов L-глутаминовой кислоты с пирроло[2,3-d]пиримидинкарбоновыми кислотами в присутствии диэтилфосфороцианидата. Обнаружено, что замещение α -карбоксильной группы практически не влияет на ингибирование DHFR, но приводит к снижению активности ингибирования роста Meth A клеток. В то же время конверсия γ -карбоксильной группы увеличивает активность ингибирования DHFR и практически не оказывает влияния на ингибирование роста Meth A клеток [70].



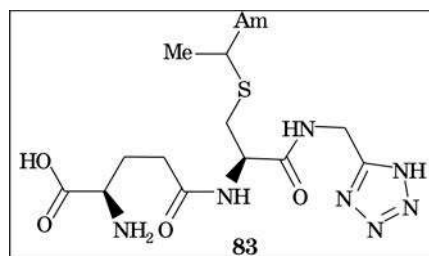
Тетразолильные биоизостеры **79** ($X = H, F$; $R = H, Me$) пептида ICI 198583 на основе 2-дезамино-2-метил- N^{10} -пропаргил-5,8-дидеазафолиевой кислоты получены мультистадийным синтезом из производных птероиквой кислоты и защищенных тетразолильных аминокислот. Аналоги **79** являются ингибиторами тимидилат синтетазы с ингибирующей активностью, близкой к активности указанного пептида [71].



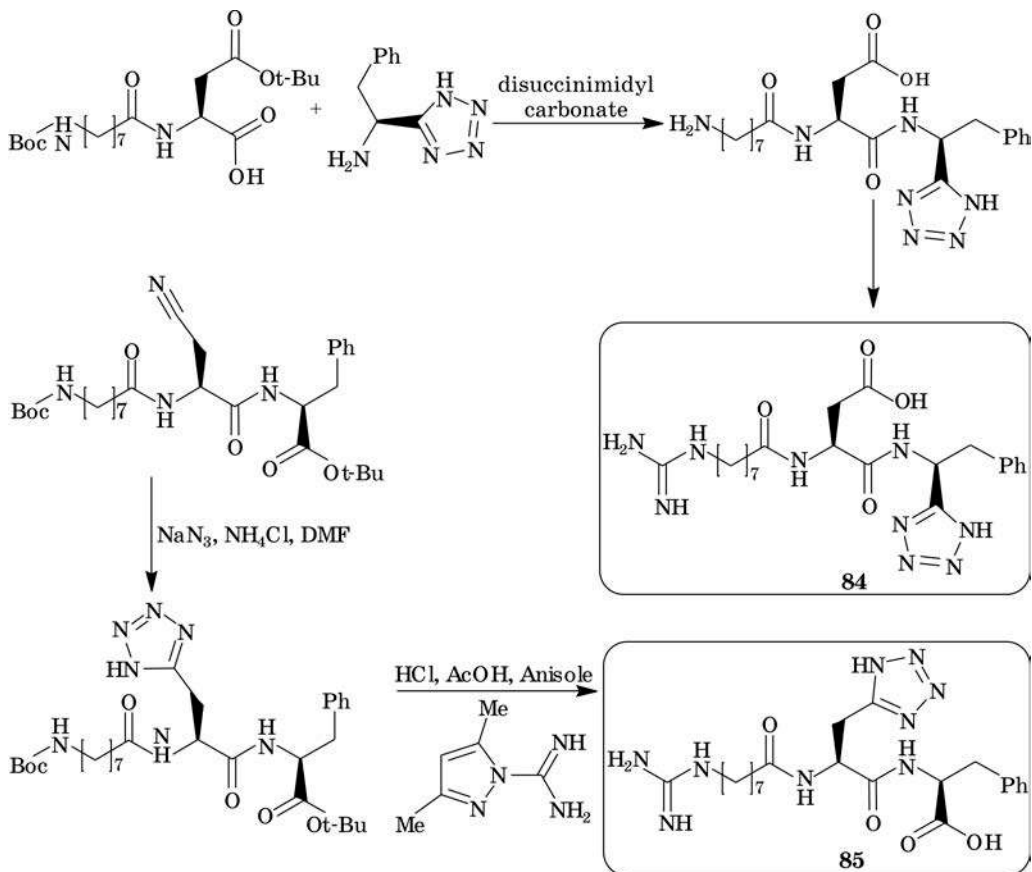
Описан синтез тетразолильных аналогов природных трипептидов **80–82** — глутатиона ($R = CH_2SH$), офтальмической ($R = Et$) и норофтальмической ($R = Me$) кислот пептидным синтезом с использованием дициклогексилкарбодимида и активированных эфиров защищенных аминокислот. При этом тетразолильный цикл был защищен путем перевода в триэтиламмониевую соль [72].



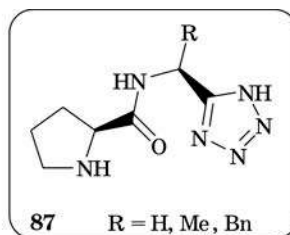
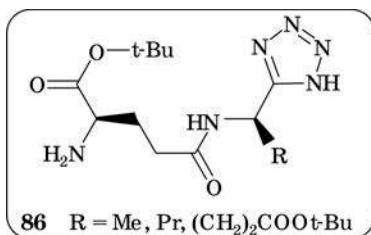
Аналог S-(2-гексил)глутатиона **83** получен стандартным пептидным синтезом из тетразолильного аналога глицина. Биологические испытания показали, что введение тетразолильного фрагмента вместо карбоксильной группы понижает способность ингибирования CDNB конъюгации глутатионовой S-трансферазой крыс. Однако тетразолильное производное ингибирует конъюгацию 2-бромизовалерилмочевины в цитозолях и гепатоцитах печени крыс [73].



Синтезированы тетразолильные аналоги **84** и **85** тетрапептида Arg-Gly-Asp-Phe, входящего в структуру фибриногена. Показано, что данные соединения являются потенциальными ингибиторами агрегации тромбоцитов [74].



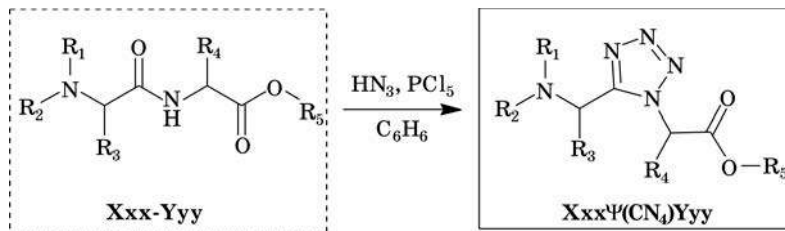
У дипептидов **86** на основе тетразолильных аналогов D-аминокислот обнаружена способность ингибировать тимидилатную синтетазу, что открывает путь к созданию новых противораковых средств на их основе [9]. Пептиды **87**, легко получаемые сочетанием N-Cbz-L-пролина и соответствующих α -аминоалкилтетразолов, являются энантиоселективными катализаторами альдольной конденсации ацетона и электронодефицитных ароматических альдегидов [75].



АНАЛОГИ ПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИЕ 1,5-ДИЗАМЕЩЕННЫЙ ТЕТРАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ

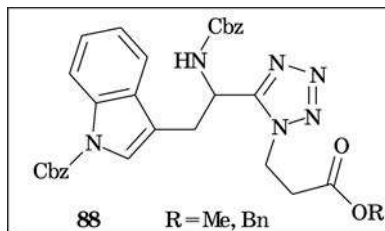
Пептиды — гибкие биополимеры, структура и конформация которых определяются природой входящих в них аминокислот и окружающей их биофизической средой. Их высокая конформационная гибкость представляет потенциальную проблему при проведении биологических испытаний, поскольку пептиды должны обладать строго определенной конформацией для эффективного связывания с биохимической мишенью рецептора или фермента. Решение данной проблемы достигается реорганизацией пространственной структуры пептида путем введения в их структуру заместителей, закрепляющих требуемую конформацию. Часто для таких целей используют замещение пептидной связи 1,5-дизамещенным тетразольным циклом, приводящее к *цис*-расположению фрагментов пептида **4**, связанных с гетероциклом.

Введение 1,5-дизамещенного тетразольного остатка вместо амидной группировки осуществляют действием системы PCl_5/HN_3 на соответствующий защищенный дипептид, который далее вводится в стандартный пептидный синтез [76]. Процесс тетразолирования дипептидов впервые систематически изучен в работе [77] и показано, что для данной реакции достаточно эффективным является использование системы PCl_5/HN_3 в бензоле. При этом обнаружено, что в условиях реакции α -углеродный атом N-терминального аминокислотного остатка дипептида подвергается рацемизации. Кроме того, на стадии снятия защиты карбоксильной группы ($\text{R}_5 = \text{Me}, \text{Bn}$) действием оснований рацемизации подвергается и α -углеродный атом С-терминального аминокислотного остатка. Наличие тетразолильного фрагмента вместо пептидной связи обозначается значком $\psi(\text{CN}_4)$ между обозначениями остатков аминокислот, в которых замещена пептидная связь.



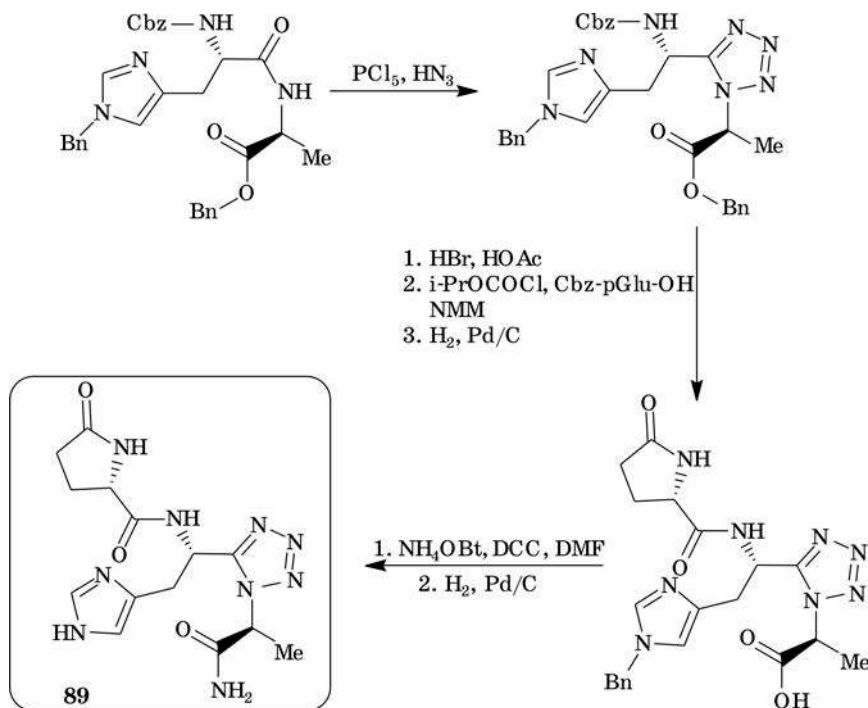
Установлено, что проведение синтеза в присутствии основания, в частности, хинолина позволяет уменьшить степень рацемизации. Полученные таким образом дипептиды были использованы для синтеза тетразольных аналогов брадикинина (БК) — $[\text{L-Ala}^6\psi(\text{CN}_4)\text{-L-Ala}^7]\text{-BK}$, $[\text{L-Ala}^6\psi(\text{CN}_4)\text{-D-Ala}^7]\text{-BK}$, $[\text{L-Pro}^2\psi(\text{CN}_4)\text{-L-Ala}^3]\text{-BK}$, в которых пептидная связь пролинового остатка замещена тетразольным циклом. Обнаружено, что такое замещение приводит к потере биологической активности, характерной для брадикинина, что, по-видимому, связано с фиксацией пептида в *цис*-конформации [78].

Присутствие хиолина оказалось эффективным в синтезе защищенных производных **88** триптофансодержащего тетразольного дипептида Trpψ(CN₄)Nle, которые были получены с хорошим выходом и высокой степенью оптической чистоты [79].

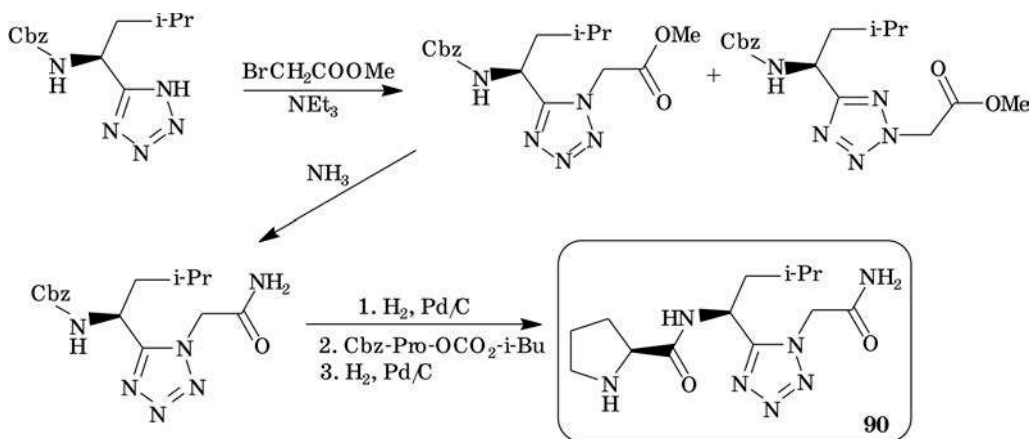


Полученные дипептиды **88** введены вместо N-терминального дипептидного остатка в пентапептид Gly-Trp-Nle-Asp-Phe-NH₂, который обладает высоким и селективным сродством к рецептору холицистокинина В. Данное замещение приводит к потере селективности и значительному снижению сродства к указанному рецептору [80].

Из производного дипептида Cbz-His-Ala-OBn синтезирован аналог **89** трипептидного тиротропинвысвобождающего гормона тиролиберина. Обнаружено, что аналог **89** не является агонистом либо антагонистом по отношению к рецептору TRH-R1, указывая на то, что *цис*-конформация данного пептида не играет роли при взаимодействии с рецептором [81].

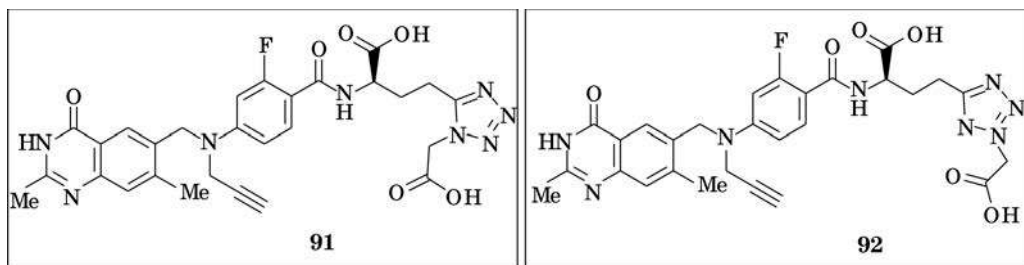


Сборка пептида, включающего в свою структуру 1,5-дизамещенный тетразольный цикл, может быть осуществлена алкилированием 5-тетразолильных аналогов аминокислот производными карбоновых кислот. Однако ввиду амбидентного характера тетразольного цикла алкилирование 5-монозамещенных тетразолов протекает неселективно, приводит к смеси изомерных 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов и требует их разделения, что не всегда осуществимо. Данный метод был использован в синтезе соединения **90** Pro-Leuψ(CN₄)Gly-NH₂, являющегося тетразолильным аналогом нейрофизиологически активного пептида H-Pro-Leu-Gly-NH₂. Была определена молекулярная и кристаллическая структура пептида **90**. Сопоставление ее со структурой прототипа показало, что тетразолильный фрагмент с позиций длин связей, валентных и торсионных углов представляет хороший конформационно-ограниченный заместитель *цис*-пептидной связи [82].

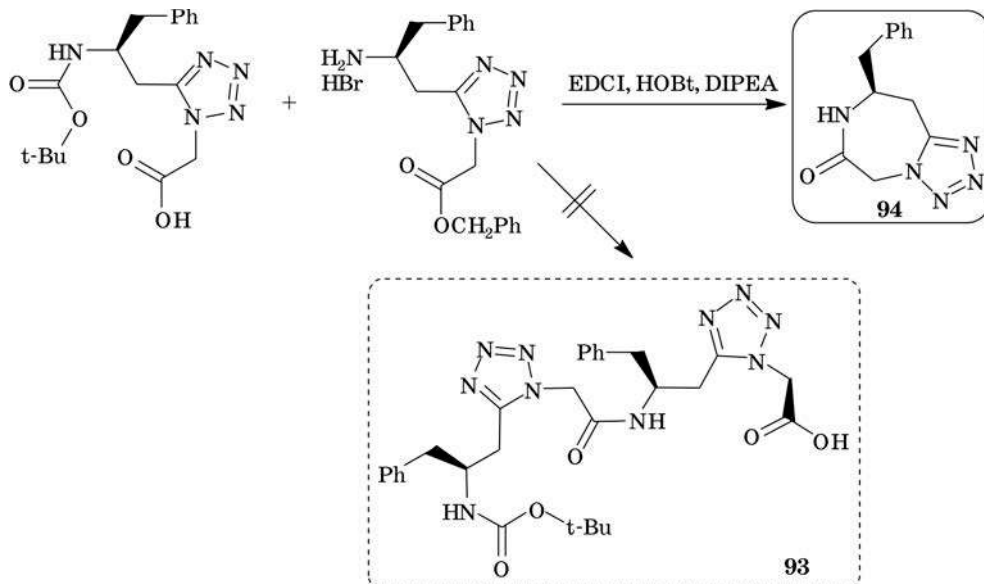


Аналогичные выводы о структурной близости тетразольного цикла и амидной связи сделаны также на основании рентгеноструктурного анализа циклического дипептида *cyclo*-[Pheψ(CN₄)Ala] [83].

Вышеуказанный подход использован и для получения производных пептида ICI 198583, в которых пептидная связь замещена как 1,5-, так и 2,5-дизамещенным тетразольным циклом. Синтезированные аналоги **91**, **92** — ингибиторы тимидилат синтетазы и ингибиторы роста L1210 клеток. При этом 2,5-изомер **92** значительно (в 20 раз) более активно ингибирует рост клеток, чем 1,5-изомер **91** [84].

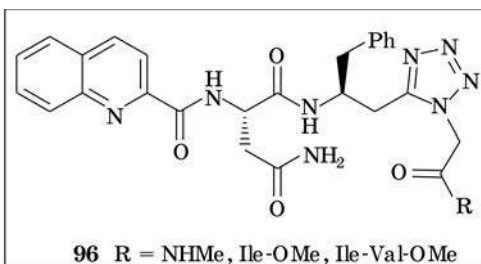
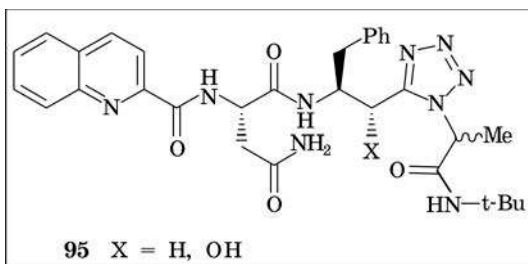


Недавно при попытке синтеза тетрапептида **93** сочетанием соответствующих дипептидов неожиданно с выходом 93 % получен циклический дипептид **94**. Данное соединение — представитель нового класса пептидомиметиков с диазепиновым блоком, содержащим гомофенилаланил-[CN₄]-глициновую связь [85].



В последнее время в синтезе тетразольных пептидов получил распространение твердофазный пептидный синтез. Этим методом получен аналог сцилиорина I Ala-Lys-Phe-Asp-Lys-Phe-Tyrψ(CN₄)Gly-Leu-Met-NH₂. Проведено конформационное исследование данного соединения в растворах с использованием данных двумерной спектроскопии ЯМР и теоретического конформационного анализа. Показано, что введение тетразольной единицы делает структуру пептида более жесткой [86].

Кроме отмечавшихся выше, у тетразольных аналогов пептидов выявлены и другие типы биологической активности. Так, аналоги кининов насекомых Phe-Pheψ(CN₄)Ala-Trp-Gly-NH₂ и Phe-Pheψ(CN₄)-D-Ala-Trp-Gly-NH₂ проявляют диуретическую активность [87]. Циклические с(Leu-Ile-Ile-Leu-Val-Proψ(CN₄)Ala-Phe-Phe и с(Leu-Ile-Ile-Leu-Valψ(CN₄)Ala-Pro-Phe-Phe, а также линейные аналоги циклопептида A, в которых два пептидных сегмента Val⁵.Pro⁶ и Pro⁶.Pro⁷ замещены тетразольными единицами Proψ(CN₄)Ala и Valψ(CN₄)Ala, обладают иммунодепрессивной активностью. При этом активные циклических аналогов значительно выше, чем у линейных. Циклические аналоги при малых дозах обладают иммунодепрессивной активностью, близкой к таковой для циклоспорина A и природного циклопептида A [88]. Тетразольные аналоги лейцинэнкефалина Tyr-D-Ala-Gly-Pheψ(CN₄)Leu-NH₂, Tyr-D-Ala-Gly-Pheψ(CN₄)Leu-OH, Tyr-D-Ala-Gly-Phe-Leuψ(CN₄)Me, Tyr-Gly-Glyψ(CN₄)Phe-Leu-NH₂, Tyr-Gly-Glyψ(CN₄)Phe-Leu-OH проявляют потенциальную антиноцицептивную активность [89]. Показано, что тетразолы **95**, **96** — аналоги JG365, подобно прототипу, ингибируют ВИЧ-1 протеазу, однако в меньшей степени [90, 91].



Исследована биоактивность аналогов окситоцина, замещенных в положениях 4, 5, 9 тетразолильными аналогами кислот. У них обнаружен сосудосуживающий эффект, а также способность повышать тонус мускулатуры матки и ингибировать рецептор окситацина человека. Показано, что замещение амидной группы в Gln⁴ и Asn⁵ в окситоцине тетразолильными аналогами аспарагиновой, глутаминовой и α -аминоадипиновой кислот приводит к аналогам, обладающим более высокой биологической активностью, тогда как при замещении амидного остатка глицина в положении 9 тетразолильным аналогом глицина биоактивность падает [92].

Линейные и циклические аналоги природного декапептида антамананда [cyclo(Val-Pro-Pro-Ala-Phe-Phe-Pro-Pro-Phe-Phe)], в котором дипептидные сегменты Pro²-Pro³ и Pro⁷-Pro⁸ замещены их тетразолильными аналогами Pro ψ (CN₄)Ala, получены методами твердофазного пептидного синтеза. Исследована иммунодепрессивная активность полученных пептидов и показано, что они не обладают данным типом биологической активности [93].

В последнее время значительное внимание уделяется исследованию комплексообразования тетразолильных пептидов типа 4. Это обусловлено значительным влиянием комплексообразования на конформационную структуру пептидов и, как следствие, на их биологическую активность. С использованием данных потенциометрии, УФ, ЭПР спектроскопии и спектроскопии циркулярного дихроизма показано, что введение тетразольного фрагмента в структуру пептидов существенным образом сказывается на их координационной способности.

В частности, найдено, что тетрапептид Ala-Ala ψ (CN₄)Ala-Ala является эффективным хелатирующим агентом по отношению к ионам меди (II). Данные потенциометрического титрования указывают на то, что во всей области pH лиганд образует комплексы лишь с 1 экв. меди(II) — CuL при pH 4,9—5,4, CuH₁L при 6,5—8,3, CuH₂L при 9,0—10,0 [94]. Тетразолильный аналог протоколина Arg-Tyr-Leu ψ (CN₄)Ala-Thr в растворе при физиологическом pH образует стабильный комплекс состава CuH₁L [95].

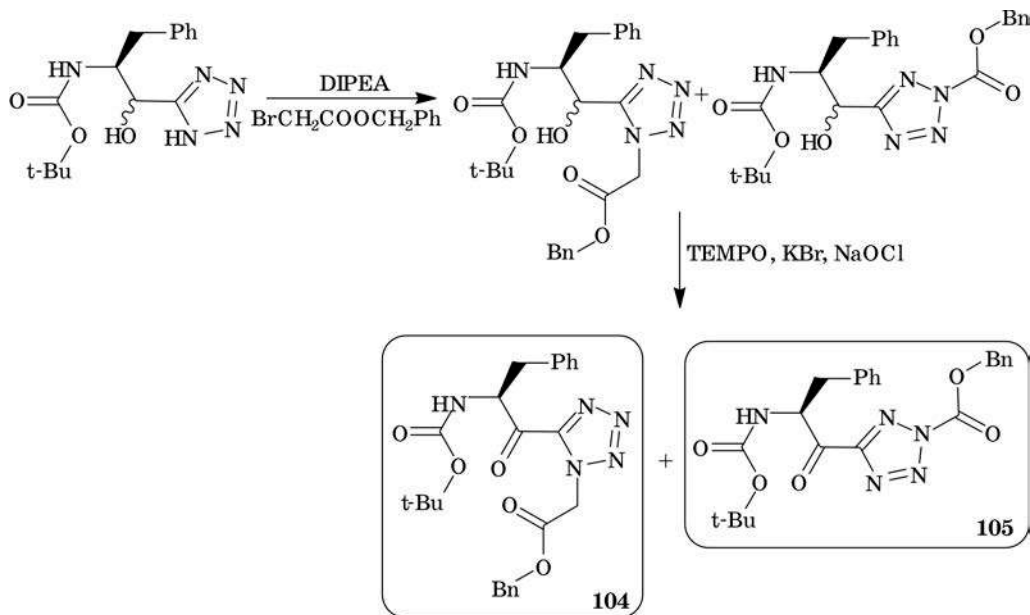
Исследовано комплексообразование между ионами меди(II) и тремя тетразолильными аналогами опиоидного пептида — дельторфина I — Tyr-D-Ala-Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH₂ (97), Tyr ψ (CN₄)Gly-Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH₂ (98), Tyr-Gly ψ (CN₄)Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH₂ (99), Tyr-D-Ala ψ (CN₄)Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH₂ (100). Сравнение координационной способности тетразолильных аналогов указывает на то, что при физиологическом pH пептиды 99 и 100 являются более эффективными лигандами для меди(II), чем аналоги 97 и 98 [96].

Аналогичное исследование проведено и с производными энкефалина [Leu⁵]-Tyr-Glyψ(CN₄)Gly-Phe-Leu, Tyr-Gly-Glyψ(CN₄)Phe-Leu и Tyr-D-Ala-Glyψ(CN₄)Phe-Leu. Показано, что наибольшие изменения в координационной способности пептида наблюдаются при введении тетразолильного фрагмента между третьим и четвертым пептидными остатками. При этом соответствующий пептид при физиологическом pH предпочтительно образует комплекс CuH₋₁L, в котором он предположительно выступает в качестве тетрадентатного лиганда [97].

Изучены комплексообразование с ионами меди(II) и биологическая активность тетразолильных аналогов бета-казоморфина-7, а именно Tyr-Proψ(CN₄)Phe-Pro-Gly-Pro-Ile-NH₂ (**101**), Tyr-Pro-Pheψ(CN₄)Ala-Gly-Pro-Ile-NH₂ (**102**), Tyr-ProPhe-Proψ(CN₄)Gly-Pro-Ile-NH₂ (**103**). Установлено, что среди приведенных аналогов пептид **102** является наиболее эффективным лигандом для меди(II). Изучена способность тетразолильных производных активировать выделение гистамина мастоцитами крыс. Интересно, что тетразол **101** не активирует данный процесс, тогда как **103** активирует приблизительно до 13 % [98].

Отметим интересные спектральные свойства тетразолильных аналогов опиоидных пептидов. Обнаружено, что тетразолильные аналоги опиоидных пептидов (энкефалина, казоморфина, морфицептина, дерморфина и дельторфина I) с N-терминальной Tyr-ψ(CN₄)Gly-последовательностью проявляют необычно интенсивную полосу в ароматическом регионе в спектрах циркулярного дихроизма, принадлежащую остатку тирозина. Спектры соединений Tyrψ(CN₄)Gly-Gly-Phe-Leu, Tyrψ(CN₄)Gly-Phe-Pro-Gly-Pro-Ile-NH₂, Tyrψ(CN₄)Gly-Phe-Pro-NH₂, Tyrψ(CN₄)Gly-Phe-Gly-Tyr-Pro-Ser-NH₂ указывают, что конформации тирозинового остатка в этих пептидах очень схожи и жестки. Указанная полоса не обнаруживается для аналогов Tyrψ(CN₄)Gly-Phe-Asp-Val-Val-Gly-NH₂, Tyr-Glyψ(CN₄)Phe-Leu, Tyrψ(CN₄)Ala-Phe-Gly-Tyr-Pro-Ser-NH₂, в которых отсутствует остаток Tyrψ(CN₄)Gly-. Очевидно, наблюдаемое связано со взаимодействием фенильной группы тирозина и тетразолильного цикла [99].

И наконец, следует упомянуть о новом типе конформационно ограниченных пептидов, содержащих 1,5-дизамещенный тетразолильный цикл, связанный с кетогруппой. Группировка [COCN₄] — аналог α-кетоамидной функции [COC(=O)NH], особенностью которого является устойчивость к гидролизу в отличие от обычной пептидной связи. Недавно описан синтез первых представителей α-кетотетразолильных дипептидных миметиков, соединений **104** и **105**. Ключевая стадия данного синтеза — введение C-терминального глицинового остатка прямым алкилированием тетразолильного цикла с последующим окислением свободной гидроксильной группы. Алкилирование протекает по N1 и N2 атомам тетразолильного цикла и приводит к образованию смеси 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов, которая была разделена хроматографическими методами [100].



Как показывает анализ литературных данных, модификация структуры аминокислот и пептидов тетразольными циклами с образованием соответствующих тетразолилсодержащих производных является весьма перспективным направлением, активно развивающимся в последние годы. Разработанные методы позволяют получать целевые соединения с высоким выходом, часто при минимальной степени рацемизации. Синтезированные тетразолильные производные аминокислот используются в основном в области медицинской химии для получения новых физиологически активных соединений, включая поли- и олигопептиды, а также в органическом синтезе в качестве стереоселективных катализаторов.

Введение конформационно ограниченного тетразольного фрагмента в структуру пептидов — один из способов фиксации пептидной последовательности в *цис*-конформации, что весьма важно при исследовании зависимости структура — биологическая активность пептидов и выяснении механизмов биологической активности. Однако к настоящему времени сложно оценить и предсказать влияние введения тетразолильных фрагментов на биологическую активность пептидов, что связано с отсутствием систематических исследований в данной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Herr R. J. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. Vol. 10. P. 3379.
2. Abell A. D. // Lett. Peptide Sci. 2002. Vol. 8. P. 267.
3. Herbst R. M. // Essays in Biochemistry / Ed. S. Graff. N. Y., 1956. P. 141.
4. McManus J. M., Herbst R. M. // J. Org. Chem. 1959. Vol. 24. P. 1643.

5. Van T. T., Kojro E., Grzonka Z. // *Tetrahedron*. 1977. Vol. 33. P. 2299.
6. Grzonka Z., Liberek B. // *Roczniki Chemii*. 1971. Vol. 45. P. 967.
7. Grzonka Z. // *Roczniki Chemii*. 1973. Vol. 47. P. 1401.
8. Grzonka Z. // *Roczniki Chemii*. 1972. Vol. 46. P. 1265.
9. Bavetslase V., Marrott J. H., Melin C. et al. // *J. Med. Chem.* 2000. Vol. 43. P. 1910.
10. Grzonka Z., Liberek B. // *Tetrahedron*. 1971. Vol. 27. P. 1783.
11. Moutevelis-Minakakis P., Filippakou M., Sinanoglou C. // *J. Peptide Sci.* 2006. Vol. 12. P. 377.
12. Sureshbabu V. V., Venkataramanarao R., Naik S. A., Chennakrishnareddy G. // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. P. 7038.
13. Demko Z. P., Sharpless K. B. // *Org. Lett.* 2002. Vol. 4. P. 2525.
14. Hartikka A., Arvidsson P. J. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2004. Vol. 15. P. 1831.
15. Almquist R. G., Chao W. R., Jennings-White C. // *J. Med. Chem.* 1985. Vol. 28. P. 1067.
16. Kim S.-G., Park T.-H. // *Tetrahedron Lett.* 2006. Vol. 47. P. 9067.
17. Hansen H. M., Longbottom D. A., Ley S. V. // *Chem. Commun.* 2006. № 46. P. 4838.
18. Cobb A. J. A., Shaw D. M., Longbottom D. A. et al. // *Org. Biomol. Chem.* 2005. Vol. 3. P. 84.
19. Knudsen K. R., Mitchell C. E. T., Ley S. V. // *Chem. Commun.* 2006. № 1. P. 66.
20. Wang X.-J., Zhao Y., Liu J.-T. // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. P. 1343.
21. Torii H., Nakadai M., Ishihara K. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 1983.
22. Chowdari N. S., Ahmad M., Albertshofer K. et al. // *Org. Lett.* 2006. Vol. 8. P. 2839.
23. Cobb A. J. A., Shaw D. M., Ley S. V. // *Synlett*. 2004. P. 558.
24. Kumarn S., Oelke A. J., Shaw D. M. et al. // *Org. Biomol. Chem.* 2007. Vol. 5. P. 2678.
25. Kumarn S., Shaw D. M., Ley S. V. // *Chem. Commun.* 2006. № 30. P. 3211.
26. Kumarn S., Shaw D. M., Longbottom D. A., Ley S. V. // *Org. Lett.* 2005. Vol. 7. P. 4189.
27. Dodda R., Zhao C.-G. // *Org. Lett.* 2006. Vol. 8. P. 4911.
28. Thayumanavan R., Tanaka F., Barbas III. C. F. // *Org. Lett.* 2004. Vol. 6. P. 3541.
29. Momiyama N., Torii H., Saito S., Yamamoto H. // *Proc. Nation. Acad. Sci. USA*. 2004. Vol. 101. P. 5374.
30. Arno M., Zaragoza R. J., Domingo L. R. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2005. Vol. 16. P. 2764.
31. Arno M., Zaragoza R. J., Domingo L. R. // *Tetrahedron: Asymmetry*. 2007. Vol. 18. P. 157.
32. Davies S. G., Russell A. J., Sheppard R. L. et al. // *Org. Biomol. Chem.* 2007. Vol. 5. P. 3190.
33. Hayashi Y., Urushima T., Aratake S. et al. // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10. P. 21.
34. Tong S.-T., Harris P. W. R., Barker D., Brimble M. A. // *Eur. J. Org. Chem.* 2008. № 1. P. 164.
35. Limbach M. // *Chem. Biodiversity*. 2006. Vol. 3. P. 119.
36. Ley S. V. // *Asymm. Synth.* 2007. P. 201.
37. Duncia J. V., Pierce M. E., Santella III J. B. // *J. Org. Chem.* 1991. Vol. 56. P. 2395.
38. Johansson A., Poliakov A., Akerblom E. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* 2003. Vol. 11. P. 2551.
39. Mayer J., Umkehrer M., Kalinski C. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2005. Vol. 46. P. 7393.
40. Domling A., Beck B., Magnin-Laxauch M. // *Tetrahedron Lett.* 2006. Vol. 47. P. 4289.
41. Каравай Б. П., Гапоник П. Н. // *Хим. гетероцикл. соедин.* 1991. № 1. С. 66.
42. Lyakhov A. S., Voitekhovich S. V., Gaponik P. N., Ivashkevich L. S. // *Acta Cryst.* 2003. Vol. C59. P. o22.
43. Schoepp D. D., Smith C. L., Lodge D. et al. // *Eur. J. Pharm. Envir. Tox. Pharm.* 1991. Vol. 203. P. 237.
44. Schoepp D. D., Lunn W. H. W., Salhoff C. R., McDonald J. W. // *Eur. J. Pharm. Envir. Tox. Pharm.* 1994. Vol. 270. P. 67.
45. Lodyga-Chrusinska E., Micera G., Sanna D. et al. // *3rd International Meeting on Copper Homeostasis and its Disorders: Molecular and Cellular Aspects*. 2002, Ischia. Ischia, 2002. P. 95.

46. Lunn W. H. W., Schoepp D. D., Calligaro D. O. *et al.* // J. Med. Chem. 1992. Vol. 35. P. 4608.
47. Ornstein P. L., Arnold M. B., Evrard D. *et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1993. Vol. 3. P. 43.
48. Ornstein P. L., Arnold M. B., Allen N. K. *et al.* // J. Med. Chem. 1995. Vol. 38. P. 4885.
49. Monn J. A., Valli M. J., True R. A. *et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1993. Vol. 3. P. 95.
50. McMurray J. S., Khabashesku O., Birtwistle J. S., Wang W. // Tetrahedron Lett. 2000. P. 6555.
51. Qu Z.-R., Zhao H., Wang X.-S. *et al.* // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42. P. 7710.
52. Bang-Andersen B., Lenz S. M., Skjarbak N. *et al.* // J. Med. Chem. 1997. Vol. 40. P. 2831.
53. Alami A., El Hallaoui A., Elachgar A. *et al.* // Prep. Biochem. Biotechnol. 1998. Vol. 28. P. 167.
54. Alami A., El Hallaoui A., Elachgar A. *et al.* // Bull. Soc. chim. belg. 1996. Vol. 105. P. 769.
55. Ulhag S., Chinje E. C., Naylor M. A. *et al.* // Bioorg. Med. Chem. 1998. Vol. 6. P. 2139.
56. Гапоник П. Н. N-Замещенные тетразолы. Синтез, свойства, строение и применение: Дис. ... д-ра хим. наук. НИИ ФХП БГУ. Минск, 2000.
57. Григорьев Ю. В., Маруда И. И., Гапоник П. Н. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1997. № 4. С. 80.
58. Гапоник П. Н., Каравай В. П., Григорьев Ю. В. // Хим. гетероцикл. соедин. 1985. № 11. С. 1521.
59. Lyakhov A. S., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S., Gaponik P. N. // Acta Cryst. 2007. Vol. E63. P. 1573.
60. Гапоник П. Н., Каравай В. П. // Хим. гетероцикл. соедин. 1985. № 10. С. 1422.
61. Лялин Б. В., Петросян В. А. // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 1. С. 96.
62. Григорьев Ю. В. Синтез и некоторые реакции 1-монозамещенных тетразолов: Дис. ... канд. хим. наук. НИИ ФХП БГУ. Минск, 1998.
63. Cristau H.-J., Marat X., Vors J.-P., Pirat J.-L. // Tetrahedron Lett. 2003. Vol. 44. P. 3179.
64. Есиков К. А., Морозова С. Е., Малин А. А., Островский В. А. // Журн. орг. химии. 2002. Т. 38, № 9. С. 1422.
65. Морозова С. Е., Есиков К. А., Дмитриева Т. Н. и др. // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40, № 3. С. 470.
66. Морозова С. Е., Есиков К. А., Зубарев В. Ю. и др. // Журн. орг. химии. 2004. Т. 40, № 10. С. 1579.
67. Yang M. G., Modi D. P., Wexler R. R., Olson R. E. // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. P. 111.
68. Morley J. S. // J. Chem. Soc. C. 1969. № 5. P. 809.
69. Grzonka A., Rekowski E., Liberek B. // Tetrahedron. 1971. Vol. 27. P. 2317.
70. Itoh F., Yukishige K., Wajima M. *et al.* // Chem. Pharm. Bull. 1995. Vol. 43. P. 230.
71. Bavetsias V., Jackman A. L., Kimbell R. *et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1996. Vol. 6. P. 631.
72. Grzonka Z. // Roczniki Chemii. 1973. Vol. 47. P. 2071.
73. Burg D., Hameetman L., Filippov D. V. *et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2002. Vol. 12. P. 1579.
74. Zablocki J. A., Miyano M., Rao S. N. *et al.* // J. Med. Chem. 1992. Vol. 35. P. 4914.
75. Zheng J.-F., Li Y.-X., Zhang S.-Q. *et al.* // Tetrahedron Lett. 2006. Vol. 47. P. 7793.
76. Zabrocki J., Marshall G. R. // Peptidomimetics Protocols / Ed. W. Kazmierski, N. J. Totowa, 1999. P. 417.
77. Yu K. L., Johnson R. L. // J. Org. Chem. 1987. Vol. 52. P. 2051.
78. Zabrocki J., Dunbar J. B. Jr., Marshall K. W. *et al.* // J. Org. Chem. 1992. Vol. 57. P. 202.
79. Boteju L. W., Hruby V. J. // Tetrahedron Lett. 1993. Vol. 34. P. 1757.
80. Boteju L. W., Zalewska T., Yamamura H. I., Hruby V. J. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 1993. Vol. 3. P. 2011.

81. *Tong Y., Olczak J., Zabrocki J. et al.* // *Tetrahedron*. 2000. Vol. 56. P. 9791.
82. *Valle G., Crisma M., Yu K.-L. et al.* // *Coll. Czechosl. Chem. Commun.* 1988. Vol. 53. P. 2863.
83. *Zabrocki J., Smith G. D., Dunbar Jr. J. B. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. P. 5875.
84. *Bavetsias V., Bisset G. M. F., Kimbell R. et al.* // *Tetrahedron*. 1997. Vol. 53. P. 13383.
85. *May B. C., Abell A. D.* // *Chem. Commun.* 2001. № 20. P. 2080.
86. *Rodziewicz-Motowidlo S., Legowska A., Qi X.-F. et al.* // *J. Peptide Research*. 2000. Vol. 56. P. 132.
87. *Nachman R. J., Zabrocki J., Olczak J. et al.* // *Peptides*. 2002. Vol. 23. P. 709.
88. *Kaczmarek K., Jankowski S., Siemion I. Z. et al.* // *Biopolymers*. 2002. Vol. 63. P. 343.
89. *Olczak J., Kaczmarek K., Maszczyńska I. et al.* // *Lett. Peptide Sci.* 1998. Vol. 5. P. 437.
90. *Abell A. D., Foulds G. J.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1997. № 17. P. 2475.
91. *May B. C. H., Abell A. D.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 2002. № 2. P. 172.
92. *Manturewicz M., Grzonka Z., Borovičková L., Slaninová J.* // *Acta Biochim. Polonica*. 2007. Vol. 54. P. 805.
93. *Grzonka Z., Gwizdala E., Kofluk T.* // *Polish J. Chem.* 1978. Vol. 52. P. 1411.
94. *Lodyga-Chruscinska E., Micera G., Sanna D. et al.* // *Polyhedron*. 2001. Vol. 20. P. 1915.
95. *Lodyga-Chruscinska E., Sanna D., Micera G. et al.* // *Acta Biochim. Polonica*. 2006. Vol. 53. P. 65.
96. *Lodyga-Chruscinska E., Oldziej S., Micera G. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2004. Vol. 98. P. 447.
97. *Lodyga-Chruscinska E., Micera G., Sanna D. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 1999. Vol. 76. P. 1.
98. *Lodyga-Chruscinska E., Brzezinska-Blaszczyk E., Micera G. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2000. Vol. 78. P. 283.
99. *Lisowski M., Olczak J., Zabrocki J.* // *J. Peptide Sci.* 2006. Vol. 12. P. 297.
100. *May B. C. H., Abell A. D.* // *Tetrahedron Lett.* 2001. Vol. 42. P. 5641.



Ю. С. Головки, О. А. Ивашкевич,
Вадим Э. Матулис, П. Н. Гапоник

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОЛЕКУЛ

Создание новых лекарственных средств — процесс, требующий огромных затрат как времени, так и материальных ресурсов. В настоящее время лишь одна из $5 \cdot 10^3$ потенциально активных начальных молекул успешно проходит все стадии разработки лекарственного препарата. От начала исследований до вывода лекарства на рынок требуется, по разным оценкам, затратить 10—12 лет и порядка 10^8 — 10^9 долл. США [1]. Применение компьютерного моделирования биологической активности молекул может существенно ускорить и удешевить этот процесс, особенно в начальных его стадиях.

Зародившись в 1960-х гг. в рамках подхода QSAR (Quantitative Structure — Activity Relationship), компьютерное моделирование биологической активности молекул быстро развивается и начинает использоваться на всех стадиях процесса дизайна лекарственных средств [2]. Компьютерное моделирование существенно изменило традиционный процесс создания лекарств, включающий выявление активной структуры, синтез многочисленных аналогов, отбор структур, характеризующихся наилучшей активностью, фармакокинетикой и минимумом побочных эффектов, а также клинические испытания.

Естественно, что биологическая активность вещества непосредственно связана с особенностями структуры его молекул. Поэтому возможно выделить определенные молекулярные дескрипторы, определяющие эту взаимосвязь. Компьютерное моделирование, рациональной основой которого являются знание структуры биолганда или рецептора-мишени, использование методов хеометрики и статистики для установления зависимости между структурными параметрами и активностью, последние достижения геномики и протеомики, способны оптимизировать и удешевить процесс поиска новых лекарств за счет отбора потенциально активных соединений [3]. Помимо исследования собственно динамической составляющей лиганд-рецепторных взаимодействий, можно также моделировать фармакокинетические свойства и токсичность веществ [4].

В связи с необходимостью проведения сложных расчетов и соответствующими требованиями к уровню развития вычислительной техники рассматриваемое направление начало активно развиваться лишь в 1980-х гг. Тем не менее к настоящему времени опубликовано достаточно много обзоров по отдельным аспектам компьютерного моделирования биологической активности, та-

ким как использование концепции молекулярного подобия для прогнозирования свойств соединений [5], виртуальный скрининг [6], моделирование фармакокинетических и токсикологических характеристик веществ [7], построение моделей QSAR [8], анализ границ применимости используемых моделей [9], применение дескрипторов молекулярной структуры в компьютерном дизайне [10], примеры использования компьютерного моделирования для создания лекарств [11]. В то же время отсутствуют публикации, в которых было бы представлено цельное видение рассматриваемой проблемы.

Целью данной статьи, которая в значительной мере опирается на материалы приведенных выше обзоров [2, 5—11], другие обобщающие работы [12—30] и монографии [31—33], а также оригинальные статьи по рассматриваемой проблематике за последние 10 лет, является систематизация данных по различным направлениям компьютерного моделирования биологической активности молекул и демонстрация того, как различные подходы могут дополнять друг друга. В обзоре также содержится информация об истории развития моделирования биологической активности, сведения об особенностях подходов, используемых в настоящее время с указанием их сильных сторон и недостатков, а также некоторые примеры успешного применения обсуждаемой методологии для дизайна лекарств.

ЭВОЛЮЦИЯ ПРОЦЕССА ПОИСКА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Процесс поиска новых лекарственных средств на протяжении всей истории их использования претерпевал существенные изменения. Исторически первым методом терапии следует считать применение лекарственных растений в различных вариантах. При этом чаще всего использовались экстракты с неустановленным действующим началом — то, что теперь принято называть галеновыми препаратами.

Своеобразным поворотным временем можно считать вторую половину XIX в., когда в связи с бурным развитием химии были выделены действующие начала многих лекарственных композиций. Тогда же П. Эрлих, один из родоначальников фармацевтической химии, предложил концепцию хеморецепторов [34], полагая, что различия во взаимодействии различных веществ с рецепторами могут быть использованы в терапевтических целях. Далее эта идея была развита: рецептор стал пониматься как своеобразный «переключатель», получающий и распределяющий определенные сигналы, которые могут быть усилены агонистами или подавлены антагонистами.

Следующий этап — первая половина XX в. — связан с выделением и использованием метаболитов животных и микроорганизмов (инсулин, витамины, антибиотики и др.). Одновременно бурное развитие органического синтеза привело к открытию новых лекарств, в качестве которых часто фигурировали интермедиаты и побочные продукты ряда синтетических схем. Следует отметить, что до 1960-х гг. испытания биологической активности веществ проводились преимущественно на животных и использование клеточных культур было редкостью. Однако прогресс биохимии и молекулярной биологии способ-

ствовал развитию разнообразных процедур тестирования, включая оценку взаимодействия лиганд — рецептор *in vitro*. В современном дизайне лекарств молекулярная биология является ключом к пониманию развития заболевания на молекулярном уровне, а соответственно и к поиску мишеней для этиотропной или патогенетической терапии.

Развитие рентгеноструктурного анализа и ядерного магнитного резонанса в 1970-е гг. позволило установить первые трехмерные структуры белков-рецепторов и их комплексов с некоторыми лигандами. Это стало серьезным шагом к рациональному дизайну лекарств, основанному на знании структурных особенностей рецептора.

В 1990-х гг. прогресс комбинаторной химии привел к созданию обширных коллекций структур — комбинаторных библиотек, а автоматизация и информатизация способствовали созданию платформ для тотального развернутого скрининга, когда огромное количество соединений тестируется в отношении множества биологических эффектов. Природные вещества по-прежнему используются при выявлении биологической активности, однако преобладают тенденции поиска целевых структур в библиотеках [35].

Современный процесс поиска новых лекарственных средств интегрирует все вышеперечисленные подходы для выработки оптимальной методологии и характеризуется неуклонным ростом удельного веса компьютерных технологий.

МЕТОДОЛОГИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное молекулярное моделирование — молодая, но очень многообещающая и бурно развивающаяся дисциплина. Интерес к подобным априорным исследованиям связан с возможностью виртуального поиска соединений с желаемыми свойствами, что значительно уменьшает объем необходимых дорогостоящих экспериментальных процедур.

Молекулярное моделирование — один из ключевых подходов, применяемых в разработке новых лекарственных средств. Молекула здесь представляется набором атомов с соответствующими координатами, взаимодействующих по определенным правилам. Эта модель является отправной точкой для расчета молекулярных свойств [31]. При этом для прогнозирования биологической активности наиболее важны межмолекулярные взаимодействия. Необходимые для моделирования компьютерные ресурсы определяются прежде всего уровнем аппроксимации (от простейшего топологического представления и силовых полей методов молекулярной механики до неэмпирических квантово-химических расчетов с учетом эффектов сольватации) и числом атомов в рассматриваемой системе.

Компьютерное молекулярное моделирование в приложении к биологической активности соединений и поиску лекарственных средств способно решать ряд серьезных проблем, среди которых можно выделить следующие [11]:

- оценка основных структурных параметров, ответственных за проявление определенной биологической активности;
- моделирование лиганд-рецепторного взаимодействия;

- уточнение механизмов элементарных биохимических процессов;
- поиск соединений-лидеров и новых активных прототипов;
- предсказание биологической активности гипотетических молекул;
- описание путей биотрансформации и токсикологических характеристик веществ.

Можно отметить, что метод проб и ошибок уступает место направленному поиску. Однако для рационального создания лекарств необходимо интегрировать знания, полученные в рамках различных дисциплин; и компьютерное молекулярное моделирование в приложении к предсказанию биологической активности молекул особенно эффективно, если имеются сведения о структуре лиганда и рецептора, взаимодействие которых и ответственно за определенный биологический отклик [12].

Подходы, основанные на знании структуры рецептора

Одна из основных задач в создании лекарственных средств — это поиск лигандов, определенным образом взаимодействующих с желаемым рецептором, но минимально влияющих на другие биомолекулы. Альтернативой является поиск потенциальных акцепторов данного вещества, что реализовать несколько сложнее. Очевидно, что большинство лекарств — лиганды, хотя лишь немногие из лигандов — лекарства, поскольку даже небольшие структурные изменения способны кардинально изменить биологическую активность соединения.

Активный центр рецептора притягивает и связывает лиганды преимущественно за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий. К факторам, затрудняющим количественное описание этих взаимодействий, можно отнести следующие. Во-первых, такое связывание в биологических условиях подразумевает частичную или полную десольватацию молекул. Во-вторых, представления о строгом взаимодействии по типу ключ — замок признаны несостоятельными, и, следовательно, необходимо учитывать взаимоиндуцированные структурные изменения, в частности, конформационные переходы, что существенно осложняет рассмотрение структурно нежестких молекул [36].

Подходы, основанные на знании структуры рецептора, предпочтительны, когда известно строение активного центра белка или супрамолекулярного образования, ответственного за определенный биологический отклик. Для моделирования рассматриваемых систем в идеале необходима информация о трехмерной структуре рецептора и известных лиганд-рецепторных комплексов, которую могут предоставить рентгеноструктурный анализ, ядерный магнитный резонанс, компьютерные расчеты или моделирование на основании гомологии [13]. Далее следует формирование поискового запроса с помощью создания упрощенной модели центра связывания рецептора для учета специфических взаимодействий при связывании водородных связей, заряженных групп и гидрофобных фрагментов.

В литературе описаны два основных подхода к поиску лигандов, структура которых максимально отвечает строению известного рецептора: воссоздание

структуры (*de novo design*) и поиск соответствия с использованием процедуры причаливания (докинг) [6].

В методах *de novo* структура целевых молекул воссоздается на основе небольших фрагментов, помещаемых в активный сайт рецептора, путем минимизации стерических затруднений и максимизации энергии связывания [14]. Эти автоматизированные компьютерные процедуры строят гипотетические структуры, которые должны обладать высоким сродством к рецептору. Существующие компьютерные программы отличаются типом и размером используемых молекулярных фрагментов, правилами их соединения и алгоритмами отбора. Однако вне зависимости от индивидуальных особенностей все они имеют два серьезных недостатка: низкую надежность оценки сродства лигандов к связыванию (тенденция к переоценке и предсказанию ложных структур) и слишком общие правила построения молекул (значительная доля генерируемых структур никогда не сможет быть синтезирована на практике). Но поскольку число биологических мишеней ограничено и многие из них хорошо известны, то именно способность рационально и быстро предложить новую активную структуру является ключом к успеху в состязании фармацевтических компаний по созданию новых лекарств. Среди достижений метода можно отметить создание ингибиторов протеазы ВИЧ [37] и применение программы Skelgen к поиску ингибиторов циклооксигеназы типа 2 и эстрогеновых рецепторов [14].

В противоположность предыдущему подходу докинг-процедуры оценивают комплементарность известных структур данному активному центру [38]. Для поиска удобно использовать имеющиеся обширные базы данных для уже синтезированных соединений. Если структура рецептора считается жестко фиксированной, то существующие алгоритмы позволяют проводить поиск с высокой скоростью и весьма эффективно, что, однако, неприменимо к гибким белковым структурам [39]. Подходы, основанные на знании структуры рецептора, называют также прямыми, подчеркивая возможность точного расчета энергии и ориентации лиганда в сайте связывания [15]. Разработано множество программных пакетов для реализации докинг-процедур [6, 40—42], большинство из которых использует для описания энергетики лиганд-рецепторного взаимодействия эмпирические оценочные функции (*scoring function*), где трудно учесть все термы. Всегда существует определенный компромисс между точностью и скоростью расчетов. Основные методологические трудности связаны с учетом конформаций лиганда, гибкости рецептора и способом построения оценочных функций [40]. Однако достоинства подхода во многом нивелируют его недостатки. Так, при поиске соединений-лидеров докинг-процедуры показали в 10^3 раз большую эффективность по сравнению с традиционным скринингом [42]. На основании данных по структуре рецептора были воссозданы негативные изображения сайтов связывания ряда белков с построением ряда «идеальных» виртуальных лигандов [43]. Докинг-процедуры с успехом использованы для поиска ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ [44], аминотиазольных ингибиторов циклин-зависимой киназы (CDK2) [45], поиска улучшенных аналогов антибиотика пираницина [46] и выяснения механизма антималярийной активности артемизина [47].

Подходы, основанные на знании структуры биолиганда

Если не вполне ясна природа биологической мишени или неизвестна ее точная структура, то приходится прибегать к непрямым методам молекулярного моделирования, основанным на поиске аналогий со структурой биолиганда, проявляющего активность данного типа. Множество разработанных к настоящему времени подходов можно условно разделить на три категории [6]: суперпозиция лигандов (alignment), фармакофорное моделирование и QSAR.

Alignment-подходы используют трехмерную структуру соединения, проявляющего данный вид биологической активности, как матрицу для суперпозиции с другими структурами из базы данных. При этом всякое сопоставление такого рода сопровождается построением функций силового поля для оценки сходства рассматриваемых характеристик (форма, физико-химические свойства) [16]. Поскольку активность соединения определяется его взаимодействием с рецептором, то существует возможность сравнения структур на основании их взаимодействия с силовым полем определенной конфигурации. Простейшим примером такого молекулярного потенциала взаимодействия (МПВ) является молекулярный электростатический потенциал (МЭСП). При этом МПВ может быть рассчитан аналитически квантовохимическими методами или приближенно. Одним из наиболее часто используемых alignment-подходов является сравнительный анализ молекулярного поля (CoMFA — Comparative Molecular Field Analysis, именуемый также 3D QSAR). Если МПВ двух молекул отличается в какой-либо области пространства, то именно это отличие ответственно за разницу в биологической активности этих молекул, и цель CoMFA — установление корреляционной зависимости между данными параметрами. К сожалению, МПВ чувствителен к взаимному расположению молекул, и поэтому сравнению их молекулярных потенциалов взаимодействия должна предшествовать соответствующая ориентация в пространстве. Далее программа рассчитывает МПВ в определенных точках пространства потенциального ящика данной конфигурации, и полученные значения энергии и других дескрипторов подвергаются статистическому анализу. Именно несовершенство алгоритмов суперпозиции молекул существенно ограничивает возможности метода [48, 49]. Однако несмотря на внутренние трудности подхода, благодаря своим достоинствам он находит широкое применение, о чем свидетельствует множество публикаций. Из обзоров [17, 18] можно понять, какой широкий круг лигандов, рецепторов и их свойств вовлечен в моделирование. Современная литература по моделированию активности соединений данным методом содержит примеры успешного поиска ингибиторов миристоилтрансферазы дрожжей [50], циклооксигеназы [51, 52], циклин-зависимой киназы [53], антагонистов глутаматных [54] и аденозиновых A_3 рецепторов [55], противопротозойных веществ [56].

Моделирование на основе фармакофорного анализа интуитивно использовалось с тех пор, как П. Эрлих по аналогии с хромофорами назвал функциональные группы молекулы, ответственные за проявление данного типа биологической активности, фармакофорами [57]. Развитие компьютерных технологий способствовало возрождению интереса к данной концепции и оценке ее с количественной стороны. В фармакофорном анализе считается, что некоторые функциональные группы вносят основной вклад в лиганд-рецепторное взаимо-

действие, и поэтому можно считать их ответственными за взаимосвязь структуры и активности. Чаще всего в качестве таких структурных элементов рассматриваются потенциальные доноры и акцепторы при реализации водородных и координационных связей. Как правило, анализ включает два этапа: выявление фармакофорных групп и пространственную суперпозицию активных конформаций ряда молекул для лучшего понимания ключевых структурных черт. Поэтому особенно важно работать с трехмерной моделью молекулы [19]. К настоящему времени разработано значительное количество программ для практического осуществления данного подхода [58—60]. Сильными сторонами фармакофорного моделирования являются возможность работы в условиях, когда еще не получена структура соединения-лидера, выявление существенных структурных характеристик природных субстратов, а также создание матрицы для последующего *de novo* дизайна [19]. Данный подход используется на ранних стадиях создания лекарственных средств, и очевидно, что применение его будет расширяться с появлением новых сведений о лиганд-рецепторных комплексах, усовершенствованием силовых полей молекулярной механики и методов учета сольватации [61]. Среди успехов в моделировании фармакофоров можно отметить создание ряда ингибиторов ферментов (термолизин, циклин-зависимая киназа, дигидрофолатредуктаза [60], обратная транскриптаза ВИЧ [62], эндотелин-превращающий фермент [63]), модуляторов ионных каналов в ЦНС [20], поиск новых α -адреноблокаторов [64], предсказание активных конформаций больших и гибких молекул субстанций лекарственных препаратов, интегрированное с неэмпирическими расчетами [65].

Что касается подхода QSAR, то многие исследователи ошибочно склонны объединять в него совершенно различные методологии, часть из которых обсуждалась ранее. Это исторически первое [66] направление в моделировании биологической активности будет рассмотрено в обзоре далее.

Способы оценки фармакокинетических и токсикологических характеристик

Проявление определенным соединением желаемой биологической активности на уровне биомолекул или клеток вовсе не служит гарантией его дальнейшей «лекарственной карьеры». В настоящий момент лишь одна структура из десяти проявивших соответствующую активность доходит до рынка лекарственных средств [67]. И, к сожалению, отсев остальных веществ часто происходит лишь на дорогостоящей завершающей стадии клинических испытаний. Ситуацию можно кардинально улучшить, научившись моделировать фармакокинетические и токсикологические свойства соединений, обозначаемые аббревиатурой ADMET (Absorption, Deposition, Metabolism, Excretion, Toxicity).

В основе компьютерного молекулярного моделирования лежит фундаментальная концепция о том, что структура молекулы — это носитель информации обо всех ее физико-химических свойствах, включая биологическую активность. Физические параметры и реакционная способность, в свою очередь, описывают взаимодействие данной молекулы с другими, определяя ее растворимость, липофильность, устойчивость к биотрансформациям, что чрезвычайно важно для транспорта вещества в организме.

Так, оральное лекарство, прежде чем достигнуть системного кровотока, должно быть абсорбировано в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ), необходимыми условиями чего являются адекватные водорастворимость и проницаемость через биологические барьеры [4]. В дальнейшем реальное количество вещества, достигающее мишени, может существенно уменьшиться за счет связывания с белками плазмы. Кроме того, для лекарств, действующих на центральную нервную систему, принципиально важный момент — способность преодоления гематоэнцефалического барьера (ГЭБ) [68]. Направление и скорость метаболизма, клиренс также определяют эффективность лекарственного средства. Побочные эффекты от действия лекарств пока не столь предсказуемы, как соответствующие методы прогноза активности. Основные трудности в оценке побочных эффектов связаны с отсутствием информации о полном метаболическом пути соединений и низкой специфичностью ответственных за эффект биорегуляторов [69].

Моделирование ADMET-свойств осложняется также множеством обуславливающих их физиологических механизмов и ограниченностью надежных экспериментальных данных. Среди применяемых подходов долгое время доминировали эмпирические корреляции структура — свойство [70]. Одной из таковых является «правило пяти», основанное на простых способах оценки особенностей структуры. Согласно этому правилу, плохой абсорбцией в ЖКТ должны характеризоваться молекулы, обладающие одним из следующих признаков: относительной молекулярной массой больше $5 \cdot 10^2$; десятичным логарифмом коэффициента распределения между октанолом и водой ($\lg P$) больше 5 и количеством атомов, являющихся потенциальными донорами и акцепторами при образовании водородных связей, больше 5 [21]. Современные подходы основаны преимущественно на методологии QSAR. При этом анализу подвергается широкий спектр известных лекарственных препаратов с целью выявить молекулярные дескрипторы, наилучшим образом описывающие данный элемент фармакокинетики [71, 72].

Так, в работе [7] систематизированы результаты моделирования ADMET-свойств за последние 10 лет. Показано, что чаще всего количество препарата, поступающего в системный кровоток, связано с числом донорных атомов при образовании водородной связи, коэффициентом распределения, площадью полярной части молекулы; абсорбция в ЖКТ — с молярной рефракцией, поляризуемостью и молекулярным объемом; связывание с Р-гликопротеинами — с липофильностью и индексами электронного состояния; проникновение через ГЭБ — с липофильностью и площадью полярной части; связывание с белками плазмы — со структурными и топологическими дескрипторами; метаболическая стабильность — с топологией и энергиями химических связей. Некоторые из этих взаимосвязей кажутся очевидными, другие же крайне сложно интерпретировать. Учитывая, однако, качество и количество исходных данных, в некотором смысле удивительно, насколько хорошо предложенные простые модели функционируют.

Прогресс в моделировании фармакокинетических свойств новых структур неразрывно связан с уточнением физиологических и биохимических механизмов и развитием методологии для предсказания конкретных параметров [22]. Однако уже известны примеры успешного компьютерного моделирования ADMET-свойств, демонстрирующие потенциал данного направления: от простого предсказания отдельных фармакокинетических характеристик [73] до разработки конкретных препаратов для терапии болезни Альцгеймера [74].

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СХОДСТВО И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Концепция молекулярного подобия

Представление о подобии объектов является имманентным компонентом человеческого мировосприятия. Восприятие явлений и объектов как сходных часто осуществляется без привлечения строгих критериев. Концепция подобия прочно включена в естественнонаучное мировоззрение, начиная с простых геометрических фигур и заканчивая Периодическим законом Д. И. Менделеева. Однако систематизировать когнитивный процесс, ведущий к оценке сходства, трудно, так же, как и ответить на вопрос о сходстве двух молекул. Поэтому чрезвычайно важно выработать меру количественной оценки молекулярного подобия. Исчерпывающий анализ концепции молекулярного подобия представлен в обзоре [5].

В приложении к предсказанию биологической активности считается, что сходные соединения с большей вероятностью будут однотипно взаимодействовать с данным рецептором, чем различные. Когда активная структура известна, ее аналоги могут быть найдены в существующих базах данных или смоделированы и синтезированы [23]. Любопытно, что концепция молекулярного подобия имеет и другие приложения, в частности, это безопасная передача коммерческой химической информации в зашифрованном виде [75], прогнозирование физико-химических свойств веществ, классификация и упорядочение данных в информационно-поисковых базах с последующим их использованием для оптимизации известных и поиска новых базовых соединений [5].

Квантовая механика постулирует, что в геометрической и электронной структуре молекулярных систем содержится информация об их физико-химических свойствах и биологической активности. Однако функциональная связь структура — свойства совершенно не очевидна. Дополнительные трудности создает также то, что свойства, как правило, имеют количественное выражение, чего нельзя сказать о структуре в целом. Поэтому возникает необходимость введения математических параметров — дескрипторов молекулярной структуры. Чаще всего для описания молекулярного подобия используются топологические и квантовохимические дескрипторы [76].

Само понятие о строении молекул оформилось в химии в середине XIX в. и претерпело существенные изменения к настоящему времени. Характеризуя структуру, мы выделяем некоторые элементы и указываем взаимосвязь между ними. Описание структуры можно проводить на различных уровнях, которые в порядке усложнения содержащейся информации располагаются в ряд: список входящих атомов — эмпирическая формула — молекулярная формула — двумерный граф — трехмерная структура — решение уравнения Шредингера.

Обобщая вышесказанное, отметим, что концепцию молекулярного подобия можно успешно применять для сопоставления различных систем. Однако интуитивное понимание сходства, основанное на субъективных эвристических аналогиях, малопригодно для построения строгих моделей. И хотя не существует абсолютной меры подобия объектов, при моделировании следует использовать количественную параметризацию сходства, способ которой зависит от интересующего нас свойства.

Количественные квантовохимические меры сходства молекул

Вопрос о подобии двух молекул — ключевой для теоретической химии, однако он не предполагает единственно верного ответа. Результат зависит от того, какие молекулярные аспекты и каким способом анализируются. В то же время методология квантовой механики позволяет строго описывать молекулярные объекты с помощью квантовохимических дескрипторов, являющихся производными электронной структуры молекул.

Из постулатов квантовой механики следует, что волновая функция содержит всю информацию о системе, а потому функция плотности представляет собой возможный источник дескрипторов молекулярного сходства. Количественное квантовохимическое описание молекулярного подобия было впервые выполнено Р. Карбо в 1980-х гг. [77]. Он предложил использовать для численного сравнения двух молекул суперпозицию функций их электронной плотности. Такой подход получил название MQSM (Molecular Quantum Similarity Measure). При этом коэффициент подобия рассчитывается как интеграл по объему функций плотности сопоставляемых объектов, связанных посредством подходящего недифференциального оператора [78]. Для более сложных систем набор коэффициентов подобия, учитывающих все парные отношения, может быть представлен в виде матрицы. Постепенно указанный подход был взят на вооружение другими исследователями и совершенствовался в отношении алгоритмов суперпозиции молекул, что чрезвычайно важно в компьютерном моделировании [79], а также в отношении используемых операторов [80], внедрения молекулярного электростатического потенциала [81], интеграции с топологическими дескрипторами [82] и практического применения [83].

Для определения MQSM в соответствии с основами квантовой механики следует определить функцию электронной плотности, что предполагает следующий алгоритм:

- построение гамильтониана, отражающего все возможные взаимодействия в данной системе;
- нахождение волновых функций и собственных значений энергии путем решения уравнения Шредингера;
- расчет функции плотности данного состояния как произведения волновой функции и комплексно-сопряженной ей.

На практике используют функции плотности уменьшенной размерности. Так, если интегрирование квадрата волновой функции проводить по координатам всех частиц, кроме одной, то получится функция электронной плотности первого порядка [32]. Волновые функции многоэлектронных систем строятся через произведение одноэлектронных молекулярных орбиталей, которые, в свою очередь, задаются линейной комбинацией базисных функций. Для молекул с замкнутой оболочкой функция электронной плотности первого порядка связана с базисным набором через матрицу плотности (элементы которой содержат информацию о зарядах на атомах и порядке связей).

Разработка теоретических основ для функции плотности дает обнадеживающие результаты. Так, согласно голографической теореме электронной плотности [84], вся содержащаяся в электронной плотности молекулы информация включена также в локальный элемент плотности любого конечного фрагмента объема. Это предоставляет возможности для разделения полной мо-

лекулярной электронной плотности на аддитивные фрагменты. Дело в том, что размер систем, для которых возможны *ab initio* расчеты, ограничен уровнем развития компьютерной техники, поэтому возникает потребность в надежных приближенных методах. Одним из таких ухищрений является приближение атомных оболочек (Atomic Shell Approximation), когда молекулярная функция электронной плотности представляется суперпозицией сферических атомных оболочек, заселенности которых являются вариационными коэффициентами [85].

Коэффициент квантового подобия молекул рассчитывается на основании сравнения их электронной плотности с помощью подходящего оператора. Тип оператора выбирается в зависимости от требуемой информации. Наибольшее распространение получили следующие типы коэффициентов квантового подобия [77, 86, 87]:

- перекрытия — мера общего объема при суперпозиции функций электронной плотности;
- кулоновский — мера электронного отталкивания при данном распределении плотности;
- самоподобия — мера пространственного распределения зарядов;
- больцмановский — мера, учитывающая вклад различных конформеров гибких молекул в зависимости от их относительной энергии.

Как только выбраны способ работы с квантовохимическим объектом и оператор, коэффициент подобия становится уникальным, однако нуждается в нормировке. Серьезной проблемой коэффициентов подобия является их сильная зависимость от взаимной ориентации сопоставляемых объектов. Суперпозиция молекул интуитивно очевидна, когда сравниваются схожие структуры, однако имеются варианты при выполнении расчетов для произвольных молекул. Существующие алгоритмы можно разделить на атомные (основанные на суперпозиции подструктур) и полевые (когда осуществляется взаимная ориентация молекулярных силовых полей) [79, 85].

В энергии взаимодействия вещества с биологической мишенью можно выделить ядерный, электронный и сольватационный термы. Энергия зависит также от конформации и межмолекулярных взаимодействий. Эти свойства связаны с пространственной ориентацией молекулы, значит, и биологическая активность веществ будет сходной, если сходные атомы расположены в одинаковых позициях.

СООТНОШЕНИЕ СТРУКТУРА — СВОЙСТВА И ЕГО РОЛЬ В МОДЕЛИРОВАНИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Основы метода QSAR и его развитие

При создании новых лекарственных средств широко применяется одна из разновидностей соотношения структура — свойства — QSAR. За формальной стороной вопроса скрывается идея о том, что активность соединения зависит от его структуры, прежде всего пространственной и электронной. В рамках подхода QSAR не предполагается разработка теории о внутренних причинах

такой взаимосвязи из-за недостаточного понимания явлений, а потому это эмпирическая модель, дающая приближенное описание. Нередко исследователи обозначают данным понятием все многообразие методов компьютерного моделирования биологически активных соединений. Ошибочность такого представления связана со вполне определенным способом обработки информации и обоснована при обсуждении методологии молекулярного дизайна.

Количественными взаимосвязями биологических и физико-химических свойств молекул с их структурными особенностями заинтересовались в конце XIX в. Родоначальниками QSAR в современном виде следует считать широко известные в теоретической органической химии соотношения линейности свободной энергии, учитывающие электронные и стерические эффекты заместителей. Наибольший вклад в их развитие внесли П. Гамметт [88] и Р. Тафт [89].

Первыми простейшими примерами собственно QSAR следует считать уравнения с дискретными параметрами, полученные в рамках анализа Фри — Вилсона и Фуджиты — Бана [90]:

$$\text{Активность} = \sum_i a_i \cdot I + \mu,$$

где a_i — вклад в активность i -го заместителя; I — бинарная переменная (0 — заместитель отсутствует, 1 — присутствует); μ — постоянная (в первой модели — средняя активность серии, во второй — активность родоначальной структуры).

Наиболее адекватными являются модели, использующие не дискретные, а континуумные параметры. Первое такое соотношение, объясняющее активность регуляторов роста растений, приведено в работе К. Ганча [91]. Важным дополнением здесь стало использование аддитивных расчетных параметров для корреляции с биологической активностью и использование не одного, а множества различных свойств. Подход Ганча получил в литературе название экстратермодинамической методологии, поскольку использует для описания лиганд-рецепторных взаимодействий термодинамические по существу термы без выведения их из начал термодинамики. Основные его положения таковы:

- биологическая активность является функцией структуры соединения;
- структура подразумевает существование глобальных и локальных свойств;
- этим свойствам можно присвоить количественную меру с помощью специальных параметров — дескрипторов;
- всегда существует функция, связывающая изменение активности с изменениями общих или локальных свойств, хотя связь эта не всегда очевидна.

QSAR рассматривает биологическую активность как функцию структурных молекулярных свойств (дескрипторов) для ряда сходных соединений с помощью статистических методов. Цель моделирования соотношения структура — активность — идентификация и анализ факторов, определяющих данный биологический отклик, для лучшего понимания изучаемой системы и предсказания свойств новых соединений. В рассматриваемом методе исследуется то, как структурные вариации влияют на биологическую активность для ряда соединений. Существенными моментами здесь являются допущение о возможности численного представления структуры дескрипторами и одинаковый механизм действия соединений.

QSAR отражает математическое соотношение между набором молекулярных дескрипторов $\{x_{ij}\}$ и экспериментальной функцией биологической активности $\{y_i\}$. Часто для удобства обработки информации стремятся к линейной модели вида

$$y_i = \sum_j b_j \cdot x_{ij} + e_i,$$

где b_j — коэффициент корреляции j -го свойства с активностью; e_i — константа.

Для построения надежной модели необходимо выполнить ряд условий [92], в частности, механизм биологического действия рассматриваемых соединений должен быть одинаковым. Чаще всего моделирование проводится по следующей схеме:

- подбор экспериментальной информации о данном виде биологической активности для ряда моделируемых соединений;
- создание графической модели молекул в подходящем редакторе и оптимизация геометрии;
- расчет ряда молекулярных дескрипторов;
- отбор дескрипторов с максимальными коэффициентами корреляции и построение статистической модели;
- подтверждение модели и интерпретация результатов.

Рассмотрим ключевые моменты каждой из стадий исследования. Правильный выбор ряда соединений — необходимое условие для построения корректной модели QSAR. Помимо упомянутого принципа гомогенности (структурное сходство и одинаковый механизм действия), набор веществ должен быть репрезентативным [8]. Однако необходим и разумный компромисс между стремлением использовать широкий ряд молекул и их однородностью, поскольку заведомо выпадающие соединения ухудшают качество модели [93]. Замечено, что наилучшие результаты получаются для наборов, где структуры группируются в ряд кластеров. Важным является и вопрос качества экспериментальных данных по биологической активности. Предпочтительны данные стандартизированных испытаний с однозначным конечным результатом, полученные по одной методике и, желательно, в одной лаборатории [94]. При построении статистической модели преимущество имеют биологические активности соединений, выраженные в континуумной шкале, хотя известны примеры использования бинарной активности [95].

Для выбранного ряда соединений производится оптимизация геометрии и расчет дескрипторов, способных описать влияние структурных вариаций на биологическую активность. Заранее невозможно точно сказать, какие из дескрипторов в наибольшей степени отвечают данной модели, поэтому рассчитывается большое их количество (от десятков до тысяч). Из них отбираются параметры с максимальным коэффициентом корреляции, при этом предпочтение следует отдавать физически интерпретируемым дескрипторам и исключать обладающие взаимозависимостью. Строится математическая модель, связывающая дескрипторы с биологическим откликом [96]. Для проверки предсказательной силы исходный набор соединений часто разделяют на обучающую и контрольную выборки и проводят интерполяцию [97]. Далее интерпретируют результаты и проверяют работу модели QSAR на соединениях, не включенных в набор, а также предлагают новые структуры с тем же характером активности.

Итак, корректная модель QSAR должна отвечать следующим принципам:

- связывать структуры с определенным фармакотоксикологическим проявлением, для предсказания которого и служит модель;
- иметь простой и однозначный алгоритм получения результата;
- базироваться на ясной физико-химической основе;
- нести информацию о качестве, предсказательной силе и границах применимости.

Типология молекулярных дескрипторов

В качестве молекулярных дескрипторов могут выступать как экспериментальные свойства, так и расчетные параметры, причем во избежание дорогостоящих процедур предпочтение отдается последним. Проблемы использования дескрипторов для моделирования биологической активности молекул подробно рассмотрены в обзоре [10]. Разработаны программные пакеты, такие как DRAGON, CODESSA, OASIS, способные рассчитывать до $2 \cdot 10^3$ параметров [31, 98]. Простое перечисление используемых молекулярных дескрипторов не имеет смысла, поэтому ниже представлены варианты их классификации.

Содержательная классификация дескрипторов приводится в работе [10], где по мере возрастания информационной нагрузки (последующие несут всю информацию, содержащуюся в предыдущих) они располагаются в следующий ряд: дескрипторы элементного уровня — дескрипторы структурной формулы — дескрипторы электронной структуры — дескрипторы молекулярной формы — дескрипторы межмолекулярных взаимодействий. Несколько особняком рассматриваются индикаторные дескрипторы.

С точки зрения размерности структуры, используемой для их расчета, выделяют следующие дескрипторы:

- одномерные (общие молекулярные свойства — молекулярная масса, число атомов данного типа);
- двумерные (определяются порядком соединения атомов — топологические индексы);
- трехмерные (свойства, определяемые пространственным строением молекулы — орбитальные энергии, дипольный момент, потенциалы взаимодействия).

Еще одна классификация основана на доле используемых структурных характеристик. Согласно ей, выделяют глобальные и локальные молекулярные дескрипторы [99] (к последним можно отнести электронные и стерические константы заместителей [88, 89]).

Наиболее широкое распространение получили теоретические расчетные параметры, которые подразделяются на топологические и квантовохимические. Топологические дескрипторы благодаря простоте и скорости расчета применяются во многих исследованиях. Это разнообразные параметры, определяемые из молекулярного графа (от числа атомов и связей между ними до различных свойств подструктур). Многие из топологических индексов названы именами разработчиков — Винера, Балабана, Кира, Холла и других [24]. С их использованием проведено множество исследований: от общих проблем молекулярного дизайна лекарств [25] и QSAR [26] до предсказания липофильности [100], антибактериальной [101] и противовирусной [102] активности и др.

Однако такие недостатки топологических индексов, как неясный физический смысл, высокая вырожденность и избыточность, пренебрежение стереохимией, позволяют достаточно скептически оценивать их применение при построении модели QSAR. Ведь когда для десятка сходных молекул рассчитывается порядка 10^3 дескрипторов, вероятность того, что несколько из них дадут хорошую взаимосвязь активности со структурными особенностями, очень высока. Очевидно, будущее принадлежит квантовохимическим параметрам.

Дескрипторы, полученные путем квантовохимических расчетов, имеют вполне понятный физический смысл, а значит, модель QSAR может быть впоследствии содержательно интерпретирована. Компенсацией трудоемкости процесса служит качество получаемой информации [103], что вкупе с прогрессом вычислительной техники приводит к широкому использованию квантовохимических дескрипторов [104]. Чаще всего в моделировании используют орбитальные энергии, геометрические параметры, дипольные моменты, энергии химических связей, заряды на атомах, молярный объем, поляризуемость, потенциалы межмолекулярных взаимодействий [2, 105].

Соответственно представляются возможности для гибкого использования указанных свойств в зависимости от решаемой задачи и их связи с механизмом биологической активности. Так, для структурно жестких молекул (например, стероидов [106]), активность логично связывать с оптимизированными геометрическими параметрами остова (валентные углы, длины связей). Если биологический эффект связан с разрывом ряда химических связей, как в случае аминофенолов [107], то хорошая корреляция получается с использованием энергии диссоциации связей. Аналогично антиоксидантная активность может быть моделирована такими локальными дескрипторами, как разность электроотрицательностей и заряды на атомах [108]. Когда известны сайты связывания, предпочтителен расчет молекулярных электростатических потенциалов вблизи этих точек [109] или зарядов на соответствующих атомах [110]. МЭСП используется и для анализа способности различных структур к образованию водородных связей, что важно как для фармакокинетики лекарств, так и для их активности [111].

Для уменьшения затрат компьютерного времени при высокоточных расчетах прибегают к гибридным подходам, когда предполагаемый активный центр рассчитывается с помощью неэмпирических методов, а остальная часть молекулы — методами молекулярной механики [27]. Еще одна трудность состоит в том, что при поиске взаимосвязи структуры и активности не всегда верно ориентироваться на конформацию, отвечающую минимуму потенциальной энергии в газовой фазе, поскольку в реальных условиях имеет место сольватация и взаимоиндуцированная подстройка структур лиганда и рецептора. В качестве варианта решения проблемы при не слишком высоком уровне теории используется больцмановское усреднение [112].

Статистические методы оценки результатов моделирования

Успехи QSAR напрямую связаны с прогрессом в хемометрике, обеспечивающей инструментарий для построения математической модели и улучшения ее предсказательной способности [33]. Статистическая оценка и многомерный анализ являются обязательным этапом при выявлении корреляций меж-

ду структурными данными и активностью. Выбор метода зависит от типа и числа дескрипторов. Так, для экстратермодинамической модели с небольшим числом переменных часто применяется множественная линейная регрессия (MLR — Multiple Linear Regression), а в случае 3D QSAR предпочтительны проекционные методы (такие как PLS — Partial Least Squares) из-за наличия множества взаимосвязанных величин. Обычно ищут баланс между предсказательной способностью, возможностью интерпретации и компьютерной эффективностью [9].

Построение статистической модели обычно начинается с нормализации дескрипторов, особенно экспериментальных параметров [113]. Часто используемый линейный регрессионный анализ (MLR) представляет собой распространение метода наименьших квадратов на многомерный случай [114, 115] с минимизацией суммы квадратов отклонений. Простота реализации здесь нивелируется такими недостатками, как требование полной взаимной независимости дескрипторов, возможность построения только линейной функции, требование нормального распределения, включение содержательной информации в «шум».

Многомерный анализ особенно необходим в случае избыточности дескрипторов и использования методов, основанных на суперпозиции молекулярных структур. Одним из самых эффективных подходов зарекомендовал себя анализ главных компонент (PCA — Principal Component Analysis). При наличии большого массива данных эта методика позволяет систематизировать матричные элементы и представить содержащуюся в них информацию в понятной форме — небольшим числом скрытых переменных. Вычисляются главные компоненты, являющиеся линейной комбинацией исходных дескрипторов [28], и свойства молекул описываются через проекции на эти взаимоортогональные компоненты, что исключает взаимозависимость данных и позволяет далее проводить регрессионный анализ.

Другим подходом является метод проекций на латентные структуры (PLS), где в отличие от анализа главных компонент включена ковариация между зависимыми и независимыми переменными [116, 117].

Искусственные нейронные сети становятся одним из наиболее широко применяемых методов построения разнообразных количественных зависимостей. Благодаря возможности построения нелинейных моделей нейросетевая методология находит широкое применение при поиске зависимостей структура — свойство [29]. Поиск таких зависимостей строится по следующей схеме: структуры исследуемых соединений описывают численными параметрами — дескрипторами; выбирают оптимальный набор дескрипторов; массив экспериментальных данных разбивают на обучающую и контрольную выборки; выбирают подходящий тип, архитектуру и метод обучения нейросети; производят обучение и оценивают его результаты подходящими статистическими параметрами; полученную модель используют для прогнозирования свойств. Однако серьезным препятствием для экспансии нейронных сетей в решение задач моделирования биологической активности является невозможность содержательной интерпретации полученной модели, когда сеть выступает в виде своеобразного «черного ящика» [30].

В последнее время получают распространение и разнообразные гибридные методы, сочетающие в себе сильные стороны подходов, рассмотренных выше [118, 119].

Предсказательная сила построенной модели

Как уже отмечалось, построение зависимости QSAR включает подготовку данных, их анализ и оценку предсказательной силы модели. Последняя является одной из важнейших характеристик модели, поскольку напрямую связана с целью всего исследования. Если не принимать всерьез искусственное разделение массива данных на обучающую и контрольную выборки, то, приступая к моделированию, исследователь имеет дело лишь с обучающим набором; и в результате предсказательная сила является по существу внутренней характеристикой [9]. Чаще всего прибегают к перекрестной проверке на достоверность с помощью процедуры скользящего контроля (LOO — Leave-One-Out) расчетом коэффициента корреляции q^2 .

Фактическим индикатором предсказательной силы модели QSAR должно служить согласование прогноза для ряда соединений не из использованного набора с их определенной экспериментально активностью. Это и является целью рационального конструирования лекарств. Из сказанного ранее понятно, что большинство моделей отнюдь не универсальны и границы их применимости узки. С этим связана еще одна существенная проблема методологии — модели хороши при интерполяции, но весьма слабы при экстраполяции, что вновь возвращает нас к проблеме молекулярного подобия [120]. Кроме того, поскольку рассчитывается избыточное количество дескрипторов, можно построить несколько моделей QSAR, и их сходимость — также один из вариантов подтверждения предсказательной силы.

Еще один аспект этой многоплановой проблемы — решение обратной задачи QSAR — перевод количественных параметров активности в определенные качественные структурные черты (например, функциональные группы для синтеза новых соединений). Для разбиения набора исследуемых структур на определенные подклассы используются кластерный анализ [121], дискриминационный анализ [122], метод аналогий SIMCA [73].

Именно предсказательная сила в сочетании с небольшими затратами времени и средств делают компьютерное молекулярное моделирование столь многообещающим [123]. А для успешной экстраполяции модели на ряд новых структур необходимо связывать свойства с характеристиками, имеющими определенный физический смысл. Поэтому будущее принадлежит именно таким методам, а не простому механическому расчету множества дескрипторов и статистических параметров, которые не удовлетворяют существующим запросам.

Будучи быстрым и практичным, компьютерное моделирование биологической активности постепенно интегрируется в процесс разработки лекарств и играет в нем все более весомую роль. Технологический прогресс благоприятствует широкому внедрению различных подходов: от традиционных QSAR и фармакофорного анализа до виртуального скрининга и моделирования ADMET-свойств.

Ярко выражена междисциплинарность обсуждаемых исследований, поэтому достижения в компьютерном моделировании биологической активности идут в ногу с прорывами в геномике, протеомике, хемоинформатике и связаны с открытием новых мишеней и выяснением механизмов действия лекарственных средств. Значительное влияние на развитие компьютерного дизайна лекарственных средств оказывает также прогресс вычислительной техники и

развитие расчетных методов квантовой химии, в частности все более широкое использование для расчетов методов DFT (Density Functional Theory).

Анализ литературы показывает, что корректная интерпретация результатов имеется лишь там, где построенная модель имеет четкое физическое обоснование. Возможно, сугубо топологический подход не требует особых вычислительных ресурсов и пригоден для интерполяций, но его предсказательная сила в отношении новых структур сильно ограничена. Поэтому формализованный подход, когда исключительно на основании сравнения коэффициентов корреляции делается вывод о предпочтительности двумерного представления молекулы по сравнению с трехмерным [124], не слишком удачен. С развитием вычислительной техники следует ожидать все более широкого использования квантовохимических дескрипторов, так как информация, извлекаемая из волновой функции системы, — это конкретные физические величины, а не просто числа. Поскольку в основе действия на организм лекарственных веществ лежит взаимодействие молекулярных образований, а квантовохимические постулаты справедливы, то, вероятно, именно в направлении такого полного представления структур будет развиваться компьютерное моделирование биологической активности молекул.

Развитие вычислительной техники дает возможность рассматривать все более сложные системы. Среди последних достижений следует отметить учет эффекта сольватации, что приближает исследователей к реальным биосистемам [65, 125], а также учет конформационных изменений (такие методики именуются 4D QSAR [126, 127]). Кроме того, расширяются ресурсы удаленного доступа, которыми исследователи могут воспользоваться через Internet [98, 128—131].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang Y., Zhu W., Chen K., Jiang H. // *Drug Discov. Today: Technologies*. 2006. Vol. 3, № 3. P. 307.
2. Debnath A. K. // *Mini Rev. Med. Chem.* 2001. Vol. 1, № 2. P. 187.
3. Isaacson R. E. // *Curr. Pharm. Des.* 2002. Vol. 8, № 13. P. 1091.
4. Ekins S., Rose J. // *J. Mol. Graph. Model.* 2002. Vol. 20, № 4. P. 305.
5. Скворцова М. И., Станкевич И. В., Палюлин В. А., Зефирова Н. С. // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, № 11. С. 1074.
6. Seifert M. H. J., Wolf K., Vitt D. // *Biosilico*. 2003. Vol. 1, № 4. P. 143.
7. Clark D. E. // *Ann. Rep. Comp. Chem.* 2005. Vol. 1. P. 133.
8. Bender A., Jenkins J. L., Li Q. et al. // *Ann. Rep. Comp. Chem.* 2006. Vol. 2. P. 141.
9. Tropsha A. // *Ann. Rep. Comp. Chem.* 2006. Vol. 2. P. 113.
10. Раевский О. А. // *Успехи химии*. 1999. Т. 68, № 6. С. 555.
11. Ooms F. // *Curr. Med. Chem.* 2000. Vol. 7, № 2. P. 141.
12. Neamati N., Barchi J. J. // *Curr. Topics Med. Chem.* 2002. Vol. 2, № 3. P. 211.
13. Joseph-McCarthy D. // *Ann. Rep. Comp. Chem.* 2005. Vol. 1. P. 169.
14. Stahl M., Todorov N. P., James T. et al. // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2002. Vol. 16, № 7. P. 459.
15. Taylor R. D., Jewsbury P. J., Essex J. W. // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2002. Vol. 16, № 3. P. 151.
16. Lemmen C., Lengauer T. // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2000. Vol. 14, № 3. P. 215.
17. Kim K. H., Greco G., Novellino E. // *Perspectives Drug Discov. Des.* 1998. Vol. 12-14. P. 257.

18. *Norinder U.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 12-14. P. 25.
19. *Mason J. S., Good A. C., Martin E. J.* // Curr. Pharm. Des. 2001. Vol. 7, № 7. P. 567.
20. *Li Y., Harte W. E.* // Curr. Pharm. Des. 2002. Vol. 8, № 2. P. 99.
21. *Lipinski C. A., Lombardo F., Dominy B. W., Feeney P. J.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 1997. Vol. 23, № 1-3. P. 3.
22. *Mager D. E.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2006. Vol. 58, № 12-13. P. 1326.
23. *Kubinyi H.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 9-11. P. 225.
24. *Hu Q.-N., Liang Y.-Z., Fang K.-T.* // J. Data Sci. 2003. Vol. 1, № 4. P. 361.
25. *Estrada E., Uriarte E.* // Curr. Med. Chem. 2001. Vol. 8, № 13. P. 1573.
26. *Gozalbes R., Doucet J. P., Derouin F.* // Curr. Drug Targ. — Infect. Disord. 2002. Vol. 2, № 1. P. 93.
27. *Vreven T., Morokuma K.* // Ann. Rep. Comp. Chem. 2006. Vol. 2. P. 35.
28. *Mueller Stein S. A., Loccisano A. E., Firestine S. M., Evanseck J. D.* // Ann. Rep. Comp. Chem. 2006. Vol. 2. P. 233.
29. *Гальберштам Н. М., Баскин И. И., Палюлин В. А., Зефирова О. С.* // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 7. С. 706.
30. *Niculescu S. P.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2003. Vol. 622, № 1. P. 71.
31. *Leach A. R.* Molecular modelling: principles and applications. 2nd ed. Prentice Hall, 2001.
32. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. Shishister, 1999.
33. *Brereton R. G.* Chemometrics. Shishister, 2003.
34. *Drews J.* // Science. 2000. Vol. 287, № 5460. P. 1960.
35. *Зефирова О. С., Зефирова О. С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41, № 2. С. 103.
36. *Pitman M. C., Huber W. K., Horn H. et al.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2001. Vol. 15, № 7. P. 587.
37. *De Lucca G. V., Lam P. Y. S.* // Drugs Future. 1998. Vol. 23, № 9. P. 987.
38. *Sippl W.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2002. Vol. 16, № 11. P. 825.
39. *Bonvin A. M. J. J.* // Curr. Opin. Struct. Biol. 2006. Vol. 16, № 2. P. 196.
40. *Zsoldos Z., Reid D., Simon A. et al.* // J. Mol. Graph. Model. 2007. Vol. 26, № 1. P. 198.
41. *Stahl M.* // Perspectives Drug Discov. Des. 2000. Vol. 20, № 1. P. 83.
42. *Shoichet B. K., McGovern S. L., Wei B., Irwin J. J.* // Curr. Opin. Chem. Biol. 2002. Vol. 6, № 4. P. 439.
43. *Fukunishi Y., Kubota S., Kanai C., Nakamura H.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 2006. Vol. 20, № 4. P. 237.
44. *Rawal R. K., Kumar A., Siddiqi M. I., Katti S. B.* // J. Mol. Model. 2007. Vol. 13, № 1. P. 155.
45. *Vulpatti A., Casale E., Roletto F. et al.* // J. Mol. Graph. Model. 2006. Vol. 24, № 5. P. 341.
46. *Zhang X., Wang X., Liu C.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2005. Vol. 730, № 1-3. P. 85.
47. *Cheng F., Shen J., Luo X. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2002. Vol. 10, № 9. P. 2883.
48. *Lemmen C., Hiller C., Lengauer T.* // J. Comput.-Aided Mol. Des. 1998. Vol. 12, № 5. P. 491.
49. *Kroemer R. T., Hecht P., Guessregen S., Liedl K. R.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 12-14. P. 41.
50. *Sheng C., Zhu J., Zhang W. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2007. Vol. 42, № 4. P. 477.
51. *Lessigiarska I., Nankov A., Bocheva A. et al.* // Il Farmaco. 2005. Vol. 60, № 3. P. 209.
52. *Singh S. K., Saibaba V., Srinivasa Rao K. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2005. Vol. 40, № 10. P. 977.
53. *Singh S. K., Dessalew N., Bharatam P. V.* // Eur. J. Med. Chem. 2006. Vol. 41, № 11. P. 1310.
54. *Zhao W.-N., Yu Q.-S., Zou J.-W. et al.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2005. Vol. 723, № 1-3. P. 69.
55. *Bhattacharya P., Leonard J. T., Roy K.* // J. Mol. Model. 2005. Vol. 11, № 6. P. 516.
56. *Lopez-Vallejo F., Medina-Franco J. L., Hernandez-Campos A. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2007. Vol. 15, № 2. P. 1117.
57. *Ghose A. K., Wendoloski J. J.* // Perspectives Drug Discov. Des. 1998. Vol. 9-11. P. 273.

58. Kurogi Y., Guner O. F. // *Curr. Med. Chem.* 2001. Vol. 8, № 9. P. 1035.
59. Dixon S. L., Smondyrev A. M., Rao S. N. // *Chem. Biol. Drug Des.* 2006. Vol. 67, № 5. P. 370.
60. Patel Y., Gillet V. J., Bravi G., Leach A. R. // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2002. Vol. 16, № 5. P. 653.
61. Steindl T. M., Schuster D., Wolber G. et al. // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2006. Vol. 20, № 12. P. 703.
62. Griffith R., Luu T. T. T., Garner J., Keller P. A. // *J. Mol. Graph. Model.* 2005. Vol. 23, № 5. P. 439.
63. Yamazaki K., Hasegawa H., Umekawa K. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2002. Vol. 12, № 9. P. 1275.
64. Bremner J. B., Castle K., Griffith R. et al. // *J. Mol. Graph. Model.* 2002. Vol. 21, № 3. P. 185.
65. Almeida D. R. P., Gasparro D. M., Pisterzi L. F. et al. // *J. Mol. Struct. Theochem.* 2003. Vol. 666-667. P. 537—545.
66. Hansch C. // *Il Farmaco.* 2003. Vol. 58, № 9. P. 621.
67. Stouch T. R., Kenyon J. R., Johnson S. R. et al. // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2003. Vol. 17, № 2-4. P. 83.
68. Zhao Y. H., Abraham M. H., Ibrahim A. et al. // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Vol. 47, № 1. P. 170.
69. Vedani A., Dobler M., Lill M. A. // *Tox. Appl. Pharm.* 2005. Vol. 207, № 2. P. S398.
70. Butina D., Segall M. D., Frankcombe K. // *Drug Discov. Today : Technologies.* 2002. Vol. 7, № 11. P. S83.
71. Hou T., Wang J., Zhang W., Xu X. // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Vol. 47, № 1. P. 208.
72. Davis A. M., Riley R. J. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2004. Vol. 8, № 4. P. 378.
73. Wolohan P. R. N., Clark R. D. // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2003. Vol. 17, № 1. P. 65.
74. Da Silva C. H. T. P., Campo V. L., Carvalho I., Taft C. A. // *J. Mol. Graph. Model.* 2006. Vol. 25, № 2. P. 169.
75. Kaiser D., Zdravil B., Ecker G. F. // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2005. Vol. 19, № 9-10. P. 687.
76. Sheridan R. P., Kearsley S. K. // *Drug Discov. Today.* 2002. Vol. 7, № 17. P. 903.
77. Carbo R., Leyda L., Arnau M. // *Int. J. Quantum Chem.* 1980. Vol. 17, № 6. P. 1185.
78. Carbo-Dorca R., Besalu E. // *J. Math. Chem.* 2006. Vol. 39, № 3-4. P. 495.
79. Girones X., Robert D., Carbo-Dorca R. // *J. Comput. Chem.* 2001. Vol. 22, № 2. P. 255.
80. Amat L., Robert D., Besalu E., Carbo-Dorca R. // *J. Chem. Inf. and Comput. Sci.* 1998. Vol. 38, № 4. P. 624.
81. Richard A. M. // *J. Comput. Chem.* 1991. Vol. 12, № 8. P. 959.
82. Herndon W. C., Bertz S. H. // *J. Comput. Chem.* 1987. Vol. 8, № 4. P. 367.
83. Boon G., Van Alsenoy C., De Proft F. et al. // *J. Mol. Struct. Theochem.* 2005. Vol. 727, № 1-3. P. 49.
84. Mezey P. G. // *Mol. Phys.* 1999. Vol. 96, № 2. P. 169.
85. Constans P., Carbo R. // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1995. Vol. 35, № 6. P. 1046.
86. Carbo R., Domingo L. // *Int. J. Quantum Chem.* 1987. Vol. 32, № 4. P. 517.
87. Poncet R., Amat L., Carbo-Dorca R. // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 1999. Vol. 13, № 3. P. 259.
88. Hammett L. P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. Vol. 59, № 1. P. 96.
89. Taft R. W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74, № 12. P. 3120.
90. Kubinyi H. // *Quant. Struct.-Act. Relat.* 1988. Vol. 7, № 3. P. 121.
91. Hansch C., Maloney P. P., Fujita T., Muir R. M. // *Nature.* 1962. Vol. 194, № 4824. P. 178.
92. Wold S., Dunn W. J. // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1983. Vol. 23, № 1. P. 6.
93. Verma R. P., Hansch C. // *Bioorg. Med. Chem.* 2005. Vol. 13, № 15. P. 4597.
94. Cronin M. T. D., Shultz T. W. // *J. Mol. Struct. Theochem.* 2003. Vol. 622, № 1-2. P. 39.
95. Gao H., Lajiness M. S., Van Drie J. // *J. Mol. Graph. Model.* 2002. Vol. 20, № 4. P. 259.
96. He L., Jurs P. C. // *J. Mol. Graph. Model.* 2005. Vol. 23, № 6. P. 503.

97. *Furusjo E., Svenson A., Rahmberg M., Andersson M.* // *Chemosphere*. 2006. Vol. 63, № 1. P. 99.
98. *Geldendhuys W. J., Gaasch K. E., Watson M. et al.* // *Drug Discov. Today*. 2006. Vol. 11, № 3-4. P. 127.
99. *Marrero Ponce Y.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2004. Vol. 12, № 24. P. 6351.
100. *Agrawal V. K., Gupta M., Singha J., Khadikar P. V.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2005. Vol. 13, № 6. P. 2109.
101. *Murcia-Soler M., Perez-Gimenez F., Garcia-March F. J. et al.* // *J. Mol. Graph. Model.* 2003. Vol. 21, № 5. P. 375.
102. *Kiralj R., Ferreira M. M. C.* // *J. Mol. Graph. Model.* 2003. Vol. 21, № 5. P. 435.
103. *Pasha F. A., Srivastava H. K., Singh P. P.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2005. Vol. 13, № 24. P. 6823.
104. *Andreoni W.* // *Perspectives Drug Discov. Des.* 1998. Vol. 9-11. P. 161.
105. *Cheng Y.-Y., Yuan H.* // *J. Mol. Graph. Model.* 2006. Vol. 24, № 4. P. 219.
106. *Smith P. J., Popelier P. L. A.* // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2004. Vol. 18, № 2. P. 135.
107. *Diniz J. E. M., Borges R. S., Alves C. N.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* 2004. Vol. 673, № 1-3. P. 93.
108. *Gupta S., Matthew S., Abreu P. M., Aires-de-Sousa J.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2006. Vol. 14, № 4. P. 1199.
109. *Chidangil S., Shukla M. K., Mishra P. C.* // *J. Mol. Model.* 1998. Vol. 4, № 8. P. 250.
110. *Clare B. W., Supuran C. T.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2005. Vol. 13, № 6. P. 2197.
111. *Ghafourian T., Dearden J. C.* // *Il Farmaco*. 2004. Vol. 59, № 6. P. 473.
112. *Dyekjaer J. D., Rasmussen K., Jonsdottir S. O.* // *J. Mol. Model.* 2002. Vol. 8, № 9. P. 277.
113. *Shen Q., Jiang J.-H., Shen G.-L., Yu R.-Q.* // *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 2006. Vol. 82, № 1-2. P. 44.
114. *Deconinck E., Coomans D., Vander Heyden Y.* // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2007. Vol. 43, № 1. P. 119.
115. *Papa E., Dearden J. C., Gramatica P.* // *Chemosphere*. 2007. Vol. 67, № 2. P. 351.
116. *Olah M., Bologna C., Oprea T. I.* // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2004. Vol. 18, № 7-9. P. 437.
117. *Xie H.-P., Jiang J.-H., Cui H. et al.* // *Comput. Chem.* 2002. Vol. 26, № 6. P. 591.
118. *Tang K., Li T.* // *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 2002. Vol. 64, № 1. P. 55.
119. *Hasegawa K., Matsuoka S., Arakawa M., Funatsu K.* // *Comput. Chem.* 2002. Vol. 26, № 6. P. 583.
120. *Zheng W., Tropsha A.* // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2000. Vol. 40, № 1. P. 185.
121. *Rodriguez A., Santos Tomas M., Perez J. J., Rubio-Martinez J.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* 2005. Vol. 727, № 1-3. P. 81.
122. *Montero-Torres A., Garcia-Sanchez R. N., Marrero-Ponce Y. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2006. Vol. 41, № 4. P. 483.
123. *Langer T.* // *Perspectives Drug Discov. Des.* 1998. Vol. 12-14. P. 215.
124. *Кабанкин А. В., Габриелян Л. И.* // *Хим.-фармац. журн.* 2005. Т. 39, № 3. С. 23.
125. *Robertazzi A., Platts J. A.* // *J. Comput. Chem.* 2004. Vol. 25, № 8. P. 1060.
126. *Bak A., Polanski J.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2006. Vol. 14, № 1. P. 273.
127. *Kuzmin V. E., Artemenko A. G., Polischuk P. G. et al.* // *J. Mol. Model.* 2005. Vol. 11, № 6. P. 457.
128. *Садым А. В., Лагутин А. А., Филимонов Д. А., Поройков В. В.* // *Хим.-фармац. журн.* 2002. Т. 36, № 10. С. 21.
129. *Taylor N. R., Smith R.* // *J. Mol. Graph.* 1996. Vol. 14, № 5. P. 291.
130. *Tetko I. V.* // *Drug Discov. Today*. 2005. Vol. 10, № 22. P. 1497.
131. *Tetko I. V., Gasteiger J., Todeschini R. et al.* // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2005. Vol. 19, № 6. P. 453.



Г. Я. Кабо, А. В. Блохин,
В. В. Сими́рский, О. А. Ива́шкевич

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

В последнее время во многих странах мира существенно возросла активность разработки технологий получения энергоносителей на основе растительной биомассы. Это связано с существенным удорожанием традиционных химических источников энергии, увеличением техногенного воздействия на окружающую среду, стремлением стран обеспечить достаточную энергоне­зависимость, необходимостью создания новых рабочих мест.

В ряде стран достигнут существенный техниче­ский прогресс в производ­стве энергии из биомассы. Так, в Австрии, Дании, Германии, Финляндии и Швеции производится от 5 до 20 % топлива из биомассы в общем энергетическом балансе этих стран. Активно разрабатываются технологии получения топлива из биомассы даже в таких странах, как Россия и США, которые обладают значительными запасами традиционных видов топлива: угля, нефти и природного газа [1].

В Беларуси существует ряд предприятий небольшой мощности, выпускающих топливные гранулы (пеллеты) из древесины, при этом используется модифицированное оборудование (сушил­ки и грануляторы-пресса), разработанное для выпуска гранулированных кормов. В 2007—2008 гг. Министерство лесного хозяйства Республики Беларусь запланировало создание новых производств по выпуску древесных пеллет в Житковичах и Столбцах с мощностью установок до 15 тыс. т в год. Стоимость каждой установки составит около 450 тыс. евро [2]. НИИ ФХП ВГУ совместно с концерном «Белнефтехим» в 2006—2007 гг. реализован проект по организации производства дизельного топлива (биотоплива) мощностью 5 тыс. т в год на основе переэтерификации рапсового масла [3].

В 2005—2006 гг. внутреннее потребление энергоресурсов Республики Беларусь составило 27,3—28,3 млн т у. т. [4, 5], где доля топлива из растительного сырья (за исключением древесных видов топлива, примерно 1 млн т у. т. в год [5]) остается неоправданно низкой.

Ресурсы имеющегося в нашей республике возобновляемого сырья позволяют радикальным образом увеличить мощности по выпуску топлива из растительной биомассы без уменьшения продовольственного потенциала. Из расти-

тельного сырья могут быть выпущены три вида топлива, различающихся по фазовому состоянию:

- твердое топливо;
- жидкое топливо, получаемое в результате переэтерификации масел и брожения углеводов;
- газообразное топливо, получаемое в результате термической переработки твердого топлива или сбраживания растительной биомассы.

В настоящей работе представлены результаты анализа технической целесообразности и экономической эффективности получения каждого из видов топлива на основе данных об имеющихся ресурсах растительной биомассы в Республике Беларусь, их физико-химических свойствах и возможности привлечения новых технологий и видов растительных культур для производства топлива.

РЕСУРСЫ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Наиболее доступными ресурсами для производства топлива из возобновляемых источников сырья являются древесина, солома зерновых культур, крахмалосодержащие сельскохозяйственные культуры (картофель, свекла) и масличные культуры (рапс).

Известно, что элементный состав и теплота сгорания различных видов растительной биомассы достаточно близки (табл. 1) [6]. Поэтому, например, при выборе источника растительного сырья для производства твердого топлива необходимо исходить из следующего: доступности различных ресурсов; их стоимости и технологической возможности производства данного вида топлива для эффективного технологического использования в котельных установках.

Таблица 1

Элементный состав и энергия сгорания (высшая)
различных видов растительной биомассы

| Свойства/Биомасса | Целлюлоза | Лигнин | Древесина | Солома | Зерновые | Трава |
|---|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Элементный состав: | | | | | | |
| С, масс. % | 44,5 | 65,9 | 47—51 | 42—47 | 43—60 | 37—47 |
| Н, масс. % | 6,2 | 4,9 | 5,7—6,3 | 5,1—6,0 | 6,4—7,2 | 5,1—6,2 |
| О, масс. % | 49,3 | 23,0 | 39—44 | 39,1—43,8 | 24—46 | 33—42 |
| N, масс. % | 0 | 0,7 | 0,13—0,54 | 0,4—1,1 | 1,7—3,9 | 0,7—1,5 |
| Зола, масс. % | 0 | 5,1 | 0,5—4,0 | 3,8—12,2 | 2,0—4,6 | 3,9—23 |
| $\Delta_c U^\circ$, МДж · кг ⁻¹ | 17,4 | 20,6 | 18,4—19,2 | 15,8—17,7 | 17,0—26,5 | 14,1—17,6 |

Оценка энергетической эффективности различных видов растительной биомассы и их компонентов (табл. 2) выполнена на основании данных Министерства статистики и анализа Республики Беларусь по средней урожайности и валовому сбору сельскохозяйственных культур за 2007 г. [4] и значений высших энергий сгорания, полученных нами методом бомбовой калориметрии сгорания [3, 7, 8].

Средние выходы соломы зерновых культур и соломы рапса с 1 га оценены по данным работы [9]. Для расчета выхода стеблевой массы кукурузы (на зерно) с 1 га использовалось соотношение «масса стеблей/масса зерна» = 2,2 (по данным Центра аграрной экономики Института экономики НАН Беларуси). Количество картофельной ботвы с 1 га оценено исходя из того, что на 1 т сырых клубней приходится примерно 0,08 т ботвы [10]. В расчетах принято, что влажность соломы зерновых культур, соломы рапса и стеблевой массы кукурузы (на зерно) составляет 17 % [11–12], картофельной ботвы — 25 % [10].

Таблица 2

**Энергетические характеристики некоторых видов биомассы растений
в расчете на сухое вещество**

| Вид биомассы | Энергия сгорания (высшая), $-\Delta_c H^\circ$ | Средняя урожайность/сухое вещество | Энергетическая эффективность биомассы на 1 га** | | |
|---|--|------------------------------------|---|----------------------------|----------------------------|
| | ГДж · т ⁻¹ | т · га ⁻¹ | ГДж · га ⁻¹ | т у. т. · га ⁻¹ | т н. э. · га ⁻¹ |
| Основные ресурсы растительной биомассы в Республике Беларусь | | | | | |
| Солома зерновых | 18,3 | 2,6/2,2 | 40,3 | 1,38 | 0,96 |
| Стебли кукурузы (на зерно) | 18,3 | 11,2/9,3 | 170,2 | 5,81 | 4,07 |
| Ботва картофеля | 15,0 | 1,7/1,3 | 19,5 | 0,67 | 0,47 |
| Солома рапса | 18,2 | 2,5/2,1 | 38,2 | 1,30 | 0,91 |
| Клубни картофеля | 16,2 | 21,2/5,3 | 85,9 | 2,93 | 2,05 |
| Свекла | (16)1 | 38,7/9,7 | 155 | 5,3 | 3,7 |
| Масло рапса | 39,6 | ~0,37 | 14,7 | 0,50 | 0,35 |
| Потенциальные эффективные источники растительной биомассы в условиях Республики Беларусь | | | | | |
| Стебли кукурузы (зеленая масса) | 18,3 | 55/15 | 274,5 | 9,37 | 6,56 |
| Стебли топинамбура | (18)* | 95,7/27,5 | 495 | 16,9 | 11,8 |
| Клубни топинамбура | (16)* | 63,5/14,4 | 230 | 7,8 | 5,5 |

* Оценочные величины.

** т у. т. — тонна условного топлива (29,3 ГДж · т⁻¹), т н. э. — тонна нефтяного эквивалента (41,84 ГДж · т⁻¹).

Поскольку энергии сгорания различных видов растительной биомассы изменяются в пределах $\pm 15\%$ (см. табл. 2), энергетическая эффективность сельскохозяйственных культур в большей мере определяется урожайностью биомассы. Так, по данным табл. 2 следует признать наиболее энергоэффективными в условиях Беларуси стеблевые массы кукурузы и топинамбура. Даже в тех случаях, когда энергии сгорания компонентов биомассы различаются существенно:

$$39,6 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1} (\text{рапсовое масло}) > 18,2 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1} (\text{солома рапса}) > 16,2 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1} (\text{ботва картофеля}),$$

высокая урожайность обеспечивает значительно большую энергоэффективность данного компонента в расчете на 1 га:

$$38,2 \text{ ГДж} \cdot \text{га}^{-1} (\text{солома рапса}) > 19,5 \text{ ГДж} \cdot \text{га}^{-1} (\text{ботва картофеля}) > 14,7 \text{ ГДж} \cdot \text{га}^{-1} (\text{рапсовое масло}).$$

Другим существенно важным показателем является годовой объем производства растительной биомассы в Беларуси (рис. 1). Годовой энергетический ресурс данной культуры (или ее компонента) оценен как произведение «условного количества га», занятого данной сельскохозяйственной культурой (зерновые, рапс, кукуруза на зерно, картофель, свекла), на соответствующую величину энергетической эффективности, выраженной в т н. э. $\cdot \text{га}^{-1}$ (см. табл. 2). «Условное количество га» найдено как отношение валового сбора данной культуры (зерна, клубней) к ее средней урожайности за 2007 г. [4].

Если допустить, что 20 % урожая соломы зерновых культур и 100 % стеблевой массы кукурузы, выращенной на зерно, может быть полностью использовано для производства твердого топлива, то суммарный топливный ресурс соломы зерновых культур, соломы рапса, стеблевой массы кукурузы и ботвы картофеля (по сути отходов сельскохозяйственного производства) равен ~1,25 млн т н. э. в год или ~1,78 млн т у. т. в год, что составляет ~6,3 % от внутреннего энергопотребления нашей республики в 2006 г.

В последнее время в различных странах Европы проводятся работы по выращиванию энергоинтенсивных культур с большим выходом сухой биомассы с 1 га [1]. В качестве таких культур в условиях Беларуси целесообразно исполь-

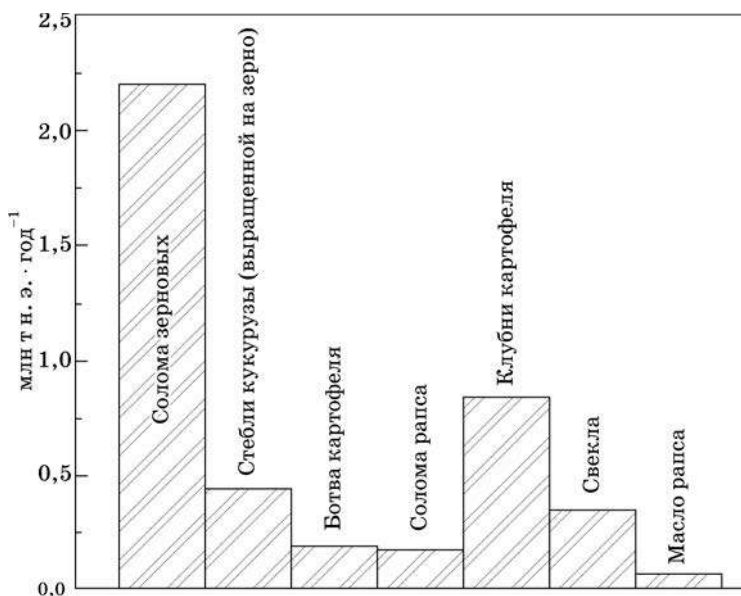


Рис. 1. Годовой энергетический ресурс биомассы некоторых растительных культур и их компонентов в Республике Беларусь (по данным 2007 г.)

зовать топинамбур и мискантус (слоновья трава), растения семейства гречишных — горец забайкальский, горец Вейриха, сильфейю пронзеннолистную и т. п. Согласно данным Центрального ботанического сада НАН Беларуси, на средних по плодородию почвах при низких дозах минеральных удобрений средний сбор сухого вещества надземной части топинамбура составляет $27,5 \text{ т} \cdot \text{га}^{-1}$, а клубней — $14,4 \text{ т} \cdot \text{га}^{-1}$. Таким образом, выход сухой массы стеблевой части топинамбура более чем в 10 раз превышает урожайность соломы зерновых и рапса и почти в 2 раза урожайность стеблей кукурузы в расчете на сухое вещество (см. табл. 2). Поэтому энергетическую ценность биомассы топинамбура, вероятно, следует считать наивысшей среди сельскохозяйственных культур, которые могут выращиваться на территории Беларуси.

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ КУЛЬТУР В РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ ТОПЛИВА

Существует принципиальная возможность получения из растительного сырья газообразного, жидкого и твердого топлива (рис. 2). Результаты анализа возможности, технической целесообразности и экономической эффективности получения каждого из видов топлива приведены ниже.

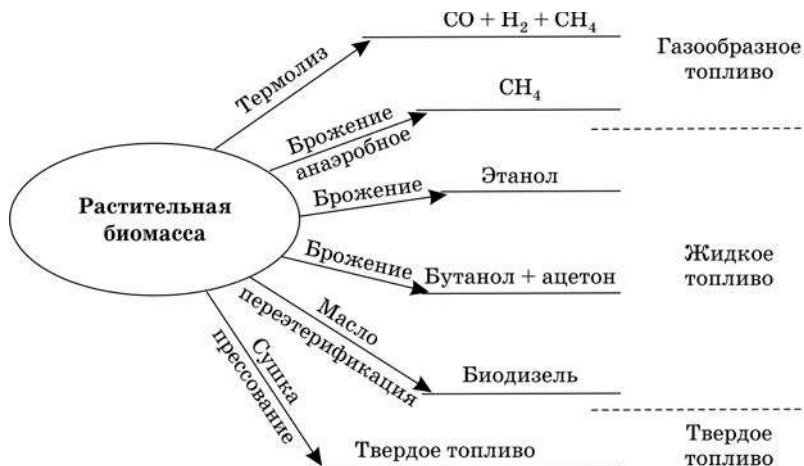


Рис. 2. Производство топлива из биомассы растительных культур

ГАЗИФИКАЦИЯ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ КУЛЬТУР

Известно большое число разработок, позволяющих получить из биомассы растительных культур топливные газы. При этом используются две принципиально различающиеся технологии:

- 1) анаэробное брожение — метановое сбраживание растительных культур;
- 2) термическая газификация в присутствии воздуха и водяного пара.

Микробиологическая газификация биомассы растений требует соблюдения ряда существенно важных условий:

- 1) поддержание стабильных температур;
- 2) отсутствие примесей, подавляющих активность микроорганизмов;
- 3) использование больших объемов биомассы из-за малой скорости процессов микробиологической газификации;
- 4) малый объем выхода топливных газов на 1 т исходной биомассы.

Анаэробная конверсия в метан

Биогаз, образующийся при метановом сбраживании биомассы, представляет собой смесь, состоящую из 50—80 % метана, 20—50 % углекислого газа, примерно 1 % сероводорода, а также незначительного количества некоторых других газов (азота, кислорода, водорода, аммиака, закиси углерода и др.). Выход биогаза при использовании различных типов растительного сырья представлен в табл. 3.

Таблица 3

Выход биогаза и содержание в нем метана
при использовании различных типов сырья [13]

| Тип сырья | Выход газа, м ³ (на 1 кг сухого вещества) | Содержание метана, % | Выход метана в среднем, кг (на 1 кг сухого вещества) |
|--------------------|---|-------------------------|---|
| Картофельная ботва | 0,280—0,490 | 60—75 | 0,124—0,216 |
| Свекольная ботва | 0,400—0,500 | 85 | 0,222—0,278 |
| Пшеничная солома | 0,200—0,300 | 50—60 | 0,072—0,108 |
| Солома ржи | 0,200—0,300 | 59 | 0,077—0,116 |
| Ячменная солома | 0,250—0,300 | 59 | 0,097—0,116 |
| Овсяная солома | 0,290—0,310 | 59 | 0,120—0,120 |
| Кукурузные стебли | 0,380—0,460 | 59 | 0,147—0,178 |
| Листья деревьев | 0,210—0,290 | 58 | 0,080—0,110 |

Энергоемкость биогаза (с 60 % содержанием CH_4) равна 22,3 МДж · м⁻³ [14], что эквивалентно сгоранию 0,6 л бензина, 0,85 л спирта или 1,7 кг дров. Энергоемкость сухой биомассы составляет 15—18 МДж · кг⁻¹ (см. табл. 2). В среднем из 1 кг сухой биомассы возможно получить 0,300 м³ биогаза с содержанием метана около 60 % (~180 л или ~118 г метана). Энергоемкость данного количества биогаза составляет 6,7 МДж, т. е. по сравнению с прямым сжиганием наблюдается значительная (более чем в 2 раза) деградация энергосодержания 1 кг исходного продукта.

В Каменецком районе Брестской области в 1980-х гг. была построена установка КОБОС-1, которая перерабатывала 50 м³ навоза в сутки и производила 400—500 м³ биогаза, или (если принять, что содержание метана составляет 60 %) примерно 196 кг метана в сутки (8 кг метана в час).

К производству биогаза относится также получение лендфиллгаза, или биогаза из мусора со свалок [15]. В настоящее время во многих странах создаются специально обустроенные хранилища для твердых бытовых отходов (ТБО) с целью извлечения из них биогаза для производства электрической и тепловой энергии. При производстве лендфиллгаза путем газификации ТБО из 1000 кг отходов с добавлением кислорода и природного газа (514 кг) получается: лендфиллгаз (890 кг), минеральные вещества (230 кг), металлы (29 кг), сера (2 кг) цинковые соединения (3 кг), смесь солей (10 кг), вода (350 кг). В США к 2002 г. находилось в эксплуатации 350 заводов по производству лендфиллгаза, в Европе — 750, всего в мире — 1152. Общее количество производимой ими энергии — 3929 МВт, объем обрабатываемых отходов — 4548 млн т.

Термокаталитическая газификация

При термической газификации твердой биомассы часть энергии тратится на достижение высоких температур превращения, компенсацию эндотермических эффектов реакций, и в результате получаются газы с низким содержанием горючих компонентов (примерно 15—25 % CO и 12—15 % H₂, менее 5 % CH₄) и с большим содержанием азота, водяного пара и углекислого газа [16, 17]. Теплота сгорания генераторного газа не превышает 6 МДж · м⁻³, что примерно в 6 раз ниже соответствующего параметра для природного газа.

Удаленность источника газогенераторного топлива от установок ведет к существенным потерям топлива за счет снижения очень высокой температуры генераторного газа (до 1000 °C) при транспортировке. Процесс генерации газа обязательно сопровождается существенной энергетической деградацией исходного твердого топлива (до 50 %). В настоящее время рекомендуются к использованию котельные агрегаты, в которых газогенераторы соединяются непосредственно с котлами, в топках которых происходит дожигание топливного газа и конденсированных побочных продуктов газогенераторных процессов. Такие схемы сжигания фактически усложняют конструкцию топki и не могут дать существенных энергетических преимуществ по сравнению с прямым сжиганием твердого топлива.

Однако газогенераторные процессы позволяют получать смеси газов, которые после химической переработки можно использовать в качестве сырья для получения водорода, диметилового эфира, метанола и других спиртов. Для того чтобы эти процессы были экономически эффективны и экологически безопасны, следует (так же как в аналогичных процессах в нефтехимическом синтезе) провести детальное исследование термодинамических свойств различных видов растительной биомассы и термодинамический анализ различных способов газификации для обоснования наилучших условий переработки твердой биомассы в газообразные продукты необходимого состава.

На основании полученных нами значений энергии сгорания и теплотемкости целлюлозы были выполнены расчеты равновесных составов продуктов ее термолитиза. Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 3.

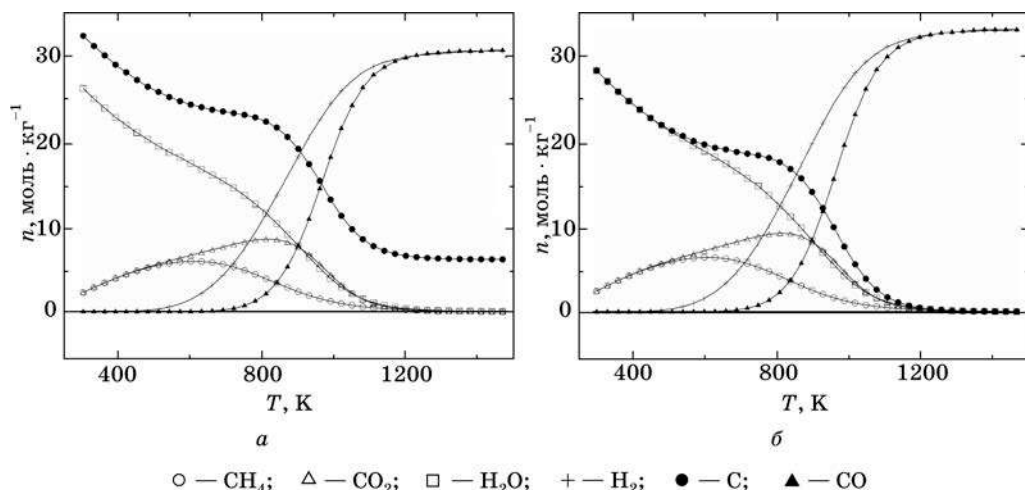


Рис. 3. Равновесные составы продуктов термолитиза целлюлозы:
а — пиролиз целлюлозы; б — гидротермальная газификация целлюлозы
(целлюлоза : H_2O = 1 : 1)

Видно, что в условиях термодинамического контроля как в результате пиролиза, так и гидротермальной газификации целлюлозы максимальное содержание CO и H_2 в смеси достигается при проведении процессов при температурах выше 1200°C . Полученное в этих условиях количество CO и H_2 по энергии сгорания практически эквивалентно исходной целлюлозе (термодинамический выход близок к 90 %) без учета затрат энергии на достижение высоких температур превращения.

Таким образом, газификация растительной биомассы (микробиологическая и термокаталитическая) приводит к существенной энергетической деградации исходного сырья. Поэтому для получения топливного газа газификации следует подвергать такие субстраты, из которых получение твердых видов топлива высокого качества экономически и технически нецелесообразно. Однако газификация может служить способом получения газов для последующей химической переработки в химические реагенты и топлива высокой стоимости. Вероятно, основным направлением в газификации следует считать реализацию термокаталитических процессов с максимальными выходами синтез газа ($\text{CO} + \text{H}_2$). Эти процессы потребуют фундаментальных исследований термодинамических свойств биомассы в широких интервалах температур от 270 до 2000 К с последующим проведением термодинамического анализа процессов газификации с участием воздуха, водяного пара при различных температурах и давлениях для термодинамического обоснования режимов, позволяющих получить максимальный выход целевых компонентов. Такая работа проводилась при создании нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств и позволила достичь их высокой экономической эффективности и экологической безопасности.

ПРОИЗВОДСТВО ЖИДКИХ ВИДОВ ТОПЛИВА ИЗ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ КУЛЬТУР

Из биомассы растительных культур могут быть получены следующие виды жидкого топлива:

- 1) эфиры жирных кислот как аналог дизельного топлива (биодизель) — перэтерификацией растительных масел;
- 2) этанол, биобутанол и ацетон как компоненты легкого моторного топлива — сбраживанием биомассы.

Получение этих видов жидкого топлива предполагает использование продовольственных ресурсов и поэтому нуждается в особенно тщательном экономическом анализе.

В Беларуси основной масличной культурой является рапс. В соответствии с программой развития масложировой отрасли Республики Беларусь на 2007—2010 гг. производство масла рапса должно быть доведено до 154 тыс. т в год. Из такого количества масла может быть получено до 150 тыс. т биотоплива, эквивалентного в среднем 207 тыс. т у. т. Такое количество топлива в годовом энергопотреблении Республики Беларусь составляет лишь около 0,7 % и не может существенным образом изменить структуру энергопотребления в государстве, тем более что значительную часть рапсового масла следует использовать в качестве продовольственного ресурса. Солома рапса с 1 га его посевов, превращенная в твердое топливо, обладает большей теплотой сгорания ($\sim 38,2 \text{ ГДж} \cdot \text{га}^{-1}$, см. табл. 2), чем соответствующее количество рапсового масла или его метиловых эфиров ($\sim 14,7 \text{ ГДж} \cdot \text{га}^{-1}$, см. табл. 2).

Потенциальными источниками сырьевых ресурсов для производства биоэтанола, биобутанола и ацетона в условиях Беларуси могут быть зерновые культуры, картофель, сахарная свекла, топинамбур. Технологии этих производств достаточно хорошо разработаны, но при обосновании выпуска жидких видов топлива из биомассы перечисленных культур следует принимать во внимание, что, по нашим оценкам, энергетический потенциал биомассы снижается в результате такой переработки более чем в два раза.

Так, например, энергетический эквивалент сухой массы клубней картофеля составляет $16,2 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ (см. табл. 2). При урожайности клубней картофеля $21,2 \text{ т} \cdot \text{га}^{-1}$ [4] с учетом их 75 % влажности энергетическая эффективность клубней составляет $\sim 85,9 \cdot 10^3 \text{ МДж} \cdot \text{га}^{-1}$, или $\sim 2,93 \text{ т у. т.} \cdot \text{га}^{-1}$. Выход этанола из 1 т сырых клубней составляет $\sim 80 \text{ л}$ [18], что при плотности $0,79 \text{ т} \cdot \text{м}^{-3}$ соответствует 63 кг спирта. Удельная энергия сгорания этанола равна $29,7 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ [19]. Тогда энергетическая эффективность этанола (1340 кг), получаемого из клубней с 1 га, составляет $\sim 39,8 \cdot 10^3 \text{ МДж} \cdot \text{га}^{-1}$, или $\sim 1,36 \text{ т у. т.} \cdot \text{га}^{-1}$. Следовательно, при переработке на этанол энергетический потенциал клубней картофеля снижается более чем в два раза.

Хотя клубневая масса свеклы содержит существенно большее количество углеводов и потенциально позволяет получить больший выход жидкого топлива в расчете на 1 га (табл. 4), тем не менее при переработке этой массы на этанол двукратная энергетическая деградация будет несомненной. Это обстоятельство необходимо учитывать при обосновании направлений переработки биомассы в различные виды топлива.

Таблица 4

Выход этанола из биомассы различных растительных культур Республики Беларусь

| Культура | Средняя урожайность, т · га ⁻¹ (2007) [4] | Выход этанола*, т · га ⁻¹ | Энергетическая эффективность, т н. э. · га ⁻¹ |
|--------------------|---|--------------------------------------|--|
| Картофель (клубни) | 21,2 | 1,4 | 0,99 |
| Сахарная свекла | 38,7 | 2,4 | 1,7 |
| Пшеница (зерно) | 3,28 | 0,83 | 0,59 |
| Кукуруза (зерно) | 5,07 | 1,3 | 0,92 |

* Оценено по данным: Bramm A. Die Zuckerrube: ein nachwachsender Rohstoff // Neue Landwirtschaft. Berlin, 1993.

Принципиально биомасса клубневых культур может быть использована для переработки в твердые виды топлива в результате предварительного гранулирования (резки) и сушки. Образцы твердого топлива из клубней картофеля были получены в ЛТОВ НИИ ФХП БГУ, они имеют достаточно высокую плотность, не гигроскопичны и хорошо хранятся.

Имеющиеся в республике мощности по производству этилового спирта могут быть использованы для получения топливного биоэтанола. При этом должны быть разработаны ГОСТы на топливный этанол, которые позволяли бы увеличить выход топлива за счет снижения требований к необходимости очистки топливного этанола от метанола и других спиртов; разработаны стандарты на смесевые виды топлива, содержащие биоэтанол; проведены исследовательские и опытно-конструкторские работы по расширению сырьевой базы выпуска биоэтанола за счет энергоинтенсивных культур: сахарной свеклы, брюквы, топинамбура, сорго и т. п.

Следует иметь в виду, однако, что при существующих технологиях и высокой стоимости этанола на мировом рынке производство топливного этанола в Республике Беларусь экономически неэффективно: себестоимость 1 л белорусского этанола составляет 0,8—1,1 долл. США, а себестоимость 1 л этанола, производимого в Бразилии и США, не превышает 0,26—0,30 долл. США. Более целесообразно развивать исследования, направленные на разработку технологических процессов биосинтеза этанола, позволяющих без существенных материальных затрат значительно повысить производительность спиртовых заводов (Бобруйский РУП «Гидролизный завод», Мозырский РУП «Этанол») и снизить себестоимость целевого продукта.

Определенный интерес представляет возможность использования в качестве компонентов бензинов бутанола и ацетона, получаемых путем бутанольного брожения на штаммах *C. acetobutylicum*. Данные по выходу бутанола и ацетона в результате сбраживания биомассы многочисленны и противоречивы [14]. Максимальный теоретический выход растворителей при сбраживании глюкозы составляет всего лишь 0,39 г/(1 г глюкозы) [14]. Существенным недостатком ацетоново-бутанольной ферментации является также низкая концентрация целевых продуктов в бродильной массе (около 2 %), что усложняет технологию их выделения.

Тем не менее интерес к производству биобутанола в качестве добавки к бензину может быть обусловлен следующими обстоятельствами: бутанол имеет

более высокую удельную теплотворную способность и более низкое массовое содержание кислорода по сравнению с этанолом; смеси, содержащие бензин и бутанол, менее гигроскопичны и в меньшей мере склонны к расслаиванию, чем смеси бензина и этанола; для переработки в биобутанол может быть использован значительно больший спектр биоматериалов (в том числе сырье, не имеющее прямого продовольственного потенциала), чем при производстве биоэтанола.

Весьма существенным обстоятельством является то, что при использовании в качестве моторного топлива бензино-этанольных смесей существует потенциальная возможность получения спирта из смесей путем добавления соответствующего количества воды и применения опасного суррогата для питьевых целей. В случае использования бензино-бутанольных смесей такой проблемы не существует.

Таким образом, переработка биомассы растительных культур в жидкие виды топлива приводит к существенной деградации энергетического потенциала исходного сырья и требует более дорогостоящих технологий, чем при производстве твердых видов топлива.

ПРОИЗВОДСТВО ТВЕРДЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА ИЗ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ КУЛЬТУР

Непосредственное сжигание растительной биомассы затруднено вследствие ее низкой плотности и высокой влажности. Кроме того, без специальной обработки биомасса многих растений подвержена гниению, что снижает ее энергетическую и технологическую ценность. Поэтому существенной задачей при получении твердых видов топлива является производство его в форме, обладающей высокой физической ($\sim 1 \text{ т} \cdot \text{м}^{-3}$) и насыпной плотностью ($> 0,5 \text{ т} \cdot \text{м}^{-3}$).

Производство твердого топлива из биомассы растительных культур включает в себя следующие технологические операции: измельчение биомассы, сушка, сортировка биомассы, прессование, упаковка (складирование) топлива. Эта схема производства твердого топлива достаточно универсальна, но при использовании различных видов растительного сырья должны быть модифицированы некоторые технические параметры установок. Так, при использовании соломы, стеблей кукурузы и других видов сырья, высушенных на воздухе, чаще всего исключается необходимость их дополнительной сушки. Конечным продуктом производства являются топливные таблетки, или пеллеты, диаметром 6—20 мм с физической плотностью 0,8—1,1 $\text{т} \cdot \text{м}^{-3}$ и насыпной плотностью более чем 0,5 $\text{т} \cdot \text{м}^{-3}$. Кроме того, могут выпускаться полученные путем шнекового прессования топливные брикеты («евродрова» диаметром около 5 см с внутренним отверстием 2 см и длиной порядка 30 см или брикеты длиной 5 см и высотой около 5 см). Топливные пеллеты (брикеты) называют «улучшенным» или «рафинированным» топливом из биомассы, так как они получены путем переработки и имеют улучшенные свойства (например, конечная влажность 8—10 %, уплотнение исходного материала в 5—10 раз).

Топливные гранулы из растительной биомассы обладают высокой энергией сгорания при незначительном занимаемом объеме. При сжигании 1 т топлив-

ных гранул из соломы (10 % влажности) выделяется столько же энергии (16,5 ГДж), сколько при сжигании 460 л дизельного топлива (стоимостью 345 долл. США) или 490 м³ природного газа (стоимостью 75 долл. США).

По оценкам специалистов и производителей древесных топливных гранул [20], себестоимость одной тонны произведенной продукции составляет 50—80 долл. США в зависимости от мощности завода, качества исходного сырья и его удаленности от места переработки, при этом цена реализации 1 т пеллет достигает 170 долл. США. Примерно 30 % себестоимости древесных пеллет обусловлено стоимостью исходного сырья (20—30 долл. США за количество, необходимое для производства 1 т пеллет).

С учетом меньшей стоимости соломы (15—20 долл. США за тонну) и ее меньшей влажности (17 % в сравнении с 25—60 % влажностью древесного сырья) при сохранении основных стадий гранулирования биомассы себестоимость 1 т топливных гранул из соломы составит 50—60 долл. США при цене ее реализации до 120 долл. США.

Топливные пеллеты и брикеты могут быть крайне привлекательны для небольших производств, ферм, загородных домов и офисов. Котельные установки, работающие на пеллетах (котел, оборудованный автоматической горелкой, и бункер), являются наиболее современными и экологически чистыми по сравнению с установками, работающими на традиционных видах топлива. При этом отопление, основанное на пеллетах, полностью автоматизировано, гарантируется полная взрывобезопасность. Из сравнения затрат на эксплуатацию различных котельных мощностью 25 кВт (табл. 5), достаточных для отопления помещений площадью до 200 м², следует, что отопление на пеллетах почти в три раза дешевле по сравнению с отоплением, основанным на дизельном топливе, а затраты на приобретение биотопливной котельной окупаются в течение двух отопительных сезонов.

Для обеспечения сырьем завода по производству топливных гранул из соломы (влажность 10 % по норме) мощностью 15 тыс. т в год (аналогичного заводу по производству древесных пеллет в г. Столбцы и г. Житковичи [2]) требуется 18 тыс. т соломы в год (с учетом 17 % влажности исходной соломы и 10 % потерь при измельчении, сушке и сортировке биомассы). При средней

Таблица 5

Сравнение отопительных установок, работающих на различных видах топлива, мощностью 25 кВт

| Сравнительная характеристика | Дизельное топливо | Пеллеты из соломы |
|---|-------------------|-------------------|
| Ориентировочная стоимость котельной | 2500 долл. США | 7000 долл. США |
| Условный КПД установки | 70 % | 70 % |
| Расход топлива при полной мощности | 3,56 л/ч | 7,79 кг/ч |
| Потребность в топливе за сезон | 7690 л | 16,8 т |
| Стоимость единицы топлива | 0,751 долл./л | 0,12 долл./кг* |
| Затраты на отопление за сезон (180 суток, коэффициент загрузки 0,5) | 5780 долл. США | 2020 долл. США |

* Цена, вдвое превышающая себестоимость производства пеллет из соломы.

урожайности соломы $2,6 \text{ т} \cdot \text{га}^{-1}$ (см. табл. 2) и переработке в твердое топливо только 20 % урожая соломы площадь посевов зерновых культур, необходимая для обеспечения работы завода, равна

$$(18\,000 \text{ т} / 2,6 \text{ т} \cdot \text{га}^{-1}) / 0,20 = 34,6 \cdot 10^3 \text{ га},$$

что составляет примерно 1,5 % от общей площади посевов зерновых в Республике Беларусь.

Площадь пахотных земель, необходимая для обеспечения биомассой завода мощностью 15 тыс. т пеллет в год, может быть сокращена в 30—50 раз при условии создания «энергетических плантаций». На этих площадях будут выращиваться с целью переработки в топливо энергоинтенсивные растительные культуры (топинамбур, мискантус и др.), обеспечивающие в условиях Республики Беларусь максимальный выход энергии с 1 га («энергетический гектар»).

Для работы одной биотопливной котельной мощностью 1 МВт на отопительный сезон (180 суток; коэффициент загрузки 0,5; КПД установки 70 %) требуется ~670 т пеллет. Таким образом, один завод по производству пеллет (брикетов) из соломы мощностью 15 тыс. т в год может обеспечить работу биотопливных котельных суммарной мощностью ~22 МВт.

Следует также отметить, что соломенные пеллеты лишь незначительно уступают по качеству древесным (табл. 6), а по совокупности экологических показателей превосходят традиционные виды топлива (уголь, торф, дизельное топливо и мазут).

Таблица 6

Сравнительные характеристики различных видов топлива [20]

| Вид топлива | Теплота сгорания, МДж · кг ⁻¹ | Содержание серы, масс. % | Содержание золы, масс. % | Дополнительное количество углекислого газа, кг · ГДж ⁻¹ |
|-------------------------|--|--------------------------|--------------------------|--|
| Каменный уголь | 15—25 | 1—3 | 10—35 | 60 |
| Дизельное топливо | 42,5 | 0,2 | 1 | 78 |
| Мазут | 37—39 | 1,2 | 1,5 | 78 |
| Торф (пеллеты, брикеты) | 17—18 | 0,2—0,3 | 5—15 | 70 |
| Древесные пеллеты | 16,9 | 0,1 | 1 | 0 |
| Соломенные пеллеты | 16,5 | 0,1—0,2 | 3—5 | 0 |
| Природный газ | 34 МДж · м ⁻³ | 0 | 0 | 57 |

Конкурентом соломенных и древесных пеллет является в настоящее время природный газ, однако его стоимость постоянно увеличивается. Особо следует отметить то, что при сгорании твердого биотоплива не выделяется в атмосферу дополнительного количества углекислого газа: CO₂, накопленный в вегетативный период, выделяется при сжигании. Соломенные пеллеты (брикеты) обладают невысокой зольностью (до 5 %), причем зола может использоваться в качестве удобрения (при сжигании угля, например, шлака образуется примерно в 7 раз больше и его нельзя использовать в качестве удобрения). При сжигании пеллет из соломы образуются безвредные продукты сгорания — в настоящее время это один из самых комфортных и экологически чистых видов топлива.



Рис. 4. Сопоставление энергетического выхода для различных способов переработки растительной биомассы в топливо

Обоснование стратегии переработки биомассы в твердое, жидкое или газообразное топливо должно базироваться на точных расчетах энергетических свойств исходных продуктов, энергетических свойств получаемых видов топлива и затрат на их производство. Такая работа требует специального финансирования и должна предшествовать принятию детальной программы развития производства различных видов топлива на основе растительного сырья.

Результаты сопоставления различных способов переработки растительной биомассы в топливо представлены на рис. 4.

Поскольку твердые виды топлива можно получать из биомассы практически без энергетической деградации, то работу по созданию комплексного производства твердого топлива и установок по его эффективному сжиганию можно считать первоочередной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василенко Т. А. // Природ. ресурсы. 2007. № 4. С. 95.
2. Официальный сайт Министерства лесного хозяйства Республики Беларусь. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mlh.by>.
3. Ивашкевич О. А., Кабо Г. Я., Антонова З. А. и др. // Энергоэффективность. 2005. № 6. С. 18.
4. Официальный сайт Министерства статистики и анализа Республики Беларусь. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.belstat.gov.by>.
5. Официальный сайт Департамента по энергоэффективности Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://energoeffekt.gov.by>.
6. Osowski S., Neumann J., Fahrenkamp H. // Chem. and Eng. Technol. 2005. Vol. 28, № 5. P. 280.

7. *Ивашкевич О. А., Кабо Г. Я., Блохин А. В. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 4. С. 37.
8. *Ивашкевич О. А., Кабо Г. Я., Блохин А. В. и др.* // Докл. НАН Беларуси. 2007. Т. 51, № 6. С. 53.
9. *Кадыров М. А., Булавин Л. А., Бачило Н. Г. и др.* // Земляробства і ахова раслін. 2004. № 5. С. 26.
10. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. Ст. «Ботва». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://gatchina3000.ru/brockhaus-and-efron-encyclopedia-dictionary/014/14459.htm>
11. *Пугачев А. И.* Контроль качества уборки зерновых культур. М., 1990.
12. *Надточаев Н. Ф., Тетеркина А. М.* // Земляробства і ахова раслін. 2006. № 1. С. 22.
13. *Дубровский В., Виестур У.* Метановое сбраживание сельскохозяйственных отходов. Рига, 1988.
14. *Варфоломеев С. Д., Калужный С. В., Медман Д. Я.* // Успехи химии. 1988. Т. 57, вып. 7. С. 1201.
15. *Willumsen H.* Landfill gas recovery plants. Waste management world. 2004.
16. *Паушкин Я. М., Головин Г. С., Лapidус А. Л. и др.* // Химия тверд. топлива. 1994. № 3. С. 111.
17. *Панцхава Е. С., Пожарнов В. А., Зысин Л. В. и др.* // Возобновляемая энергия. 2004. Т. 199, № 3. С. 85.
18. Переработка картофеля — стратегический путь развития картофелеводства России / М-во сельского хоз-ва РФ, ГНУ «Всероссийский НИИ картофельного хозяйства им. А. Г. Лорха». М., 2006.
19. TRC Thermodynamic Tables — Hydrocarbons and Non-Hydrocarbons — TRC/NIST. Boulder, 2003.
20. *Овсянко А. Д.* Топливная гранула: Россия, Беларусь, Украина: справочник // Санкт-Петербург, Биотопливный портал WOOD-PELLETS.COM, 2007.



С. В. Костюк, И. В. Василенко,
Ф. Н. Капуцкий, А. В. Радченко, А. Н. Фролов,
Ю. А. Пискун, Д. И. Шиман, Л. В. Гапоник

ДИЗАЙН СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ КАТИОННОЙ, КООРДИНАЦИОННОЙ И РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ВЫСШИХ α -ОЛЕФИНОВ

Одной из основных задач современной химии полимеров является тщательный контроль над свойствами (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, функциональность) и структурой (регио- и стереорегулярность) синтезируемых полимеров. Не меньший интерес на сегодняшний день представляет также синтез различных макромолекулярных архитектур: блок-сополимеров, звездообразных (со)полимеров, полимерных сеток, макромономеров, самоорганизующихся полимерных систем и т. д. Наиболее подходящий метод синтеза таких материалов — контролируемая полимеризация, которая может протекать по катионному [1, 2], анионному [3], радикальному [4] и координационному [5] механизмам. Как правило, только последний из перечисленных выше методов позволяет получать стереорегулярные полимеры (изотактические, синдиотактические, гемиизотактические, стереоблочные и т. д.), микроструктура которых контролируется строением и симметрией каталитического комплекса [6]. Главное направление проводимых в данной области исследований — это поиск новых, более эффективных, каталитических систем контролируемой полимеризации олефинов.

В данном обзоре будут представлены результаты исследований, проводимых в лаборатории физической химии и модификации целлюлозы в течение последних 5 лет по двум основным направлениям: первое — контролируемая катионная полимеризация стирола и его производных (А. В. Радченко, А. Н. Фролов); второе — полимеризация и сополимеризация олефинов на гомогенных и гетерогенных катализаторах Циглера — Натта (И. В. Василенко). Также будет уделено внимание исследованиям контролируемой радикальной (Д. И. Шиман) и анионной полимеризации с раскрытием цикла (ϵ -капролактam, ϵ -капролактон) (Ю. А. Пискун, И. В. Василенко), начатым в лаборатории несколько лет назад.

КОНТРОЛИРУЕМАЯ КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Контролируемая катионная полимеризация представляет наибольший интерес для синтеза функционализированных полимеров на основе изобутилена, виниловых эфиров, стирола и его производных (мономеров, полимеризующихся только по катионному механизму), а также термоэластопластов — тройных блок-сополимеров изобутилена со стиролом или его производными. Как правило, для проведения контролируемой катионной полимеризации необходимым требованием является присутствие в системе подходящего инициатора (вещества, способного легко ионизироваться под действием кислоты Льюиса), соинициатора (кислоты Льюиса (LA)) и электронодонорного компонента (ED), причем $[LA] \gg [ED]$. В настоящее время в синтезе полиизобутилена и блок-сополимеров на его основе как в фундаментальных исследованиях, так и в промышленности часто используемой кислотой Льюиса является $TiCl_4$. Однако применение его характеризуется рядом недостатков: 1) необходим большой избыток $TiCl_4$ по отношению к инициатору для достижения оптимальной скорости процесса; 2) образование после дезактивации катализатора большого количества трудноудаляемого из полимера TiO_2 . Более того, поскольку общее свойство всех ионных процессов — это их высокая чувствительность даже к следам влаги в системе, то полимеризацию обычно проводят в инертной атмосфере и при тщательной осушке всех растворителей и реагентов. Все это существенно затрудняет применение методов контролируемой катионной полимеризации в промышленности.

Учитывая вышесказанное, наши исследования в области контролируемой катионной полимеризации протекают в двух направлениях. Первое — это разработка новой каталитической системы для контролируемой катионной полимеризации стирола и получения его блок-сополимеров с изобутиленом с использованием $AlCl_3$ в качестве соинициатора — кислоты Льюиса, наиболее широко используемой в промышленности. Второе — это поиск новых катализаторов, способных инициировать контролируемую катионную полимеризацию олефинов в присутствии воды или даже в водной эмульсии или суспензии. Последние процессы наиболее привлекательны для промышленности, поскольку вода — дешевый, нетоксичный и экологически безопасный растворитель, а полученные таким образом полимеры легко отделяются от реакционной среды или используются без выделения в виде латекса.

Полимеризация в присутствии классических кислот Льюиса

Основная проблема при использовании $AlCl_3$ в процессах катионной полимеризации — это его чрезвычайно высокая льюисовская кислотность, что приводит к протеканию наряду с ростом цепи побочных процессов: необратимого обрыва цепи, передачи цепи на мономер. Полимеризационные процессы с участием $AlCl_3$ также часто проходят гетерогенно из-за его плохой растворимости в обычных органических растворителях. Ввиду этого какие-либо данные о реализации контролируемой катионной полимеризации в присутствии $AlCl_3$ в научной литературе до недавнего времени отсутствовали.

Учитывая ранние исследования нашей лаборатории по изучению процессов комплексообразования различных алюминийорганических соединений с про-

стыми эфирами [7], было предположено, что использование эфиров трихлорида алюминия в качестве соинициатора полимеризации вместо индивидуального AlCl_3 позволит, с одной стороны, понизить его льюисовскую кислотность, а с другой — повысить растворимость в органических растворителях. Проведенные исследования показали, что полимеризация стирола в присутствии комплекса трихлорида алюминия с дифениловым эфиром ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{OPh}_2$) протекает в гомогенных условиях, однако передача цепи является доминирующим процессом [8]. Увеличение прочности комплекса трихлорида алюминия с электронодонором за счет использования $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$ в качестве соинициатора позволяет существенно снизить долю побочных реакций [9]. Однако и в этом случае полностью подавить реакцию передачи цепи не удалось, что, по-видимому, связано с еще достаточно высокой электрофильностью эфиров трихлорида алюминия.

Следующей идеей было использование в качестве инициаторов полимеризации алкилароматических спиртов, т. е. соединений, содержащих в своем составе донорные —ОН группы. В этом случае кислотность $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OR}_2$ может быть дальше понижена за счет *in situ* образования более слабой кислоты Льюиса (AlCl_2OH) при реакции $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OR}_2$ с инициатором [10]. Действительно, замена хлоридной группы в 1-хлор-1-фенилэтаноле на гидроксидную приводит к существенному сужению молекулярно-массового распределения (ММР) синтезируемых полимеров (рис. 1).

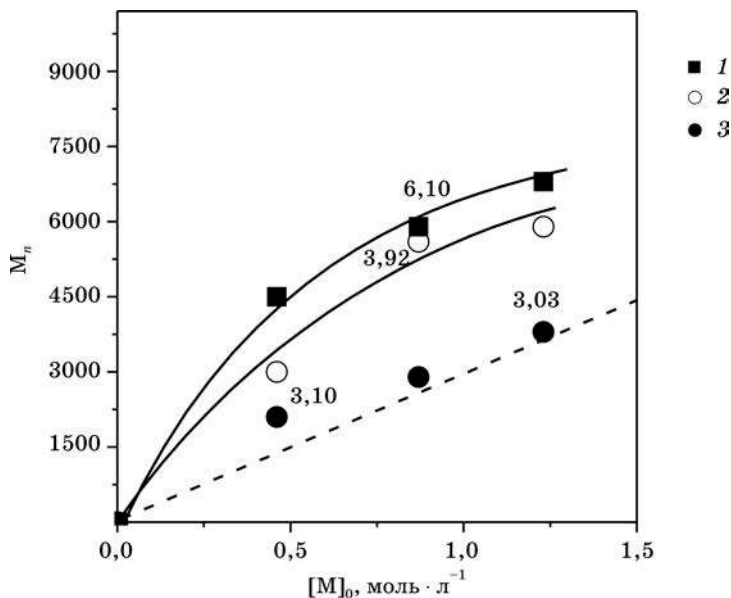


Рис. 1. Зависимость M_n от концентрации мономера при полимеризации стирола в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$, 1,2-дихлорэтан : гексан = 1,3 : 1 (об./об.) при -15°C : $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2] = 0,05 \text{ М}$; $[\text{I}] = 0,0375 \text{ М}$. Инициатор: 1-хлор-1-фенилэтан (1), 1-гидрокси-1-фенилэтан (2), 2-гидрокси-2-фенилпропан (3); $t_{\text{пм}} = 4 \text{ мин}$. Числа — это значения ММР. Пунктирная прямая соответствует значению M_n , рассчитанному из соотношения $M_n = [\text{M}]/[\text{I}] \times 104$

Каталитическая система 2-гидрокси-2-фенилпропан (CumOH)/ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$ инициирует контролируруемую катионную полимеризацию стирола: среднечисловая молекулярная масса (M_n) линейно увеличивается с повышением отношения $[\text{стирол}]/[\text{CumOH}]$. Причем, экспериментальные значения M_n хорошо коррелируют с расчетными (получены из предположения, что одна молекула инициатора образует одну полимерную цепь) (см. рис. 1), что указывает на отсутствие реакции передачи цепи [10]. Однако реакция полимеризации протекает с очень высокой скоростью ($\sim 90\%$ конверсии мономера за 5—10 с) и характеризуется высокой экзотермичностью ($\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$), что, по-видимому, приводит к наблюдаемому уширению ММР до $M_w/M_n \sim 3,0$ (рис. 1).

Ранее нами было найдено, что использование избытка электронодонора по отношению к кислоте Льюиса при полимеризации стирола в системе 1-хлор-1-фенилэтан / TiCl_4 / Bu_2O приводит к существенному снижению скорости полимеризации и сужению молекулярно-массового распределения [11—13]. Ниже представлены результаты исследования полимеризации стирола на каталитической системе $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$ в присутствии различных концентраций дибутилового эфира (Bu_2O) при -15°C [14].

Так, независимо от концентрации Bu_2O экспериментальные значения M_n существенно превышают расчетные на начальном этапе полимеризации (рис. 2). Более того, среднечисловая молекулярная масса синтезируемых на каталитической системе $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Bu}_2\text{O}$ полимеров уменьшается с ростом кон-

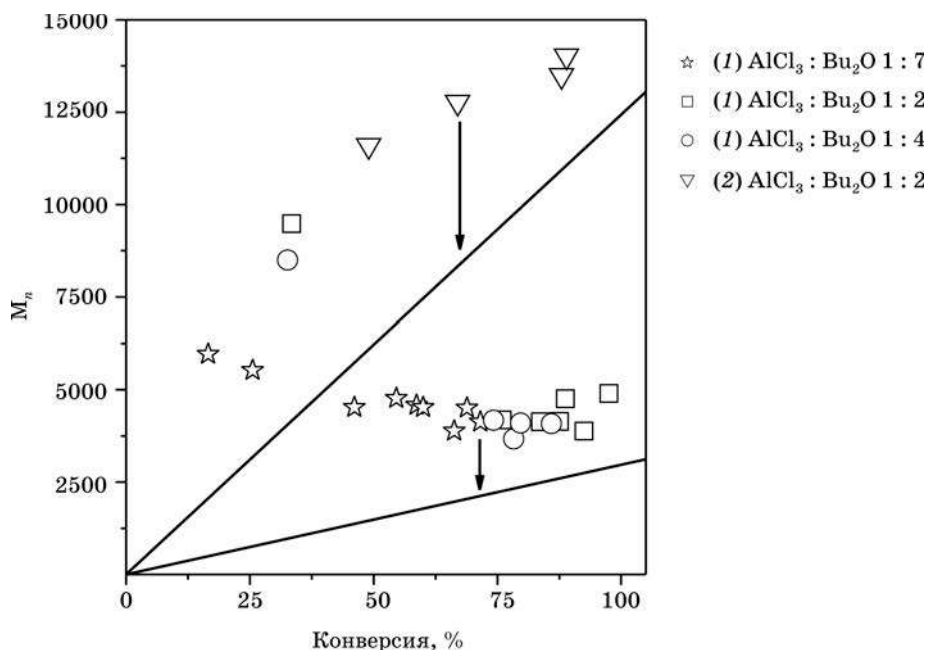


Рис. 2. Зависимость M_n от конверсии мономера при полимеризации стирола на каталитической системе $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$ в смеси растворителей 1,2-дихлорэтан : гексан 55 : 45 (об./об.) при -15°C : $[\text{M}]_0 = 1,0 \text{ M}$; 1 — $[\text{CumOH}] = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2] = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 2 — $[\text{CumOH}] = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

версии до ~50 %, а затем практически не изменяется (см. рис. 2), а ММР достаточно широкое ($M_w/M_n \sim 2,6—2,8$). Увеличение концентрации электронодонора (Bu_2O) способствует протеканию контролируемой полимеризации, что выражается в существенном сужении ММР образующихся полимеров ($M_w/M_n = 2,2—2,4$ и $1,8—2,0$ для соотношений $\text{AlCl}_3/\text{Bu}_2\text{O}$ 1 : 4 и 1 : 7 соответственно). Такое поведение исследуемой системы, на наш взгляд, обусловлено тем, что расчетная степень полимеризации, задаваемая отношением концентрации мономера (M) к концентрации инициатора (I) ($[M]/[I] \sim 30$), меньше, чем число молекул мономера, присоединяющихся к активному центру за один цикл ионизации — коллапса ионной пары [14]. Для подтверждения данного предположения была исследована полимеризация стирола при большем соотношении $[M]/[I]$ (около 110). Как видно из рис. 2, в данном случае среднечисловая молекулярная масса синтезируемых полимеров увеличивается с конверсией мономера, хотя экспериментальные значения M_n несколько превышают расчетные, а молекулярно-массовое распределение становится очень широким к концу процесса полимеризации ($M_w/M_n \sim 5,6$). Следует также отметить, что все синтезированные полимеры, согласно данным ^1H ЯМР-спектроскопии, содержат фрагмент инициатора на одном конце цепи и преимущественно хлорид-анион — на другом ($F_n(\text{Cl}) = 0,7—0,9$).

Одним из основных доказательств протекания контролируемой полимеризации является пропорциональное увеличение молекулярной массы полимеров при введении в систему новой порции мономера в результате конверсии первой ≤ 99 %. Как видно из рис. 3, введение в систему второй и третьей порций стирола приводит к увеличению молекулярной массы синтезируемых по-

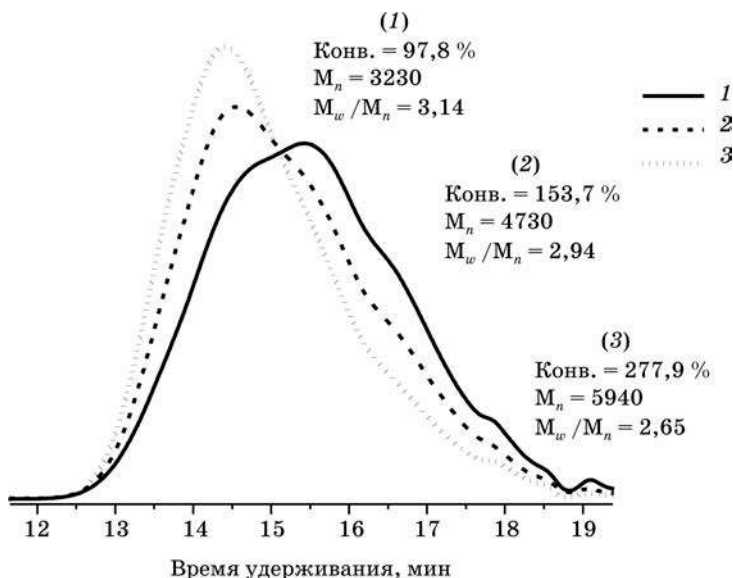


Рис. 3. Гель-хроматограммы полистиролов, полученных под действием иницирующей системы $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Bu}_2\text{O}$ в смеси растворителей 1,2-дихлорэтан : гексан 55 : 45 (об./об.) при -15 °C: $[\text{CumOH}] = 4,6 \cdot 10^{-2}$ М; $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2] = 6,4 \cdot 10^{-2}$ М; $[\text{Bu}_2\text{O}] = 6,4 \cdot 10^{-2}$ М; $\Delta[M]_0 = 0,84$ М; $t_{\text{им}} = 5$ мин

лимеров (причем, в каждом случае M_n (эксп.) $\sim M_n$ (расч.)), а также к сужению молекулярно-массового распределения. Учитывая полученные результаты, можно заключить, что каталитическая система $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Bu}_2\text{O}$ инициирует контролируруемую катионную полимеризацию стирола при -15°C .

Поскольку основной целью наших исследований является синтез тройных блок-сополимеров стирола с изобутиленом, а контролируемая полимеризация изобутилена протекает только при температурах $\leq -60^\circ\text{C}$, то в дальнейшем нами была исследована полимеризация стирола на каталитической системе $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2$ при -60°C (рис. 4) [15].

Как видно из рис. 4, M_n синтезируемых полимеров увеличивается с конверсией мономера, а молекулярно-массовое распределение остается достаточно узким в течение всей реакции полимеризации ($M_w/M_n \sim 1,6-1,9$). Полученные результаты указывают на протекание контролируемой катионной полимеризации стирола в системе $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{пиридин (Py)}$ при -60°C . В дальнейшем нами планируется изучение полимеризации изобутилена и его блок-сополимеризации со стиролом на разработанной каталитической системе.

Таким образом, инициирующая система $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Bu}_2\text{O}$ позволяет проводить контролируемую катионную полимеризацию стирола при -15°C . В данных условиях могут быть получены полимеры с контролируемой соотноше-

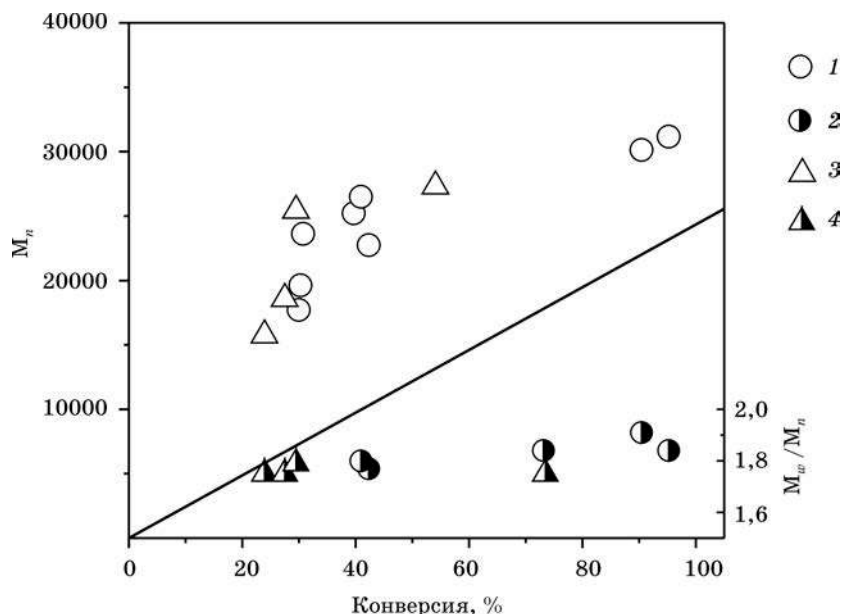


Рис. 4. Зависимость M_n и ММР от конверсии мономера при полимеризации стирола под действием инициирующей системы $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Py}$ при -60°C в смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{гексан}$: 1, 2 — 60/40 об./об.; 3, 4 — 40/60 об./об.: $[\text{CumOH}] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Py}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

нием $[M]/[I]$ молекулярной массой ($M_n \leq 15\,000$ г/моль), достаточно широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \sim 1,8\text{—}3,0$) и содержащие фрагмент инициатора на одном конце цепи и хлорид-анион — на другом ($F_n(Cl) = 0,75\text{—}0,9$). При полимеризации стирола на каталитической системе $\text{CumOH} / \text{AlCl}_3 \cdot \text{OBu}_2 / \text{Ru}$ при -60°C также протекает контролируемая катионная полимеризация стирола ($M_n \leq 40\,000$ г/моль; $M_w/M_n \sim 1,6\text{—}1,9$). Исследования, проводимые в настоящее время в лаборатории, направлены на реализацию контролируемой катионной полимеризации изобутилена и его блок-сополимеризации со стиролом.

Полимеризация в присутствии воды или в водной среде

Примеси воды, присутствующие в системе, могут использоваться в качестве инициатора полимеризации, если $[\text{H}_2\text{O}] \ll [\text{LA}]$. Например, каталитическая система $\text{H}_2\text{O} / \text{AlCl}_3$ применяется в промышленности для получения бутылкаучука. Присутствие в системе избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, как правило, приводит к ее гидролизу и соответственно к полной дезактивации активных центров.

В 1999 г. Савамото с сотрудниками сообщили о катионной полимеризации *n*-метоксистирола (*p*MOS) в водной суспензии, катализируемой $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ($\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) — кислотой Льюиса, устойчивой к гидролизу водой. Далее было показано, что полимеризация *n*-метоксистирола в исследуемых условиях протекает по механизму традиционной катионной полимеризации, а $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ не активен в полимеризации других мономеров (стирол, изобутилен и т. д.), что существенно понижает интерес к данному процессу со стороны промышленности. Позднее Савамото была предложена другая иницирующая система контролируемой катионной полимеризации, где в качестве инициатора были использованы различные алкилароматические спирты (ROH), а в качестве соинициатора — $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Иницирующая система $\text{ROH} / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ оказалась эффективной в реализации контролируемой катионной полимеризации стирола и его производных в условиях, когда $[\text{H}_2\text{O}] > [\text{LA}]$ (см. работы [16, 17] для более подробной информации о полимеризации в системах на основе $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$). Однако недавно нами было показано, что система $\text{ROH}/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ иницирует контролируемую катионную полимеризацию стирола только в условиях небольшого избытка воды по отношению к кислоте Льюиса ($[\text{H}_2\text{O}] / [\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2] \sim 2$), тогда как при проведении процесса в водной суспензии происходит полная дезактивация каталитической системы (конверсия мономера не превышает 5 %) [18].

Несколько лет назад в ходе исследований, выполняемых нами совместно с Франсуа Ганашо (Institut Charles Gerhardt, Montpellier, France) в рамках грантов NATO, INTAS и БРФФИ, была предложена новая система на основе триспентафторфенилборана ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) и 1-гидрокси-1-(4-метоксифенил)этана (MeOPhEtOH), способная иницировать контролируемую катионную полимеризацию олефинов как в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, так и в водной среде.

Полимеризация *n*-метоксистирила. Первым этапом данной работы являлся поиск оптимальных условий для реализации контролируемой катионной полимеризации *n*-метоксистирила в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса. Было найдено, что при полимеризации *n*-метоксистирила в смеси растворителей $\text{CH}_3\text{CN} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1 : 1 (об./об.) при 20 °C протекает контролируемая катионная полимеризация: молекулярная масса получаемых полимеров возрастает с увеличением конверсии мономера, экспериментальные значения M_n хорошо коррелируют с расчетными, а введение второй порции мономера приводит к удвоению M_n [16]. Более того, увеличение содержания воды в системе практически не влияет на молекулярную массу синтезируемых полимеров (рис. 5): даже в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса практически все цепи образуются из молекул инициатора, а вода не участвует в иницировании полимеризации. Заметное отклонение экспериментальных значений молекулярных масс от расчетных наблюдается только при достаточно высокой концентрации воды в системе ($[\text{H}_2\text{O}] = 0,5 \text{ M}$). Молекулярно-массовое распределение синтезируемых полимеров во всех случаях очень узкое ($M_w/M_n \leq 1,3$) и сужается с увеличением содержания воды в системе [19].

Использование иницирующей системы $\text{MeOPhEtOH} / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ для полимеризации *n*-метоксистирила в водной дисперсии ($\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ 3 : 2 (об./об.)) позволило *впервые* провести контролируемую катионную полимеризацию в водной среде [16]. Действительно, молекулярная масса получаемых полимеров обратно пропорциональна концентрации инициатора и увеличивается с конверсией мономера (рис. 6, а), а ММР достаточно узкое ($M_w/M_n \leq 1,4$). Интересно, что M_n практически не меняется в начале полимеризации (до 50 % конверсии мономера), а затем резко увеличивается (см. рис. 6, а) [16].

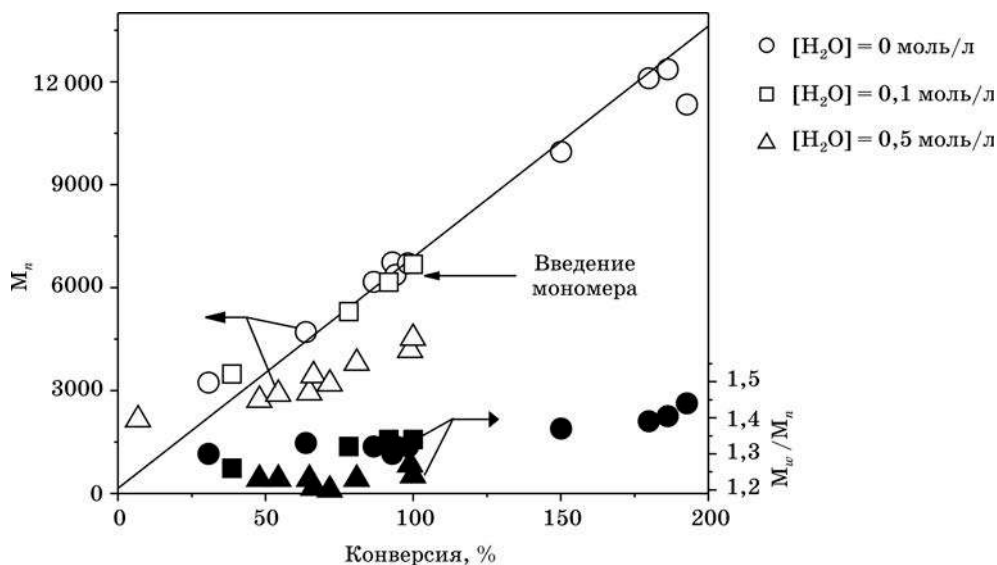


Рис. 5. Зависимость M_n и ММР от конверсии мономера при полимеризации *n*-метоксистирила (*p*MOS) на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH} / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в смеси $\text{CH}_3\text{CN} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1 : 1 (об./об.) при 20 °C: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,026 \text{ M}$; $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,0085 \text{ M}$; $[p\text{MOS}]_1 = [p\text{MOS}]_2 = 0,43 \text{ M}$

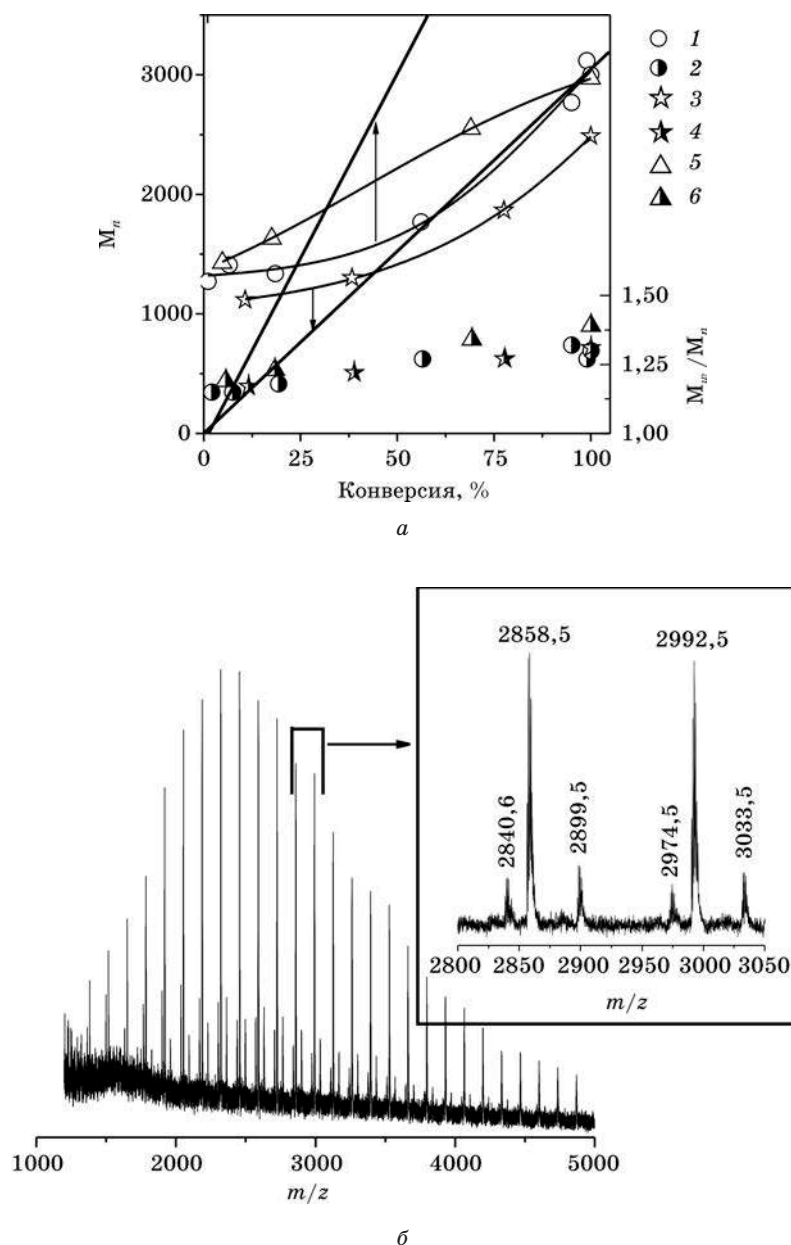


Рис. 6. Зависимость M_n и ММР от конверсии мономера при полимеризации *n*-метоксистирола на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH} / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 40 °С в смеси $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ 3 : 2 (об./об.): $[\text{pMOS}] = 0,78 \text{ M}$; $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,022 \text{ M}$. Концентрация инициатора: 1, 2 — 0,018 M; 3, 4 — 0,034 M; 5, 6 — без инициатора (а); MALDI-TOF-MS спектр *n*-метоксистирола (б)

Согласно данным MALDI-TOF-MS, полимеры, полученные при полимеризации *n*-метоксистирола в водной дисперсии, содержат исключительно фрагмент инициатора на одном конце цепи и —ОН-группу на другом (см. рис. 6, б), что указывает практически на полное отсутствие побочных процессов. Следует также отметить, что такие полимеры представляют интерес в качестве блоков или макромономеров при конструировании более сложных макромолекулярных архитектур.

Для объяснения полученных результатов был предложен следующий механизм полимеризации в водной дисперсии (H_2O / CH_3CN): на первых стадиях реакции процесс протекает на границе раздела фаз, где образуются олигомеры с —ОН концевой группой; при достижении определенного размера («критической» степени полимеризации) олигомеры диффундируют внутрь капли мономера. Основная функция ацетонитрила заключается в переносе $B(C_6F_5)_3$ во внутрь капли мономера в виде комплекса $B(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$ (комплекс $B(C_6F_5)_3 \cdot 2H_2O$, образующийся в избытке воды, гидрофилен, поэтому находится в водной фазе и не способен проникать внутрь капли мономера). Реактивация гидроксилсодержащих олигомеров *n*-метоксистирола внутри капли мономера протекает под действием свободного $B(C_6F_5)_3$, образующегося при диссоциации его комплекса с ацетонитрилом, благодаря чему и происходит увеличение молекулярной массы (схема 1) [16].

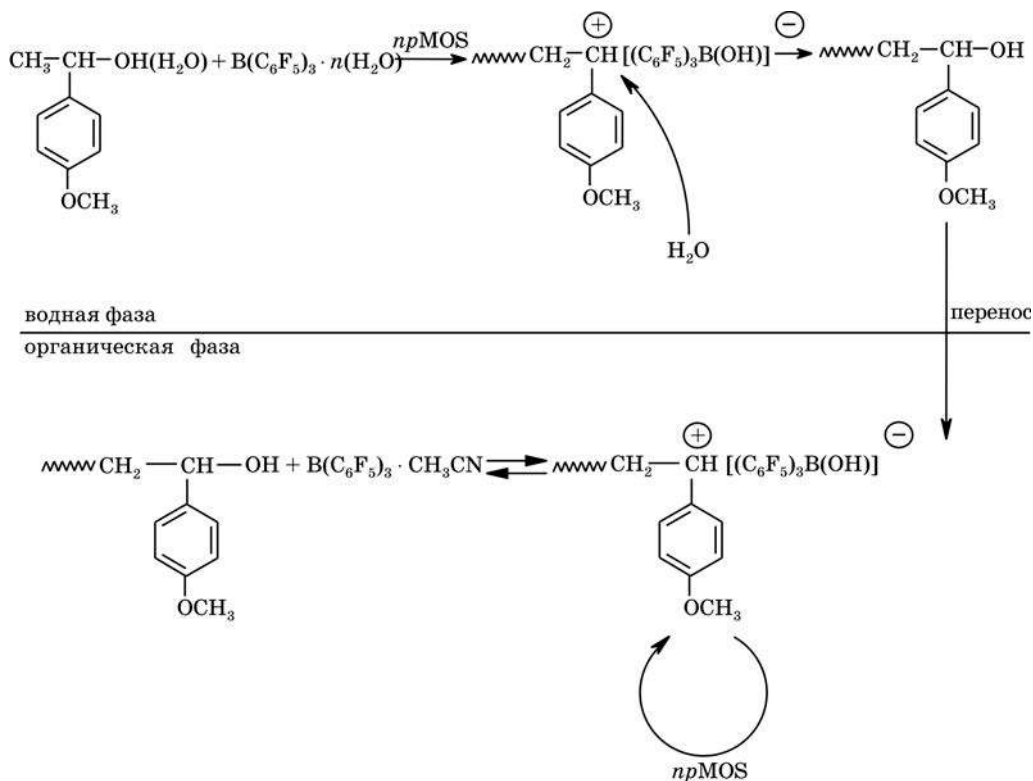


Схема 1. Механизм полимеризации *n*-метоксистирола в водной дисперсии на каталитической системе MeOPhEtOH/ $B(C_6F_5)_3$

Полимеризация стирола. Каталитическая система $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ также оказалась эффективной для реализации контролируемой катионной полимеризации стирола в присутствии воды. Как видно из рис. 7, в отсутствие инициатора протекает обычная (неконтролируемая) катионная полимеризация стирола. При использовании невысоких концентраций инициатора экспериментальные значения молекулярной массы несколько меньше, чем расчетные, что указывает на параллельное протекание инициирования полимеризации примесями протонодонорных соединений. Если применяется более высокая концентрация инициатора, экспериментальные значения M_n хорошо согласуются с расчетными, а ММР полимера достаточно узкое ($M_w/M_n \sim 1,6$) (см. рис. 7). Введение новой порции мономера приводит к удвоению молекулярной массы полимера без существенного расширения его молекулярно-массового распределения [20]. Таким образом, полученные результаты указывают на протекание контролируемой катионной полимеризации стирола в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в CH_2Cl_2 при 20 °С в присутствии воды.

Далее иницирующая система $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ была использована для полимеризации стирола в водной суспензии. Как видно из рис. 8, а, в данных условиях полимеризация протекает в каплях мономера размером несколько микрометров, равномерно распределенных в водной фазе. Интересно, что в данном случае, в отличие от полимеризации в растворе, в отсутствие инициатора полимеризация практически не протекает (~5 % конверсии за 150 ч), тогда как увеличение концентрации инициатора приводит к возраста-

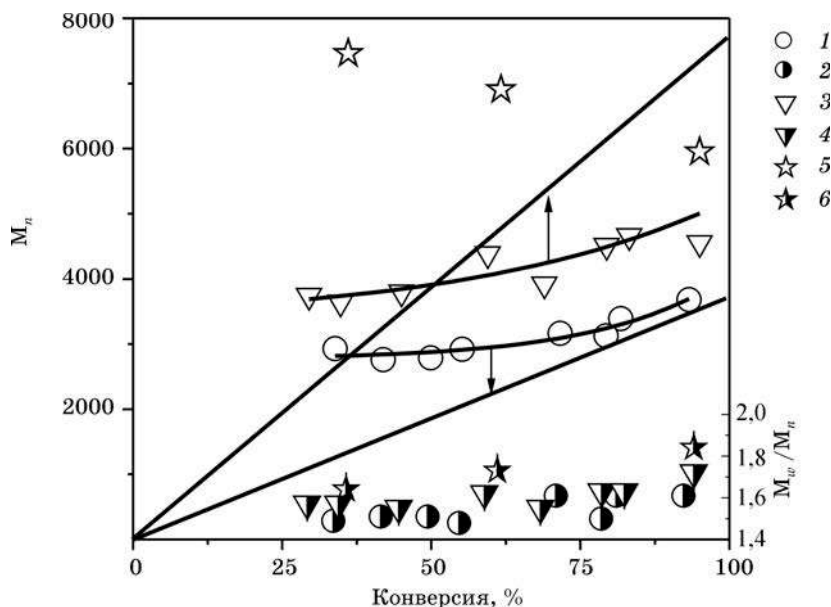
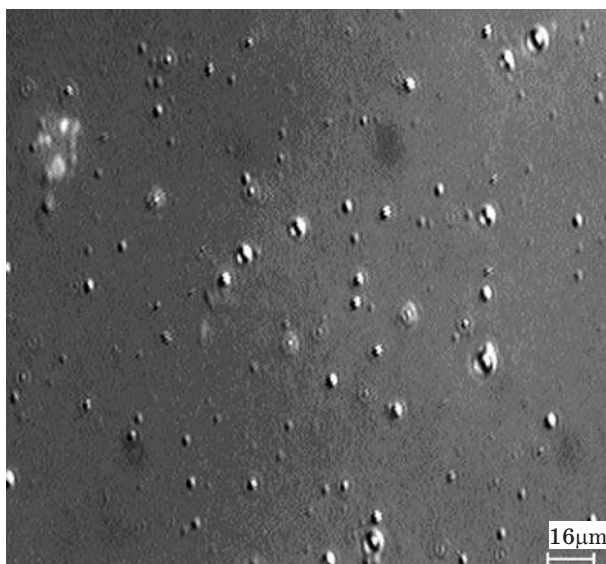
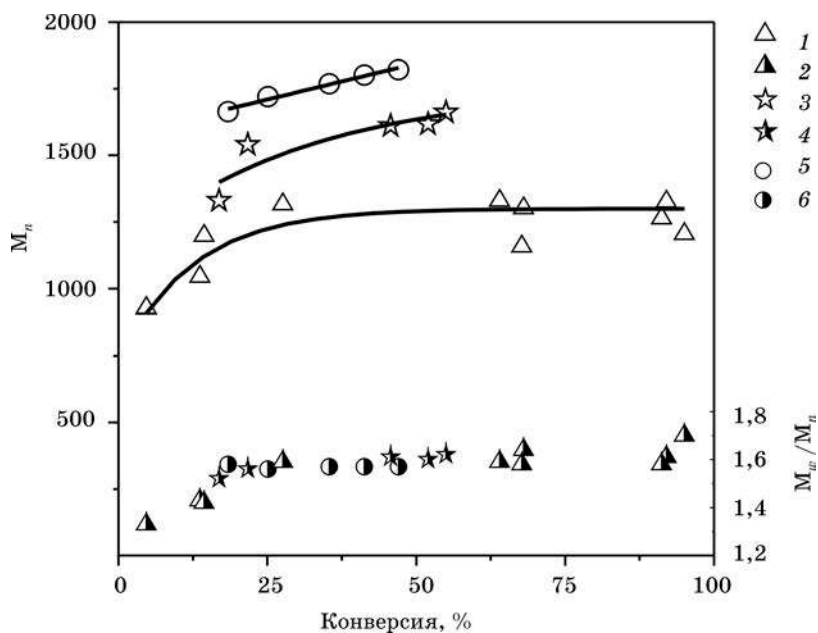


Рис. 7. Зависимость M_n и ММР полимера от конверсии мономера для полимеризации стирола в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в CH_2Cl_2 при различных концентрациях инициатора: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,052 \text{ M}$; $[\text{St}] = 0,65 \text{ M}$. Инициатор: 1, 2 — $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,019 \text{ M}$; 3, 4 — $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,009 \text{ M}$; 5, 6 — без инициатора



a



б

Рис. 8. Микрофотография суспензии, получаемой при полимеризации стирола в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (*a*); зависимость M_n и M_w/M_n для полимеризации стирола в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 20 °С в водной суспензии: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{M}] = 1,0 \text{ M}$; концентрация инициатора: 1, 2 — 0,074 M; 3, 4 — 0,033 M; 5, 6 — 0,017 M (*б*)

нию как скорости полимеризации, так и максимальной конверсии мономера (конверсия ~100 % достигается при $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,017 \text{ М}$) [20]. Среднечисловая молекулярная масса синтезированных полимеров практически не изменяется с ростом конверсии мономера и уменьшается с ростом концентрации инициатора (рис. 8, б). Это указывает на то, что в исследуемых условиях M_n полимеров не зависит от отношения $[M]/[I]$, т. е. полимеризация неконтролируемая. Нами было предположено, что в исследуемой системе молекулярная масса полимеров зависит от свойств границы раздела фаз. Так, увеличение концентрации инициатора повышает полярность границы раздела фаз. В результате она содержит больше воды и, следовательно, скорость обрыва цепи через воду увеличивается, что приводит к уменьшению молекулярной массы синтезированных полимеров [20].

Необходимо отметить, что при полимеризации стирола в водной суспензии, как и в случае полимеризации *n*-метоксистирола, образуются макромолекулы, содержащие в своем составе исключительно фрагмент инициатора в качестве головной группы и гидроксильную группу на конце цепи.

Полимеризация циклопентадиена. Полициклопентадиен — ценный крупнотоннажный полимер, получаемый в промышленности катионной полимеризацией циклопентадиена (CPD) в среде тщательно осушенных органических растворителей. Поэтому реализация контролируемой катионной полимеризации циклопентадиена в присутствии воды ($[\text{H}_2\text{O}] > [\text{LA}]$) и в водной среде представляет значительный интерес. На рис. 9 представлены результаты исследования полимеризации циклопентадиена при различных концентрациях воды на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 20 °С. Так, увеличение

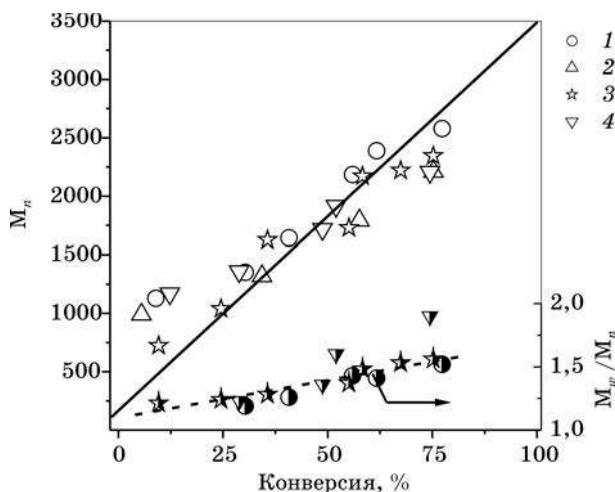


Рис. 9. Зависимость M_n и M_w/M_n от конверсии мономера для полимеризации циклопентадиена в системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 20 °С и различных концентрациях воды: $[\text{MeOPhEtOH}] = 0,019 \text{ М}$, $[\text{CPD}] = 1,0 \text{ М}$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] = 0,04 \text{ М}$. Концентрация воды: 1 — 0,04 М; 2 — 0,12 М; 3 — неосушенные растворители; 4 — 0,22 М

концентрации воды в системе хоть и приводит к заметному уменьшению скорости полимеризации [17], однако не оказывает существенного влияния на изменение молекулярной массы полимера с конверсией мономера: для всех исследованных концентраций воды M_n линейно возрастает с увеличением конверсии мономера, а экспериментальные значения M_n хорошо коррелируют с расчетными. Следует отметить, что молекулярно-массовое распределение синтезируемых полимеров монотонно расширяется с конверсией, что может указывать на протекание в системе побочных процессов: необратимого обрыва цепи или изомеризации активных центров полимеризации [17]. Однако даже в этом случае молекулярно-массовое распределение полимеров остается достаточно узким ($M_w/M_n \leq 1,5$).

Исследование структуры полимеров методом ^1H ЯМР-спектроскопии показало, что синтезированные полициклопентадиены содержат в своем составе преимущественно фрагмент инициатора на одном конце цепи и гидроксильную группу на другом (схема 2). Это подтверждает то, что полимеризация циклопентадиена на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ протекает по механизму «живых» цепей через обратимую активацию группы $-\text{CH}-\text{OH}$ инициатора или макромолекулы кислотой Льюиса [17]. Необходимо отметить, что каталитическая система $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ характеризуется высокой региоселективностью в полимеризации CPD в исследуемых условиях (содержание 1,4-звеньев в цепи полимера достигает 70 %) (см. схему 2) [17].

При полимеризации циклопентадиена на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в водной суспензии образуются олигомеры ($M_n \leq 1000$ г/моль) с относительно широким ММР ($M_w/M_n \sim 2,2$), содержащие преимущественно гидроксильные группы на конце цепи. Конверсия мономера в исследованных условиях, как правило, не превышает 40 % из-за конкурирующей с реакцией роста цепи димеризацией мономера [17].

Резюмируя представленные выше результаты, необходимо отметить, что каталитическая система $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с «классическими» системами контролируемой катионной полимеризации: 1) полимеризация протекает по механизму «живых» цепей даже в присутствии избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, что позволяет использовать реагенты без предварительной осушки; 2) реакция проводится при комнатной температуре в отличие от большинства «классических» процессов, требующих низких температур; 3) позволяет синтезировать

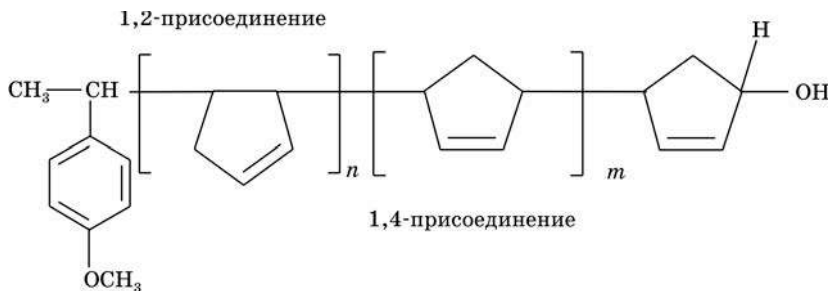


Схема 2. Структура полициклопентадиена, синтезируемого на каталитической системе $\text{MeOPhEtOH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

полимеры с исключительно гидроксильными группами на конце цепи; 4) может быть использована в водной среде (суспензия, дисперсия, эмульсия). Все это определяет перспективность исследований контролируемой катионной полимеризации олефинов в присутствии воды с практической точки зрения.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ НА ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

Огромный интерес исследователей к синтезу полиолефинов обусловлен прежде всего их интенсивным использованием в промышленности: более 68 % всех выпускаемых пластиков приходится на полиолефины. Большинство исследований в этой области направлено на разработку более активных, стереоспецифичных, стабильных и синтетически доступных каталитических систем полимеризации олефинов. В настоящее время в нашей лаборатории исследования координационной полимеризации проводятся главным образом по двум направлениям: первое — полимеризация высших α -олефинов; второе — поиск новых каталитических систем синдиоспецифической полимеризации стирола. Выбор объектов исследования был обусловлен тем, что полимеризация высших α -олефинов на сегодняшний день наименее исследована, чем, например, полимеризация этилена или пропилена. В то же время полимеры на основе высших α -олефинов перспективны для использования в качестве модификаторов структуры нефти с повышенным содержанием парафина, понижающих ее температуру застывания, а также в качестве добавок к синтетическим маслам и др. Синдиотактический полистирол является перспективным инженерным пластиком, характеризующимся замечательным балансом механических, диэлектрических свойств, высокой стойкостью к действию органических растворителей, щелочей и кислот. Считается, что уже в ближайшие годы синдиотактический полистирол создаст конкуренцию классическим термопластам, получаемым методом поликонденсации.

Полимеризация высших α -олефинов

Полимеризация на гетерогенных катализаторах Циглера — Натта. Каталитические системы различного типа были исследованы нами в координационной полимеризации гексена-1: традиционные, нанесенные титан-магниево-металлоценовые. Поскольку при полимеризации высших α -олефинов на традиционных катализаторах Циглера — Натта, как правило, образуются только олигомерные продукты [6], нами был использована модифицированная каталитическая система: $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \cdot \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ [21, 22]. Было изучено влияние температуры процесса на активность данной каталитической системы в полимеризации гексена-1 и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Как видно из рис. 10, а, при 25 °С каталитическая система характеризуется наибольшей активностью (220 г полигексена-1 (ПГ)/г Ti · ч), которая быстро падает со временем полимеризации. Такое резкое снижение активности катализатора может быть объяснено затруднением диффузии мономера к активным

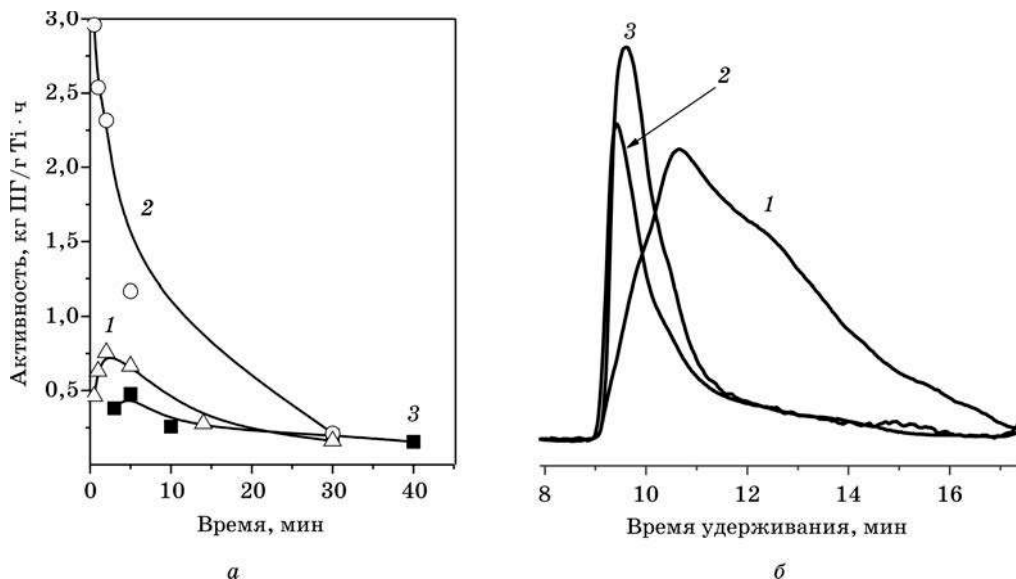


Рис. 10. Зависимость активности каталитической системы

$\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \cdot \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ от времени полимеризации при различных температурах:

1 — 15 °C; 2 — 25 °C; 3 — 45 °C (а); кривые молекулярно-массового распределения:

1 — полигексен-1 ($M_w \cdot 10^{-6} = 0,48$; $M_w/M_n = 7,10$); 2 — сополимер стирол — гексен-1 ($M_w \cdot 10^{-6} = 1,57$; $M_w/M_n = 1,29$); 3 — полистирол ($M_w \cdot 10^{-6} = 1,51$; $M_w/M_n = 1,21$) (б)

центрам, поскольку уже спустя 10—15 с после начала полимеризации реакционная смесь становится чрезвычайно вязкой. При другой температуре (15 °C или 45 °C) активность достигает максимума в течение 2,5—5 мин, а затем незначительно уменьшается с дальнейшим выходом на плато. Низкая активность катализатора при температуре выше 25 °C, вероятно, обусловлена высокой скоростью дезактивации активных центров полимеризации, а при низкой температуре — медленной активацией катализатора [22].

Средневязкостная молекулярная масса синтезируемого полигексена-1 растет (до $M_n \sim 10^6$ г/моль), а молекулярно-массовое распределение сужается с понижением температуры полимеризации. Все полученные полимеры обладают невысокой степенью изотактичности (содержание $[mmmm]$ пентад до 54 %), а также широким и полимодальным ММР ($M_w/M_n = 7\text{—}29$) (см. рис. 10, б), что может быть связано с образованием большого количества разных по активности центров полимеризации, а также с участием в активации TiCl_4 как $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$, так и $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$.

Каталитическая система $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \cdot \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ оказалась также эффективной в сополимеризации гексена-1 со стиролом. На указанной системе были впервые синтезированы сополимеры стирола и гексена-1 с высоким содержанием стирола в сополимере (от 15 до 65 мол. %). Согласно данным ДСК и спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР, сополимеры состоят из отдельных блоков изотактических полистирола и полигексена-1, статистически распределенных по полимерной цепи ($r_{\text{St}} = 0,89$, $r_{\text{гексен-1}} = 3,67$), причем длина полистирольных блоков регу-

лируется относительным содержанием стирола в исходной смеси мономеров [23]. Анализ кривых ММР полистирола, полигексена-1 и их сополимеров указывает на явное различие в форме пиков и ширине ММР (рис. 10, б). Если полистирол и сополимер стирола с гексеном-1 характеризуются унимодальным (с расширением в низкомолекулярную область) и достаточно узким ММР, то кривая распределения полигексена-1, как уже отмечалось выше, полимодальна, а его ММР — широкое (см. рис. 10, б). Более того, исследуемая каталитическая система позволяет получать сверхвысокомолекулярные сополимеры (M_w $1 \cdot 10^6$ — $1,8 \cdot 10^6$ г/моль) с достаточно узким ММР ($M_w/M_n = 1,2$ — $2,7$). Образование сополимеров с такими молекулярно-массовыми характеристиками свидетельствует о том, что стирол, вероятно, участвует в формировании более однородных и стабильных активных центров, обладающих одинаковой активностью [23].

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что хотя каталитическая система $TiCl_4/Al(C_6H_{13})_3 \cdot Mg(C_6H_{13})_2$ и позволяет с достаточно высокой активностью синтезировать высокомолекулярные полимеры на основе гексена-1, стереоспецифичность данной системы невысокая. Ввиду этого нами была исследована полимеризация гексена-1 на нанесенных титан-магниевых катализаторах [24, 25], характеризующихся высокой стереоспецифичностью в полимеризации пропилена. Исследуемые каталитические системы были получены разными методами: 1) реакцией $TiCl_4$ с реактивом Гриньяра; 2) методом перекристаллизации $MgCl_2$ из 2-метил-2-пентанола в присутствии электронодонорных соединений (ED); 3) с исходным $MgCl_2$ (без обработки спиртом) с ED [24]. Нами было исследовано влияние способа получения нанесенных катализаторов, природы сокатализатора и электронодонора (внутреннего или внешнего) на активность каталитических систем в полимеризации гексена-1 и свойства образующихся полимеров (M_n , степень изотактичности — СИ) (подробнее см. [24, 25]).

Так, максимальная активность нанесенных катализаторов достигается при использовании триизобутилалюминия (ТИБА) в качестве сокатализатора. Показано, что катализаторы, синтезированные восстановлением $TiCl_4$ реактивом Гриньяра, в полимеризации гексена-1 (400 г полимера/г Ti · ч) активнее полученных методом перекристаллизации $MgCl_2$ из спирта (20 г полимера/г Ti · ч). Для всех исследованных нанесенных титан-магниевых катализаторов найдена общая закономерность: использование пространственно затрудненных алюминийорганических соединений в качестве сокатализаторов позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой (M_n). Молекулярная масса возрастает от $4 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^6$ г/моль в ряду: $Et_3Al < iBu_3Al < AlMgHex_5 < (iBu_2Al)_2O$ [24]. Нанесенный титан-магниевый катализатор с внутренним электронодонором (этилбензоат или дибутилфталат), активированный ТИБА, более стереоспецифичен в полимеризации гексена-1, чем каталитическая система $MgCl_2/TiCl_3$ /ТИБА (СИ составила 65 % и 55 % соответственно). Установлено, что введение в систему $MgCl_2/TiCl_3$ /ТИБА этилбензоата (ЭБ) в качестве внешнего донора ($[Al]/[ЭБ] = 10 : 1$) существенно повышает ее стереоспецифичность (СИ ~ 80 %), при этом стереоспецифичность катализаторов, полученных по методу перекристаллизации, возрастает в значительно меньшей степени. Показано также, что катализаторы с внешним ED позволяют получать полимеры с высокой молекулярной массой и узким ММР [24].

Полимеризация на металлоценовых катализаторах. Металлоценовые катализаторы позволяют целенаправленно регулировать как регио- и стереохимию внедрения молекул мономера, так и (благодаря высокой однородности активных центров) молекулярную массу и ММР полимеров. Как правило, для достижения максимальной активности металлоценовых систем требуется большой избыток сокатализатора (полиметилалюмоксана, MAO). Однако высокая стоимость MAO существенно ограничивает использование металлоценовых систем в промышленности. Ниже приводятся результаты исследования влияния различных алюминийорганических соединений (Et_3Al , Hex_3Al , $i\text{Bu}_3\text{Al}$) на активность и стереоспецифичность металлоценовых катализаторов (*rac*- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ (1), *rac*-(CH_3) $_2\text{CInd}_2\text{ZrCl}_2$ (2)) в полимеризации олефинов, а также на свойства образующихся полимеров. Цель исследования — частичная или полная замена дорогостоящего MAO более дешевым алюминийалкилом.

Найдено, что замена половины MAO на линейный триалкилалюминий (Et_3Al или Hex_3Al) приводит к значительной потере активности катализатора и уменьшению выхода полиолефина независимо от длины алкильной группы в алюминийорганическом соединении. Однако если Et_3Al сильно снижает молекулярную массу, то добавление Hex_3Al не влияет на M_n образующихся полимеров [26]. Напротив, при замене части MAO на разветвленный $i\text{Bu}_3\text{Al}$ (соотношение $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{MAO}$ 1 : 1) активность катализатора, M_n и СИ образующихся полимеров возрастают [26]. Учитывая это, влияние соотношения $i\text{Bu}_3\text{Al}$ к MAO на активность катализаторов (1) и (2) в полимеризации гексена-1 и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров и их СИ было изучено более детально (рис. 11) [26].

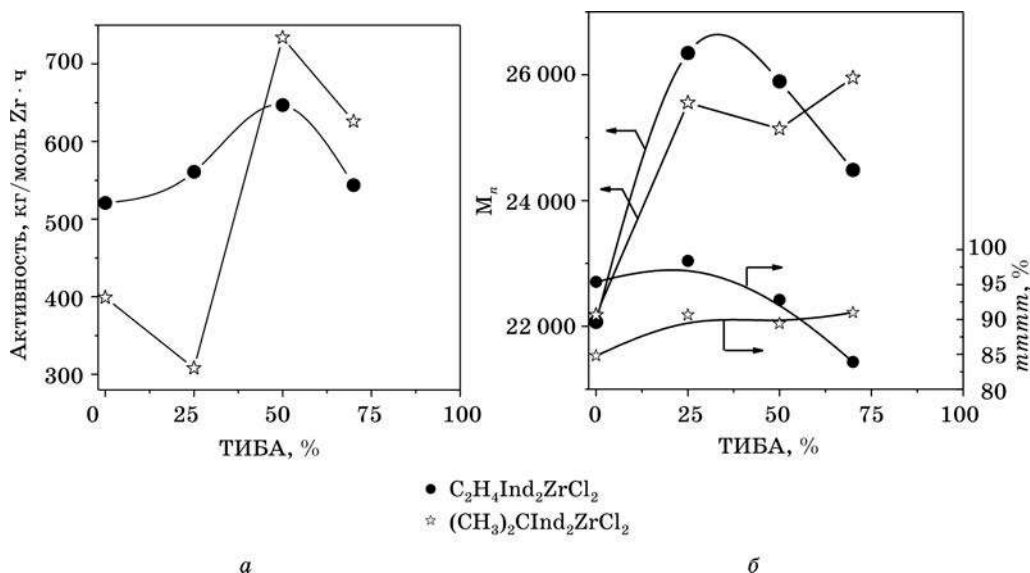


Рис. 11. Зависимость активности катализатора (а); M_n и содержания стерических [mmmm] пентад в полимере (б) от количества ТИБА в сокатализаторе при полимеризации гексена-1 в системах *rac*- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ТИБА}$ и *rac*-(CH_3) $_2\text{CInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ТИБА}$

Так, замена МАО на ТИБА повышает активность обоих исследованных катализаторов вплоть до соотношения ТИБА/МАО 1:1, хотя в случае полимеризации с катализатором (2) при низком содержании ТИБА в сокатализаторе наблюдается некоторое уменьшение его активности. При более высоком соотношении ТИБА/МАО = 2,3 : 1 активность катализаторов снижается, но она, тем не менее, выше, чем при их активации индивидуальным МАО (рис. 11, а). При полимеризации гексена-1 на каталитической системе *rac*-C₂H₄Ind₂ZrCl₂/МАО/ТИБА среднечисловая M_n и степень изотактичности полимеров увеличиваются до соотношения ТИБА/МАО 1 : 3, а затем уменьшаются (рис. 11, б). Напротив, и M_n , и степень изотактичности синтезированных полимеров возрастают с увеличением содержания ТИБА в сокатализаторе для системы *rac*-(CH₃)₂CInd₂ZrCl₂/МАО/ТИБА.

Таким образом, установлено, что линейные алюминийтриалкилы (Et₃Al, Hex₃Al) дезактивируют металлоценовые катализаторы и являются агентами передачи цепи, тогда как разветвленный ТИБА существенно повышает их активность и M_n синтезируемых полимеров. Обе каталитические системы проявляют максимальную активность (650—750 кг полимера/моль Zr · ч) и стереоспецифичность (содержание изотактических *[mmmm]* пентад ≥ 90 %) при соотношении ТИБА : МАО 1 : 1.

Синдиоспецифическая полимеризация стирола

В качестве катализаторов синдиоспецифической полимеризации стирола нами были исследованы новые хелатные комплексы титана с диалканолами-нами (*бис*-титаноканы и титаноканы) (схема 3) [27].

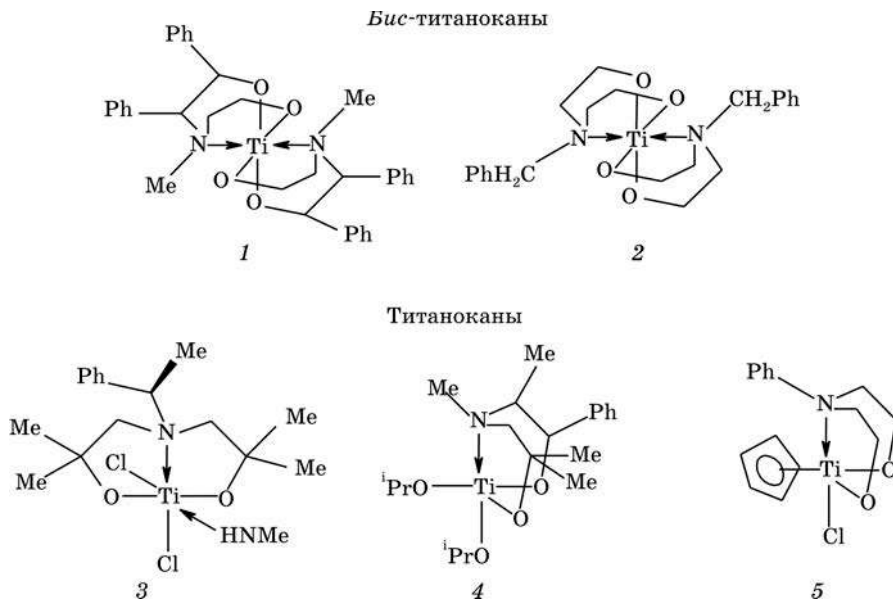


Схема 3. Структурные формулы *бис*-титаноканов и титаноканов

Кратко резюмируя результаты исследования ряда титаноканов и *бис*-титаноканов в качестве катализаторов синдиоспецифической полимеризации стирола, можно сделать вывод, что данные катализаторы, активированные MAO, характеризуются невысокой активностью (~ 3 кг ПС/моль Ti \cdot ч) и стереоспецифичностью (степень синдиотактичности до 39 %), а синтезированные на них полимеры — достаточно высокой молекулярной массой ($M_w > 100\,000$ г/моль) и температурой плавления ($T_{пл} \sim 266$ °C). Использование в качестве активатора смеси MAO с ТИБА увеличивает активность катализаторов на основе титаноканов и *бис*-титаноканов до 15 кг ПС/моль Ti \cdot ч, но снижает молекулярную массу и температуру плавления образующихся полимеров до $M_w \sim 15\,000$ — $60\,000$ г/моль и $T_{пл} \sim 249$ — 268 °C соответственно. Установлено, что каталитическая система $\text{CrTiCl}[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NPh/MAO}$ характеризуется максимальной активностью (до 400 кг ПС/моль Ti \cdot ч) и высокой стереоспецифичностью в полимеризации стирола (степень синдиотактичности > 80 %) [27].

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ϵ -КАПРОЛАКТОНА И ϵ -КАПРОЛАКТАМА

В последние 10—15 лет интерес к синтезу полимеров на основе таких мономеров, как лактоны (ϵ -капролактон, δ -валеролактон) и лактид, значительно возрос. Это в первую очередь связано со способностью таких полимеров разлагаться под воздействием микроорганизмов и, более того, гидролизироваться в физиологических средах до нетоксичных для организма гидроксикарбоновых кислот. Все это предопределяет широкое использование таких полимеров в медицине, в качестве имплантантов, шовного материала, ортопедических фиксирующих устройств и др. До недавнего времени основными катализаторами полимеризации ϵ -капролактона и циклических диэфиров являлись органические соединения олова (Sn(II), Sn(IV)). Однако из-за цитотоксичности соединений олова полимеры, полученные в присутствии таких катализаторов, мало пригодны для использования в медицине. Ввиду этого в последние годы появился ряд работ по использованию соединений натрия, калия, магния, кальция, железа, цинка и висмута как катализаторов полимеризации лактонов и лактида. Нами в качестве катализатора анионной полимеризации ϵ -капролактона с раскрытием цикла был исследован титанокан 4 (см. схему 3). Выбор данного катализатора обусловлен его хорошей растворимостью в органических растворителях и ϵ -капролактоне, стабильностью при хранении и при высоких температурах полимеризации, а также нетоксичностью, что позволяет его использовать для синтеза полимеров медицинского назначения.

Проведенные предварительные исследования показали, что полимеризация ϵ -капролактона в исследуемой каталитической системе протекает по следующему механизму (схема 4) [28].

Получаемые полимеры характеризуются достаточно высокими молекулярными массами ($M_n \leq 20\,000$ г/моль) и очень узким ММР ($M_w/M_n \leq 1,2$), что обусловлено протеканием в системе контролируемой полимеризации [28]. Данные результаты указывают на перспективность применения предлагаемого катализатора для полимеризации ϵ -капролактона с целью получить полимеры медицинского назначения. Дальнейшие наши исследования будут направлены

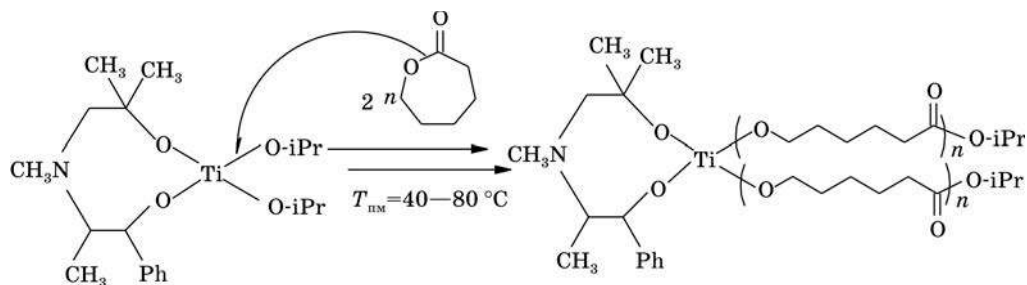


Схема 4. Механизм полимеризации ϵ -капролактона на каталитическом комплексе $(\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}])\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Ph})\text{O})\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2$ (катализатор 4 на схеме 3)

на реализацию контролируемой полимеризации лактида и получение его сополимеров с ϵ -капролактоном.

Еще одним мономером, полимеризующимся методом анионной полимеризации с раскрытием цикла, является ϵ -капролакта́м. Поли- ϵ -капролакта́м характеризуется сочетанием целого ряда ценных свойств (малый удельный вес, высокая механическая прочность, износостойкость, низкий коэффициент трения, устойчивость к действию большинства органических растворителей), что делает его одним из самых распространенных представителей синтетических гетероцепных полиамидов, выпускаемых в промышленности. Наши исследования в данной области направлены на синтез нового катализатора (КК) анионной полимеризации ϵ -капролакта́ма, способного заменить применяемый в настоящее время в промышленности импортный магнийбромкапролакта́м (MgBrKJ). Синтез катализатора осуществлялся по следующей схеме в циклогексане при 40 °C (схема 5).

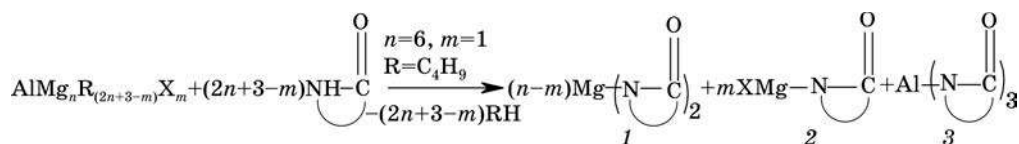


Схема 5. Синтез катализатора (КК) анионной полимеризации ϵ -капролакта́ма

Сравнительное исследование анионной полимеризации ϵ -капролакта́ма на двух различных каталитических системах (КК/ N -ацетил- ϵ -капролакта́м и MgBrKJ / N -ацетил- ϵ -капролакта́м) показало, что применение КК позволяет проводить полимеризацию капролакта́ма с высокой скоростью, сравнимой со скоростью полимеризации в присутствии широко применяемого в промышленности магнийбромкапролакта́ма. Так, время реакции, необходимое для достижения полной конверсии капролакта́ма для обоих катализаторов, составляет ~15 мин, что согласуется с требованиями технологии реакционного инъекционного формования. Полиамиды, синтезированные в присутствии КК, характеризуются более высокими термостойкостью (потеря в весе 4 % при нагреве до 360 °C) и молекулярной массой $M_n \sim 70\,000$ г/моль, чем с MgBrKJ [29].

Таким образом, предварительные исследования указывают на перспективность использования в промышленности разработанного нами катализатора анионной полимеризации капролакта́ма вместо магнийбромкапролакта́ма.

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Исследования контролируемой радикальной полимеризации на сегодняшний день являются одним из наиболее быстро развивающихся направлений химии полимеров. В отличие от ионных процессов, количество мономеров, способных полимеризоваться по радикальному механизму, практически не ограничено. Одним из главных недостатков иницирующих систем контролируемой радикальной полимеризации является их высокая стоимость. Поэтому нами проводятся исследования контролируемой радикальной полимеризации на более дешевой и доступной каталитической системе 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил)(АИБН)/ I_2 [30].

Предварительные результаты свидетельствуют о том, что система АИБН/ I_2 иницирует контролируемую радикальную полимеризацию стирола: M_n синтезируемых полимеров увеличивается, а ММР сужается с ростом конверсии мономера (рис. 12). Кроме того, практически все макромолекулы содержат в своем составе $(CH_3)_2C(CN)$ —головные группы и концевые $-CH(Ph)-I$ группы.

Таким образом, каталитическая система АИБН/ I_2 позволяет получать полистирол с M_n до 30 000 г/моль и узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 1,7$) [30]. Более того, она оказалась эффективной в синтезе нового перспективного материала, представляющего собой сополимер, состоящий из блока полистирола и блока альтернантного сополимера стирола с малеиновым ангидридом. Полученный полимер представляет интерес при использовании его в качестве компатибилизатора смесей полистирола или полипропилена с полярными полимерами, а также после гидролиза ангидридных групп малеинового ангидрида — в качестве поверхностно-активного вещества.

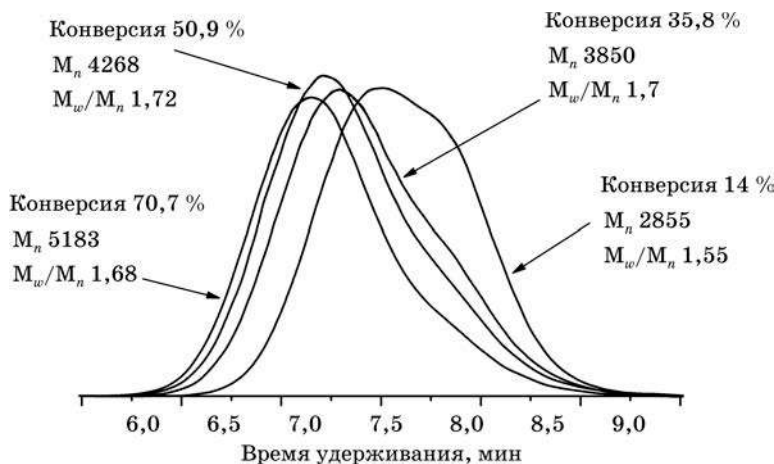


Рис. 12. Гель-хроматограммы полимеров, полученных при полимеризации стирола в толуоле при 75 °C и соотношении АИБН/ I_2 = 2

В данном обзоре освещены основные направления работы лаборатории физической химии и модификации целлюлозы за последние 5 лет. Исследования контролируемой катионной полимеризации стирола позволили разработать новую каталитическую систему на основе 2-гидрокси-2-фенилпропана в качестве инициатора и AlCl_3 , наиболее доступной и используемой в промышленности кислоты Льюиса. Дальнейшие исследования в этой области будут направлены на применение данной каталитической системы в синтезе термоэластопластов на основе тройных блок-сополимеров стирола с изобутиленом. Каталитическая система на основе устойчивой к гидролизу кислоты Льюиса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и 1-гидрокси-1-(4-метоксифенил)этана как инициатора позволила впервые провести контролируемую катионную полимеризацию таких мономеров, как *n*-метоксистирол, стирол, циклопентадиен в присутствии большого избытка воды по отношению к кислоте Льюиса, а также в водной суспензии и дисперсии. Основное направление дальнейших исследований — синтез функционализированных (телехелевых) полимеров на основе изобутилена, стирола и его производных с высокой молекулярной массой в водной среде. Наиболее амбициозной задачей здесь является синтез аналога натурального каучука полимеризацией изопрена.

Исследования координационной полимеризации высших α -олефинов позволили разработать ряд эффективных каталитических систем (гетерогенных и гомогенных), которые могут быть использованы для синтеза высших поли- α -олефинов в широком диапазоне молекулярных масс и молекулярно-массового распределения, а также макромолекул с различной степенью стереорегулярности. Важными и перспективными с практической точки зрения являются исследования возможности замены дорогостоящего и метастабильного активатора металлоценовых катализаторов более дешевым алюминийорганическим соединением. Несомненный интерес также представляют исследования контролируемой полимеризации в условиях металлокомплексного катализа, которые также будут выполняться в нашей лаборатории в ближайшем будущем. Синдиоспецифическая полимеризация стирола на новых, так называемых *post*-металлоценовых катализаторах представляется чрезвычайно перспективным направлением. Предварительные исследования показали, что некоторые хелатные комплексы титана с диалканаминами (*бис*-титаноканы и титаноканы) проявляют достаточно высокую активность и стереоспецифичность в полимеризации стирола. Более того, эти комплексы эффективны при полимеризации ϵ -капролактона. Следует отметить, что синтез полимерных материалов из возобновляемых источников сырья привлекает все большее внимание исследователей в связи с возможным истощением запасов углеводородов, что определяет актуальность данного направления.

В заключение следует отметить, что новыми и достаточно перспективными направлениями работы лаборатории являются исследования контролируемой радикальной сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом, а также анионной полимеризации ϵ -капролактама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De P., Faust R. // Carbocationic polymerization. In Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications / Eds. K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler. Weinheim, 2007. Vol. 1. P. 57—101.
2. Goethals E. J., Du Prez F. // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 220—246.

3. Baskaran D., Muller A. H. E. // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 173—219.
4. Matyjaszewski K., Davis T. P. // Handbook of radical polymerization. Hoboken, 2002.
5. Domski G. J., Rose J. M., Coates G. W. et al. // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 30—92.
6. Василенко И. В. Полимеризация гексена-1 и его сополимеризация со стиролом на гетерогенных и гомогенных катализаторах Циглера — Натта: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. Минск, 2007.
7. Kostjuk S. V., Lesnyak V. P., Gaponik L. V. et al. // Chemical problems of the development of new materials and technologies. Minsk, 2003. P. 327—339.
8. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Костюк С. В., Гапоник Л. В. // Весці НАН Беларусі. 1999. Сер. хім. навук. № 2. С. 96—99.
9. Костюк С. В., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н. // Весці НАН Беларусі. 2000. Сер. хім. навук. № 2. С. 47—51.
10. Kostjuk S. V., Dubovik A. Yu., Vasilenko I. V. et al. // Polym. Bull. 2004. Vol. 52. P. 227—234.
11. Kostjuk S. V., Kaputsky F. N., Mardynkin V. P. et al. // Polym. Bull. 2002. Vol. 49. P. 251—256.
12. Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П. и др. // Докл. НАН Беларусі. 2002. Т. 46, № 1. С. 60—63.
13. Kostjuk S. V. // Polym. Bull. 2004. Vol. 51. P. 277—283.
14. Kostjuk S. V., Dubovik A. Yu., Vasilenko I. V. et al. // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 968—979.
15. Frolov A. N., Kostjuk S. V. // Modern problems of polymer science. 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conference, Saint-Petersburg, April 15—17 2008. SPb, 2008. P. 53, 1-P-34.
16. Kostjuk S. V., Radchenko A. V., Ganachaud F. // Macromolecules. 2007. Vol. 40. P. 482—490.
17. Kostjuk S. V., Radchenko A. V., Ganachaud F. // J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 4734—4747.
18. Radchenko A. V., Kostjuk S. V., Vasilenko I. V. et al. // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 2576—2583.
19. Radchenko A. V., Kostjuk S. V., Vasilenko I. V. et al. // J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. 2008. Vol. 46. P. 6928—6939.
20. Kostjuk S. V., Ganachaud F. // Macromolecules. 2006. Vol. 39. P. 3110—3113.
21. Капуцкий Ф. Н., Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В. // Вестн. Белорус. ун-та. 2002. Сер. 2. № 2. С. 15—17.
22. Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, вып. 2. С. 299—231.
23. Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н. // Высокомолек. соед. 2007. Серия А. Т. 49, № 4. С. 618—624.
24. Vasilenko I. V., Kostjuk S. V. // Polym. Bull. 2006. Vol. 57. P. 129—138.
25. Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н. // Докл. НАН Беларусі. 2006. Т. 50, № 3. С. 55—59.
26. Vasilenko I. V., Kostjuk S. V., Kaputsky F. N. et al. // Macromol. Chem. Phys. 2008. Vol. 209. P. 1255—1265.
27. Василенко И. В., Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н. и др. // Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности: Материалы междунар. конф. по орг. химии, Санкт-Петербург, 26—29 июня 2006 г. СПб, 2006. С. 731—732.
28. Piskun A. Yu., Vasilenko I. V., Kostjuk S. V., Zaitsev K. V. // Modern problems of polymer science. 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conference, Saint-Petersburg, April 15—17 2008. SPb, 2008. P. 50, 1-P-24.
29. Пискун А. Ю., Василенко И. В., Костюк С. В. и др. // Вестн. БГУ. 2007. Сер. 2. № 3. С. 29—34.
30. Shiman D. I., Lesnyak V. P., Kostjuk S. V. // Modern problems of polymer science. 4th Saint-Petersburg Young Scientists Conf., Saint-Petersburg, April 15—17 2008. SPb., 2008. P. 20, 1-O-19.



В. П. Лесняк, Л. В. Гапоник, Д. И. Шиман,
С. В. Костюк, Ф. Н. Капуцкий

СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРСОДЕРЖАЩИХ ПИРОЛИЗНЫХ ФРАКЦИЙ

Нефтеполимерные смолы (НПС) представляют собой продукты от вязких жидкостей (при комнатной температуре) до твердых веществ с молекулярной массой 500—3000. Для синтеза смол, в отличие от важнейших промышленных гомо- и сополимеров, используют не индивидуальные мономеры, а многокомпонентные смеси. Процесс получения НПС — соолигомеризация большого числа мономерных компонентов, различающихся своей активностью, что обуславливает его определенную специфику.

Основной сырьевой базой для синтеза смол служат побочные жидкие продукты пиролиза различного углеводородного сырья (углеводородных газов, бензина и др.), получаемые при производстве этилена и пропилена и разделяемые на фракции C_5 — C_9 (номер соответствует среднему числу атомов углерода в компонентах фракции) с температурой кипения от 30 до 200 °С. Состав фракций зависит от исходного сырья и условий пиролиза. Содержание побочных продуктов пиролиза достигает 20 % относительно целевых продуктов. Получают НПС в процессе каталитической и радикальной (термической и инициированной) полимеризации мономерсодержащих фракций, в основном C_5 и C_9 . Синтез смол является наиболее рациональным способом применения пиролизных фракций, при котором возможна глубокая комплексная переработка нефти, снижающая стоимость этилена, по крайней мере, на 20 %.

В связи с большой практической значимостью в настоящее время работы в области синтеза и модификации НПС ведутся достаточно интенсивно. Исследования в этом направлении осуществляются более шестидесяти лет, однако поиск новых эффективных универсальных инициирующих систем для полимеризации сложных мономерных смесей остается актуальным. Большой интерес вызывает также разработка способов модификации смол в целях придания им специфических свойств.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НПС

История исследований синтеза НПС началась в 40-е гг. прошлого века в США. Там же спустя 10 лет было развернуто их промышленное производство. В СССР промышленное освоение синтеза НПС началось несколько позже.

В начале 1960-х гг. сотрудники Института горючих ископаемых АН СССР разработали комплексную схему переработки легкой и тяжелой фракций продуктов пиролиза с применением методов селективного гидрирования и полимеризации, позволяющих получать ряд ценных продуктов, в том числе НПС. Позже в промышленность были внедрены процессы получения темной стирол-инденовой смолы, светлых НПС — пиропласт-2, пиропласт-5, пиропласт-59, пиропласт-2У, а также темных смол — изопласт-3 и пиропласт [1, с. 5—6].

В настоящее время в мире насчитывается около 40 производителей различных НПС, для большинства которых смолы являются основным видом продукции. Наибольшее значение имеют алифатические и ароматические смолы, меньшее — дициклопентадиеновые (ДЦПД) смолы. Эти три типа смол составляют 80 % общего объема производства всех НПС, который оценивается 10^6 т/год. Рынок НПС имеет обширную географию и поделен следующим образом: США — 48 %, Европа — 27, Азия (преимущественно Япония) — 25 % [2]. НПС производятся также в России, Бразилии, Канаде, Иране и других странах. Известны следующие марки НПС: Escorez, Quintone, Nevex, Nevrene, Grade, Norsolene, PR1, пиропласт, пиролен, HCR и др. В зависимости от области применения выпускаемые НПС характеризуются достаточно широким диапазоном значений молекулярной массы, температуры размягчения, цвета, ненасыщенности (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики некоторых типов НПС

| НПС, марка | $T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$ | Мол. мас- са | Цвет по Гарднеру | Иодное чис- ло, г $I_2/100$ г | Кислотное число, мг КОН/г | Ссылка |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------|----------------------------------|------------------------------|--------|
| Пиропласт-2 | 85—100 | 450—600 | 80—160 ¹ | 35—60 | ≤ 1 | [3] |
| Пиролен-100 | 95—105 | 720 | 200 ¹ | 25—55 ² | — | [4] |
| Norsolene S 115 | 110—120 | — | 4—7 | <25 | <0,1 | [5] |
| Escorez 5320 | 120—125 | 580—600 | 4 | 3—7 | — | [5] |
| Grade 170 S | 160 | 3000 | 4 | 30 ² | 0,0 | [6] |
| Nevroz 1420 | 155 | 800 | 14 | — | 20 | [7] |
| Quintone B 170 | 70 | — | 4 | — | <0,1 | [8] |
| PR1-90 | 80—90 | — | 10 | — | <0,1 | [9] |

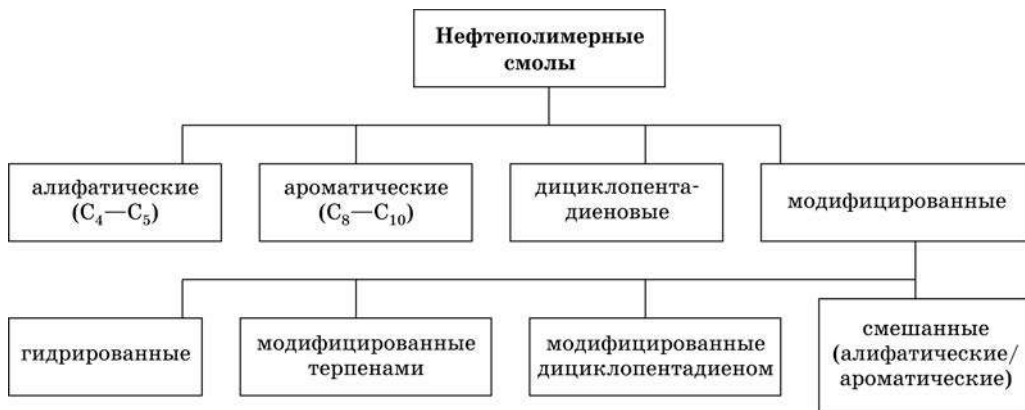
Примечание. ¹ Цвет по ИМШ, мг $I_2/100$ мл.

² Бромное число.

Все типы немодифицированных НПС не содержат полярных функциональных групп, следствием чего является хорошая водостойкость, стойкость к воздействию кислот, щелочей, солей. В зависимости от состава смолы растворяются в ароматических или алифатических углеводородах, их галогенпроизводных, а также, в меньшей степени, в простых и сложных эфирах, кетонах. Нефтеполимерные смолы совместимы со многими продуктами природного и синтетического происхождения (например, с восками, канифолью, битумом,

алкидными и эпоксидными смолами, этиленвинилацетатными и этиленакрилатными сополимерами и т. п.). Цвет смол может варьироваться от бледно-желтого до темно-коричневого.

В зависимости от химического состава НПС классифицируют следующим образом*.



Ароматические смолы по сравнению с алифатическими имеют более высокую плотность и показатель преломления, анилиновая точка и ненасыщенность их значительно ниже. Они менее устойчивы к ультрафиолетовому излучению, чем алифатические смолы, но обладают лучшей теплостойкостью. Некоторые физико-химические свойства НПС представлены в табл. 2.

Основные свойства НПС [2]

Таблица 2

| НПС | $T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$ | Цвет по Гарднеру | Бромное число, г $\text{Br}_2/100$ г | Плотность, г/см ³ |
|---|-----------------------------------|------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| Алифатические (C_5) | 70—150 | 3—9 | 25—45 | 0,88—0,98 |
| Ароматические (C_9) | 95—140 | 7—11 | 3—22 | 1,04—1,09 |
| Смешанные смолы (C_5 — C_9) | Жидкость—105 | 2—10 | <25 ¹ | 0,86—1,07 |
| ДЦПД-смола | 90—100 | 7—11 | 55—60 | 1,11 |
| Модифицированные смолы: | | | | |
| гидрированные (C_9) | 70—140 | >1 | — | 0,98—0,99 |
| гидрированные ДЦПД-смолы | 85—140 | <1 | 2—3 | 1,10 |
| Смолы из чистых мономеров: | | | | |
| олигостирол | Жидкость—160 | 1—3 | 0 | 0,98—1,08 |
| олиго- α -метилстирол | 70—145 | <1 | 2—8 | 1,06—1,07 |

Примечание. ¹ Иодное число, г $\text{I}_2/100$ г.

* Иногда в отдельную группу выделяют смолы, полученные из индивидуальных мономеров (например, стирола, α -метилстирола).

Для характеристики свойств НПС наибольшее распространение в мировой практике получили стандартные методы ASTM (The American Society for Testing and Materials). На территории бывшего СССР для определения физико-химических свойств НПС используют методики соответствующих ГОСТов и нормативно-технических документов.

Другими важными свойствами смол, определяющими области их применения, являются растворимость, совместимость с различными материалами, вязкость растворов и расплавов, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение. Растворимость и совместимость определяют по точке помутнения растворов, молекулярную массу и ММР — с помощью гель-проникающей хроматографии. Информацию о составе НПС можно получить спектроскопическими методами исследования (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия) [10—14] и пиролизической газовой хроматографией [15]. Термореологические свойства растворов НПС (динамическое изменение вязкости, напряжения сдвига вязкого течения), полученных из фракции C_9 , приведены в работе [16]. Вязкоэластические свойства смол подробно исследованы авторами статей [17—19].

Сырьем для производства НПС служат мономерсодержащие фракции, выделяемые из жидких продуктов пиролиза различных углеводородов при производстве этилена и пропилена — C_5 ($T_{кип}$ 30—70 °C) и C_9 ($T_{кип}$ 130—190 °C). Для производства НПС можно использовать также фракцию C_9 продуктов пиролиза керосино-газойлевой фракции [20]. Помимо данных фракций, из смеси побочных продуктов пиролиза выделяют также фракцию C_8 (бензол-толуол-ксилольную) и так называемую тяжелую смолу пиролиза (ТСП), которую в свою очередь разделяют на более узкие фракции (нафталиновую, алкилнафталиновую, аценафтенную, флуореновую и антрацен-фенантроновую). Составы фракций, используемых для производства НПС, приведены в табл. 3 и 4. Как следует из этих таблиц, состав и выход отдельных фракций изменяются в зависимости от условий пиролиза и от состава исходного сырья. В целом же фракции различных производителей характеризуются нестабильным содер-

Таблица 3

**Состав фракций C_5 пиролиза бензина, полученных
при различных температурах пиролиза [5]**

| Компонент, мас. % | 760 °C | 770 °C |
|---------------------------|--------|--------|
| Углеводороды C_4 | 3,49 | 0,87 |
| н-Пентан | 13,60 | 12,80 |
| Циклопентан | 2,48 | 1,88 |
| 2-Метилбутан | 10,45 | 9,63 |
| Пентены | 22,20 | 22,11 |
| Изопрен | 10,30 | 12,60 |
| Пентадиен-1,3 | 10,88 | 11,62 |
| Пентадиен-1,4 | 0,99 | 0,99 |
| Циклопентадиен-1,3 | 24,46 | 26,18 |
| Ацетиленовые | 0,14 | 0,31 |
| Углеводороды C_6 и выше | 1,01 | 1,01 |

Таблица 4

**Состав фракций C_9 пиролиза бензина, полученных
на различных этиленовых установках [1, с. 19]**

| Компонент, мас. % | ЭП-60 | ЭП-250 | ЭП-450 |
|------------------------------------|-------|--------|--------|
| Бензол | 3,1 | 0,6 | 1,4 |
| Толуол | 13,5 | 1,6 | 3,4 |
| Этилбензол | 3,3 | 3,3 | 4,8 |
| м-, п-Ксилолы | 5,0 | 10,8 | 12,2 |
| о-Ксилол | 3,4 | 5,8 | 5,3 |
| Стирол | 8,4 | 9,3 | 10,2 |
| Мезитилен | 1,3 | 2,0 | 1,0 |
| α -Метилстирол | 5,7 | 7,5 | 8,3 |
| ДЦПД | 4,0 | 9,0 | 6,5 |
| Винилтолуолы | 2,0 | 5,8 | 5,3 |
| Индан | 5,2 | 1,0 | 0,8 |
| Инден | 2,3 | 6,6 | 5,5 |
| Неидентифицированные ароматические | 19,6 | 17,0 | 14,9 |
| Неароматические | 13,1 | 7,0 | 8,5 |
| Неидентифицированные | 10,1 | 12,7 | 11,9 |

жанием отдельных компонентов, что создает дополнительные трудности при производстве НПС. Алифатические НПС производят на основе фракции C_5 (основные мономеры: пентены, изопрен, циклопентадиен, пентадиен-1,3 (пипериллен)), ароматические — на основе фракции C_9 (основные мономеры: стирол, α -метилстирол, винилтолуолы, инден и ДЦПД), ДЦПД-смолы — из ДЦПД-концентрата, содержащего наряду с 70—95 % ДЦПД также димеры метилциклопентадиена, инден, стирол и др.

В Беларуси значительными ресурсами по производству пиролизной фракции C_5 — C_9 располагает ПО «Полимир» (г. Новополоцк). Однако в настоящее время данный продукт не производится, а подвергается гидрогенизации и используется для получения автомобильного бензина.

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА НПС

Для получения НПС используют методы термической, инициированной и каталитической олигомеризации. Необходимо заметить, что за рубежом большая часть НПС производится методом катионной олигомеризации, в то время как в России наиболее распространены термическая и радикально инициируемая олигомеризация непредельных углеводородов, входящих в состав фракций C_5 и C_9 . Последние методы, по мнению авторов статьи [21], являются более приемлемыми и экономически выгодными применительно к реальному российскому сырью в сравнении с методами катионной олигоме-

ризации. Синтез НПС в промышленности осуществляют по периодической или непрерывной технологической схеме соолигомеризацией непредельных углеводородов, содержащихся в исходных фракциях. Рассмотрим более подробно преимущества и недостатки различных способов синтеза НПС.

Термическая полимеризация

Термическая олигомеризация мономеров фракции C_9 протекает при избыточном давлении (до 1,2 МПа) и при 200—290 °С в течение нескольких часов [1, с. 45—62]. С помощью данного способа получают в основном ДЦПД-смолы, а также стирол-инденовую смолу, пиропласт, пиропласт-2, HCR-105 [22—25]. Следует отметить, что за последние 20 лет опубликовано небольшое количество работ, посвященных получению НПС термической полимеризацией [22—41].

Синтез пиропласта-2 осуществляют при температуре 245—255 °С и давлении 1—1,2 МПа в течение 8—10 ч на установке непрерывного действия, выход смолы на исходное сырье составляет 46 % [23]. Исследование сополимеризации бинарных смесей индена с другими мономерами, входящими в состав фракции C_9 — сырья для производства пиропласта-2, показало, что наибольшей активностью в условиях получения пиропласта обладают стирол и ДЦПД [26]. Добавление индена к фракции уменьшает конверсию мономеров и молекулярную массу образующихся продуктов. На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что пиропласт-2 является четырехкомпонентным соолигомером со следующим содержанием мономерных звеньев в цепи: ДЦПД — 45, стирол — 20, инден — 20, винилтолуолы — 15 %.

Стирол-инденовую смолу получают из выкипающей выше 200 °С пиролизной фракции ТСП, при 240—320 °С и атмосферном давлении с выходом менее 30 % [22]. Авторы этой работы [22] предлагают эффективную замену стирол-инденовой смолы — темную НПС пиропласт, полученную из того же сырья при 245—250 °С под давлением до 0,6 МПа в течение 6—7 ч, что обеспечивает вовлечение в олигомеризацию не только высококипящих алкенилароматических углеводородов, но и более низкокипящих ненасыщенных углеводородов — индена, циклопентадиена, а также производных стирола и их соолигомеров. За счет этого выход пиропласта по сравнению с выходом стирол-инденовой смолы увеличивается в 1,5—2,0 раза и достигает 58—62 мас. %.

Термической полимеризацией получают соолигомеры ДЦПД (ЦПД) со стиролом при 250—300 °С и давлении 2—10 атм в течение 1,5—5 ч в ксилоле (молекулярная масса 400—1500, бромное число 30—110 г $Br_2/100$ г, $T_{\text{разм}}$ 50—170 °С, цветность 5—10 по Гарднеру, вязкость 50—20000 сП при 180 °С) [27, 28]. Нефтеполимерные смолы смешанного типа образуются при соолигомеризации фракции C_9 и ДЦПД-концентрата при 270 °С в течение 8 ч в среде ксилола [29].

Темные смолы смешанного состава синтезируют соолигомеризацией смеси винилароматических мономеров (стирол, алкилпроизводные стирола, инден), циклодиенов (ДЦПД, ЦПД) и ациклических диеновых соединений (пентадиены) в различных соотношениях в автоклаве при температуре 250—290 °С в течение 1—3 ч. Полученные продукты характеризуются низкими молекулярными массами (M_n 100—500), M_w/M_n около 2,1, температурой размягчения

70—130 °С [30]. Увеличение продолжительности и повышение температуры синтеза приводит к ожидаемому росту выхода смолы, ее молекулярной массы, температуры размягчения и некоторому потемнению (табл. 5) [31, 32]. Необходимо отметить также значительное влияние природы сомономера, иллюстрируемое опытами 5 и 6 в табл. 5: использование стирола вместо α -метилстирола приводит к существенному увеличению выхода НПС, ее молекулярной массы и M_w/M_n .

Таблица 5

Условия сополимеризации ДЦПД и ВАМ¹ и свойства полученных НПС

| № опыта | ВАМ | ДЦПД/ ВАМ | T , °С | Время, мин | Выход, % | Цвет по Гарднеру | $T_{\text{разм}}$, °С | M_w | M_w/M_n |
|---------|-----------------------|--------------|----------|---------------|----------|---------------------|------------------------|-------|-----------|
| 1 | α -Метилстирол | 80/20 | 245 | 180 | 49,7 | 8 | 101 | 498 | 1,90 |
| 2 | | | | 360 | 59,3 | 9 | 105 | 632 | 2,02 |
| 3 | | 50/50 | 225 | 240 | 38,9 | 11 | 81 | 524 | 1,71 |
| 4 | | | 246 | | 49,7 | 14 | 93 | 735 | 1,92 |
| 5 | | 50/50 | 250 | 480 | 64,2 | 18 | 101 | 1084 | 2,20 |
| 6 | Стирол | 50/50 | 250 | 480 | 77,8 | 10 | 105 | 3021 | 5,32 |

Примечание. ¹ ВАМ — винилароматический мономер.

Для получения соолигомеров ДЦПД с различными мономерами (стиролом, пипериленом, пропиленом, этиленом, октеном-1, α -пиненом, акриловой кислотой, метилметакрилатом) с низкой молекулярной массой и невысокой полидисперсностью авторы патентов [33—35] предлагают проводить термическую полимеризацию смесей указанных мономеров различного состава в присутствии протонных кислот (H_3PO_2 , H_3PO_4 , *p*-толуолсульфокислота) или органических сульфидов (алкилфенол-полисульфид, изопропилтиол, фенилсульфид, нонилфенолдисульфид) в количестве 0,05—10 мас. %. Получаемые таким способом НПС практически не содержат высокомолекулярных фракций (M_w 620, $M_w/M_n \leq 2$) и обладают лучшей растворимостью и совместимостью с различными материалами, входящими в состав адгезивов. Недостатком данного способа является некоторое уменьшение выхода смолы в случае использования приведенных выше соединений. Содержащиеся в получаемых продуктах примеси кислот и органических сульфидов могут оказывать негативное влияние на процесс гидрирования смол, выступая в качестве каталитических ядов. Кроме того, не учтена возможность протекания полимеризации по катионному механизму в присутствии протонных кислот и его вклад в общий процесс.

Каталитическая полимеризация ненасыщенных соединений в условиях термического процесса возможна также в синтезе темных смол из ТСП, протекающем при 130—150 °С в присутствии 0,5—1,5 % алюминийорганического соединения (Et_2AlCl , $AlEt_3$ или $Al(i-Bu)_3$) с одновременным окислением [36, 37]. Интересно, что в отсутствие алюминийорганического соединения процесс окисления ТСП кислородом воздуха не приводит к твердым НПС. Данный процесс можно проводить также в присутствии солей общей формулы $M(RCOO)_n$, где M — Co, Ni, Mn, Fe; $RCOO$ — остаток нафтенных, талловых, синтетических

жирных кислот, кислот канифоли и т. п. [38, 39]. Использование этих соединений приводит к увеличению выхода НПС на 10 %.

Светлые смолы рекомендуется получать полимеризацией фракции C_9 в присутствии алюмохромового катализатора (8—30 % Cr_2O_3 на носителе $\gamma-Al_2O_3$) в течение 1—4 ч при 170—210 °С и давлении 0,3—0,7 МПа [40]. Светлые НПС с повышенной ненасыщенностью получают из фракции C_9 , подвергнутой предварительной термообработке, в присутствии 1,5—2 % цеолита при температуре 180—230 °С и давлении 0,2—0,6 МПа в течение 2—4 ч [41]. Все последние примеры получения НПС, несмотря на использование различных катализаторов, можно отнести к термической полимеризации, поскольку условия синтезов характерны именно для термического метода.

Иницированная полимеризация

По получению НПС, а также смол на основе сополимеров винилароматических мономеров с ненасыщенными дикарбоновыми кислотами и их ангидридами методом иницированной полимеризации в последние десятилетия опубликовано большее количество работ, по сравнению с термической полимеризацией [21, 42—73]. Как уже упоминалось, в настоящее время этот метод синтеза сохраняет свою актуальность в России: используя иницированную полимеризацию, в промышленности получают смолу СПП (ОАО «Завод „Сланцы“»).

В качестве инициаторов для синтеза НПС наиболее широко используются пероксидные соединения — пероксиды бензоила, кумила, ди-трет-бутила, а также 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил), в промышленных условиях применяют гидропероксид кумила (гипериз). Влияние дозировки гипериза, параметров процесса олигомеризации, состава фракции C_9 на выход НПС изучено в работе [51]. Иницированной полимеризации подвергаются мономеры, содержащиеся во фракциях C_5 и C_9 . Поскольку традиционно применяемые инициаторы не позволяют получать смолы с высокими выходами при относительно небольшой продолжительности процесса, ведутся поиски новых, более эффективных иницирующих систем [21, 52—70].

Так, в работах Ю. В. Думского с соавторами описана олигомеризация фракции C_9 (содержание мономеров 60 %) в присутствии высокотемпературных кремнийорганических пероксидов: адамантил-1-оксидиметил(*трет*-бутилперокси)силана (температура начала распада 190 °С), адамантил-1-оксиметилвинил(*трет*-бутилперокси)силана (температура начала распада 180 °С) [21, 52, 53] и метилфенилди(*трет*-бутилперокси)силана [54] в концентрации 1,5—2 мас. %. Авторами [55, 56] для олигомеризации фракции C_9 в качестве инициатора предлагается использовать три-*трет*-бутилпероксивинилсилан, а в работе [57] для олигомеризации мономеров, содержащихся в тяжелой смоле пиролиза, — диметилди(*трет*-бутилперокси)силан.

Результаты, полученные при исследовании влияния температуры и продолжительности процесса на выход и цвет получаемых НПС, представлены на рис. 1 и 2 [21]. Как видно из рисунков, максимальный выход светлой НПС достигается за 3—3,5 ч при температуре синтеза 200 °С и давлении 0,4—0,5 МПа, в то время как при использовании гипериза при той же температуре выход

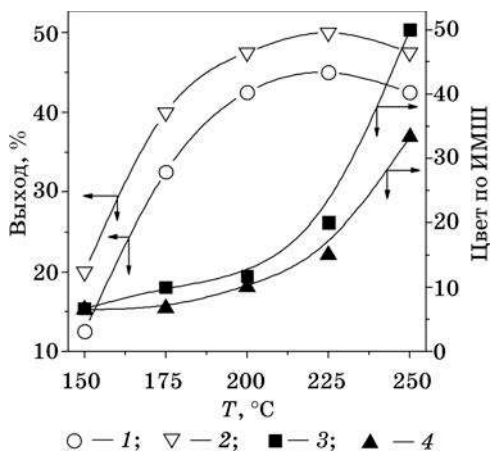


Рис. 1. Зависимость выхода (1 и 2) и цвета (3 и 4) НПС от температуры синтеза при использовании адамантил-1-оксидиметил-(*трет*-бутилперокси)силана (1 и 3) и адамантил-1-оксиметилвинил(*трет*-бутилперокси)силана (2 и 4). Продолжительность 6 ч [21]

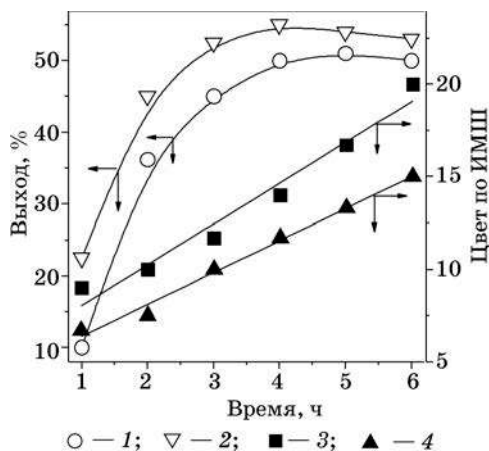


Рис. 2. Зависимость выхода (1 и 2) и цвета (3 и 4) НПС от продолжительности синтеза при использовании адамантил-1-оксидиметил(*трет*-бутилперокси)силана (1 и 3) и адамантил-1-оксиметилвинил(*трет*-бутилперокси)силана (2 и 4). Температура 200 °C, давление 0,6 МПа [21]

смолы составляет только 31,2 % при продолжительности процесса 12 ч и давлении 0,6 МПа. Кроме того, НПС, полученные с использованием высокотемпературных кремнийорганических пероксидов, обладают лучшим цветом, большей ненасыщенностью и полностью растворяются в уайт-спирите, в отличие от полученных в присутствии гипериза.

Теми же авторами изучена олигомеризация фракции C_5 (основные мономеры — ЦПД, изопрен, пиперилен, общее содержание 53,4 %, $T_{кип}$ 34—124 °C) в присутствии адамантил-1-оксидиметил(*трет*-бутилперокси)силана и адамантил-1-оксivinилди(*трет*-бутилперокси)силана [58]. Применение данных инициаторов позволяет понизить температуру синтеза и увеличить выход НПС на 10—18 %. Исследована также соолигомеризация фракций C_5 и C_9 в присутствии 0,5—2 % адамантил-1-оксидиметил(*трет*-бутилперокси)силана и адамантил-1-оксиметилвинил(*трет*-бутилперокси)силана, обеспечивающих за короткое время (0,5—1,5 ч) получение светлых НПС (4—6 по ИМПШ) с невысокими молекулярными массами (780—1100) [59, 60].

Получать НПС, содержащие различные функциональные группы, предлагается в присутствии производных азо-бис(цианпентановой) кислоты [61—67] и 1,2-эпокси-3-*трет*-бутилпероксипропана [67]. Смолы из фракций C_9 продуктов пиролиза бензина и дизельного топлива, содержащие карбоксильные группы, синтезируют с использованием в качестве инициатора 4,4'-азо-бис(4-цианпентановую) кислоту [63]. НПС с гидроксильными группами из того же сырья получают в присутствии 2,2'-азо-бис(5-гидрокси-2-метилпентанонитрила) [64—66], а с эпоксидными — в присутствии 1,2-эпокси-3-*трет*-бутилпероксипропана [68], 4,4'-азо-бис[(2,3-этоксипропоксид)-(4-цианпентанонитрила)] [69] и различных производных 4,4'-азо-бис(4-цианпентановой) кислоты [61, 62].

Как показывают результаты исследований, сополимеризация мономеров в присутствии вышеперечисленных инициаторов протекает в соответствии с общими закономерностями, характерными для радикальной полимеризации: увеличение количества инициатора приводит к повышению выхода НПС и содержания функциональных групп, уменьшению молекулярной массы и ненасыщенности смол. Повышение температуры синтеза также вызывает рост содержания функциональных групп и уменьшение молекулярной массы за счет увеличения скорости распада инициатора и соответственно образования и обрыва цепей олигомера.

Несмотря на использование в описанных синтезах достаточно больших количеств инициаторов (5—10 мас. % на фракцию), смолы образуются с невысокими выходами. Другим существенным недостатком данных процессов является их большая продолжительность — 50—70 ч. Выход смолы можно повысить добавлением к исходной фракции стирола [64, 70].

Жидкие НПС, содержащие гидроксильные группы, синтезируют полимеризацией фракции C_5 , иницированной ОН-содержащими соединениями (H_2O_2 , δ, δ' -азо-бис(δ -циано-*n*-пентанол)) [71]. Оригинальный способ получения смол из фракции C_9 предлагается авторами работ [72, 73]: в качестве инициатора используется озонированная НПС (пероксидное число 1,2—1,8) в количестве 15—20 %, процесс проводится при температуре 100—120 °С в течение 4—8 ч.

Иницированной полимеризацией получают также сополимеры винилароматических мономеров как чистых (стирол, инден), так и в составе фракции C_9 и малеинового ангидрида (МА) [42, 43, 46, 48, 50]. Процесс проводят в среде растворителей (метилэтилкетон, метилизобутилкетон, хлороформ, бензол, толуол, ксилол, кумол, этилбензол) в присутствии различных инициаторов (АИБН, азо-бис(циклогексанкарбонитрил), пероксиды бензоила и кумила) в широком интервале температур (50—120 °С). Соотношение МА/мономеры в полимеризуемой смеси составляет, как правило, 1/1—1/2. В качестве сомономеров в синтезе НПС из фракции C_9 можно использовать также глицидилметакрилат [48], акриловую кислоту и диаллилфталат [49].

Результаты работы [50] свидетельствуют о том, что в отличие от сополимеризации бинарных смесей индивидуальных электронодонорных мономеров (винилароматические мономеры, ДЦПД) с электроноакцепторным малеиновым ангидридом, при сополимеризации фракции C_9 с МА наблюдается меньшая склонность к чередованию мономеров различных типов. При этом из мономерных смесей с содержанием 50 мол. % МА образуются сополимеры, содержащие только 36 мол. % ангидридных звеньев.

Каталитическая полимеризация

Каталитическая полимеризация в настоящее время наиболее широко применяется для получения НПС как из винилароматического сырья, так и из алифатических мономеров. Смолы синтезируют методами катионной и ионно-координационной полимеризации. В качестве катионных катализаторов наибольшее распространение получили такие катализаторы Фриделя — Крафта, как $AlCl_3$, BF_3 и их многочисленные комплексы с различными органическими соединениями (простыми и сложными эфирами, фенолами, карбоновы-

ми кислотами, альдегидами и т. п.). Другими эффективными катализаторами этого ряда являются AlBr_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , алкилалюминийхлориды.

Помимо кислот Льюиса, для полимеризации мономерсодержащих фракций ранее использовали также протонные кислоты (кислоты Бренстеда) — в основном H_2SO_4 . Однако при полимеризации в присутствии серной кислоты, как правило, ухудшается цвет получаемых НПС и процесс значительно осложняется трудностью удаления из полимеризата высокомолекулярных сульфокислот и эфиров, способствующих образованию стойкой эмульсии.

Кроме того, в последние годы многие исследователи проявляют интерес к использованию для получения НПС катализаторов Фриделя — Крафтса, нанесенных на инертную подложку, в качестве которой обычно применяют диоксид кремния и различные типы глин. В качестве катализаторов ионно-координационной полимеризации (катализаторов Циглера — Натта) описано применение таких систем, как $\text{TiCl}_4\text{—Al}(i\text{-Bu})_3$, $\text{TiCl}_3\text{—Al}(i\text{-Bu})_3$, $\text{TiCl}_3\text{—AlEt}_3$ и т. п.

Основными стадиями получения НПС каталитическим методом являются: подготовка сырья, полимеризация, дезактивация катализатора, выделение смолы. Наиболее важные параметры данного процесса: состав фракции, общая концентрация мономеров и их соотношение в исходной смеси, природа и концентрация инициатора и соинициатора, температура и продолжительность процесса. Так как реакция экзотермична, необходим четкий контроль температурного режима. Повышение температуры, как правило, способствует увеличению выхода НПС, уменьшению ее молекулярной массы и ухудшению цвета. Изменение концентрации катализатора в реакционной смеси влияет на величину молекулярной массы и мономерный состав получаемой НПС.

Получение НПС в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса

Немодифицированные кислоты Льюиса. Применяемые на практике для синтеза НПС методы катионной полимеризации позволяют получать смолы с достаточно высокими выходами за время, обычно не превышающее 2—3 ч в интервале от 0 до 100 °С. Процесс, как правило, проводят в инертной атмосфере.

Использование немодифицированных кислот Льюиса («классических» катализаторов Фриделя — Крафтса) для получения НПС сопряжено с рядом трудностей: высокая чувствительность к влаге, высокая коррозионная агрессивность, сложность дозирования сыпучих (AlCl_3) и газообразных (BF_3) веществ и т. п. Поэтому в качестве соинициаторов применяют различные донорно-акцепторные комплексы кислот Льюиса, допускающие легкость и точность дозирования, сохраняющие длительное время каталитическую активность и, что немаловажно, обеспечивающие проведение полимеризации в гомогенной среде. В зависимости от природы и электронодонорности лигандов изменяется электроноакцепторная способность комплексообразователя — галогенида металла, что обуславливает увеличение устойчивости и ограничение активности растущих карбокатионов. Инициаторами полимеризации (катиногенами) обычно выступают протоногенные соединения (вода, спирты, кислоты), содержащиеся в небольших количествах в исходном сырье или специально вводимые в реакционную массу. Считается, что тщательно очищенные кислоты Льюиса без катиногенных добавок не способны инициировать полимеризацию мономеров [74, с. 15].

Несмотря на все преимущества комплексных катализаторов, до сих пор для синтеза смол используют немодифицированные кислоты Льюиса. К примеру, в патенте [75] описано применение газообразного BF_3 для получения жидких НПС с M_n 500 из фракции C_5 , разбавленной толуолом, при 50—60 °С в присутствии 0,4 % соинициатора в течение 2 ч. В присутствии 0,6 % фторида бора при 0—20 °С получают смешанные смолы из фракций C_5 и C_9 [76]. Смолы с цветом <1 по Гарднеру получают пропусканием BF_3 через смесь фракции C_5 с α -метилстиролом [77]. Авторы работы [77] считают, что НПС, полученные с помощью BF_3 , обладают большей термостабильностью, чем аналогичные смолы, полученные в присутствии AlCl_3 .

Сополимеризацию тех же фракций можно осуществлять в присутствии 0,75—0,8 % порошка AlCl_3 при 40—50 °С в течение 90 мин [78—80]. При этом смолы, полученные из смесей с большим содержанием ароматической фракции, обладают большими температурами размягчения и вязкостями расплавов, а также более высокими значениями M_w/M_n . В присутствии AlCl_3 предлагается получать НПС с высокой температурой размягчения (до 155 °С) из смеси фракции C_9 и олигомеров ЦПД и его производных [81]. Хлорид алюминия используют также для соолигомеризации фракций C_4 и C_5 с каренами [82], C_5 со стиролом (α -метилстиролом) и α -пиненом, каренами или лимоненом [83, 84].

Смолы с высокой степенью ненасыщенности образуются с хорошим выходом в результате соолигомеризации фракции C_9 , технического ДЦПД, смеси диизобутиенов [85] и винилциклогексена [86, 87]. В качестве соинициаторов предлагается использовать AlCl_3 или алюминийорганические соединения типа $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ (где R = алкил, $n = 1—3$) в количестве 0,2—3 % на мономеры. При полимеризации таких систем иногда дополнительно вводят 0,015—0,05 % H_2O в качестве инициатора [87]. При сополимеризации ДЦПД-концентрата (содержание ДЦПД 76 %) со стиролом в присутствии этилалюминийдихлорида ($\text{Et}_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$) наблюдается рост конверсии ДЦПД с увеличением содержания стирола в исходной мономерной смеси: в системе с 50 % (мольным) содержанием стирола конверсия ДЦПД-концентрата в течение 100 мин достигает 33 %, а при содержании стирола 85 % за то же время — 90 % [88]. Это свидетельствует о малой скорости сополимеризации в присутствии избытка ДЦПД.

Смолы — компоненты адгезивов можно получать также из технически чистых мономеров (стирола, α -метилстирола, винилтолуола) в присутствии хлорида алюминия [89]. Для достижения 100 % конверсии стирола достаточно 0,3 % AlCl_3 , образующиеся олигомеры имеют M_n 1100—1600 и M_w/M_n 1,1—2,6. Повышение концентрации катализатора приводит к некоторому уменьшению молекулярной массы олигомера, а увеличение температуры процесса и концентрации мономера практически не влияет на величину молекулярной массы, что несколько не соответствует основным закономерностям катионной полимеризации. Помимо концентрации катализатора, на выход олигомера в данном процессе влияет также концентрация мономера (рис. 3). Подъем температуры в ходе синтеза можно качественно рассматривать как меру скорости полимеризации. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации мономера скорость процесса возрастает. Оптимальная концентрация мономеров составляет 35 %. Добавление к стиролу α -метилстирола вызывает уменьшение скорости соолигомеризации, а присутствие в реакционной смеси

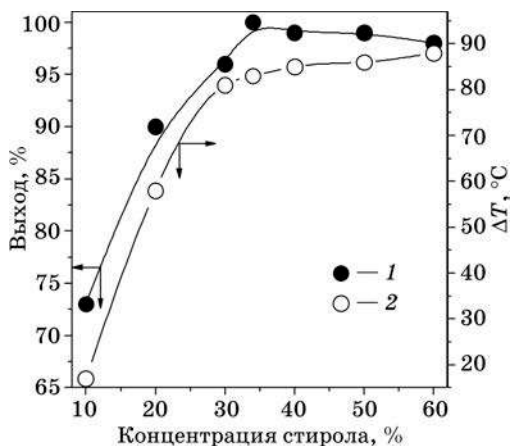


Рис. 3. Зависимость выхода олигомера (1) и ΔT (2) от концентрации стирола. Соотношение $\text{AlCl}_3/\text{стирол} = 0,02$; ΔT — разность между начальной (25 °C) и максимальной температурой синтеза

лей, с разной эффективностью сольватирующих ионную пару активного центра. Следовало бы ожидать влияния природы растворителя, которую в данном процессе лучше всего характеризует диэлектрическая постоянная, также и на величину молекулярной массы. Однако на практике этого не наблюдается.

Необходимо отметить, что даже при использовании немодифицированных гетерогенных кислот Льюиса в среде ароматических растворителей образуются тройные комплексы вида $\text{AlHal}_n/\text{ArH}/\text{NHal}$ [91, с. 97], которые вносят свой вклад в общий процесс полимеризации мономеров.

Комплексные соединения AlCl_3 . В качестве катализаторов катионной полимеризации различных мономеросодержащих фракций чаще применяют комплексные соединения кислот Льюиса, позволяющие в достаточно широких пределах варьировать параметры процесса и соответственно свойства получаемых НПС. Наибольшее применение нашли комплексы AlCl_3 и BF_3 с органическими кислородсодержащими электронодонорными соединениями. Некоторые исследователи для обозначения последних используют термин *промотор*, что не всегда оправдано, поскольку промоторами считаются соединения, ускоряющие реакцию полимеризации. Кроме того, это усложняет и без того непростую терминологию, принятую в катионной полимеризации.

В работе [92] была изучена катионная олигомеризация фракции C_9 в присутствии 1 % (AlCl_3 от фракции) донорно-акцепторных комплексов хлорида алюминия (табл. 6). Все полученные каталитические системы растворимы в ароматических углеводородах, что позволяет проводить реакцию в гомогенной среде. Как видно из табл. 6, активность комплексов хлорида алюминия с дифениловым и дибутиловым эфирами, этилацетатом и карбамидом сопоставимы, поскольку они позволяют получать НПС с хорошими выходами. При этом M_n НПС мало зависит от природы лиганда. Наилучшим комплексом свойств в

более 50 мас. % этого сомономера приводит к уменьшению выхода продукта, что, по мнению авторов [89], обусловлено большей стабильностью образуемых α -метилстиролом карбокатионов и соответственно меньшей их активностью.

В патенте [90] предлагается получать соолигомеры 9,10-дигидродЦПД и различных диеновых соединений в присутствии AlCl_3 при 60 °C в течение 135 мин; смесь мономеров, как и в предыдущем случае, вводится в суспензию катализатора. При этом даже при содержании в исходной смеси 80 мол. % 9,10-дигидродЦПД в состав сополимера входит не более 55 мол. %. Как следует из полученных результатов, выход продукта зависит не только от природы сомономеров, но и от природы растворите-

Таблица 6
Влияние состава катализатора на выход и M_n НПС

| Катализатор | Выход НПС, % от фракции | M_n НПС |
|-------------------------------|-------------------------|-----------|
| $AlCl_3 \cdot O(C_6H_5)_2$ | 57 | 730 |
| $AlCl_3 \cdot O(C_4H_9)_2$ | 53 | 600 |
| $3AlCl_3 \cdot OC(NH_2)_2$ | 55 | 680 |
| $2AlCl_3 \cdot CH_3COOC_2H_5$ | 52 | 710 |
| $2AlCl_3 \cdot (CH_3)_2NCHO$ | 28 | 650 |

данном процессе обладает $AlCl_3 \cdot OPh_2$, который позволяет получать смолу с максимальным выходом, а также характеризуется простотой и удобством синтеза, высокой стабильностью и наибольшей пригодностью для использования в производственных условиях [93].

Изучение влияния концентрации каталитического комплекса на выход и свойства смол показало, что оптимальная концентрация $AlCl_3 \cdot OPh_2$, позволяющая получать НПС с максимальным выходом и хорошим цветом, составляет 1—2 % $AlCl_3$ на фракцию (рис. 4) [99]. Уменьшение содержания комплекса приводит к низкой конверсии мономеров, при большем его количестве заметно ухудшается цвет смолы без существенного повышения выхода продукта. При этом присутствие более 0,1 % воды (являющейся инициатором полимеризации) во фракции приводит к перерасходу катализатора, поэтому в случае повышенного содержания влаги целесообразно предварительно сушить фракции цеолитами или хлоридом кальция [94].

В отличие от олигомеризации стирола [89], для достижения количественной конверсии мономеров фракции C_9 недостаточно 0,3 % $AlCl_3$ ввиду присутствия в смеси большого количества менее реакционноспособных мономеров: ДЦПД, α -метилстирола и др. Как следует из рис. 4, варьирование содержания соинициатора в пределах 0,5—3 % незначительно влияет на молекулярную массу НПС. Результаты, полученные при олигомеризации фракций различного состава, показывают отсутствие четкой зависимости величины молекулярной массы от концентрации катализатора, что не согласуется с основными закономерностями катионной полимеризации [95, с. 111]. Наоборот, при введении катализатора больше 1 % наблюдается некоторое повышение молекулярной массы (см. рис. 4), что можно объяснить включением в цепь олигомера не только мономеров, но и молекул ароматических углеводородов, присутствующих в больших количествах в реакционной смеси [99].

Как известно, максимальная скорость катионной полимеризации достигается при определенном соотношении инициатора и соинициатора. Изменение соотношения существенно влияет на активность системы. Поэтому молекулярная масса получаемых олигомеров чувствительна к составу иницирующей системы. Как видно из рис. 5 [96], соотношение $AlCl_3/EtOH$ оказывает существенное влияние на молекулярную массу НПС, получаемую из фракции C_9 . В данной системе этиловый спирт выступает не только в роли электронодонора, но и в качестве инициатора, поэтому не связанный в комплекс избыток спирта действует как агент обрыва цепи.

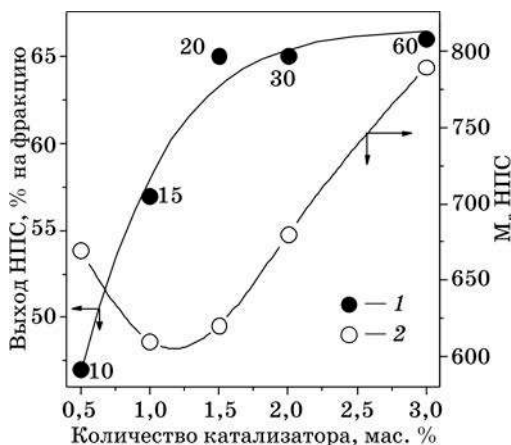


Рис. 4. Зависимость выхода (1) и молекулярной массы НПС (2) от содержания $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OPh}_2$ (мас. % AlCl_3 от фракции). Цифрами обозначены значения цвета НПС по ИМШ. Состав фракции приведен в табл. 9 — фракция 5

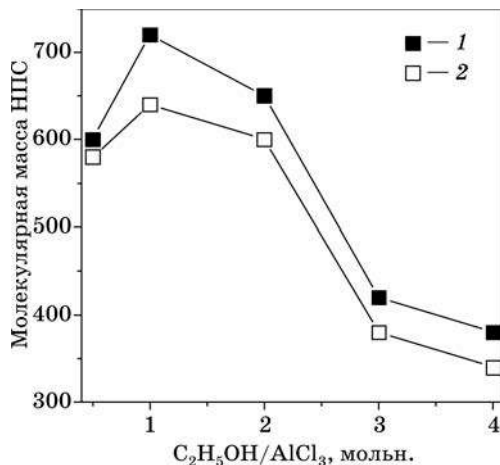


Рис. 5. Влияние мольного соотношения $\text{EtOH}/\text{AlCl}_3$ на молекулярную массу НПС. Температура синтеза 40°C , продолжительность 4 ч, концентрация AlCl_3 — 3 (1) и 5 мас. % (2) [96]

В присутствии 3 % комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot \text{EtOH}$ при 60°C в течение 4 ч получены смолы с выходом ~60 % (на фракцию). В тех же условиях система $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ позволяет получить НПС с выходом не более 20 %. Для полимеризации фракции C_9 предлагается также комплекс $\text{AlCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ (1/(0,25—0,6) мольн.), сохраняющий свою активность ~6 мес. [97, 98].

Изучение влияния температуры и продолжительности синтеза на олигомеризацию фракции C_9 в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OPh}_2$ показало, что температура процесса наибольшее влияние оказывает на выход и на величину молекулярной массы НПС (табл. 7) [99]. С увеличением температуры возрастает выход смолы, однако не происходит ожидаемого уменьшения молекулярной массы, что является особенностью катионной олигомеризации многокомпонентной системы. При температуре синтеза $> 90^\circ\text{C}$ несколько ухудшается цвет НПС. В соответствии с этим наиболее приемлемым температурным интервалом катионной олигомеризации фракции C_9 можно считать $20\text{—}90^\circ\text{C}$.

Таблица 7
Влияние температуры синтеза на свойства НПС*

| $T, ^\circ\text{C}$ | Выход НПС, % | M_n НПС |
|---------------------|--------------|-----------|
| -13—-16 | 38 | 430 |
| 2—88 | 63 | 870 |
| -13—-9 | 50 | 520 |
| 1—105 | 61 | 570 |

Примечание. * Условия олигомеризации: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OPh}_2$ 1 % от фракции, продолжительность 60 мин. Состав фракции приведен в табл. 9 — фракция 5.

Олигомеризация фракции C_9 протекает с высокой скоростью: количественная конверсия мономеров достигается за несколько минут [94]. Поэтому продолжительность процесса лимитируется скоростью отвода теплоты: при низкой эффективности охлаждения реакционной смеси необходимо большее время на дозирование катализатора, чтобы температура не превышала 90°C . При этом чем больше концентрация мономеров, тем более экзотермична реакция. В лабораторных условиях продолжительность синтеза, как правило, не превышает 1,5 ч, в промышленных — в 2—3 раза больше ввиду больших объемов реакционной смеси и менее эффективного теплоотвода.

Р. З. Азановым, Б. И. Поповым и другими была изучена олигомеризация фракций C_5 , C_9 и C_{10} и их смесей в присутствии различных систем на основе AlCl_3 , карбонильных соединений и спиртов: формальдегида, ацетальдегида, ацетилацетона, ацетона, ацетофенона, фенола, изопропанола [100—104]. Наиболее эффективной оказалась система AlCl_3 /ацетон/бутанол/ H_2O (1/0,45/0,45/0,1 мольн.). При ее использовании в количестве 1 % AlCl_3 (в расчете на сырье) НПС из фракции C_9 с максимальным выходом 93 % на мономеры (61 % на сырье), $T_{\text{разм}}$ 120°C получается при температуре 25°C и продолжительности синтеза 20 мин при непрерывной подаче катализатора. В случае соолигомеризации фракций C_5 и C_9 образуется смола с $T_{\text{разм}}$ 85°C с выходом 84 % при дробной подаче каталитического комплекса. При олигомеризации фракции C_{10} условия процесса мало влияют на выход смолы. На основе полученных результатов была разработана технологическая схема синтеза НПС «Пироль» [105, 106]. Теми же авторами изучена кинетика полимеризации бинарных модельных смесей мономеров, входящих в состав используемых фракций: изопрен-пиперилен, пиперилен-ДЦПД, пиперилен- α -метилстирол, ДЦПД- α -метилстирол в толуоле [101, 102]. По результатам работы авторы предлагают следующий ряд активности мономеров в катионной полимеризации: изопрен > α -метилстирол > пиперилен > ДЦПД. В присутствии комплекса AlCl_3 /ацетон/бутанол/ H_2O наблюдаются высокие конверсии мономеров во всех системах (75—100 %). При этом уже за первые 5—10 мин реакции степень превращения практически всех мономеров превышает 50 %.

При соолигомеризации фракции C_5 с α -метилстиролом и изобутиленом в разных соотношениях на системе AlCl_3 / H_2O /триметилбензол (5/1/0,5 мольн.) (3 %) за 2 ч при 50°C получены олигомеры с выходом ~40 %, M_n 890—1100 и $T_{\text{разм}}$ 90 — 97°C , обладающие хорошей цветностью [107]. Описано также применение систем AlCl_3 /этилацетат/ксилол (1/0,5/2) [108] и AlCl_3 /кумол [109] для олигомеризации фракции C_5 ; для уменьшения гелеобразования рекомендуется добавлять винилароматические соединения. Предотвращение гелеобразования при олигомеризации смесей мономеров, содержащих диеновые соединения, в присутствии $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{MeOH}$ достигается также введением в реакционную массу низкомолекулярных олигомеров бутадиена [110]. Соолигомеризацией фракции C_5 с $\leq 25\%$ стирола в присутствии 1,5 % комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot 0,6\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ получают НПС с высокой термостойкостью и хорошей совместимостью с полярными сополимерами [111].

Помимо природы и концентрации каталитического комплекса, на выход смолы влияет содержание мономеров во фракции, а их соотношение в значи-

тельной степени обуславливает свойства смол. Установлено, что большое влияние на свойства НПС, зависящие от состава фракции C_9 , оказывают прежде всего содержащиеся в ней стирол и ДЦПД [112]. Так, при олигомеризации фракции, содержащей большое количество ДЦПД (табл. 8, фракции 3 и 4), образуются светлые смолы с низкой температурой размягчения. Увеличение содержания стирола во фракции приводит к повышению $T_{\text{разм}}$ образцов (фракции 1 и 2).

Таблица 8

Влияние состава фракции C_9 на свойства НПС¹

| Фракция ² | Свойства НПС | | | | |
|----------------------|--------------|-------|-----------------------------------|------------|-------------|
| | Цвет по ИМШ | M_n | $T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$ | Выход, % | |
| | | | | на фракцию | на мономеры |
| 1 | 25 | 520 | 135—140 | 44 | 102 |
| 2 | 30 | 600 | 104—106 | 40 | 98 |
| 3 | 20 | 480 | 79—83 | 70 | 116 |
| 4 | 15 | 660 | 70—75 | 60 | 107 |

Примечание. ¹ Условия олигомеризации: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OPh}_2$ 1,5 % от фракции, продолжительность 60 мин.

² Номера фракций соответствуют приведенным в табл. 9.

Таблица 9

Состав фракций C_9

| Углеводород, мас. % | Фракция | | | | |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ | 118—197 | 129—199 | 132—177 | 150—175 | 94—175 |
| ЦПД | — | — | — | 1 | 2 |
| Стирол | 14 | 11 | 17 | 10 | 14 |
| α -Метилстирол | 2 | 4 | 2 | 2 | 3 |
| Аллилбензол | 1 | 2 | 1 | 1 | — |
| о-, м-, п-Винилтолуолы | 9 | 8 | 7 | 8 | 9 |
| ДЦПД | 5 | 10 | 26 | 26 | 23 |
| Производные ДЦПД | — | — | — | — | 2 |
| Инден | 12 | 6 | 8 | 8 | 8 |
| <i>Всего мономеров</i> | 43 | 41 | 61 | 56 | 61 |
| Толуол | 1 | 10 | 2 | 4 | — |
| Этилбензол | 3 | 6 | 2 | 1 | — |
| м-, п-Ксилолы | 19 | 15 | 9 | 7 | 10 |
| о-Ксилол | 7 | 8 | 8 | 4 | 5 |
| Изопропилбензол | 1 | 1 | — | 1 | 2 |
| н-Пропилбензол | 1 | 2 | — | 1 | — |
| м-, п-Этилтолуолы | 6 | 5 | 3 | 5 | — |

Окончание табл. 9

| Углеводород, мас. % | Фракция | | | | |
|-----------------------|---------|---|---|---|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1,3,5-Триметилбензол | 6 | 4 | 7 | 4 | 1 |
| 1,2,3-Триметилбензол | 11 | 3 | 6 | — | 6 |
| 1,2,4-Триметилбензол | — | — | — | 4 | 6 |
| Индан | 1 | 4 | 1 | 6 | 1 |
| Бензол | — | — | — | 1 | 1 |
| Не идентифицированные | 1 | 1 | 1 | 6 | 13 |

Исследования катионной олигомеризации фракции C_9 в присутствии $AlCl_3 \cdot OPh_2$ позволили авторам [93] разработать безотходную технологию процесса получения нефтяного полимеризата каталитическим методом. Принципиальная схема установки для получения катализатора и полимеризата представлена на рис. 6.

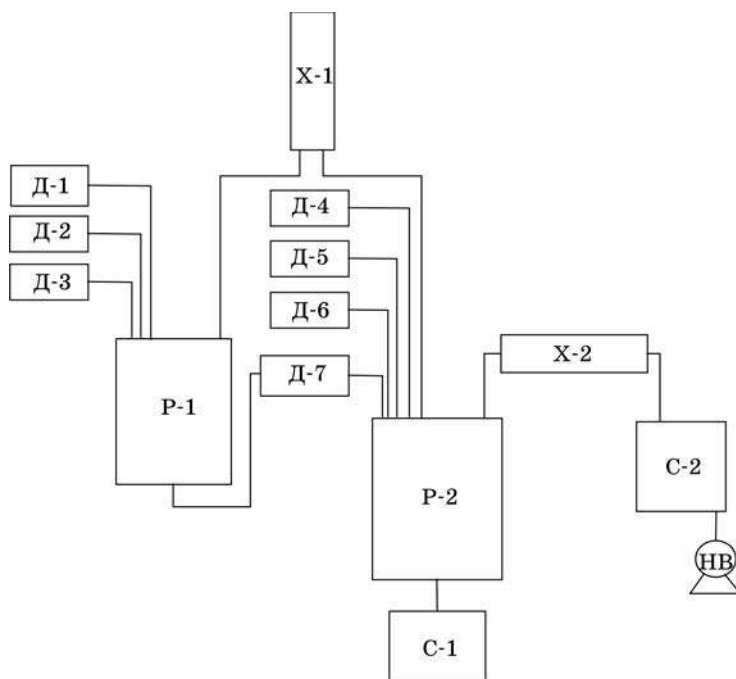


Рис. 6. Схема установки синтеза нефтяного полимеризата:
Д-1 — дозатор толуола (ксилола); Д-2 — дозатор дифенилового эфира; Д-3 — дозатор хлорида алюминия; Д-4 — дозатор фракции C_9 ; Д-5 — дозатор малеинового ангидрида; Д-6 — дозатор дезактиватора; Д-7 — дозатор катализатора; Р-1 — реактор приготовления катализатора с рубашкой, снабженный мешалкой; Р-2 — реактор синтеза НП с рубашкой, снабженный мешалкой; Х-1 — обратный холодильник-конденсатор; С-1 — сборник нефтяного полимеризата; С-2 — сборник отгона; НВ — вакуумный насос

Установка получения полимеризата работает в периодическом режиме и состоит из двух основных технологических узлов:

- 1) приготовления каталитического комплекса;
- 2) олигомеризации.

В состав секции приготовления каталитического комплекса входят реактор приготовления каталитического комплекса и дозаторы компонентов. Реактор снабжен обратным холодильником для предотвращения утечки легколетучих веществ и подъема давления, так как приготовление каталитического комплекса осуществляется при повышенных температурах. Реактор имеет также систему нагрева и охлаждения. Секция олигомеризации состоит из реактора, дозаторов каталитического комплекса, дезактиватора и малеинового ангидрида. Реактор олигомеризации снабжен обратным холодильником и циркуляционным насосом [113].

Установка действует следующим образом. Жидкие компоненты каталитического комплекса поступают в реактор приготовления катализатора, туда же подается необходимое количество хлорида алюминия, реакционная масса перемешивается до получения гомогенного раствора. В реактор полимеризации подают фракцию C_9 , включают циркуляционный насос и осуществляют подачу хладагента в холодильники и рубашку реактора и начинают вводить раствор катализатора малыми порциями. После введения каталитического комплекса в реакционную смесь вводят последовательно малеиновый ангидрид и после снижения температуры — дезактиватор. В случае необходимости из полученного полимеризата отгоняют сольвент под вакуумом до необходимой концентрации НПС в растворе (~60 %) [114]. Необходимо отметить, что свойства НПС, полученных на данной установке, хорошо коррелируют со свойствами смол, синтезированных в лабораторных условиях.

Комплексные соединения BF_3 . Комплексные соединения BF_3 , так же как и комплексы $AlCl_3$, используются для синтеза ароматических и алифатических НПС. Авторы [115] предлагают олигомеризовать широкую фракцию побочных продуктов пиролиза с $T_{кип}$ 25—200 °С в присутствии ставшего уже классическим $BF_3 \cdot OEt_2$. В этом случае скорость реакции и выход продукта в интервале 20—80 °С практически не зависят от температуры. Накопление низкомолекулярного олигомера заканчивается в течение 120—150 мин. Фракцию с $T_{кип}$ 20—280 °С можно олигомеризовать также под действием комплексов $BF_3 \cdot 2OEt_2$ и $BF_3 \cdot EtOH$ [116]. С использованием эфира бора соолигомеризовали фракцию C_9 с $\alpha(\beta)$ -пиненом [117], а также из фракции C_9 получали свето- и термостойкие смолы [118]. Авторы не рекомендуют использовать в данном процессе фенолсодержащие комплексы $(BF_3 \cdot OPh)$ и регуляторы молекулярной массы, так как присутствие фенола в полученном продукте отрицательно влияет на свето- и термостойкость гидрированных смол. Модифицированные гидрированием светлые смолы (<1 по Гарднеру) в присутствии $BF_3 \cdot OPh$ можно получать соолигомеризацией изопропенилтолуола с фракцией C_5 [119].

В патенте [120] описан синтез смол с $T_{разм}$ до 160 °С и $M_w/M_n \sim 2,5$ из стирола, α -метилстирола и винилтолуола с использованием комплексов BF_3 с бутилметакрилатом, 2-этилгексилакрилатом, получаемых *in situ* (см. табл. 10). Полученные таким способом продукты характеризуются большими $T_{разм}$, молекулярными массами и меньшими значениями полидисперсности, чем полу-

Таблица 10

Условия синтеза и свойства смол¹

| Соотношение Ст/ α -МеСт/ВТ ² (мас.) | Эфир | Количество эфира, % | Выход смолы, % | Молекуляр- ная масса | $T_{\text{разм}}$, °C | M_w/M_n |
|---|---------------------|------------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|-----------|
| 50/50/— | 2-Этилгексилакрилат | 3 | 95 | 2200 | 137 | 2,4 |
| | Бутилметакрилат | 5 | 95 | 2230 | 145 | 3,1 |
| | — | — | 98 | 1370 | 105 | 2,6 |
| | Изопропилацетат | 5 | — | — | — | — |
| | Этилацетат | 2 | 95 | 1260 | 115 | 2,4 |
| | Третбутилацетат | 1 | 96 | 490 | 104 | 10,8 |
| —/75/25 | 2-Этилгексилакрилат | 3 | 98 | 1130 | 125 | 2,5 |
| | Бутилметакрилат | 5 | 92 | 2150 | 163 | 3,3 |
| | — | — | 80 | 580 | 100 | 3,75 |

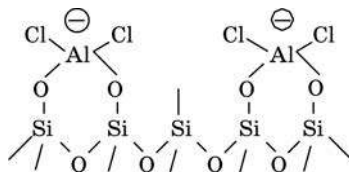
Примечание. ¹ Условия синтезов: 0,2 % BF_3 , T 10—20 °C, продолжительность 3 ч.

² Ст — стирол, α -МеСт — α -метилстирол, ВТ — винилтолуол.

ченные в отсутствие ненасыщенного эфира или в присутствии эфиров уксусной кислоты. Для получения пленкообразующих смол из фракций C_5 и C_9 иногда используют каталитические системы, содержащие TiCl_4 [121—123].

Нанесенные катализаторы. Большие перспективы представляет применение в синтезе НПС кислот Льюиса (в основном AlCl_3 и BF_3), нанесенных на инертные подложки (мезопористый SiO_2 , глины) [124—129]. Катализаторы такого типа могут быть многократно использованы в процессе полимеризации в отличие от ненанесенных кислот Льюиса; кроме того, их значительно проще удалять из реакционной массы: достаточно обычного фильтрования. К недостаткам нанесенных катализаторов можно отнести необходимость длительного прокаливания подложки при высокой температуре для удаления связанной воды и тщательной сушки полимеризуемого сырья до содержания воды < 200, а также невысокую активность, не позволяющую достигать высокой конверсии мономеров (≥ 90 %).

Нанесенные катализаторы синтезируют при нагревании суспензии носителя и кислоты Льюиса в растворителе (толуол, спирт) при перемешивании в течение нескольких часов. Получаемые системы можно представить следующим образом [127]:



Олигомеризация ненасыщенных углеводородов в присутствии нанесенных катализаторов Фриделя — Крафта протекает в тех же условиях, что и с использованием классических катализаторов. При этом к параметрам, влияю-

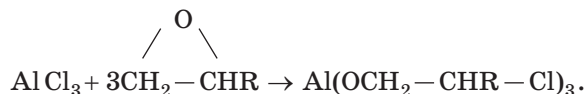
щим на свойства смол, добавляются природа и размер пор носителя, который должен быть не менее 100 Å [129].

Для получения НПС также применяются такие достаточно экзотические для этого процесса соинициаторы, как ZnCl_2 , ZrCl_4 , BiCl_3 , FeCl_3 [130] и $\text{Al}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [131], нанесенные на диоксид кремния или различные типы обработанных кислотой глин. В олигомеризации фракций C_5 , C_9 и стирола/ α -метилстирола наибольшую активность проявляют нанесенные на SiO_2 ZrCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 . Интересно, что сам ZnCl_2 не проявляет практически никакой активности в данном процессе. Сравнение каталитической активности кислоты Льюиса на различных подложках показало, что наилучшими свойствами обладает SiO_2 , при этом установлено, что SiO_2 без нанесенной на него кислоты Льюиса не катализирует полимеризацию [130]. Обработанные же кислотой глины достаточно активны в полимеризации различных мономеров [132]. В последнем случае образуются олигомеры с полидисперсностью, близкой к 1. Стоит выделить также важность порядка загрузки компонентов: при добавлении мономера к катализатору образуются продукты с меньшей молекулярной массой и полидисперсностью, чем при обратном порядке загрузки [130].

Дезактивация катализаторов. Важной стадией синтеза НПС является дезактивация катализатора и отделение его остатков от полимеризата, так как при неполном отделении катализатора ухудшается цвет смолы, увеличивается ее зольность. Традиционным методом удаления катализатора является обработка полимеризата водой [75, 78, 90] или разбавленными растворами щелочей [80, 96, 111].

Один из существенных недостатков такого способа — это большая продолжительность, поскольку для полного удаления остатков катализатора необходимы многократное промывание полимеризата и длительное отстаивание полученной водно-органической смеси. Поэтому предлагается предварительно обрабатывать полимеризат четвертичными аммониевыми солями [133]. Например, при добавлении 0,3 % (в расчете на полимер) триметилкаприламмоний хлорида удастся за один цикл отмывки удалять более 90 % катализатора (AlCl_3 , BF_3), в то время как с помощью традиционного способа удаляется не более 50 %. Для повышения эффективности разделения водной и органической фаз в реакционную массу после окончания полимеризации добавляют EtAlCl_2 , Et_2AlCl или $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ [134]. Удаление остатков катализатора без последующей промывки полимеризата водой достигается обработкой соединениями общей формулы $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]_{x-ny} \text{A}_y^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$; $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$; $\text{A}^{n-} = \text{HCO}_3, \text{OH}, \text{CO}_3$; $0,1 < x < 0,5$, $0,1 < y < 0,4$, $0,1 < m < 1$), продукты взаимодействия которых с катализаторами легко седиментируются и отделяются фильтрованием [135]. Дополнительным преимуществом данного способа является регенирируемость дезактиватора.

Более удобный способ дезактивации — обработка полимеризата 1,2-эпоксисоединениями в количестве, эквивалентном или несколько превышающем количество атомов галогена в кислоте Льюиса [136—138]:



Образующийся продукт растворим в ароматических соединениях и практически не окрашивает получаемые олигомеры, что позволяет исключить трудоемкую стадию отделения остатков катализатора.

Данный способ можно применять также для дезактивации катализаторов Циглера — Натта [137, 139]. Удаление из полимеров компонентов катализатора Циглера — Натта переводом их в растворимую в углеводородах форму с последующим фильтрованием производится обработкой реакционной массы 2-этилгексановой, н-октановой или н-нонановой кислотами в количестве 0,2—1,5 % в расчете на полимер [140]. В работе [101] в качестве дезактиватора $AlCl_3$ использовался окисленный каучук СКБ. Образующиеся при обработке катализатора аддукты остаются в полимеризате. После дезактивации катализатора непрореагировавшие компоненты и низкомолекулярные олигомеры отделяются от НПС дистилляцией в вакууме.

Контролируемая катионная олигомеризация фракции C_9 . В свете достижений последних лет в области контролируемой катионной полимеризации винилароматических мономеров, содержащихся во фракции C_9 (стирол, инден, о-, м-, п-винилтолуолы, α -метилстирол), большой интерес представляет контролируемый синтез НПС с заданными свойствами (M_n , $T_{разм}$, цвет), что позволит значительно расширить области их применения и устранить недостатки синтеза НПС каталитическим методом.

В работе [92] была изучена олигомеризация фракции C_9 в присутствии дифенил- и дибутилэфиратов трихлорида алюминия (рис. 7). Для подавления реакции передачи цепи на мономеры, содержащиеся во фракции C_9 , ее вводили небольшими порциями (incremental monomer addition), а также использовали малополярные растворители (гексан или его смесь с бензолом). При олигомеризации фракции в гексане или смеси гексана с бензолом 3/1-объемн. M_n олигомера растет с увеличением его выхода (см. рис. 7). Это свидетельствует в пользу протекания процесса по механизму «живых» цепей. Однако в данном случае зависимость M_n — конверсия не линейна, что, вероятно, обусловлено реакцией передачи цепи. Число макромолекул постепенно увеличивается с ростом конверсии моно-

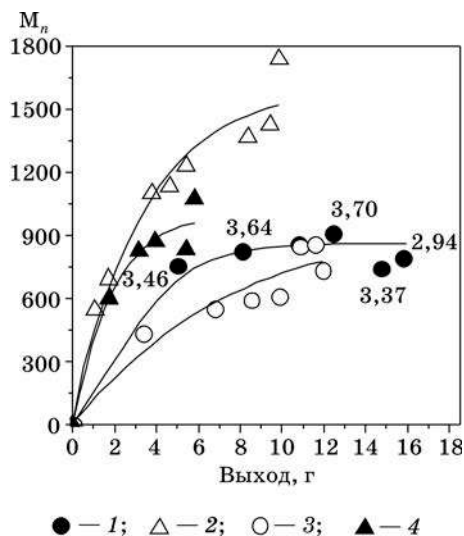


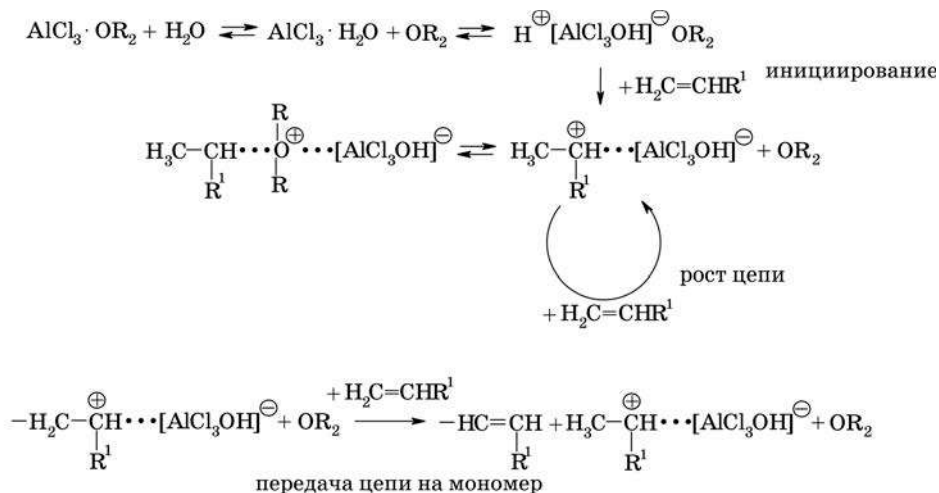
Рис. 7. Зависимость молекулярной массы НПС от выхода. Условия олигомеризации: катализатор $AlCl_3 \cdot OPh_2$ (1, 2, 3) и $AlCl_3 \cdot OBu_2$ (4), 0,9 мас. % $AlCl_3$ на фракцию; растворитель — гексан (2), гексан/бензол 3/1 (4), гексан/ДХЭ 1/1 (1); гексан/ДХЭ 2/1 (3). Цифрами обозначены M_w/M_n олигомеров. Состав фракции приведен в табл. 9 — фракция 5

мера и достигает расчетного значения только к концу процесса, что свидетельствует о медленном иницировании олигомеризации по сравнению с ростом цепи.

При проведении процесса в более полярной среде (смеси гексана с дихлорэтаном (ДХЭ) 1/1-объемн.) M_n продукта практически не изменяется с ростом конверсии мономеров — в данной системе реализуется обычная катионная олигомеризация. В полярном растворителе активные центры сильно диссоциированы, что увеличивает вероятность протекания реакции передачи цепи на мономер. Образующиеся при этом олигомеры характеризуются достаточно широким молекулярно-массовым распределением. Уменьшение доли ДХЭ в системе (смесь гексана с ДХЭ 2/1-объемн.) приводит к снижению эффективности сольватирования активных центров (т. е. к уменьшению их диссоциации). Это позволяет лучше контролировать рост молекулярной массы.

При олигомеризации фракции C_9 в исследуемых системах одновременно протекает медленное иницирование и передача цепи на мономер. Однако скорость передачи цепи невелика, поэтому она не оказывает существенного влияния на процесс олигомеризации и свойства синтезируемых смол. Скорость передачи цепи увеличивается в более полярной среде (гексан/ДХЭ). Следует отметить, что более высокие значения M_n олигомеров, полученных в гексане, могут быть обусловлены и частичной сшивкой макромолекул, протекающей преимущественно в малополярных растворителях [141]. Центры олигомеризации сохраняют свою активность в течение длительного времени (несколько часов). Об этом свидетельствует продолжение олигомеризации фракции C_9 после введения свежей порции мономера. Полученные данные позволяют сделать вывод, что в присутствии комплексов $AlCl_3 \cdot OBu_2$ и $AlCl_3 \cdot OPh_2$ в малополярных растворителях протекает контролируемая олигомеризация фракции C_9 .

Процесс катионной олигомеризации фракции C_9 можно представить следующим образом:



где $H_2C=CHR^1$ — один из мономеров фракции C_9 ; $R = Ph$ или Bu .

При осуществлении олигомеризации фракции C₉ по методу all monomer in в присутствии AlCl₃ · OPh₂ были получены результаты, представленные в табл. 11 [99]. Как следует из полученных данных, введение в систему толуола в соотношении с фракцией 2/1 приводит к уменьшению M_n за счет увеличения вклада растворителя в реакцию передачи цепи. Некоторое увеличение молекулярной массы наблюдается при проведении олигомеризации в среде ДХЭ и гексана. Несмотря на различную сольватирующую способность этих растворителей (диэлектрическая проницаемость ДХЭ — 10,4, гексана — 1,9, дипольные моменты — 1,75 D и 0,0 D соответственно), молекулярные массы смол имеют близкие значения. Вероятно, решающее значение в данном случае имеет не сольватирующая способность, а уменьшение эффективности реакции передачи цепи на растворитель. При этом в неполярном гексане олигомер образуется с меньшим выходом, что можно объяснить падением скорости олигомеризации за счет меньшего разделения ионных пар активных центров.

Таблица 11

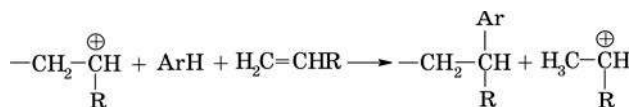
Влияние природы растворителя на выход и M_n НПС¹

| Растворитель | Растворитель / C ₉ объемн. ² | Выход НПС, % от фракции | M _n НПС |
|--------------|--|-------------------------|--------------------|
| — | — | 57 | 610 |
| Толуол | 1 / 1 | 59 | 620 |
| | 2 / 1 | 59 | 460 |
| ДХЭ | 2 / 1 | 56 | 870 |
| Гексан | 2 / 1 | 44 | 890 |

Примечание. ¹ Условия олигомеризации: AlCl₃ · OPh₂ 1 % от фракции, продолжительность 30 мин.

² Состав фракции приведен в табл. 9 — фракция 5.

Необходимо отметить, что выход НПС, полученных методом катионной полимеризации, часто превышает количественный, рассчитанный по содержанию мономеров во фракции. Это связано с вхождением в цепь олигомера молекул ароматического растворителя вследствие протекания реакции передачи цепи, что было выявлено при исследовании полимеризации модельного мономера стирола в толуоле на системе H₂O/AlCl₃ · OPh₂ [142]. Данный процесс можно представить следующим образом:



Все рассмотренные в данном разделе катализаторы катионной полимеризации обладают известной универсальностью в синтезе НПС, так как с их применением можно полимеризовать фракции, содержащие мономеры различных типов. Необходимо отметить, что основные общие закономерности процесса синтеза НПС в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта те же, что и в случае инициированной полимеризации: повышение температуры реакции и/или концентрации катализатора увеличивает выход смол и одновременно уменьшает молекулярную массу и ухудшает окраску.

Получение НПС в присутствии катализаторов Циглера — Натта. В последнее время внимание исследователей вновь привлекает использование для синтеза НПС катализаторов Циглера — Натта. В. Г. Бондалетовым с соавторами изучена полимеризация фракции C_9 (стирол-инденовой) и ДЦПД-фракции в присутствии системы $TiCl_4-AlEt_3$ с различными мольными соотношениями компонентов [139, 143]. Процесс проводился при температуре 80 °С, постоянной концентрации $TiCl_4$ (2 %) и продолжительности от 30 до 180 мин. Результаты исследований показывают, что из фракции C_9 НПС с наибольшим выходом и молекулярной массой, наименьшим бромным числом и лучшей цветностью получаются при использовании каталитической системы с соотношением $TiCl_4/AlEt_3 = 1/1$, а из ДЦПД-фракции — при соотношении 1/0,33. По мнению авторов [139, 143], различия в оптимальных соотношениях компонентов определяются строением наиболее представительного для каждой фракции мономера и стереоспецифическими особенностями его взаимодействия с каталитическим комплексом.

Варьированием соотношений компонентов катализатора можно изменять также температуру размягчения смол (табл. 12). Из таблицы видно, что $TiCl_4$ и $AlEt_3$ как индивидуальные каталитические агенты менее эффективны в полимеризации обеих фракций. Описано также использование смесей тетрахлорида титана с Et_2AlCl , $Al(i-Bu)_3$ для получения НПС из фракции C_9 [144]. Вместо чистого $TiCl_4$ можно использовать отходы производства микросферического катализатора полимеризации пропилена, представляющие собой смесь 15 % $TiCl_4$, 10 % $AlCl_3$, 21 % диизоамилового эфира и 54 % гептана [145, 146], а в качестве алюминийорганического соединения — отходы производства диэтилалюминийхлорида [147]. Полимеризацию проводят при 30—130 °С и концентрации катализатора 1—4 %.

При олигомеризации фракции C_5 и тяжелой смолы пиролиза (ТСП), а также их смесей большую эффективность также проявляют катализаторы Циглера — Натта по сравнению с классическими катионными катализаторами [148].

Таблица 12

Физико-химические свойства НПС, полученных на различных каталитических системах [132]

| Фракция | Катализатор | Выход, % | $T_{разм}$, °С | Бромное число, г $Br_2/100$ г | Молекулярная масса | Цвет по ИМШ 50 % раствора |
|--------------|-----------------------|----------|-----------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------|
| C_9 | $TiCl_4-AlEt_3$ (1/1) | 59,0 | 114 | 38 | 460 | 80 |
| | $TiCl_4$ | 28,0 | 96 | 45 | — | 1500 |
| | $AlEt_3^1$ | 5,8 | — | — | — | — |
| ДЦПД-фракция | $TiCl_4-AlEt_3$ (1/1) | 65,0 | 115 | 64 | 237 | 280 |
| | $TiCl_4$ | 38,3 | 99 | 69 | — | 1400 |
| | $AlEt_3^1$ | 7,2 | — | — | — | — |

Примечание. ¹Концентрация $AlEt_3$ 2,5 %, во всех остальных случаях — 2,0 %.

Из трех каталитических систем, изученных в данной работе — $\text{TiCl}_3\text{—Al}(i\text{-Bu})_3$, $\text{TiCl}_3\text{—AlEt}_3$, $\text{TiCl}_4\text{—Al}(i\text{-Bu})_3$, предпочтение отдается последней ввиду наибольшей ее активности (102,3 г олигомера на 1 г катализатора при оптимальном соотношении $\text{Ti}/\text{Al} = 6$). Характерно, что для каждой каталитической системы оптимальные соотношения компонентов различны. Установлено также, что на выход и свойства получаемых смол большое влияние оказывают условия приготовления катализатора: температура, продолжительность, порядок ввода компонентов, природа растворителя [149].

Олигомеризацию тех же фракций проводили и на катионных катализаторах (TiCl_4 , TiCl_3 , $\text{TiCl}_4\text{—CH}_3\text{COOH}$). Процесс накопления НПС при использовании катионных катализаторов заканчивается в течение 120—150 мин, в то время как в присутствии катализаторов Циглера — Натта — за 20—40 мин. Максимальный выход смолы достигается при концентрации 3 % для катионного катализатора и 0,8 % для катализатора Циглера — Натта. Использование в качестве инициатора уксусной кислоты увеличивает активность системы на 40 %, при этом максимальная активность составляет 43 г НПС/г катализатора при соотношении $\text{TiCl}_4/\text{CH}_3\text{COOH} = 4/1$. Активность микросферического треххлористого титана значительно меньше и составляет 17,2 г. Кроме того, в присутствии кислот Льюиса происходит частичная циклизация диенов в ароматические соединения. Интересно, что скорость реакции полимеризации и выход НПС в присутствии изученных каталитических систем в интервале 30—80 °С для обеих фракций практически не зависят от температуры.

При сополимеризации фракции C_5 и ТСП на выход и свойства получаемых продуктов большое влияние, помимо катализатора, оказывает состав исходной смеси [150]. При этом НПС с максимальным выходом образуются при соотношении ТСП/ C_5 , равном 2—3. Синтезированные смолы обладают минимальной температурой плавления и максимальной температурой стеклования. Предполагается, что при соотношениях ТСП/ C_5 , равных 2—3, наряду с гомополимеризацией компонентов реакционной смеси протекает сополимеризация диенов, содержащихся во фракции C_5 , с непредельными соединениями ТСП.

Как представляется, в случае использования каталитических систем Циглера — Натта для получения НПС невозможно провести четкую границу между ионно-координационной и катионной полимеризацией, поскольку, как показывают вышеприведенные результаты исследований, последняя возможна в присутствии любого из компонентов катализаторов Циглера — Натта. Как галогениды титана, так и алюминийорганические соединения способны инициировать катионную полимеризацию в присутствии протоногенных примесей, всегда содержащихся в составе различных фракций. Поэтому каждый механизм вносит свой вклад в общий процесс олигомеризации непредельных компонентов фракций.

Сравнение различных методов синтеза НПС

Один из главных критериев оценки синтеза НПС — выход продукта. Из приведенных в табл. 13 [1, с. 79] данных видно, что максимальная конверсия всех мономеров достигается при каталитической полимеризации. Промежуточное положение занимает термическая полимеризация — общая конверсия

Таблица 13

Конверсия непредельных углеводородов фракции C₉ [1]

| Мономер | Конверсия, % | | |
|--|----------------|----------------|-------------|
| | каталитическая | инициированная | термическая |
| Стирол | 97,3 | 69,0 | 91,5 |
| α -Метилстирол | 94,7 | 36,5 | 31,0 |
| ДЦПД + винилтолуолы | 99,2 | 24,8 | 90,4 |
| Инден | 96,7 | 38,3 | 60,5 |
| Неидентифицированные непредельные углеводороды | 97,2 | 55,2 | 39,9 |
| Суммарная конверсия непредельных углеводородов | 97,5 | 46,6 | 81,1 |

непредельных углеводородов составляет 81,1 %, преимуществом которой, по мнению авторов статьи [151], является несложное технологическое оформление процесса и отсутствие коррозионно-активных веществ. Наименьшая конверсия мономеров наблюдается в процессе инициированной полимеризации, в этом случае недостаточно активно вступают в реакцию α -метилстирол, ДЦПД, винилтолуолы и инден. Однако данным способом получают более светлые смолы с молекулярной массой большей, чем при термической полимеризации [152], а применение новых разработанных высокоэффективных инициаторов позволяет значительно увеличить выход НПС [21]. Кроме того, инициированной полимеризацией, в отличие от термической, можно получать НПС, содержащие различные функциональные группы.

Основными недостатками каталитической полимеризации считаются сложность аппаратного оформления процесса, коррозионная активность соинициаторов, а также необходимость отмывки реакционной массы от катализатора. Однако, как показывают работы последних лет, схему синтеза НПС методом каталитической полимеризации можно существенно модифицировать в направлении большей технологичности и экономичности, устранить выделение коррозионно-агрессивных веществ. Несомненным преимуществом данного метода являются невысокая температура, небольшая продолжительность процесса, отсутствие высоких давлений, а также возможность варьирования в широких пределах условий синтеза и свойств НПС [93, 99].

МОДИФИКАЦИЯ НПС

Часто для улучшения характеристик НПС и придания им новых физико-химических свойств проводят их модификацию. Можно выделить два основных направления модификации смол: предполимеризационная подготовка сырья и модификация собственно НПС обработкой специальными соединениями.

Предполимеризационная подготовка исходного сырья

Поскольку состав различных фракций нестабилен по содержанию компонентов, то для получения качественных смол, обладающих хорошей цветностью и термостойкостью, в некоторых случаях необходимо проводить предполимеризационную подготовку сырья.

Наиболее распространенным методом предполимеризационной подготовки является дополнительная дистилляция промышленных фракций, позволяющая частично избавиться от таких нежелательных компонентов, как циклопентадиены, фульвены, нафталин и других, определяющих темную окраску получаемых смол. Эффективный способ удаления указанных компонентов — это термообработка фракции C_9 при $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч, в ходе которой диеновые углеводороды олигомеризуются с образованием темных смол, отделяемых при последующей перегонке в виде кубового остатка [153]. Также для улучшения цвета НПС рекомендуется из фракции C_9 исключать низко- и высококипящую части (до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше $190\text{ }^{\circ}\text{C}$) [154]. Ограничение диапазона кипения целевой фракции температурой от 140 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению содержания ЦПД почти в 3 раза и увеличению выхода смолы [112].

Термообработку фракции C_5 рекомендуется проводить при $120\text{—}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии $0,1\text{—}1\text{ }\%$ низкомолекулярного полибутадиена с последующей отгонкой фракции с $T_{\text{кип}}$ до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ [155]. В случае получения НПС из фракции C_9 термической олигомеризацией можно исключить стадию дистилляции после предварительной термообработки [156]. Для улучшения совместимости смол с алкидными лакокрасочными материалами и повышения их адгезии фракцию C_9 олигомеризуют в присутствии $15\text{—}20\text{ }\%$ ДЦПД-пипериленового олигомера при температуре $200\text{—}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,4\text{—}0,9\text{ МПа}$ [157].

Удаление цветоопределяющих компонентов достигается также обработкой фракции диенофильными реагентами типа непредельных карбоновых кислот и их ангидридов, в результате чего образуются аддукты Дильса — Альдера. Например, обработка фракции C_9 $5\text{ }\%$ малеинового ангидрида при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $0,5\text{ ч}$ приводит к улучшению цвета получаемых НПС и уменьшению их ненасыщенности. Дополнительным преимуществом предполимеризационной подготовки фракции является уменьшение расхода катализатора при последующей ее катионной полимеризации [158].

При полимеризации непредельных углеводородов каталитическим методом необходим контроль за содержанием воды во фракции, которая обычно связывается различными осушающими агентами [124, 125, 129—132]. К способам предполимеризационной подготовки также можно отнести ввод в исходные фракции сомономерных компонентов и различных добавок. Модифицированные таким способом смолы получают олигомеризацией ненасыщенных углеводородов в смеси с жирными кислотами и их эфирами, природными смолами, ненасыщенными карбоновыми кислотами и их ангидридами в присутствии соединений двухвалентных металлов (оксиды, гидроксиды, ацетаты, стеараты или олеаты Mg , Ca или Zn) при $200\text{—}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ [159—161].

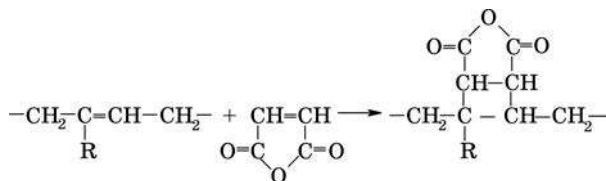
НПС с высоким гидроксильным числом синтезируют катионной олигомеризацией смеси фракции C_9 и фенолов в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ [162], в каче-

стве дополнительного сомономера в этом синтезе возможно использование изобутилена [163]. Жидкие НПС, содержащие ОН-группы и используемые для модификации эпоксидных смол, получают в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{NORh}$ из смеси фракции C_9 с низким содержанием мономеров ($< 30\%$) и фенола, крезолы или кислого гудрона [164].

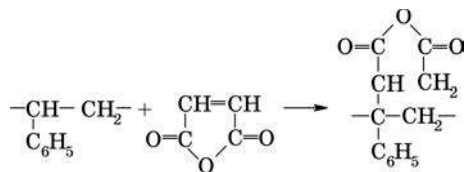
Полимераналогичные превращения НПС

К основным методам модификации НПС относятся обработка α, β -ненасыщенными карбоновыми кислотами, их ангидридами, эфирами или нитрилами, добавка диеновых каучуков, растительных масел [165], а также гидрирование и окисление кислородом. Наибольшее распространение из всех модифицирующих агентов получил малеиновый ангидрид ввиду его доступности и высокой реакционной способности. Малеинизация НПС проводится, как правило, при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов в среде инертного газа. Модифицируемые смолы должны иметь повышенную ненасыщенность. Для получения карбоксилсодержащей смолы на основе фракции C_9 оптимальным количеством МА считается 15% [54, 166, 167], алифатическую смолу из фракции C_5 модифицируют введением 25% МА (в расчете на смолу) [75].

Авторы [166, 168] на основании данных ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии предлагают следующую схему присоединения МА с образованием четырехчленных циклов:



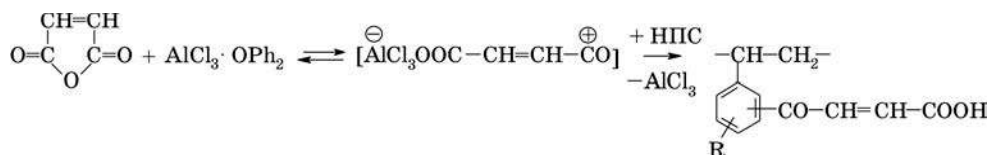
Это относится к пипериленовым, изопреновым и ДЦПД-звеньям. При наличии в составе НПС стирольных звеньев протекает следующая реакция:



Аналогично происходит присоединение ненасыщенных жирных кислот [12]. Установлено, что с увеличением продолжительности модификации возрастают $T_{\text{разм}}$, молекулярная масса и число омыления НПС, уменьшается ненасыщенность и ухудшается цвет. Те же закономерности характерны и для модификации фталевым ангидридом [166]. Введение в смолы ангидридных групп увеличивает их температуру размягчения, адгезию, атмосферостойкость и придает гидрофильные свойства.

Увеличение эффективности модификации смол достигается добавлением в реакционную массу органических пероксидов [90] или алюминийорганических соединений (Et_2AlCl , AlEt_3) [169], позволяющих уменьшить продолжительность и температуру процесса. Так, обработка НПС, полученной из 9,10-дигидроДЦПД и фракции C_5 , малеиновым, итаконовым ангидридами, малеиновой, итаконовой или цитраконовой кислотами в количестве 2,5 % в присутствии ди-*трет*-бутилпероксида приводит к увеличению вязкости расплава в 10—30 раз и увеличению температуры размягчения на несколько градусов [90]. Карбоксилированные смолы можно также получать, используя в качестве реагента тиогликолевую кислоту [170].

Ввод 1—3 масс. % малеинового ангидрида в ходе катионной олигомеризации фракции C_9 повышает адгезию получаемых НПС, что улучшает качество покрытий на их основе [171]. Кроме того, присутствие молекул МА в составе цепей олигомера приводит к увеличению температуры размягчения НПС на 5—10 °С по сравнению с получаемыми в аналогичных условиях без МА. В данном случае в отличие от высокотемпературной малеинизации наиболее вероятно протекание реакции ацилирования ароматических фрагментов олигомера малеиновым ангидридом по аналогии с изученным в работе [172] взаимодействием МА с полистиролом в присутствии кислоты Льюиса:



Следует отметить, что НПС, содержащие ангидридные или карбоксильные группы, могут участвовать в дальнейших полимераналогичных превращениях, в частности в реакциях этерификации [173, 174]. В патенте [175] предлагается из ненасыщенных ароматических смол получать кетовинильные производные реакцией НПС с хлоридами акриловой и метакриловой кислот в присутствии AlCl_3 с содержанием привитых винилкетогрупп 0,02—0,07 на ароматическое ядро. Полученные аддукты подвергают анионной полимеризации в присутствии BuLi в ТГФ с образованием высокомолекулярных полимеров с M_w 10^5 — $2 \cdot 10^7$. Кетовинильные производные можно также сополимеризовать с «живущим» полиметилметакрилатом в присутствии дифенилгексилития с образованием сополимера с M_w 10^4 — $1,7 \cdot 10^7$.

Альтернативным методом введения кислородсодержащих групп в НПС является озонирование [176], позволяющее селективно и в мягких условиях вводить карбоксильные и карбонильные группы по месту двойных связей, а также гидроперекисные и спиртовые группы по месту третичных углеродных атомов. Озонирование алифатической НПС из фракции C_9 осуществляется пропусканием озонкислородной смеси через раствор смолы в CCl_4 в течение 4 ч. В ходе синтеза уменьшается бромное число смолы и увеличивается кислотное число. Как установлено авторами статей [177, 178], способность к окислению определяется составом смолы и уменьшается по мере увеличения содержания стирольных звеньев.

В качестве метода придания ароматическим НПС гидрофильных свойств авторы статей [171, 179—182] предлагают сульфирование с использованием в качестве сульфорирующего агента комплекса $2\text{SO}_3 \cdot \text{Diox}$, позволяющего получать водорастворимые сульфопроизводные смол с максимальным выходом в мягких условиях.

Для увеличения термо- и светостойкости, улучшения адгезии и цвета смол их гидрируют [30, 31, 78, 111, 118]. При этом гидрированию подвергаются не только ненасыщенные алифатические смолы, но и ароматические. Процесс проводится в присутствии Ni-содержащего катализатора при 150—320 °С в расплаве или в растворе НПС в течение нескольких часов при давлении водорода 10—275 атм (1013—27579 кПа). Соолигомеры ДЦПД и α -метилстирола гидрируют при 225—265 °С в течение 3—4 ч в алифатическом растворителе в присутствии Ni-катализатора [31]. Гидрируют также алифатические смолы из фракции C_5 [70] и ароматические из фракции C_9 [118]. При этом с увеличением температуры содержание непредельных связей уменьшается. В некоторых случаях для получения НПС с низкой степенью ненасыщенности вначале селективно гидрируют мономеры (например, ДЦПД), а затем полимеризуют полученные продукты [90, 183].

Нефтеполимерные смолы, содержащие реакционноспособные двойные связи, можно также модифицировать прививкой различных полярных полимеров. Например, радикальной сополимеризацией N,N'-диметиламиноэтилметакрилата, бутилметакрилата и стирола в присутствии ненасыщенной НПС получают привитые сополимеры, имеющие $T_{\text{разм}}$ 140 °С [184].

Наиболее простой и экономичный способ модификации НПС — получение различных композиций смол с растительными маслами и пластификаторами. В данном случае, в отличие от рассмотренных выше, в результате модификации практически не образуются новые химические связи. Наибольшее распространение получили композиции смол с окислированным подсолнечным маслом, используемые в качестве пленкообразователей [185]. Авторами статей [186, 187] установлено, что наибольшую пластичность композиций на основе НПС пиролон-100 обеспечивает низкомолекулярный пластификатор дибутилфталат, а наиболее прочными являются смеси НПС с хлорсульфированным полиэтиленом (молекулярная масса 20 000). В качестве полимерного модификатора можно также использовать жидкие каучуки (олигомеры дивинила, пиперилена, изопрена и т. п.) [188], кислородсодержащий олигобутadiен [101], улучшающие адгезию, эластичность, прочность при ударе покрытий на основе НПС.

ПРИМЕНЕНИЕ НПС

Нефтеполимерные смолы применяют в различных композициях во многих областях промышленности: в производстве лакокрасочных материалов (ЛКМ), типографских красок, адгезивов, мастик, уплотняющих составов, бумаги, пластиков, резины и т. д. Они являются эффективными заменителями многих продуктов природного и синтетического происхождения: растительных масел, канифоли, альбумина, фенолформальдегидных и инден-кумароновых смол. Известны буквально тысячи материалов с использованием НПС. Интересно, что за

рубежом основным направлением использования смол является изготовление различных типов адгезивов, в то время как на территории бывшего СССР НПС наиболее широко применяют в композициях с алкидными смолами в составе лаков и красок.

Применение НПС в качестве заменителя растительных масел в производстве лаков, эмалей, нефтеполимерных олиф алкидного типа позволяет экономить значительные средства. Поскольку НПС образуют пленку за счет физического межмолекулярного взаимодействия, необходимо использовать их в сочетании с химически отверждаемыми пленкообразователями (например, высыхающими растительными маслами). Поэтому такие смолы должны обладать полной совместимостью с окисленными растительными маслами. Помимо НПС и растительных масел, в состав лакокрасочных композиций, как правило, входят также сиккативы, наполнители, пигменты и растворители [189—192].

Авторами [193] установлено, что оптимальная концентрация смолы пиропласт-2 в композиции с растительными маслами составляет 30—40 % и определяется жирностью алкида. Введение в рецептуру лака пиропласта-2 позволяет увеличить прочность покрытия при ударе и изгибе и повысить его защитные свойства [194]. При этом бинарная система, состоящая из лакокрасочной НПС марки Б и пентафталяевого лака ПФ-060, не совместима в широком интервале соотношений (5—95 % НПС) [195]. Область совместимости можно расширить до соотношения 20—80 % введением наполнителей (железного сурика и мела), что способствует получению седиментационно устойчивых быстроотверждаемых композиций с высокими защитными свойствами покрытий на их основе.

В отличие от рекомендуемого для пиропласта-2 содержания в композиции с растительными маслами 30—40 %, приведенная в диссертации В. П. Лесняка [99] рецептура лака содержит 50 масс. % смолы, что позволяет исключить большее количество растительного масла из композиции без ухудшения ее свойств. Установлено, что наилучшими свойствами обладают образцы на основе полимеризатов, полученных из фракций с высоким содержанием ДЦПД. Покрытия из ЛКМ с использованием таких полимеризатов характеризуются высокой эластичностью и адгезией.

Введение в композиции олигостирольной НПС, растительного масла и олиготерпенов 1—1,5 % диизопропоксиацетилацетоната алюминия или изопропоксиацетилацетоалюминий-пальмитата способствует совместимости компонентов системы, увеличивая области гомогенности составов [196]. Нефтеполимерная смола, синтезируемая из фракций C_5 и C_9 , используется для получения олиф как в композиции с растительными маслами, так и самостоятельно, что позволяет снизить потребление масла на 1 т готовой продукции от 500 до 200 кг или полностью исключить его из технологии [197].

В пленкообразующих композициях, не содержащих алкидных смол, также широко используются НПС. Разработан целый ряд составов для дорожной разметки, наносимых на полотно в расплавленном виде. Такие материалы, помимо НПС, содержат также наполнители, пигменты, каучуки [198—204]. Для придания пластичности покрытиям в состав безмасляных красок часто вводят битум [205, 206]. Смолы в смеси с каучуками, растворителями и наполнителями применяют для герметизации строительных конструкций, гидроизоляции [207—209]. В авторском свидетельстве [210] разработчиками предлагается вододисперсион-

ный состав, включающий в себя НПС, каучук, ПАВ, органический растворитель и добавки, для окраски по дереву, бетону и других материалов.

Для защиты различных металлических поверхностей от коррозии используют композиции, содержащие НПС и эпоксидные смолы [211—214]. Так, ароматическая НПС с эпоксидной смолой ЭД-20, отвердителем (полиэтиленполиамин), наполнителями и адгезионной добавкой (поливинилбутираль) образует антикоррозионное покрытие [211]. В заявке [212] описано получение антикоррозионной композиции на базе алифатической НПС Quinton 1500 и ароматической НПС Origotex, содержащей также эпоксидную смолу. В качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20 может применяться малеинизированная НПС [215]. Процесс отверждения ускоряется при введении в систему 1—3 % диметиланилина. Смола пиропласт используется как загуститель антикоррозионных пленкообразующих ингибированных нефтяных составов [216, с. 147]. Описано также применение НПС в составе печатных красок [217, 218].

Практически все типы получаемых смол могут быть использованы в составе различных адгезивов: термопластичных и термореактивных клеев в форме расплавов, растворов в органических растворителях, водных дисперсий. Применяемые в составе адгезионных композиций в качестве придающих клейкость веществ НПС должны обладать хорошей совместимостью с другими компонентами таких композиций: этиленвинилацетатными, этиленакрилатными сополимерами, стиролбутадиенстирольными блок-сополимерами, восками, маслами и др. Применение в качестве компонентов адгезивов соолигомеров ДЦПД, пиперилена и стирола описано в работах [34, 35], 9,10-дигидродЦПД и фракции C_5 — в [90], стирола и α -метилстирола — в [120], α -метилстирола, пиперилена и изобутилена — в [107], а также НПС, синтезированных из фракции C_5 , — в [124, 125, 219], из фракции C_9 , — в [220—223], смешанной НПС, полученной из фракций C_5 и C_9 , — в [78], модифицированных ароматических смол — в [163, 224], гидрированной НПС из фракции C_5 и стирола — в [111]. Смолы с низкой $T_{\text{разм}}$, полученные термической соолигомеризацией ЦПД, метилЦПД и ациклических диенов, можно использовать в составе адгезивов без применения пластифицирующих добавок [225].

Нефтеполимерные смолы — эффективные, доступные и практичные модификаторы битумов [226]. Добавки НПС пиропласт и пиропласт-2 улучшают адгезию получаемых модифицированных вяжущих к минеральным материалам, увеличивают их когезию и пластичность при низких температурах, обеспечивают сохранение свойств композиции при высоких температурах [227]. Для модификации нефтяных битумов можно использовать также темные НПС, полученные из ТСП и фракции C_5 [148, 150]. Применение таких смол в процессе окисления нефтяного гудрона оказывает влияние на его механизм и позволяет сократить время получения битума в 2—3 раза [228].

Смолы на основе фракций C_5 и C_9 могут быть успешно использованы в качестве мягчителей шинных резин и резиновых смесей взамен инден-кумароновых смол и частично — канифоли [229—231]. Показана возможность замены петролатума смолой СПП в резиновых смесях на основе бутилкаучука [232].

Для проклейки бумаги и картона в настоящее время широко используют композиции на основе НПС пиропласт-2 и продукта его малеинизации — смолы глутималь [233, с. 113; 234, 235]. Применение проклеивающих композиций на основе смол позволяет частично заменить канифоль (не более 50 %), од-

нако при этом наблюдается снижение белизны бумаги, поэтому такие составы целесообразно использовать для изготовления бумаги, цвет которой не регламентируется [236, с. 15—21]. Эффективными модификаторами бумажной массы служат сополимеры фракции C_9 с малеиновым ангидридом и продукты их этерификации [174].

Нефтеполимерные смолы рекомендуется использовать также в качестве связующего для материалов типа ДСП и ДВП, имеющих высокие физико-механические свойства и не содержащих токсичных и канцерогенных компонентов [237, 238]. Водную эмульсию НПС с низкой $T_{\text{разм}}$ применяют в качестве пылеподавителя при перевозке пылящих грузов [239]. Разработана рецептура полимерцементного состава на основе НПС и дивинилстирольного олигомера, которая может быть использована для крепления отделочных строительных плиток [240]. На основе НПС создана полимербетонная смесь с минеральным наполнителем и каменноугольной смолой в качестве пластификатора [241]. Гидрофильные сульфопроизводные смол на основе фракции C_9 могут быть использованы в качестве эффективных пластифицирующих добавок в цементно-песчаные смеси [180, 242].

Поскольку при производстве НПС образуется до 50 % и более побочных продуктов, представляет интерес их квалифицированное использование. Так, атмосферный отгон, получаемый при производстве пиропласта-2, имеет состав, аналогичный составу нефтяного сольвента, и может быть использован в качестве растворителя для лакокрасочных материалов [243]. Вакуумный отгон, представляющий собой смесь низкомолекулярных олигомеров и ароматических углеводородов, рекомендуется использовать в качестве котельного топлива [244]. В смеси с вакуумным отгоном, получаемым при производстве пиропласта, его можно применять как сырье для производства технического углерода [245], а атмосферный отгон — для производства нафталина. Это позволяет снизить себестоимость НПС на 25 %.

Таким образом, из анализа литературных данных за последние 20 лет следует, что в настоящее время работы в области синтеза и модификации НПС ведутся достаточно интенсивно. Необходимо отметить, что основной объем информации, касающейся синтеза и модификации смол, представлен в патентах. Приводимые в различных патентах данные часто противоречивы, что затрудняет систематизацию и обобщение описанных приемов синтеза НПС и их модификации.

За рубежом основное внимание уделяют каталитическому методу синтеза НПС, в то время как в России наибольшее количество работ посвящено термической и инициированной полимеризации различных мономерсодержащих фракций.

На наш взгляд, именно катионная полимеризация представляет несомненный практический интерес как наиболее эффективный и хорошо адаптируемый к условиям производства способ синтеза НПС. Эффективность методов синтеза оценивается по их применимости в производстве, технологичности и экономичности. Отсюда вытекают такие требования к ним, как простота проведения и технологического оформления, доступность применяемого сырья, пониженные токсичность, огне- и взрывоопасность реагентов и растворителей, отсутствие высоких и низких температур, давлений. Особое значение

придается повышению экологичности производства, достигаемому за счет высокой селективности основной реакции и снижения количества образующихся побочных продуктов. Этим требованиям в основном отвечает синтез НПС методом катионной полимеризации мономерсодержащих фракций.

В качестве катализаторов полимеризации мономерсодержащего сырья наиболее перспективны донорно-акцепторные комплексы хлорида алюминия, применение которых дает возможность целенаправленно регулировать в широких пределах как параметры самого полимеризационного процесса, так и свойства синтезируемых продуктов. Это позволяет повысить качество материалов на основе НПС и соответственно расширить область их использования.

Полная конверсия мономеров, а иногда и превышение количественного выхода НПС, является несомненным преимуществом катионной полимеризации мономерсодержащих фракций по сравнению с термическим и инициированным процессами, для которых стадия выделения смолы и последующее ее растворение в сольвенте необходимы для отделения непрореагировавших мономеров от целевого продукта. Именно количественный выход НПС, достигаемый только при контролируемой катионной олигомеризации фракции C_9 , позволяет исключить стадию выделения смолы и использовать в производстве ЛКМ нефтяной полимеризат, что приводит к значительному упрощению схемы процесса за счет полного или частичного устранения стадии отгонки сольвента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы. М., 1988.
2. Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H. // J. M. S. Rev. Macromol. Chem. Phys. 2000. Vol. C40, № 1. P. 23—49.
3. Нефтеполимерная смола Пиропласт-2 [Электрон. ресурс] / ООО ПКФ «Акрил». 2004. Режим доступа: <http://www.7color.ru/piroplast2.html>.
4. Вугледородна смола Пиролон [Электрон. ресурс] / LUKOIL. Режим доступа: http://www.lukoil.bg/pdfs_po/1Pyrolon-bgxxl.pdf.
5. Мардыкин В. П., Павлович А. В. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 1991. № 3. С. 24—28.
6. Nisseki Neopolymer (Aromatic Petroleum Resin) [Электрон. ресурс] / Nippon petrochemicals. Режим доступа: http://www.npsc.co.jp/english/products/pro_00016.html.
7. Modified Hydrocarbon Resin [Электрон. ресурс] / Neville Chemical Company. 2005. Режим доступа: http://www.nevchem.com/index.asp?pid=02_00_01&pcat=60.
8. Chemicals Product List [Электрон. ресурс] / Zeon Corporation. 2004. Режим доступа: http://zeon.co.jp.business_e/enterprise/chemica.
9. C_9 Petroleum resin heat polymerization [Электрон. ресурс] / Hong Shang Fu of Bei Jing Technology Development Center. 2004. Режим доступа: <http://bjhsf.com/EnglishIn/newsmain.asp?id=27>.
10. Краснобаева В. С., Соколова И. Д., Могилевич М. М. и др. // Лакокрас. материалы и их применение. 1988. № 1. С. 17—18.
11. Думский Ю. В., Гринько Л. Б., Родионова Н. М., Яблонский О. П. // Химия и технология топлив и масел. 1989. № 11. С. 33—34.
12. Буданов Н. А., Ермилова Т. А., Жечев С. С. и др. // Лакокрас. материалы и их применение. 1987. № 2. С. 14—15.
13. Лившиц Р. М., Рудная Г. В., Станченко Р. В. и др. // Лакокрас. материалы и их применение. 1986. № 2. С. 11—12.
14. Mühl J., Srića V., Jarm V., Kovač-Filipović M. // Ind. and Eng. Chem. Res. 1987. Vol. 26. P. 1284—1286.
15. Ермилова Т. А., Майорова С. А., Каверинский В. С. и др. // Лакокрас. материалы и их применение. 1988. № 1. С. 52—54.

16. Бондалетов В. Г., Приходько С. И., Дмитриева З. Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технol. 2003. Т. 46, № 5. С. 112—114.
17. Class J. B., Chu S. G. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. Vol. 30, № 2. P. 805—814.
18. Class J. B., Chu S. G. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. Vol. 30, № 2. P. 815—824.
19. Class J. B., Chu S. G. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. Vol. 30, № 2. P. 825—842.
20. Оруджов М. Н. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1988. № 1. С. 21—24.
21. Думский Ю. В., Бутов Г. М., Чередникова Г. Ф., Но Б. И. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1996. № 6. С. 31—34.
22. Думский Ю. В., Бутов Г. М., Беляков М. Е., Чередникова Г. Ф. // Каучук и резина. 1995. № 4. С. 24—26.
23. Думский Ю. В., Беляков М. Е., Сурото А. К. и др. // Химия и технol. топлив и масел. 1988. № 1. С. 6—8.
24. Думский Ю. В., Беляков М. Е., Тараканов Г. А., Сурото А. К. // Алкилфенольные и нефтеполимерные смолы: Сб. науч. тр. ВНИКТИ нефтехимоборудование. М., 1990. С. 14—19.
25. Думский Ю. В., Костин Н. И., Беляков М. Е., Сурото А. К. // Новые направления использования продуктов нефтепереработки и нефтехимии. М., 1989. С. 57—62.
26. Станченко Г. И., Рудная Г. В., Джандосова К. Д. и др. // Пути ускорения научно-технического прогресса в лакокрасочном производстве. М., 1985. С. 59—66.
27. Заявка 63-81108 Япония, МКИ С 08 F 212/08, С 08 F 2/00. Оpubл. 12.04.1988.
28. Заявка 63-15810 Япония, МКИ С 08 F 212/08, С 08 F 232/08. Оpubл. 22.01.1988.
29. Заявка 2632316 Франция, МКИ⁴ С 08 L 57/00. Оpubл. 08.12.1989.
30. Патент 5171793 США, МКИ С 08 F 008/04. Оpubл. 15.12.1992.
31. Патент 6184308 США, МКИ С 08 F 008/04. Оpubл. 06.02.2001.
32. Патент 5502140 США, МКИ С 08 F 232/08. Оpubл. 26.03.1996.
33. Патент 5693731 США, МКИ С 08 F 036/04. Оpubл. 02.12.1997.
34. Патент 5410004 США, МКИ С 08 F 036/04. Оpubл. 25.04.1995.
35. Патент 5691432 США, МКИ С 08 F 036/04. Оpubл. 25.11.1997.
36. Антонов И. Г., Бондалетов В. Г., Приходько С. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технol. 2000. Т. 43, № 3. С. 117—118.
37. Патент 2158277 Россия, МПК⁷ С 08 F 240/00. Оpubл. 27.10.2000.
38. Патент 2158276 Россия, МПК⁷ С 08 F 240/00. Оpubл. 27.10.2000.
39. Копытов М. А., Бондалетов В. Г., Прозорова И. В. // Химия нефти и газа: Материалы 5-й междунар. конф., Томск, 22—26 сент. 2003 г. Томск, 2003. С. 514—516.
40. Патент 2169157 Россия, МПК⁷ С 08 F 240/00. Оpubл. 20.06.2001.
41. Патент 2221815 Россия, МПК⁷ С 08 F 240/00. Оpubл. 20.01.2004.
42. Патент 256710 ГДР, МКИ С 08F 8/10; С 08F 232/08. Оpubл. 18.05.1988.
43. Патент 5166275 США, МКИ С 08 F 222/10. Оpubл. 24.11.1992.
44. Gong Rui-yu, Wang Luo-Li, Liu Jing-min // Jingxi huagong = Fine Chem. 1999. Vol. 16, № 6. P. 21—24.
45. Патент 2073022 Россия, МПК⁶ С 08 F 212/08, С 09 D 129/08. Оpubл. 10.02.1997.
46. А. с. 35958 НРБ, МКИ С 08 F 222/08. Оpubл. 30.08.1984.
47. Патент 4117218 США, МКИ С 08F 222/08; С 08K 007/14. Оpubл. 26.09.1978.
48. Почапская И. Я., Братычак М. М. // Нефтепереработка и нефтехимия 2003: Материалы науч.-практ. конф., Уфа, 21 мая 2003 г. Уфа, 2003. С. 188—189.
49. Кичура Д. Б. // Химия нефти и газа: Материалы 5-й междунар. конф., Томск, 22—26 сент. 2003 г. Томск, 2003. С. 516—519.
50. Лесняк В. П., Шиман Д. И., Гапоник Л. В. и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 5. С. 845—850.
51. Бучнев И. Г., Воронков С. Н., Шульман О. Я. и др. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1986. № 5. С. 17—18.
52. Думский С. Ю., Бутов Г. М., Беляков М. Е., Но Б. И. // Лакокрас. материалы и их применение. 1996. № 2-3. С. 6, 8—9.
53. Но Б. И., Бутов Г. М., Думский Ю. В. и др. // Химия и технология каркасных соединений: Тез. докл. 9-й междунар. науч. конф., Волгоград, 5—7 июня 2001 г. Волгоград, 2001. С. 190—191.

54. Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Иволин В. В. и др. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1999. № 4. С. 23—25.
55. Магоровська Г. Я., Дзіняк Б. О. // Вопросы химии и хим. технологии. 2002. № 3. С. 87—91.
56. Заявка 60547 Украина, МПК⁷ С 08 F 2/04. Оpubл. 15.10.2003.
57. Но Б. И., Думский Ю. В., Бутов Г. М. и др. // Процессы и оборудование экологических производств: Тез. докл. 3-й межреспубл. науч.-техн. конф., Волгоград, 5—6 дек. 1995 г. Волгоград, 1995. С. 22—23.
58. Но Б. И., Бутов Г. М., Думский Ю. В. и др. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1998. № 12. С. 31—35.
59. Но Б. И., Бутов Г. М., Думский Ю. В. и др. // Химия и технология элементарорганических мономеров и полимерных материалов: Сб. науч. тр. Волгогр. гос. техн. ун-та. Волгоград, 1998. С. 188—193.
60. Заявка 96106519 Россия, МПК⁶ С 08 F 4/34, 240/00. Оpubл. 20.07.1998.
61. Братичак М. М., Гринишин О. Б. // Доповіді НАН України. 1996. № 12. С. 139—141.
62. Братичак М. М., Гринишин О. Б. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63, № 2. С. 132—136.
63. Братичак М. М., Чайківський О. В., Гуменецький В. В. // Доповіді НАН України. 1997. № 7. С. 144—146.
64. Альмаури С., Гринишин О. Б., Братичак М. М. // Укр. хим. журн. 1998. Т. 64, № 10. С. 139—143.
65. Гринишин О. Б., Братичак М. М., Гагін М. Б. // Химия нефти и газа: Материалы 4-й междунар. конф., Томск, 2—6 окт. 2000 г. Томск, 2000. Т. 2. С. 333—336.
66. Братичак М. М., Гагін М. Б., Гринишин О. Б. // Нафт. і газ. пром-сть. 2002. № 3. С. 55.
67. Братичак М. М., Гагін М. Б., Гринишин О. Б. // Вопр. химии и хим. технол. 2002. № 3. С. 16—19.
68. Братичак М. М., Гагін М. Б., Гринишин О. Б., Гевусь О. І. // Доповіді НАН України. 2002. № 9. С. 141—143.
69. Bratychak M., Grynyshyn O., Bazylyak L., Duchaček V. // Plasty a kaus. 1999. Vol. 36, № 1. Р. 6—9.
70. Братичак М. М., Альмаури С., Гринишин О. Б. // Нафт. і газ. пром-сть. 1999. № 3. С. 59—60.
71. Заявка 1-210409 Япония, МКИ⁴ С 08 F 240/00, С 08 F 4/04. Оpubл. 24.08.1989.
72. Патент 2191783 Россия, МПК⁷ С 08 F 240/00. Оpubл. 27.10.2002.
73. Троян А. А., Бондалетов В. Г., Бондалетова Л. И., Мананкова А. А. // Успехи в химии и хим. технол. 2002. Т. 16, № 5. С. 94—95.
74. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М., 1978.
75. Патент 6372851 США, МКИ С 08F 008/00. Оpubл. 16.04.2002.
76. Заявка 61-197616 Япония, МКИ С 08 F 240/00. Оpubл. 01.09.1986.
77. Патент 5177163 США, МКИ С 08 F 002/00. Оpubл. 05.01.1993.
78. Патент 6455652 США, МКИ С 08F 240/00; С 09J 157/02; С 09J 153/02; С 09J 193/00. Оpubл. 24.09.2002.
79. Патент 6232418 США, МКИ С 08F 240/00; С 09J 157/02; С 09J 153/02; С 09J 193/00. Оpubл. 15.05.2001.
80. Патент 5571867 США, МКИ С 08 L 009/00. Оpubл. 05.11.1996.
81. Заявка 0225945 ЕПВ, МКИ С 08 F 240/00. Оpubл. 24.06.1987.
82. Патент 4245075 США, МКИ С 08 F 110/00, 08 F 132/08, 08 F 136/00. Оpubл. 13.01.1981.
83. Патент 4824921 США, МКИ С 08 F 210/14, С 08 F 212/06. Оpubл. 25.04.1989.
84. Патент 4994516 США, МКИ С 08 L 091/06. Оpubл. 19.02.1991.
85. Патент 253827 ГДР, МКИ С 08F 212/08; С 08F 232/08. Оpubл. 03.02.1988.
86. Патент 213674 ГДР, МКИ С 08F 32/00; С 08F 240/00. Оpubл. 19.09.1984.
87. Патент 256714 ГДР, МКИ С 08F 232/08; С 08F 2/06. Оpubл. 18.05.1988.
88. Hallpap P., Heublein G., Opfermann J. et al. // Plaste und Kautschuk. 1987. J. 34. S. 255.
89. Zohuriaan-Mehr M. J. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Vol. 79. P. 2109—2119.

90. Патент 4533700 США, МКИ С 08L 023/26; С 08L 025/08; С 08L 047/00. Оpubл. 06.08.1985.

91. Аллатова Н. М., Гавриленко В. В., Кесслер Ю. М. и др. Комплексы металлоорганических гидридных и галлоидных соединений алюминия. М., 1970.

92. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. и др. // Вестн. НАН Беларуси. 2000. Сер. хим. наук. № 3. С. 48—51.

93. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. и др. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 6. С. 1024—1026.

94. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Мильчанина Т. Л. // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1998. № 2. С. 91—92.

95. Катионная полимеризация / Под ред. П. Пеша М., 1966.

96. Мокрый Е. М., Никулишин И. Е. // Доповіді НАН України. 1995. № 6. С. 109—112.

97. Патент 166351 Польша, МКИ⁶ С 08 F 244/00. Оpubл. 31.05.1995.

98. Патент 162443 Польша, МКИ⁵ С 08 F 4/14. Оpubл. 31.12.1993.

99. Лесняк В. П. Синтез и химическая модификация нефтеполимерных смол на основе фракции С₉: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. Минск, 2005.

100. Азанов Р. З., Ахмедьянова Р. А., Попов Б. И. / Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2003. Т. 46, № 2. С. 122—125.

101. Азанов Р. З. Синтез нефтеполимерных смол на основе пиролизных С₅-, С₉-, С₁₀-фракций углеводородов в присутствии каталитических комплексов AlCl₃: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. Казань, 2003.

102. Азанов Р. З., Ахмедьянова Р. А., Попов Б. И. // Нефтехимия 2002: Материалы VI междунар. конф. по интенсификации нефтехимических процессов, Нижнекамск, 2002 г. Нижнекамск, 2002. С. 131—134.

103. Азанов Р. З., Ахмедьянова Р. А., Попов Б. И. // Нефтехимия 2002: Материалы VI междунар. конф. по интенсификации нефтехимических процессов, Нижнекамск, 2002 г. Нижнекамск, 2002. С. 113—116.

104. Азанов Р. З., Попов Б. И., Чернов Т. И. и др. // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл., Казань, 21—26 сент. 2003 г. Казань, 2003. Т. 3. С. 29.

105. Патент 2215752 Россия, МПК⁷ С 08 F 240/00. Оpubл. 10.11.2003.

106. Азанов Р. З., Попов Б. И., Лоницакова Т. И. и др. // Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности: Тр. регионального науч.-практ. семинара Российского фонда фундаментальных исследований, Казань, 26—28 нояб. 2002 г. Казань, 2002. С. 58—59.

107. Патент 6605680 США, МКИ С 08H 005/00. Оpubл. 12.08.2003.

108. Пух З. Г., Ныкульшин И. Е., Рыпка А. М. // Нефтепереработка и нефтехимия 2003: Материалы науч.-практ. конф., Уфа, 21 мая 2003 г. Уфа, 2003. С. 181.

109. Gałka S., Tecza W., Jakubowski W., Kowalczyk W. // Polimery. 1997. Vol. 42, № 5. S. 316—320.

110. Заявка 61-185516 Япония, МКИ С 08 F 240/00. Оpubл. 19.08.1986.

111. Патент 4952639 США, МКИ С 08 F 008/04. Оpubл. 28.08.1990.

112. Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. 2000. Сер. 2. № 1. С. 3—5.

113. Калишук Д. Г., Савевич Н. П., Капуцкий Ф. Н. и др. // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20—22 окт. 1999 г. Минск, 1999. С. 144—146.

114. Патент 6489 С1 ВУ, МПК С 08 F 236/04, 240/00. Оpubл. 19.05.2004.

115. Алексеев А. П., Леоненко В. В., Сафонов Г. А. // Синтез на основе продуктов нефтехимии: Сб. науч. тр.; Под ред. Ф. Г. Унгер. Новосибирск, 1990. С. 291—294.

116. Заявка 62-89715 Япония, МКИ С 08 F 240/00, С08 А 6/00. Оpubл. 24.04.1987.

117. Заявка 64-33112 Япония, МКИ⁴ С 08 F 240/00. Оpubл. 03.02.1989.

118. Патент 6458902 США, МКИ С 08F 004/44. Оpubл. 01.10.2002.

119. Заявка 62-263203 Япония, МКИ С 08 F 8/04, С09 J 314. Оpubл. 16.11.1987.

120. Патент 5854367 США, МКИ С 08F 012/08; С 08F 004/14. Оpubл. 29.12.1998.

121. Патент 2005729 Россия, МКИ⁵ С 08 F 240/00. Оpubл. 15.01.1994.

122. Патент 2005729 Россия, МПК⁶ С 08 F 240/00, 236/04. Оpubл. 10.08.1998.

123. Патент 2140427 Россия, МПК⁶ С 08 F 236/04. Оpubл. 27.10.1999.
124. Патент 6646067 США, МКИ С 08F 004/00. Оpubл. 11.11.2003.
125. Патент 6479598 США, МКИ С 08F 002/04. Оpubл. 12.11.2002.
126. *Wilson K., Clark J. H.* Synthesis of supported solid acid BF₃ catalyst // J. of Chem. Soc. Chem. Commun. 1998. P. 2135—2136.
127. *Clark J. H., Shorrock K., Budarin V., Wilson K.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. № 3. P. 423—427.
128. *Quinn C. R., Clark J. H., Tavener S. J., Wilson K.* // Green Chem. 2003. Vol. 5, № 5. P. 602.
129. Патент 6403743 США, МКИ С 08F 010/00. Оpubл. 11.06.2002.
130. Патент 6608155 США, МКИ С 08F 112/08, В 01J 027/10. Оpubл. 19.08.2003.
131. Патент 6281309 США, МКИ С 08F 004/06, С 08F 004/00, С 08F 010/14, 348.3, 348.4, 348.6, 348.7. Оpubл. 28.08.2001.
132. Патент 6310154 США, МКИ С 08F 004/18, С 08F 004/12, 308, 280, 283. Оpubл. 30.10.2001.
133. Патент 5196630 США, МКИ С 07С 007/00, С 07С 002/08. Оpubл. 23.03.1993.
134. Патент 5175247 США, МКИ С 08F 006/08. Оpubл. 29.12.1992.
135. Патент 4547620 США, МКИ С 07С 007/12. Оpubл. 15.10.1985.
136. *Попов Б. И., Азанов Р. З.* // Нефтехимия 2002: Материалы VI междунар. конф. по интенсификации нефтехимических процессов, Нижнекамск, 2002 г. Нижнекамск, 2002. С. 139—141.
137. Патент 2218358 Россия, МПК⁷ С 08 F 240/00. Оpubл. 10.12.2003.
138. *Костюк С. В., Лесняк В. П., Гапоник Л. В. и др.* // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24—26 окт. 2001 г. Минск, 2001. С. 44—47.
139. *Фитерер Е. П., Бондалетов В. Г., Бондалетова Л. И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2004. Т. 47, №1. С. 127—130.
140. Патент 4476297 США, МКИ С 08F 006/08. Оpubл. 09.10.1984.
141. *Bin C., Bodi N., Bennevault-Celton V., Cheradame H.* // Polym. Bull. 2004. Vol. 51. P. 343.
142. *Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Костюк С. В., Гапоник Л. В.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 2. С. 96—99.
143. *Бондалетов В. Г., Бондалетова Л. И., Фитерер Е. П.* // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл., Казань, 21—26 сент. 2003 г. Казань, 2003. Т. 4. С. 365.
144. Патент 2079514 Россия, МКИ⁶ С 08 F 240/00. Оpubл. 20.05.1997.
145. Патент 2109762 Россия, МПК⁶ С 08 F 240/00. Оpubл. 27.04.1998.
146. Патент 2086569 Россия, МКИ⁶ С 08 F 240/00. Оpubл. 10.08.1997.
147. Патент 2076875 Россия, МКИ⁶ С 08 F 240/00. Оpubл. 10.04.1997.
148. *Леоненко В. В., Новоселова Л. Ю., Петренко Т. В., Сафонов Г. А.* // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1997. № 11. С. 27—29.
149. *Новоселова Л. Ю.* // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1999. № 1. С. 22—25.
150. *Леоненко В. В., Новоселова Л. Ю., Петренко Т. В., Сафонов Г. А.* // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1998. № 8. С. 29—32.
151. *Покровская С. В., Хорошко С. И.* // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. 2-й науч.-техн. конф., Гродно, 8—9 окт. 1996 г. Гродно, 1996. С. 91—92.
152. *Мокрый Е. М., Дзіняк Б. О., Будзан Б. І.* // Докл. АН Украины. 1993. № 6. С. 124—126.
153. *Галимов Ж. Ф., Гибадуллина Х. М., Идрисова Т. Ш.* // Химия и технол. топлив и масел. 1994. № 11-12. С. 30.
154. *Галимов Ж. Ф., Гибадуллина Х. М., Нигматуллин Р. Г. и др.* // Химия и технол. топлив и масел. 1994. № 11-12. С. 28—29.
155. А. с. 1367421 СССР, МКИ⁶ С08 А 240/00. Оpubл. 27.03.1996.
156. *Думский Ю. В., Но Б. И., Чередникова Г. Ф. и др.* // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1994. № 9. С. 32—35.

157. А. с. 1549967 СССР, МКИ С08 F 240/00. Оpubл. 15.13.1990.
158. Патент 2311 С1 ВУ, МПК С 08 F 240/00. Оpubл. 30.09.1998.
159. Заявка 19626723 Германия, МПК⁶ С 08F 240/00, С 08L 93/04. Оpubл. 08.02.1998.
160. Заявка 19626725 Германия, МПК⁶ С 08F 240/00, С 07D 307/60. Оpubл. 08.01.1998.
161. Заявка 19626724 Германия, МПК⁶ С 08F 240/00, С 08L 93/04. Оpubл. 08.01.1998.
162. Заявка 3246539 ФРГ, МКИ С 08F 240/00, В 41 М 5/12. Оpubл. 20.06.1984.
163. Заявка 3242782 ФРГ, МКИ С 08F 212/00, С 08 G 18/62. Оpubл. 24.05.1984.
164. Патент 4684711 США, МКИ С 08 G 065/38. Оpubл. 04.08.1987.
165. *Думский Ю. В., Но Б. И., Бутлов Г. М.* Химия и технология нефтеполимерных смол. М., 1999.
166. *Мокрый Е. М., Дзіняк Б. О., Кічура Д. Б.* // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68, № 1. С. 54—58.
167. Патент 44605 Украина, МПК⁶ С 08 F 2/04. Оpubл. 15.02.2002.
168. *Ермилова Т. А., Могилевич М. М., Буданов Н. А.* // Лакокрас. материалы и их применение. 1991. № 2. С. 3—6.
169. Патент 2177959 Россия, МПК⁷ С 08 F 240/00, 8/46. Оpubл. 10.01.2002.
170. Патент 256710 ГДР, МКИ С 08F 8/10; С 08F 232/08. Оpubл. 18.05.1988.
171. *Мардыкин В. П., Костюк С. В., Лесняк В. П. и др.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст.; Под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2003. Вып. 2. С. 294—304.
172. *Kurbanova R. A., Mirzaoglu R., Akovali G. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 59. P. 235—241.
173. Патент 5229449 США, МКИ С 08 К 003/34; С 08 F 228/2; С 08 F 220/10. Оpubл. 20.07.1993.
174. *Лесняк В. П., Шиман Д. И., Гапоник Л. В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 2. С. 296—300.
175. Патент 4514542 США, МКИ С 08 L 025/16, С 08 L 025/04, С 08 F 293/00, С 08 F 299/00. Оpubл. 30.04.1985.
176. *Бондалетов В. Г., Бондалетова Л. И., Троян А. А.* // Изв. вузов. Химия и хим. техн. 2003. Т. 46, № 2. С. 43—45.
177. *Вороненков В. В., Сухов В. Д., Краснобаева В. С., Ермилова Т. А.* // Нефтехимия. 1990. Т. 30, № 3. С. 417—418.
178. *Сухов В. Д., Краснобаева В. С., Демина Е. Н. и др.* // Лакокрас. материалы и их применение. 1989. № 2. С. 45—48.
179. *Лесняк В. П., Гапоник Л. В., Костюк С. В. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 82—84.
180. *Лесняк В. П., Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Капуцкий Ф. Н.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 11. С. 1921—1923.
181. *Лесняк В. П., Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Капуцкий Ф. Н.* // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл., Казань, 21—26 сент. 2003 г. Казань, 2003. Т. 4. С. 428.
182. *Лесняк В. П., Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П. и др.* // Новые технологии в химической промышленности: Материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20—22 нояб. 2002 г. Минск, 2002. С. 64—67.
183. Патент 4908420 США, МКИ С 08 F 032/04, С 08 F 032/08. Оpubл. 13.03.1990.
184. Заявка 1-306414 Япония, МКИ⁴ С 08 F 289/00, С 08 F 240/00. Оpubл. 11.12.1989.
185. *Краснобаева В. С., Соколова И. Д., Чувакова И. В. и др.* // Лакокрас. материалы и их применение. 1987. № 1. С. 11—12.
186. *Игнатюк В. П., Поддубный А. К., Лапина В. А.* // Лакокрас. материалы и их применение. 1989. № 2. С. 38—41.
187. *Игнатюк В. П., Лапина В. А., Поддубный А. К.* // Лакокрас. материалы и их применение. 1989. № 1. С. 7—10.
188. *Рязанова Т. А., Селиванова М. П., Могилевич М. М. и др.* // Лакокрас. материалы и их применение. 1985. № 1. С. 6—8.
189. А. с. 725463 СССР, МКИ⁶ С 09 В 7/00. Оpubл. 27.10.1996.
190. Патент 39644 Украина, МПК⁷ С 09 D 127/08. Оpubл. 15.06.2001.

191. Патент 2209224 Россия, МПК⁷ С 09 D 167/08. Оpubл. 27.07.2003.
192. А. с. 38244 НРБ, МКИ С 08 С 63/48, С 09 D 3/733. Оpubл. 29.11.1985.
193. Думский Ю. В., Цахилов З. С., Чередникова Г. Ф., Глуз А. А. // Лакокрас. материалы и их применение. 1993. № 5. С. 11—12.
194. Вассерман Л. К., Покусаева Л. В., Поплавская И. И. // Новые направления использования продуктов нефтепереработки и нефтехимии. М., 1989. С. 62—66.
195. Головкин Л. И., Румянцев Л. Ю. // Лакокрас. материалы и их применение. 2002. № 6. С. 14—15.
196. Ламоткин А. И., Бутыко Т. А., Притыцкая Т. С. и др. // Лакокрас. материалы и их применение. 1989. № 2. С. 30—32.
197. Лоницакова Т. И., Ликумович А. Г. // Лакокрас. материалы и их применение. 1989. № 1. С. 91—93.
198. Крыжановский В. К., Ковальчук Г. А., Ржехина Е. К. // Пласт. массы. 2000. № 3. С. 46—47.
199. Заявка 1170669 Япония, МКИ⁴ С 09 D 5/00. Оpubл. 05.07.1989.
200. Заявка 63-37170 Япония, МКИ С 09 D 5/00, С 09 D 3/26. Оpubл. 17.02.1988.
201. Заявка 61-108673 Япония, МКИ С 09 D 5/00, С 09 D 3/733. Оpubл. 27.05.1986.
202. Заявка 60-252667 Япония, МКИ С 09 D 5/00, Е 019 F 9/08. Оpubл. 13.12.1985.
203. Заявка 58-10435 Япония, МКИ С 09 D 5/00, С 09 D 3/48. Оpubл. 25.02.1983.
204. Патент 1836402 СССР, МКИ⁵ С 09 D 157/02, 109/00. Оpubл. 23.08.1993.
205. Заявка 97109966/04 Россия, МПК⁶ С 09 D 195/00. Оpubл. 20.03.1999.
206. Патент 2206589 Россия, МПК⁷ С 09 D 195/00, С 08 L 95/00. Оpubл. 20.06.2003.
207. Патент 2139905 Россия, МПК⁶ С 09 K 3/10. Оpubл. 20.10.1999.
208. Патент 2024565 Россия, МКИ⁶ С 09 D 195/00. Оpubл. 15.12.1994.
209. А. с. 1535873 СССР, МКИ⁵ С 09 D 123/26. Оpubл. 15.01.1990.
210. А. с. 1375634 СССР, МКИ С 09 D 5/02. Оpubл.: Бюл. изобр. 1988. № 7.
211. Маркина А. Я., Ревяко М. М., Горшарик Н. Д. // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24—26 окт. 2001 г. Минск, 2001. С. 157—158.
212. Заявка 49175 Япония, МКИ⁵ С 09 D 163/00, С 09 D 157/02. Оpubл. 24.03.1992.
213. Заявка 1268765 Япония, МКИ⁴ С 09 D 3/58, В 05 D 7/14. Оpubл. 26.10.1989.
214. Заявка 63-35665 Япония, МКИ С 09 D 3/58, С 09 D 3/76. Оpubл. 16.02.1988.
215. Похмурьская М. В., Зинь Г. М., Думский Ю. В. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63, № 4. С. 130—134.
216. Богданова Т. И., Шехтер Ю. Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. М., 1984.
217. Чередникова Г. Ф., Кузнецова Н. А., Сушкова А. А., Сурото А. К. // Алкилфенольные и нефтеполимерные смолы: Сб. науч. тр. М., 1990. С. 19—24.
218. А. с. 1298226 СССР, МКИ С 09 D 11/10. Оpubл. в Бюл. изобр., 1987, № 11.
219. Заявка 61-148282 Япония, МКИ С 09 J 7/02, В 29 C 39/02. Оpubл. 05.07.1986.
220. Патент 2102426 Россия, МПК⁶ С 09 J 133/10. Оpubл. 20.01.1998.
221. Патент 2103303 Россия, МПК⁶ С 09 J 157/02. Оpubл. 27.01.1998.
222. Патент 2068867 Россия, МПК⁶ С 09 J 123/06. Оpubл. 10.11.1996.
223. А. с. 35251 НРБ, МКИ С 09 J 3/12. Оpubл. 30.03.1984.
224. Badie P. Aromatic hydrocarbon resin for EVA hot melts // Adhes. Age. 1995. Vol. 38, № 2. P. 7—11.
225. Патент 4650829 США, МКИ С 08 F 008/04. Оpubл. 17.03.1987.
226. Меркин А. П., Вительс Л. Э. // Вопросы ресурсосбережения в промышленности строительных материалов. М., 1986. С. 57—70.
227. Поздняева Л. В. Нефтеполимерная смола в качестве модификатора нефтяных дорожных битумов [Электрон. ресурс] / Режим доступа: <http://www.aha.ru/~rdnii/part5.htm>.
228. Бембель В. М., Леоненко В. В., Сафонов Г. А. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1999. № 2. С. 18—21.
229. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. и др. // 1 Всерос. конф. по каучуку и резине: Тез. докл., Москва, 26—28 февр. 2002 г. Москва, 2002. С. 215—216.

230. Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Но Б. И. и др. // Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов. Волгоград, 1997. С. 130—132.
231. Думский Ю. В., Змиевский П. К., Гаитов К. Э. и др. // IRPC, 94, Москва, 27 сент. — 1 окт. 1994 г. Москва, 1994. С. 108—115.
232. Билалов Я. М., Шикаров М. Г., Ибрагимов А. Д., Мовалев И. Г. // Азерб. хим. журн. 1987. № 3. С. 83—88.
233. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск, 2003.
234. Стаильский С. С., Крылатов Ю. А. Проклеивающие материалы на основе нефтеполимерных смол // Обз. информ. Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-т экон., орг. упр. пр-вом и информ. по лес., целлюлоз.-бум. и деревообраб. пром-сти. Целлюлоза и картон. 1986. № 1.
235. Крылатов Ю. А., Коверинский И. Н. Материалы для проклейки бумаги и картона. М., 1982.
236. Афанасьева В. В., Полуйко Е. Г., Лапин В. В., Волков В. А. Синтетические материалы для проклейки бумаги. М., 1983.
237. Патент 60452 Болгария, МКИ⁵ В 27 N 3/08. Оpubл. 28.07.1995.
238. Патент 2186806 Россия, МПК⁷ С 08 L 97/02. Оpubл. 10.08.2002.
239. Патент 5412007 США, МКИ⁶ С 09 К 3/22, С 08 L 97/02. Оpubл. 02.05.1995.
240. Гаджиев Т. Н., Мамедова Р. А., Кулиев А. Х. и др. Полимерцементный состав, стойкий к различным атмосферным факторам. Баку, 1990. 6 с. Деп. в ВИНТИ 05.30.1990. № 1218—В90.
241. А. с. 1231031 СССР, МКИ С 04 В 26/26. Оpubл.: Бюл. изобр. 1986. №18.
242. Мардыкин В. П., Лесняк В. П., Капуцкий Ф. Н., Гапоник Л. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 4. С. 84—90.
243. Думский Ю. В., Беляков М. Е., Гринько Л. Б. и др. // Химия и технол. топлив и масел. 1988. № 4. С. 16—18.
244. Но Б. И., Думский Ю. В., Бутов Г. М. и др. // Процессы и оборудование экологических производств: Тез. докл. 3-й межресп. науч.-техн. конф., Волгоград, 5—6 дек. 1995 г. Волгоград, 1995. С. 19—20.
245. Но Б. И., Думский Ю. В., Бутов Г. М., Саад К. Р. // Нефтехимия-94: Тез. докл. 3-й респ. конф. по интенсификации нефтехим. процессов, Нижнекамск, 1994 г. Нижнекамск, 1994. С. 118.



О. И. Шадыро, Г. А. Ксендзова,
Г. И. Полозов, В. Л. Сорокин

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНЫХ И ПРОТИВОВИРУСНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОФЕНОЛОВ

Способность вирусов приобретать устойчивость к действию лекарственных препаратов во многом определяет необходимость разработки новых эффективных противовирусных агентов с оригинальным механизмом действия. Современные методы создания новых противовирусных препаратов базируются на информации о взаимодействии вируса с клеткой и о закономерностях протекания биохимических процессов, лежащих в основе их жизнедеятельности. Основным свойством ряда наиболее эффективных ингибиторов вирусов является возможность участия в реализации последовательных превращений в инфицированной клетке, ведущих к встраиванию образующихся аномальных нуклеотидов в растущую цепь вирусной нуклеиновой кислоты [1]. Однако эти препараты обладают наряду с вирусингибирующими свойствами токсическими эффектами вследствие возможного воздействия на генетический аппарат «клетки-хозяина». В связи с этим привлекательным является поиск веществ, способных ингибировать размножение вирусов на стадиях, не связанных с процессами кодирования и реализации генетической информации. Такими свойствами могут обладать соединения, способные регулировать вероятность и направленность протекания свободнорадикальных процессов в биосистемах.

Работы в области свободнорадикальной вирусологии начаты недавно, однако уже показано, что продуцирование активных форм кислорода (АФК) и активация перекисного окисления липидов сопровождают течение различных вирусных инфекций, в том числе рино-, ВИЧ-, цитомегалоинфекций, гриппозной и различных нейровирусных инфекций, хронических вирусных гепатитов [2]. Поэтому исследование возможности использования антиоксидантов для профилактики и лечения вирусных заболеваний является заслуживающим внимания направлением в фармакологии. Тем не менее имеющиеся к настоящему времени сведения не позволяют установить связь между влиянием веществ на свободнорадикальные процессы и их противовирусной активностью. Сложность установления таких зависимостей обусловлена неоднозначной ролью свободнорадикаль-

ных процессов в развитии вирусной патологии. Это обусловлено тем, что реакции с участием АФК протекают, как правило, неселективно и их реализация может приводить к повреждению как «клетки-хозяина», так и вирусов. Поэтому остается открытым вопрос, какие вещества при введении в биосистемы могут изменять направленность протекания свободнорадикальных реакций так, чтобы обеспечить преимущественное формирование антивирусного эффекта. Поиску таких веществ и изучению их свойств посвящено настоящее исследование.

В свое время нами на основе пространственно замещенного о-аминофенола был разработан антивирусный препарат «Бутаминофен», эффективный при лечении герпетических поражений различного типа [3, 4]. Известно, что многие производные аминифенолов являются эффективными антиоксидантами [5, 6] и способны изменять направленность протекания различных свободнорадикальных процессов [7, 8]. Мы провели работу по синтезу ряда производных о-аминофенолов, изучению их антивирусной активности и реакционной способности по отношению к различным радикалам с целью поиска новых антивирусных средств и установления корреляции между их строением, антивирусными и антирадикальными свойствами.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-2-АМИНОФЕНОЛА

Для решения поставленных задач был синтезирован ряд производных ди-трет-бутилированного о-аминофенола 1. Общие схемы синтеза представлены на рис. 1.

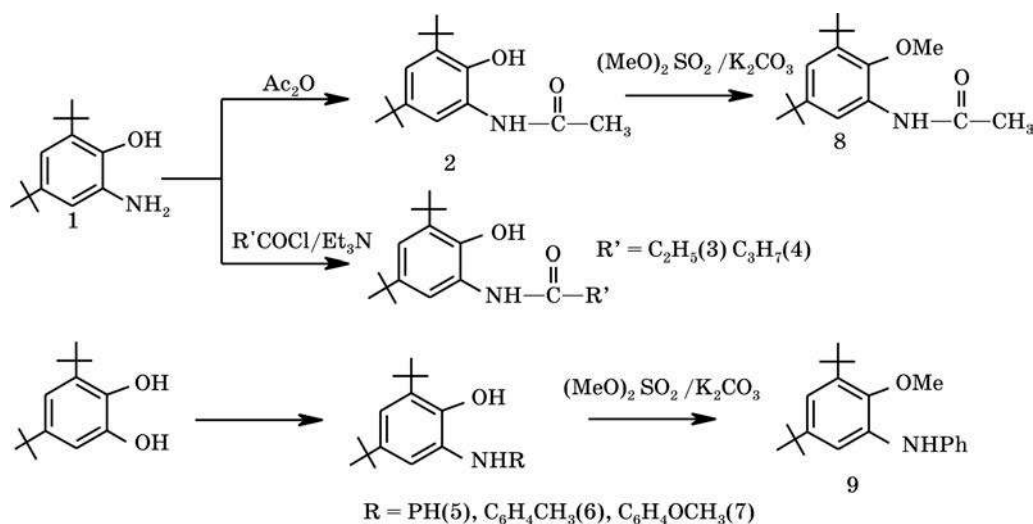


Рис. 1. Синтез производных 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола

4,6-Ди-трет-бутил-2-аминофенол 1 был синтезирован по известной методике [9]. N-арилпроизводные 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола были синтезированы посредством обработки 3,5-ди-трет-бутилпирокатехина анилином 5 и его производными 6, 7 в инертных растворителях (гексане, толуоле) в присутствии триэтиламина в качестве катализатора (см. рис. 1). 4,6-Ди-трет-бутил-2-[(N-ацетил)амино]фенол 2 был получен нагреванием 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола с уксусным ангидридом. Синтез N-ацилпроизводных 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола 3, 4 был осуществлен взаимодействием 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии триэтиламина в качестве акцептора выделяющегося хлороводорода. О-метилированные производные 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола 8 и 9 были получены реакцией метилирования соединений 2 и 5 с использованием диметилсульфата.

Структуры всех синтезированных производных подтверждены методами ^1H ЯМР и масс-спектропии.

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Исследовали способность синтезированных соединений взаимодействовать с органическими радикалами, изменяя тем самым вероятность протекания свободнорадикальных процессов с участием алкильных (R^\bullet), пероксильных (ROO^\bullet) и α -гидроксиалкильных ($\text{R}^\bullet\text{CHON}$) радикалов. Такого типа радикальные интермедиаты возникают при индуцированных АФК процессах окисления и фрагментации компонентов клеточных мембран [10]. Для генерирования радикальных процессов использовали γ -излучение. В качестве модельных систем использовали вещества (гексан и этанол), радиоллиз которых хорошо изучен.

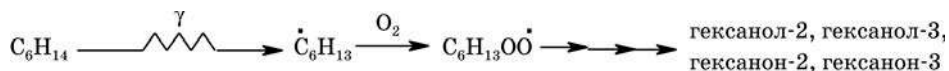
Известно, что при радиоллизе гексана образование додеканов различного строения происходит в основном в результате рекомбинации $\cdot\text{C}_2$ и $\cdot\text{C}_3$ гексильных радикалов [11]:



Следовательно, определяя суммарный выход додеканов ($G(\text{C}_{12}\text{H}_{26})$) в присутствии добавок тестируемых соединений, можно оценить реакционную способность последних по отношению к алкильным радикалам.

При γ -облучении гексана в присутствии кислорода додеканы не образуются, так как кислород является эффективным акцептором алкильных радикалов, в результате чего возникают пероксильные (ROO^\bullet) радикалы. Из последних, в свою очередь, в результате дальнейших превращений образуются соответствующие спирты и кетоны.

При радиоллизе гексана в присутствии O_2 в качестве основных продуктов образуются гексанола и гексаноны [12]:



Суммарный выход гексанола и гексанонов ($\Sigma G(ox)$) в присутствии аминифенолов зависит от эффективности их взаимодействия с радикалами $C_6H_{13}OO\dot{O}$.

В табл. 1 приведены суммарные выходы додеканов, образующихся при радиоллизе деаэрированного гексана за счет рекомбинации C_2 - и C_3 -радикалов гексана, а также суммарные выходы гексанола и гексанонов, образующихся при радиоллизе аэрированного гексана в присутствии веществ 1—9.

Изучение влияния добавок тестируемых соединений на радиоллиз этанола позволяет оценить их способность взаимодействовать с α -гидроксиалкильными радикалами. Это представляется важным, поскольку радикалы данного типа образуются при действии АФК на гидроксилсодержащие биологически важные соединения, такие как углеводы, липиды, нуклеозиды, и их превращения приводят к фрагментации исходных объектов [13—19].

Радиоллиз этанола хорошо изучен [20], и установлено, что основным его продуктом является 2,3-бутандиол (2,3-БД), образование которого происходит за счет реакций рекомбинации α -гидроксиалкильных радикалов:



Оценивая выход 2,3-бутандиола в присутствии различных соединений, можно сделать выводы об их реакционной способности по отношению к $CH_3\dot{C}HONH$ -радикалам. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние веществ 1—9 на выходы (G , мол./100 эВ) додеканов $G(C_{12}H_{26})$, продуктов окисления гексана $\Sigma G(ox)$ и 2,3-бутандиола $G(2,3-БД)$

| Исходные вещества, $C = 10^{-3} \text{ М}$ | $G(C_{12}H_{26})$ | $\Sigma G(ox)$ | $G(2,3-БД)$ |
|---|-------------------|-----------------|-----------------|
| — | $0,48 \pm 0,03$ | $2,04 \pm 0,11$ | $1,29 \pm 0,04$ |
| 1 | $0,09 \pm 0,01$ | $1,46 \pm 0,11$ | $0,10 \pm 0,01$ |
| 2 | $0,27 \pm 0,01$ | $1,07 \pm 0,09$ | $0,72 \pm 0,04$ |
| 3 | $0,27 \pm 0,02$ | $1,07 \pm 0,09$ | $0,85 \pm 0,06$ |
| 4 | $0,32 \pm 0,02$ | $1,06 \pm 0,08$ | $0,76 \pm 0,05$ |
| 5 | $0,11 \pm 0,01$ | $1,36 \pm 0,09$ | $0,28 \pm 0,01$ |
| 6 | $0,09 \pm 0,01$ | $1,70 \pm 0,13$ | $0,31 \pm 0,01$ |
| 7 | $0,08 \pm 0,01$ | $0,87 \pm 0,05$ | $0,25 \pm 0,02$ |
| 8 | $0,46 \pm 0,02$ | $2,02 \pm 0,14$ | $1,28 \pm 0,05$ |
| 9 | $0,44 \pm 0,02$ | $1,99 \pm 0,09$ | $1,26 \pm 0,07$ |

Из полученных данных (см. табл. 1) следует, что соединение 1 эффективнее других реагирует с частицами $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$, а вещества 8 и 9 практически не влияют на вероятность протекания процессов с участием алкильных, пероксильных и α -гидроксильных радикалов.

Реакционная способность производных аминифенолов по отношению к АФК была исследована на клеточной модели оксидантного взрыва, индуцируемого в перитонеальных макрофагах крыс частицами опсонизированного зимозана [21]. При оксидантном взрыве в фагоцитах происходит эффективная генерация АФК, обусловленная активацией НАДФН-оксидазного механизма продукции супероксид-анион радикала ($\cdot\text{O}_2^-$) [22]. Интенсивность генерации АФК оценивали методом люминолзависимой хемилюминесценции в отсутствие и в присутствии тестируемых веществ. Определяли эффективные ингибирующие концентрации исследуемых соединений, при которых происходит уменьшение свечения на 50 и 90 %, т. е. EC_{50} и EC_{90} (табл. 2).

Таблица 2

Эффективные концентрации аминифенолов, ингибирующие продукцию АФК макрофагами, стимулированными зимозаном

| Вещество | Диапазон концентраций, μM | EC_{50} , μM | EC_{90} , μM |
|----------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 0,001—10 | 0,06 | 0,65 |
| 2 | 0,001—10 | Не ингибирует | |
| 3 | 0,001—10 | Не ингибирует | |
| 4 | 0,001—10 | Не ингибирует | |
| 5 | 0,001—10 | 9,8 | >10 |
| 6 | 0,001—10 | Не ингибирует | |
| 9 | 0,001—10 | Не ингибирует | |

Из полученных данных следует, что соединение 1 в сотни и тысячи раз активнее других производных аминифенолов взаимодействует с АФК. В исследуемых диапазонах концентраций соединения 2, 3, 4, 6, 9 не влияли на интенсивность хемилюминесценции, а соединение 5 незначительно ее уменьшало, что указывает на их низкую реакционную способность по отношению к АФК. Аналогичные результаты были получены нами при оценке реакционной способности производных аминифенолов по отношению к АФК, которые генерировали, используя ферментативные системы [23, 24].

АНТИВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОФЕНОЛОВ

Противовирусные свойства синтезированных веществ определяли в экспериментах на культуре клеток с вирусом герпеса простого I типа (ВГП-I). Исследования выполняли методом оценки цитопатического эффекта вируса на культуре клеток рабдомиосаркомы человека с ВГП-1. Критерием противови-

русного действия считали снижение титра вируса в присутствии тестируемых соединений в сравнении с контролем. На основе полученных данных вычисляли концентрации веществ, подавляющие репродукцию вируса на 50 и 90 % (EC_{50} и EC_{90} соответственно), а также максимально переносимые концентрации (МПК) тестируемых соединений (табл. 3).

Таблица 3

**Противовирусные свойства и токсичность производных
4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола**

| Тестируемые вещества | МПК, μM | EC_{50} (I_{95})*, μM | EC_{90} (I_{95}), μM |
|----------------------|--------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 113,2 | 87,3 (214,9 ÷ 35,3) | 288,2 (709,9 ÷ 117,2) |
| 2 | 397,7 | 8,5 (10,5 ÷ 6,9) | 14,8 (18,2 ÷ 12,1) |
| 3 | 720,9 | 38,2 (41,3 ÷ 35,3) | 64,5 (69,6 ÷ 59,5) |
| 4 | 686,2 | 8,6 (10,3 ÷ 7,2) | 14,1 (17,2 ÷ 11,7) |
| 5 | 336,7 | 23,0 (56,4 ÷ 9,4) | 169,4 (316,2 ÷ 90,9) |
| 6 | 643,1 | 30,9 (37,0 ÷ 25,7) | 83,0 (99,4 ÷ 69,1) |
| 7 | 611,6 | 18,0 (22,4 ÷ 14,5) | 41,9 (52,3 ÷ 33,6) |
| 8 | 1444,0 | 798,0 (1053,8 ÷ 604,3) | 1960,5 (2588,8 ÷ 1484,8) |
| 9 | 722,0 | 255,2 (569,2 ÷ 114,4) | 623,8 (1373,9 ÷ 283,3) |

* I_{95} — доверительный интервал при 95 % вероятности.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что производные аминифенолов обладают антивирусными свойствами, степень выраженности которых зависит от их строения. В большей степени они проявляются для производных аминифенолов, у которых в аминогруппе один атом водорода замещен на ацильную (соединения 2, 3, 4) или арильную (соединения 5, 6, 7) группы. Наличие свободных амин- и гидроксильной групп (соединение 1), равно как и замена атома водорода в гидроксиле на метильную группу (соединения 8 и 9), приводит к потере антивирусной активности у аминифенолов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в экспериментах на клеточных культурах было показано, что антиоксиданты подавляют размножение различных типов вирусов, включая вирус герпеса простого I типа. Однако использование в качестве антиоксидантов фенолов растительного происхождения или тиолов не позволяет ответить на вопрос, обусловлено ли их противовирусное действие антиокислительными свойствами либо реализацией других механизмов [2].

Известно, что многие производные аминифенолов относятся к эффективным антиоксидантам. Благодаря наличию атомов водорода в амин- и гидроксильной группах они являются восстановителями кислородцентрированных

радикалов, ингибируя тем самым процессы окисления биологически важных веществ и в первую очередь перекисное окисление липидов [5, 6]. В наших работах [7, 8] показано, что производные аминифенолов способны взаимодействовать с различными углеродцентрированными радикалами. Это делает их способными защищать биологически важные соединения от свободнорадикальных процессов фрагментации, которые протекают через стадии образования и последующего распада α -гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов липидов, пептидов и углеводов [12—18]. Обладая универсальными антирадикальными свойствами, липофильные производные аминифенолов могут эффективно защищать биомембраны от свободнорадикальных повреждений.

Как следует из данных, полученных на химических моделях (см. табл. 1), соединения 1—7 с той или иной степенью вероятности ингибируют реакции, протекающие с участием органических радикалов, таких как алкильные, пероксильные и α -гидроксиалкильные. Об этом можно судить по радиационно-химическим выходам додеканов $G(C_{12}H_{26})$, продуктов окисления гексана $\Sigma G(ox)$ и продуктов рекомбинации частиц CH_3^*CHCH — 2,3-бутандиола $G(2,3-БД)$. Это позволяет предположить, что данные соединения могут быть ингибиторами свободнорадикальных процессов окисления и фрагментации биологически важных веществ.

Осуществляя синтез веществ 8 и 9, мы полагали, что замена атома водорода в гидроксильной группе аминифенолов должна привести к утрате их способности взаимодействовать с органическими радикалами. Действительно, как следует из полученных данных (см. табл. 1), соединения 8 и 9 практически не влияли на выходы продуктов, к образованию которых приводят реакции, протекающие через стадию образования алкильных, пероксильных либо α -гидроксиалкильных радикалов. Утрата этих свойств может быть причиной того, что данные соединения не обладают способностью блокировать АФК-индуцированные процессы повреждения биомолекул, поэтому они не способны защищать мембраны клеток и, как следствие, не обладают антивирусной активностью.

Оценивая взаимосвязь между реакционной способностью тестируемых веществ по отношению к АФК и их антивирусными свойствами, мы исходили из следующих экспериментально обнаруженных фактов. Соединение 1 эффективно взаимодействовало как с АФК, так и с органическими радикалами и при этом обладало низкой антивирусной активностью. Соединения 2—7, как и вещества 8 и 9, были малоактивны по отношению к АФК, но, в отличие от последних, реакционноспособны по отношению к органическим радикалам и проявили выраженные антивирусные свойства. Следовательно, полученные данные указывают на то, что производные аминифенолов, которые эффективно взаимодействуют с органическими радикалами и индифферентны к АФК, проявляют наибольшую активность в ингибировании размножения ВПГ-I.

Исходя из изложенного выше, можно заключить, что поиск антивирусных средств среди соединений, регулирующих свободнорадикальные процессы различного типа, целесообразно проводить среди веществ, которые способны защищать «клетку-хозяина» от свободнорадикального повреждения. При этом они не должны взаимодействовать с инициаторами этих процессов, такими как активные формы кислорода, давая последним возможность атаковать вирусы либо блокировать процессы их репликации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза производных аминифенолов

4,6-Ди-трет-бутил-2-[(N-ацетил)амино]фенол (2). К 10,83 г (0,1061 моль) уксусного ангидрида при перемешивании добавляли порциями 1,00 г (45,2 ммоль) 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола. Реакционную смесь перемешивали при 40 °С в течение 15 мин и выливали в 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из петролейного эфира. Получали 0,77 г (96 %) 4,6-ди-трет-бутил-2-[(N-ацетил)амино]фенола, т. пл. 147—148 °С. ПМР-спектр (CDCl_3 , 100 МГц), δ , м. д.: 8,36 с (1H, OH), 7,75 уш с (1H, NH), 7,20 д (1H, CH; $J = 2,8$), 6,76 д (1H, CH; $J = 2,8$), 2,17 с (3H, CH_3), 1,42 с (9H, 3CH_3), 1,24 с (9H, 3CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$): 263 (M^+ , 16).

4,6-Ди-трет-бутил-2-[(N-пропаноил)амино]фенол (3). К охлажденной до 0 °С смеси 0,40 г (18,1 ммоль) 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола и 0,26 г (25,3 ммоль) триэтиламина в 10 мл ТГФ добавляли по каплям 0,23 г (25,3 ммоль) пропаноилхлорида в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 20 мин, отфильтровывали гидрохлорид триэтиламина, фильтрат упаривали в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси гексан — этанол (50 : 1). Получали 0,35 г (70 %) 4,6-ди-трет-бутил-2-[(N-пропаноил)амино]фенола, т. пл. 161—162 °С. ПМР-спектр (CDCl_3 , 100 МГц), δ , м. д.: 8,44 с (1H, OH), 7,24 уш с (1H, NH), 7,20 д (1H, CH; $J = 2,4$), 6,74 д (1H, CH; $J = 2,4$), 2,50 кв (2H, CH_2), 1,42 с (9H, 3CH_3), 1,26 т (3H, CH_3), 1,26 с (9H, 3CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$): 277 (M^+ , 12).

4,6-Ди-трет-бутил-2-[(N-бутаноил)амино]фенол (4). К охлажденной до 0 °С смеси 1,00 г (45,2 ммоль) 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола и 0,64 г (63,2 ммоль) триэтиламина в 10 мл ТГФ добавляли по каплям 0,64 г (63,2 ммоль) бутаноилхлорида в 15 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, отфильтровывали гидрохлорид триэтиламина, фильтрат упаривали в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси гексан — этанол (50 : 1). Получали 0,94 г (72 %) 4,6-ди-трет-бутил-2-[(N-бутаноил)амино]фенола, т. пл. 150—151 °С. ПМР-спектр (CDCl_3 , 100 МГц), δ , м. д.: 8,46 с (1H, OH), 7,49 уш с (1H, NH), 7,21 д (1H, CH; $J = 2,4$), 6,75 д (1H, CH; $J = 2,4$), 2,36 т (2H, CH_2), 1,71 м (2H, CH_2), 1,42 с (9H, 3CH_3), 1,26 с (9H, 3CH_3), 1,00 т (3H, CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$): 291 (M^+ , 9).

2-Гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-N-фениланилин (5) [3]. Смесь 6,60 г (29,7 ммоль) 3,5-ди-трет-бутил-пирокатехина, 2,86 г (30,7 ммоль) анилина и 0,29 г (2,9 ммоль) триэтиламина перемешивали в 45 мл гексана 6 ч при комнатной температуре. Затем раствор упаривали досуха в вакууме и перекристаллизовывали остаток из гексана. Получали 7,10 г (80 %) 2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-N-фениланилина, т. пл. 150—151 °С (лит. данные: $T_{\text{пл}} = 150—152$ [3]). ПМР-спектр (CDCl_3 , 100 МГц), δ , м. д.: 7,22 д (1H, CH; $J = 2,3$), 7,00 д (1H, CH; $J = 2,3$), 7,16—6,57 м (5H, 5CH), 6,36 уш с (1H, OH), 4,83 уш с (1H, NH), 1,43 с (9H, 3CH_3), 1,24 с (9H, 3CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$): 297 (M^+ , 100).

4,6-Ди-трет-бутил-2-[(4-метилфенил)амино]фенол (6). Смесь 0,30 г (1,4 ммоль) 3,5-ди-трет-бутилпирокатехина, 0,15 г (1,4 ммоль) пара-толуидина и 0,01 г (0,1 ммоль) триэтиламина в 5 мл толуола кипятили в течение 10 ч, упаривали в вакууме, остаток дважды перекристаллизовывали из гексана. Получали 0,25 г (60 %) 4,6-ди-трет-бутил-2-[(4-метилфенил)амино]фенола, т. пл. 146 °С. ПМР-спектр (CDCl_3 , 100 МГц), δ , м. д.: 7,19 д (1H, CH; $J = 2,6$), 7,00 д (1H, CH; $J = 2,6$), 6,99 д (2H, 2CH; $J = 8,2$), 6,56 д (2H, 2CH; $J = 8,2$), 6,43 с (1H, OH), 4,82 уш с (1H, NH), 2,24 с (3H, CH_3), 1,42 с (9H, 3CH_3), 1,24 с (9H, 3CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$): 311 (M^+ , 100).

4,6-Ди-трет-бутил-2-[(4-метоксифенил)амино]фенол (7). Смесь 0,65 г (2,9 ммоль) 3,5-ди-трет-бутилпирокатехина, 0,38 г (3,1 ммоль) пара-метоксианилина и 0,03 г (0,3 ммоль) триэтиламина кипятили в 20 мл сухого гексана в течение 7 ч. Затем охлаждали до -15 °С, отфильтровывали выпавшие кристаллы и дважды перекристаллизовывали их из гексана. Получали 0,82 г (85 %) 4,6-ди-трет-бутил-2-[(4-метоксифенил)амино]фенола, т. пл. 136 °С. ПМР-спектр (CD_3COCD_3 , 100 МГц), δ , м. д.: 7,16 с (1H, OH), 7,15 д (1H, CH; $J = 2,4$), 7,05 д (1H, CH; $J = 2,4$), 6,77—6,70 м (4H, 4CH), 3,70 с (3H, CH_3), 2,85 уш с (1H, NH), 1,45 с (9H, 3CH_3), 1,25 с (9H, 3CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$): 327 (M^+ , 100).

N-(2-метокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)ацетамид (8). Смесь 0,10 г 4,6-ди-трет-бутил-2-[(N-ацетил)амино]фенола (0,38 ммоль), 0,26 г (1,90 ммоль) карбоната калия и 0,10 г (0,79 ммоль) диметилсульфата в 5 мл сухого ацетона кипятили 6 ч. Затем осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали в вакууме, а остаток дважды перекристаллизовывали из водно-этанольной смеси. Получали 0,06 г (57 %) N-(2-метокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)ацетамида, т. пл. 190 °С. ПМР-спектр (CDCl_3 , 100 МГц), δ , м. д.: 8,02 д (1H, CH; $J = 2,0$), 7,40 уш с (1H, NH), 7,09 д (1H, CH; $J = 2,0$), 3,73 с (3H, CH_3), 2,20 с (3H, CH_3), 1,31 с (9H, 3CH_3), 1,27 с (9H, 3CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$): 277 (M^+ , 37).

N-(2-метокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)анилин (9). Смесь 0,59 г (2,0 ммоль) 2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-N-фениланилина, 1,38 г (10,0 ммоль) карбоната калия, 0,50 г (4,0 ммоль) диметилсульфата кипятили в 5 мл сухого ацетона в течение 6 ч. Смесь фильтровали, фильтрат упаривали в вакууме, а остаток дважды перекристаллизовывали из водно-этанольной смеси (4 : 1). Получали 0,45 г (62 %) N-(2-метокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)анилина, т. пл. 74—75 °С. ПМР-спектр (CDCl_3 , 100 МГц), δ , м. д.: 7,36—6,78 м (8H, 7CH, NH), 3,69 с (3H, CH_3), 1,38 с (9H, 3CH_3), 1,25 с (9H, 3CH_3). Масс-спектр, m/z , ($I_{\text{отн}}$): 311 (M^+ , 63).

Приготовление растворов и облучение

Для приготовления деаэрированных образцов этанол и н-гексан предварительно продували аргонном высокой чистоты (99,9 %) в течение часа, затем растворяли в нем навески соединений, помещали растворы в стеклянные ампулы, продували аргонном еще 30 мин и запаивали. Концентрация соединений в исследуемых растворах составила 10^{-3} М.

Приготовленные образцы облучали на установке ЛМБ-γ-М с Cs^{137} . Мощность поглощенной дозы γ-установки определялась ферросульфатным дозиметром и составляла $0,32 \pm 0,01$ Гр/с. Интервал используемых поглощенных доз составил 0,29—1,92 кГр.

Определение молекулярных продуктов свободнорадикальных трансформаций

Анализ продуктов свободнорадикального окисления н-гексана (гексан-2-ола, гексан-3-ола, гексан-2-она, гексан-3-она) осуществляли газохроматографическим методом на кварцевой капиллярной колонке RTX-Wax (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,32 мм, толщина пленки неподвижной фазы — 0,5 мкм) на хроматографе GC-17AAF/APC (Shimadzu) с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: начальная температура — 60 °С; скорость подъема до температуры 180 °С — 8 °С/мин; температура испарителя 250 °С; температура детектора 220 °С; скорость газа-носителя азота — 30 см/с. Минимально определяемая концентрация гексанонов и гексанолов составляла 10^{-7} М.

Анализ продуктов рекомбинации радикалов н-гексана (4,5-диэтилоктана, 5-метил-6-этилнона, 5,6-диметилдекана) осуществляли газохроматографическим методом на кварцевой капиллярной колонке DB-5 (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,54 мм, толщина пленки неподвижной фазы — 1,5 мкм) на хроматографе GC-17AAF/APC (Shimadzu) с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: начальная температура — 100 °С; скорость подъема до температуры 200 °С — 8 °С/мин; скорость подъема до температуры 270 °С — 10 °С/мин; температура испарителя — 250 °С; температура детектора — 230 °С; скорость газа-носителя азота — 30 см/с. Минимально определяемая концентрация додеканов составляла 10^{-7} М.

Анализ продукта рекомбинации α-гидроксиалкильных радикалов этанола (2,3-бутандиола) проводили газохроматографическим методом на кварцевой капиллярной колонке RTX-Wax (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,32 мм, толщина пленки неподвижной фазы — 0,5 мкм) на хроматографе GC-17AAF/APC (Shimadzu). Условия анализа: начальная температура — 40 °С; скорость подъема до температуры 200 °С — 8 °С/мин; изотермический режим — 3 мин; температура испарителя — 250 °С; детектор — пламенно-ионизационный; температура детектора — 220 °С; скорость газа-носителя азота — 30 см/с. Минимально определяемая концентрация 2,3-бутандиола составляла 10^{-5} М.

Исследования на фагоцитарной модели *in vitro*

Перитонеальные макрофаги получали в асептических условиях промыванием брюшной полости крыс-самцов (180—250 г) 20 мл среды Хенкса с гепарином (10 ЕД/мл), после чего центрифугировали (400 g — 5 мин), сливали надосадочную жидкость и ресуспендировали клетки в свежей среде Хенкса без индикатора. Продукцию АФК суспензией макрофагов определяли методом люминолзависимой хемилюминесценции на люминометре LKB-Wallac 1251—002 (Финляндия) при температуре 37 °С в пробах, содержащих 10^6 жизнеспособных макрофагов, люминол ($7 \cdot 10^{-5}$ М), опсонизированный зимозан ($5 \cdot 10^7$ частиц/мл). Испытуемые вещества растворяли в 50 % диметилсульфоксиде (10^{-2} М) и вносили в пробы в концентрациях 10^{-9} — 10^{-5} М перед добавлением зимозана. Контролем служили пробы, содержащие растворитель, добавляемый в аналогичном объеме. Эффективные ингибирующие концентрации (EC_{50} , EC_{90}), служившие мерой антиоксидантной активности веществ, определяли регрессионным анализом по результатам 5—8 повторных экспериментов.

Исследование антивирусной активности

В работе был использован вирус простого герпеса I типа (ВПГ-I). Антивирусную активность определяли методом оценки цитопатического эффекта на монослойной культуре клеток рабдомиосаркомы человека с вирусом простого герпеса типа I по описанной ранее методике [25]. Тестируемые соединения предварительно растворяли в 10 % этаноле. Необходимые концентрации соединений получали путем последовательных разведений этого раствора в среде 199 (Sigma Chemical Co). Критерием противовирусного действия соединений считали снижение титра вируса в сравнении с контролем. Вычисляли концентрации, вызывающие 50 % (EC_{50}) и 90 % (EC_{90}) подавление размножения вируса. Максимально переносимые концентрации соединений для неинфицированных культур клеток определяли после 72 ч инкубации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clereq E. De // Clin. Microbiol. Rev. 1997. Vol. 10. P. 674—930.
2. Halliwell B., Gutteridge J. M. C. Free Radicals in Biology and Medicine. 3rd ed. Oxford, 1999.
3. Средство против вируса герпеса: пат. 6594 Респ. Беларусь.
4. Противовирусное средство для лечения инфекций, вызванных вирусом простого герпеса: пат. 6503 Респ. Беларусь.
5. Iwatsuki M., Komuro E., Niki E. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1995. Vol. 68. P. 620—624.
6. Yamamura T., Suzuki K., Yamaguchi T., Nishiyama T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1997. Vol. 70. P. 413—419.

7. Ksendzova G. A., Sorokin V. L., Edimecheva I. P., Shadyro O. I. // Free Rad. Res. 2004. Vol. 38. P. 1183—1190.
8. Ксендзова Г. А., Сорокин В. Л., Едимечева И. П., Шадыро О. И. // Химия высок. энергий. 2004. Т. 37. С. 411—415.
9. Вольева В. Б., Прокофьева Т. И., Прокофьев А. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1995. № 9. С. 1789—1793.
10. Shadyro O. I. Radiation-induced free radical fragmentation of cell membrane components and the respective model compounds // Free Radicals in Biology and Environment / F. Minisci (Ed.). Netherlands, 1997. P. 317—329.
11. Aspects of Hydrocarbon Radiolysis, Academic Press / T. Gäuman, J. Hoigne (Eds.) / L.; N. Y., 1968.
12. Kunjappu I. T., Rao K. N. // Rad. Phys. Chem. 1979. Vol. 13. P. 97—100.
13. Sonntag C. von. The Chemical Bases of Radiation Biology. L., 1987.
14. Sonntag C. von, Schuchmann H.-P. Carbohydrates // Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends, Elsevier / C. D. Jonah, B. S. M. Rao (Eds.). Amsterdam, 2001. P. 481—511.
15. Davies M. J., Gilbert B. C. // Advances in Detailed Reaction Mechanisms / J. M. Coxon (Ed.). Greenwich, 1991. Vol. 1. P. 36—81.
16. Gilbert B. C., King D. M., Thomas C. B. // Carbohydr. Res. 1984. Vol. 125. P. 217—235.
17. Muller S. N., Batra R., Senn M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 2795—2803.
18. Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A. et al. // Free Radic. Biol. Med. 2004. Vol. 36. P. 1612—1624.
19. Edimecheva I. P., Kisel R. M., Shadyro O. I. // J. Radiat. Res. 2005. Vol. 46. P. 1765—1770.
20. Freeman G. R. Labile species and fast processes in liquid alcohol radiolysis // The Study of Fast Processes and Transient Species by Pulse Electron Radiolysis / I. H. Baxendale, F. Busi (Eds.). Dordrecht, 1982. P. 399—416.
21. Easmon C. F. S., Cole P. J., Williams A. J., Hastings M. // Immunology. 1980. Vol. 41. P. 67—74.
22. Babior B. M. // Blood. 1999. Vol. 93. P. 1464—1476.
23. Наумчик И. В., Карасева Е. И., Метелица Д. И. и др. // Биохимия. 2005. Т. 70. С. 66—75.
24. Григоренко Ю. А., Карасева Е. И., Метелица Д. И. и др. // Биомед. химия. 2007. Т. 53, № 5. С. 566—576.
25. Baltina L. A., Flekhter O. B., Nigmatullina L. R. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2003. Vol. 13. P. 3549—3552.



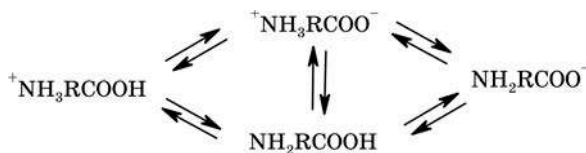
Т. Л. Юркштович, П. М. Бычковский,
С. А. Беляев, Ф. Н. Капуцкий

СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЗОЙ

В связи с интенсивным развитием исследований в области биохимии, фармацевтической химии, фармакологии и медицины в последнее время особое внимание уделяется сорбции биологически активных веществ сорбентами различной природы. Эти вопросы важны для разработки оптимальных условий иммобилизации, разделения, концентрирования и очистки биологически активных веществ, создания новых эффективных лекарственных препаратов и т. д. [1—4].

Большой интерес представляют цвиттерлиты, к которым относятся пептиды, белки, ферменты, некоторые антибиотики и др. Наиболее распространенными цвиттерлитами являются аминокислоты (АК), поэтому изучению особенностей их взаимодействия с ионитами посвящено наибольшее число работ. Повышенный интерес к сорбции АК связан с тем, что они являются элементами структуры пептидов, белков, ферментов, а установление характера сорбции мономеров позволяет приблизиться к пониманию сорбционного взаимодействия биополимеров на их основе.

Диссоциацию моноаминомонокарбоновых кислот в растворе в интервале рН 0 ÷ 14 схематически можно представить следующим образом:



Ряд свойств АК (высокий дипольный момент, большой диэлектрический инкремент в воде и других растворителях, более высокая растворимость в воде по сравнению с менее полярными растворителями) свидетельствуют, что в нейтральных растворах АК существуют преимущественно в виде цвиттерионов [5—7]. Соотношение концентраций цвиттерион — нейтральная молекула для различных АК в водных растворах составляет примерно 10^5 — 10^6 , что позволяет при интерпретации результатов сорбции их из водных растворов пренебречь наличием нейтральной формы АК. Поэтому равновесие между различными формами моноаминомонокарбоновых кислот в зависимости от рН водного раствора можно характеризовать двумя константами — K_1 и K_2 (или pK_1 и

pK_2). При этом pK_1 относится к диссоциации карбоксильной, а pK_2 — аминной группы. В отличие от моноаминомонокарбоновых кислот диаминомонокарбоновые кислоты (лизин, орнитин) характеризуются тремя константами ионизации, причем pK_1 относится к диссоциации карбоксильной группы, pK_3 — аминной группы, находящейся в α -положении, а pK_2 — аминной группы, удаленной от $COOH$ -группы углеводородным радикалом.

Своеобразие состояния АК в водных растворах привело к различным взглядам на механизм их сорбции ионитами. Учитывая, что в широкой области pH моноаминомонокарбоновые кислоты находятся в виде цвиттерионов, авторы [8, 9] дают следующую схему их сорбции сильнокислотными катионитами в H^+ -форме:



т. е. ион водорода не вытесняется в раствор, а переходит в состав карбоксильной группы, нейтрализуя ее отрицательный заряд и превращая цвиттерион в катион. Основным аргументом в пользу приведенной схемы является отсутствие вытеснения H^+ в раствор при сорбции АК из растворов с $pH = pI$, а также данные ИК-спектроскопического исследования резинатов АК.

Однако по мнению авторов [10], предложенный механизм поглощения не объясняет закономерностей сорбции АК на анионитах и сорбции АК, содержащих три функциональные группы. В работе [11] показано, что основные закономерности сорбции АК ионитами во всем интервале pH можно объяснить, рассматривая два процесса: ионный обмен катиона АК и диссоциацию АК в растворе. В изоэлектрической области pH в растворе содержится некоторое количество катионов АК, которые обмениваются с противоионами ионита с выделением ионов водорода в раствор. Выделившиеся H^+ смещают равновесие цвиттерион — катион в растворе в сторону катиона. Результатом этого является дальнейший обмен катионов АК, а при расчетах предлагается учитывать только концентрацию катионной формы АК в растворе.

В работах [12—14] показано, что закономерности сорбции АК сильнокислотными катионитами характерны и для слабокислотных карбоксильных катионитов. Однако в этом случае область значений pH, где одновременно имеются диссоциированные функциональные группы катионита и катионная форма АК, существенно суживается (значения pH максимальной сорбции АК изменяются от 3,0 до 4,0).

Уменьшение избирательности карбоксильных катионитов к АК по сравнению с сульфокатионитами в изоэлектрической области pH объясняется [13] энергетической невыгодностью перехода протона с карбоксильной группы ионита, значения pK которой изменяются в интервале 5,0—7,0, на карбоксил АК, значения pK_1 которой изменяются в пределах 2,0—3,0. Высказывалось также предположение [15], что близкое расположение amino- и карбоксильных групп препятствует избирательной сорбции нейтральных АК.

Большой интерес представляет изучение сорбции АК монокарбоксилцеллюлозой (МКЦ), которая в силу своих медико-биологических свойств может использоваться в качестве носителя и пролонгатора действия лекарственных веществ различной природы, в том числе и АК, а также имеет свои особенности по сравнению с синтетическими ионитами. Эти особенности заключаются в том, что МКЦ кроме карбоксильных содержит большое количество гидроксильных групп, а ее структура не является постоянной и зависит от условий

не только получения, но и проведения сорбционного процесса. В работе в качестве сорбентов использованы образцы МКЦ с различной обменной емкостью, что достигалось проведением процесса окисления исходной целлюлозы растворами оксида азота (IV) в тетрахлорметане с различной концентрацией окисляющего агента. Физико-химические характеристики полученных и использованных сорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

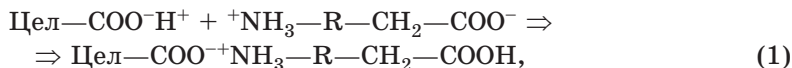
Физико-химические характеристики образцов МКЦ

| Образец | ОЕ, ммоль/г | pK_a | Q , г/г | ССУ |
|---------|-------------|--------|-----------|------|
| МКЦ-1 | 0,6 | 4,8 | 0,42 | 0,87 |
| МКЦ-2 | 1,5 | 4,4 | 0,41 | 0,82 |
| МКЦ-3 | 2,7 | 4,3 | 0,52 | 0,75 |
| МКЦ-4 | 3,3 | 4,0 | 0,59 | 0,47 |
| МКЦ-5 | 4,1 | 3,7 | 0,71 | — |

В качестве сорбатов нами были исследованы α -, β -, γ - и ϵ -АК, химические формулы которых и некоторые физико-химические свойства представлены в табл. 2.

При контакте водных растворов моноаминомонокарбоновых кислот ($pH = pI$) с МКЦ происходит распределение цвиттерионов между фазами внешнего раствора и целлюлозного сорбента. Следует отметить достаточно высокие значения сорбции АК исходной целлюлозой, значительно, в 3,5—10,0 раз, превышающие содержание АК в фазе сорбента при условии протекания только мембранного распределения [16]. Это свидетельствует, что гидроксильные группы целлюлозы, расположенные в аморфных участках структуры полисахарида, выступают в качестве сорбционных центров цвиттерионов АК.

Сорбция АК увеличивается как при переходе от исходной целлюлозы к МКЦ, так и по мере увеличения содержания в ней карбоксильных групп (рис. 1), что позволяет предположить превалирующую роль карбоксильных групп в качестве сорбционных центров и реализации в фазе целлюлозного сорбента взаимодействия



т. е. локальная электронейтральность сохраняется за счет переноса протона от ионогенной группы МКЦ к карбоксильной группе АК. Реализация такого взаимодействия АК с МКЦ подтверждается постоянством pH раствора, а также данными ИК-спектроскопического исследования (рис. 2) [17]. Следует отметить, что в ИК-спектрах продуктов взаимодействия МКЦ с АК, полученных при их концентрации в растворе 0,02—0,05 моль/л, не наблюдается полос поглощения, характерных для ИК-спектров исходных АК. Это обусловлено, вероятно, небольшими величинами сорбции АК из этих растворов. Так, сорбция глицина МКЦ с обменной емкостью 3,3 ммоль/г из 0,02 и 0,05 моль/л растворов составляет 22,4 и 30 % от содержания карбоксильных групп в фазе сорбента. Для ϵ -АКК эти величины равны 26,7 и 39,4 % соответственно. В результате ИК-спектры продуктов взаимодействия всех исследованных АК с МКЦ близки к спектру исходной МКЦ, особенно в области ниже 1400 см^{-1} .

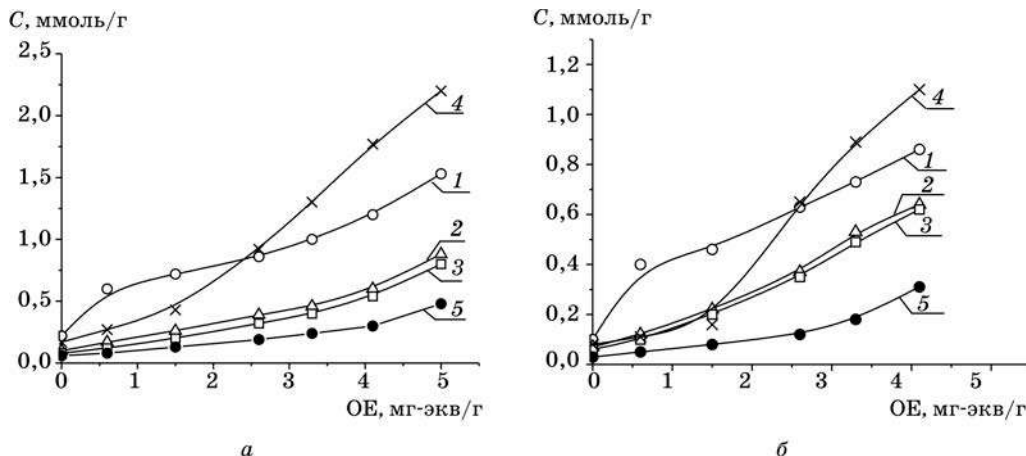
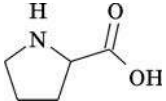


Рис. 1. Зависимость сорбции АК из их водных растворов с $\text{pH} = \text{pI}$ от содержания COOH -групп в МКЦ:
1 — глицин; 2 — валин; 3 — лейцин; 4 — ϵ -АКК;
5 — α -аланин; $C_{\text{исх}}$, ммоль/г: 0,05 (а); 0,02 (б)

Таблица 2

Химические формулы, изоэлектрические точки (pI) и константы кислотной (pK_1) и основной (pK_2 , pK_3) диссоциации АК

| № п/п | Название | Структурная формула | Мол. масса | pK_1 | pK_2 | pK_3 | pI |
|-------|-------------------|---|------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| 1 | Глицин | $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ | 75 | 2,35 | 9,78 | — | 6,1 |
| 2 | α -Аланин | $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{COOH})\text{—CH}_3$ | 89 | 2,35 | 9,87 | — | 6,1 |
| 3 | Валин | $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{COOH})\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ | 117 | 2,29 | 9,72 | — | 6,0 |
| 4 | Лейцин | $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ | 131 | 2,33 | 9,74 | — | 6,0 |
| 5 | Пролин |  | 115 | 2,00 | 10,6 | — | 6,3 |
| 6 | β -Аланин | $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2(\text{COOH})$ | 89 | 3,60 | 10,36 | — | 7,0 |
| 7 | γ -АМК* | $\text{NH}_2\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{—CH}_2(\text{COOH})$ | 103 | 4,03 | 10,56 | — | 7,3 |
| 8 | ϵ -АКК** | $\text{NH}_2\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{—CH}_2(\text{COOH})$ | 131 | 4,60 | 10,60 | — | 7,6 |

* γ -Аминомасляная кислота.

** ϵ -Аминокапроновая кислота.

Однако в области частот $1800\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ происходит некоторое уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1740 см^{-1} ($\nu(\text{C=O})$ МКЦ), значительное увеличение интенсивностей полос около 1610 и 1420 см^{-1} . Причем если в случае продуктов взаимодействия МКЦ с глицином интенсивность полосы поглощения 1610 см^{-1} меньше интенсивности полосы 1740 см^{-1} , то для ϵ -АКК интенсивности полос поглощения 1420 и 1610 см^{-1} превосходят интенсивность полосы 1740 см^{-1} . Это свидетельствует об образовании большего количества солевых связей, чем можно было бы ожидать исходя из предположе-

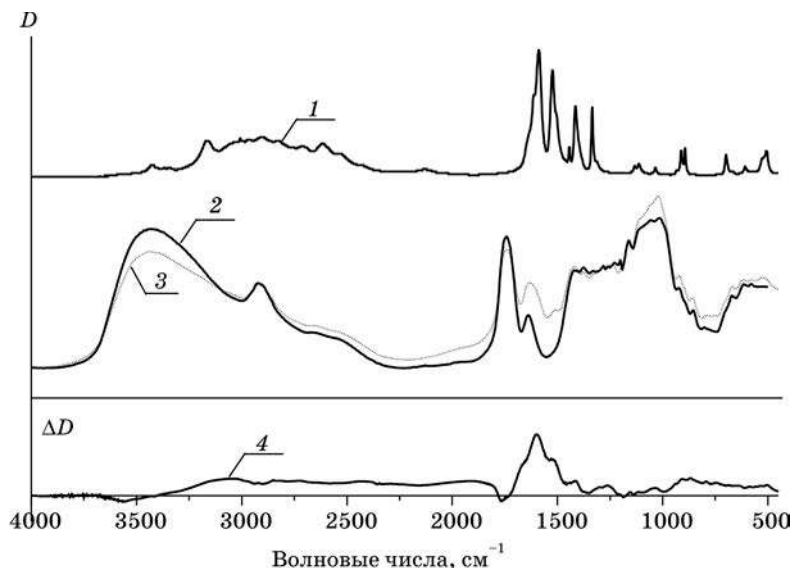


Рис. 2. ИК-спектры глицина (1), МКЦ-3 (2) и продукта взаимодействия глицина с МКЦ-3 (3); разностный спектр между 3 и 2 (4).
Содержание глицина в фазе МКЦ — 0,7 ммоль/г

ния, что сорбция ε -АКК МКЦ-4 происходит исключительно в соответствии с уравнением (1).

Зависимость величины сорбции всех исследованных α -АК от содержания карбоксильных групп в фазе МКЦ аналогична: содержание сорбированной α -АК монотонно возрастает с увеличением обменной емкости, причем при концентрациях α -АК в растворе 0,02 и 0,05 моль/л для всех образцов МКЦ сохраняется порядок сорбируемости: глицин > валин > лейцин > α -аланин [4], что объясняется как свойствами молекул АК в водных растворах, так и структурными особенностями образцов целлюлозных сорбентов.

В то же время зависимость сорбции ε -АКК образцами МКЦ с различным содержанием карбоксильных групп существенно отличается от зависимостей, характерных для α -АК: величина сорбции ε -АКК образцами МКЦ-1 и МКЦ-2 (содержание карбоксильных групп 0,6 и 1,5 ммоль/г соответственно) меньше, чем глицина, а образцами МКЦ-4 и МКЦ-5 (содержание карбоксильных групп 3,3 и 4,1 ммоль/г) она существенно превышает ее.

Вероятно, это обусловлено как строением молекулы ε -АКК, где аминная и карбоксильная группы разделены большим углеводородным радикалом, вследствие чего ослабляется влияние противоположно заряженных групп друг на друга, так и структурой образцов МКЦ различной степени окисления. Структура МКЦ-1 и МКЦ-2 практически полностью соответствует структуре исходной (рис. 3), в основном, кристаллической целлюлозы-I, а карбоксильные группы находятся в аморфных областях полимера, объемная доля которых составляет 18–20 %. Это предполагает близкую локализацию COOH -групп в данных образцах МКЦ.

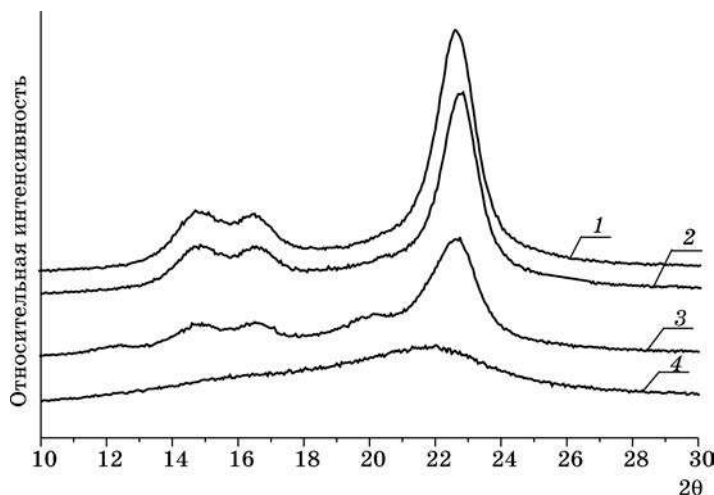


Рис. 3. Дифрактограммы образцов исходной целлюлозы (1); МКЦ-2 (2); МКЦ-4 (3); МКЦ-5 (4)

МКЦ-4 и МКЦ-5, полученные окислением целлюлозы высококонцентрированными растворами оксида азота (IV) в тетрахлорметане, отличаются более аморфной структурой и более высоким значением эффективной удельной поверхности по сравнению с исходной целлюлозой, МКЦ-1 и МКЦ-2. Расчет радиуса пор образцов МКЦ различной степени окисления, проведенный по уравнению Кельвина [18] из изотерм сорбции пентана, показал (рис. 4), что низкоокисленные МКЦ характеризуются таким же суммарным объемом пор и диапазоном их радиусов, как и исходная целлюлоза. У МКЦ-4 и МКЦ-5 заметно увеличивается суммарный объем и радиусы пор [19], что позволяет предположить отсутствие в этих образцах стерических препятствий для проникновения цвиттерионов ϵ -АК в фазу набухшей МКЦ.

Таким образом, основными сорбционными центрами для сорбции АК МКЦ являются гидроксильные и карбоксильные группы, причем взаимодействие COOH -групп МКЦ с цвиттерионами АК энергетически более выгодно по сравнению с OH -группами. При этом структурные особенности образцов МКЦ различной степени окисления оказывают влияние только в случае сорбции АК с достаточно большими углеводородными радикалами.

Из всех исследованных АК четыре относятся к одному гомологическому ряду α -АК (глицин, α -аланин, валин, лейцин) и в водном растворе при $\text{pH} = \text{pI}$ они существуют в форме цвиттерионов. При контакте МКЦ с водными растворами α -АК происходит распределение их цвиттерионов между фазами внешнего раствора и сорбента с последующей реализацией взаимодействия по уравнению (1). В идеальном случае взаимодействие α -АК с карбоксильными группами МКЦ зависит от кислотности карбоксильной группы сорбата, т. е. ее способности оттянуть к себе протон от ионогенной группы МКЦ до расстояния наибольшего сближения. Постулируется, что для α -АК это расстояние зависит только от размеров аминогруппы и не зависит от остальной части молекулы. Следовательно, селективность сорбции α -АК катионитами

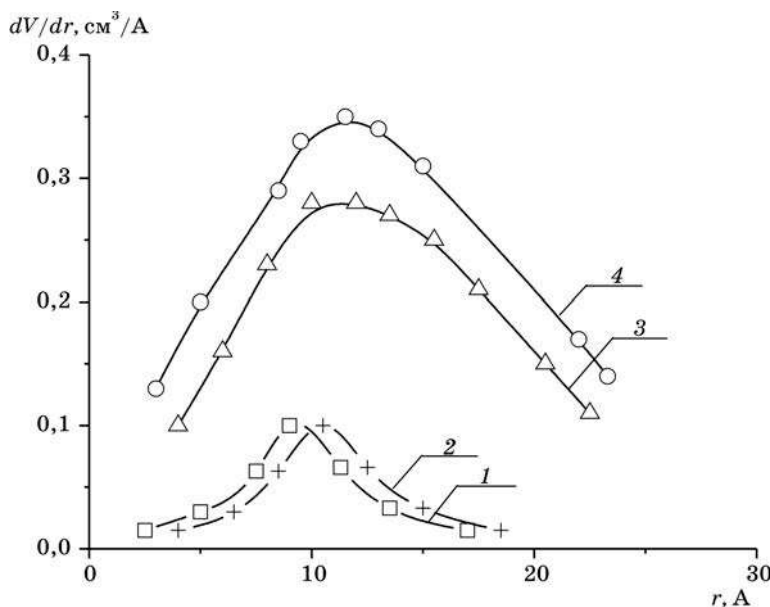


Рис. 4. Распределение пор по размерам в целлюлозных образцах, рассчитанное по изотермам сорбции пентана:
1 — исходная целлюлоза; 2 — МКЦ-2; 3 — МКЦ-4; 4 — МКЦ-5

должна в основном определяться величиной pK_1 , разница значений которой для α -АК столь незначительна, что вряд ли может влиять на избирательность их поглощения МКЦ.

Тем не менее полученные нами данные свидетельствуют о селективной сорбции α -АК из их водных растворов в изоэлектрической области значений рН [17]. Причем порядок сорбируемости из очень разбавленных растворов ($0-1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) существенно отличается от порядка сорбируемости α -АК из растворов более высокой концентрации.

СОРБЦИЯ МКЦ АК ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим закономерности сорбции МКЦ α -АК из разбавленных водных растворов, где молекулы растворенного вещества не взаимодействуют между собой ни в растворе, ни в адсорбционной фазе и изменение концентрации сорбата в обеих фазах не влияет на структуру воды.

Сорбция МКЦ α -АК из разбавленных растворов ($0-1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) характеризуется типом изотерм Лэнгмюра (рис. 5), поэтому для описания этого процесса мы применили теорию стехиометрической локализованной сорбции [20], в которой сорбционный процесс рассматривается как квазихимическая реакция присоединения и в качестве компонентов сорбционной фазы выступают комплексы, сорбат-сорбционные центры и свободные сорбционные центры, не связанные с сорбатом.

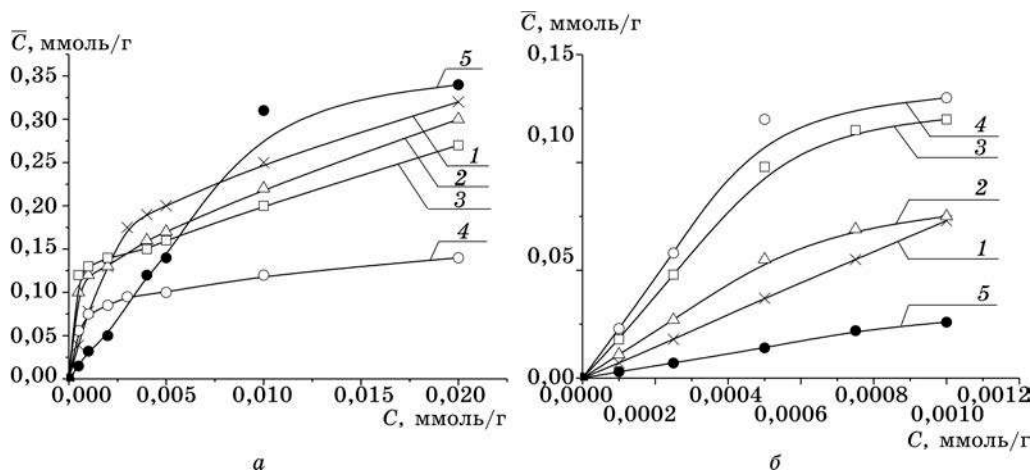


Рис. 5. Изотермы сорбции МКЦ-4 α -АК из их водных растворов с концентрацией $(0,1–1,0) \cdot 10^{-3}$ (а) и $(5,0–20,0) \cdot 10^{-3}$ (б) моль/л (рН = рI):
1 — глицин; 2 — валин; 3 — лейцин; 4 — α -аланин; 5 — пролин

Уравнение стехиометрической локализованной сорбции имеет вид

$$\bar{C} = \frac{C \cdot K \cdot K_0}{1 + K \cdot C} \quad (2)$$

или в обратных координатах

$$\frac{1}{\bar{C}} = \frac{1}{K \cdot K_0} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{K_0}, \quad (3)$$

где K — константа сорбционного уравнения, г/ммоль; K_0 — предельная сорбционная емкость, ммоль/г; \bar{C} — содержание сорбата в фазе сорбента, ммоль/г; C — концентрация сорбата в равновесном растворе, ммоль/г.

В соответствии с описанной сорбционной моделью между величинами $1/\bar{C}$ и $1/C$ должна существовать линейная зависимость, угловой коэффициент которой равен $1/K \cdot K_0$, а отсекаемый на оси ординат отрезок равен $1/K_0$. В уравнении (2) константа K , как и константа b в уравнении Лэнгмюра, имеет размерность и величина ее зависит от способа выражения концентрации и величины удельной сорбции, т. е. константа сорбционного равновесия в уравнении (2) не является термодинамической константой равновесия.

Из рис. 6 видно, что уравнение (3) хорошо описывает сорбцию МКЦ α -АК из разбавленных водных растворов в интервале концентраций $0–1 \cdot 10^{-3}$ моль/л [21, 22].

Из уравнения (2) при переходе к бесконечно малым равновесным концентрациям следует:

$$\lim_{C \rightarrow 0} (\bar{C}/C)_{C \rightarrow 0} = K_d = K \cdot K_0, \quad (4)$$

где K_d — безразмерная константа межфазного распределения α -АК в моляльной шкале (для разбавленных водных растворов моляльности практически равны молярностям).

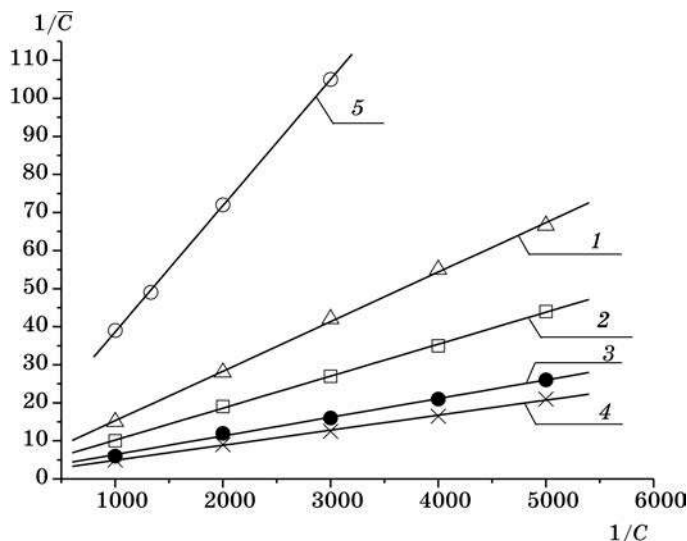


Рис. 6. Изотермы сорбции МКЦ-4 АК из их разбавленных водных растворов в обратных координатах:

1 — глицин; 2 — α -аланин; 3 — валин; 4 — лейцин;
5 — пролин

Величина K_d является термодинамической константой межфазного распределения α -АК, и свободная энергия Гиббса (ΔG_t) переноса их из внешнего раствора в фазу МКЦ может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta G_t = -2,3 RT \lg K_d. \quad (5)$$

Для оценки инкрементов групп в составе молекулы α -АК в величину K_d использовали экспериментально установленное и широко применяемое в исследованиях по экстракции [23] соотношение между инкрементами CH_3 - и CH_2 -групп в $\lg K_d$:

$$I_{\text{CH}_2} = \frac{4}{3} \cdot I_{\text{CH}}, \text{ т. е. } I_{\text{C}} = I_{\text{H}} = I_{\text{сфб}}. \quad (6)$$

С учетом соотношения (6) для α -АК может быть записано уравнение

$$\lg K_d = I_{\text{пол}} + (m + n) I_{\text{сфб}}, \quad (7)$$

где $I_{\text{пол}}$ — инкремент глицина; m и n — число атомов С и Н соответственно в боковом радикале α -АК; $I_{\text{сфб}}$ — сольвофобный инкремент каждого из этих атомов.

Справедливость этого уравнения подтверждается прямолинейной зависимостью $\lg K_d$ от суммы $(m + n)$, представленной на рис. 7.

Сольвофобные (гидрофобные) слагаемые в ΔG_t рассчитывали из соотношения

$$\Delta G_{t(\text{сфб})} = -2,3RT(m + n) I_{\text{сфб}}. \quad (8)$$

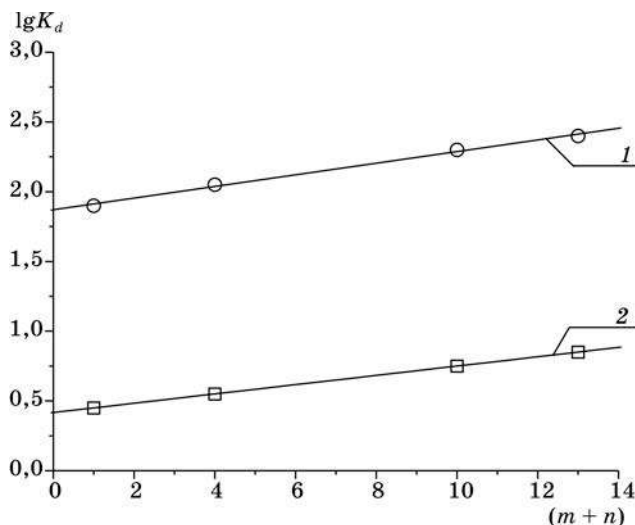


Рис. 7. Зависимость $\lg K_d$ от суммы атомов С и Н в боковом радикале α -АК при сорбции их из разбавленных водных растворов:
1 — МКЦ-4; 2 — КВ-4n2(H⁺)

Значения K_0 , K , K_d , I_{CH_2} , ΔG_t , $\Delta G_{t(\text{пол})}$ и $\Delta G_{t(\text{сфб})}$ для сорбции α -аминокислот из разбавленных водных растворов приведены в табл. 3. Характерно, что полярные слагаемые свободной энергии сорбции Гиббса, рассчитанные по разности $\Delta G_{t(\text{пол})} = \Delta G_t - \Delta G_{t(\text{сфб})}$, хорошо совпадают со значениями ΔG_t для глицина. Порядок избирательности сорбции α -АК из разбавленных водных растворов ($C_{\text{равн}} \div 0,0-1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г) соответствует правилу Траубе, т. е. наиболее избирательно сорбируется лейцин, имеющий наибольшую массу углеводородного радикала и проявляющий наибольший гидрофобный эффект [24]. Вместе с тем сорбция всех исследованных α -АК из разбавленных водных растворов является термодинамически выгодной благодаря преобладанию вклада полярного слагаемого $\Delta G_{t(\text{пол})}$ в ΔG_t , обусловленного взаимодействиями цвиттерионных групп α -АК и функциональных (карбоксильных и гидроксильных) групп МКЦ.

Обращает на себя внимание некоторое уменьшение предельной сорбционной емкости (K_0) при переходе от глицина к α -аланину, валину и лейцину, что может быть обусловлено частичным экранированием сорбционных центров МКЦ большими углеводородными радикалами α -АК. Для сравнения в табл. 3 приведены параметры сорбции α -АК синтетическим карбоксильным катионитом КВ-4n2(H⁺). Видно, что величина для переноса из воды в фазу КВ-4n2(H⁺) равна 0,09. Это составляет ≈ 11 % от значения гидрофобного эффекта, т. е. от величины I_{CH_2} , соответствующей переносу CH_2 -групп из воды в фазу углеводорода (например, для переноса из воды в фазу декана $I_{\text{CH}_2} = 0,7$ [23]). Для переноса из воды в фазу МКЦ $I_{\text{CH}_2} = 0,18$, что составляет ≈ 26 % от значения гидрофобного эффекта.

Таблица 3

Параметры сорбции МКЦ-4 и КБ-4n2(H⁺) АК из водных растворов с pH = pI

| Аминокислота | K_0 , ммоль/г | K , г/ммоль | K_d | $\lg K_d$ | I_{CH_2} | ΔG_t , кДж/моль | $\Delta G_{t(\text{пол})}$, кДж/моль | $\Delta G_{t(\text{сфб})}$, кДж/моль |
|-------------------------|-----------------|---------------|-------|-----------|-------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| МКЦ | | | | | | | | |
| Глицин | 0,80 | 95 | 77 | 1,88 | — | –10,5 | –10,5 | — |
| α -Аланин | 0,77 | 151 | 116 | 2,06 | 0,18 | –11,5 | –10,5 | –1,0 |
| Валин | 0,67 | 301 | 202 | 2,31 | 0,18 | –12,9 | –9,9 | –3,0 |
| Лейцин | 0,62 | 410 | 254 | 2,40 | 0,18 | –13,4 | –9,4 | –4,0 |
| β -Аланин | 1,10 | 146 | 161 | 2,21 | — | –12,4 | –11,4 | –1,0 |
| ε -АКК | 1,21 | 249 | 299 | 2,48 | — | –13,9 | –9,9 | –4,0 |
| γ -АМК | 1,41 | 324 | 454 | 2,66 | — | –14,9 | –12,9 | –2,0 |
| КБ-4n2(H ⁺) | | | | | | | | |
| Глицин | 0,25 | 13 | 3,2 | 0,50 | — | –2,8 | –2,8 | — |
| α -Аланин | 0,20 | 19 | 3,8 | 0,58 | 0,08 | –3,2 | –2,8 | –0,4 |
| Валин | 0,14 | 36 | 5,0 | 0,70 | 0,08 | –3,9 | –2,7 | –1,2 |
| Лейцин | 0,12 | 56 | 6,7 | 0,83 | 0,08 | –4,7 | –3,1 | –1,6 |

Характерной особенностью сорбции МКЦ α -АК из разбавленных водных растворов по сравнению с КБ-4n2(H⁺) является значительно более высокий вклад полярного инкремента в ΔG_t [25]. Разность величин $(I_{\text{пол}})_{\text{МКЦ}}$ и $(I_{\text{пол}})_{\text{КБ-4n2(H}^+ \text{)}}$ при сорбции α -АК из водных растворов составляет 1,38, т. е.

$$I_{\text{пол(МКЦ)}} = 1,38 + I_{\text{пол(КБ)}}. \quad (9)$$

Из приведенного уравнения (9) следует, что для каждой АК величина K_d для МКЦ по крайней мере на порядок выше величины K_d для КБ-4n2(H⁺). Это обусловлено тем, что значения для обоих ионитов различаются незначительно, а значения $I_{\text{пол}}$ — гораздо больше, чем на единицу. Столь существенная разница инкрементов полярных взаимодействий в случае МКЦ и КБ-4n2(H⁺) может быть обусловлена как более высокой степенью ионизации ионогенных групп МКЦ (pK \approx 4) по сравнению с КБ-4n2(H⁺) (pK \approx 7), так и вкладом гидроксильных групп целлюлозного сорбента.

Для выяснения роли гидроксильных групп в структуре МКЦ на сорбцию α -АК из разбавленных водных растворов нами исследованы параметры сорбции данных сорбатов исходной немодифицированной целлюлозой (рис. 8) [16]. Установлено, что сорбция α -АК исходной целлюлозой из растворов с pH = pI в области равновесных концентраций 0,0—5 · 10^{–3} ммоль/г хорошо описывается уравнением стехиометрической локализованной сорбции, причем сохраняется тот же порядок сорбируемости, что и на МКЦ, т. е. количество сорбированной α -АК возрастает по мере увеличения длины бокового радикала.

Процесс характеризуется значительно меньшими значениями K_0 и K_d . Однако расчет вклада $I_{\text{сфб}} (I_{\text{CH}_2})$ в логарифм константы распределения α -АК между фазами раствора сорбента и внешнего раствора, рассчитанный как разность $\lg K_d$ α -аланина и глицина, дал значение $I_{\text{CH}_2} = 0,18$, что соответствует сольвофобному эффекту в случае МКЦ.

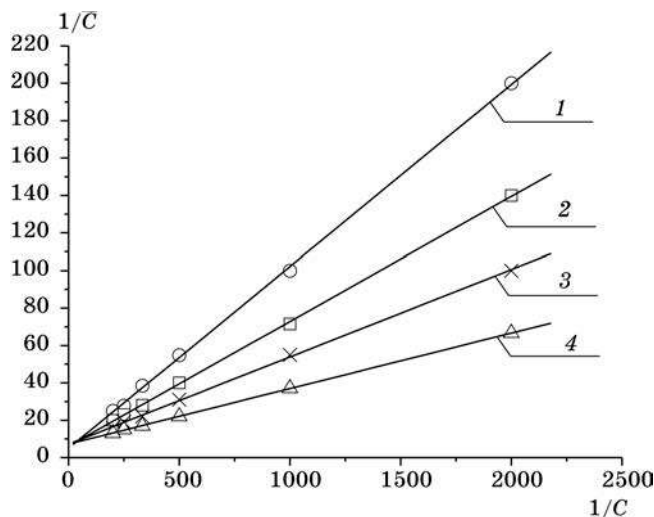


Рис. 8. Изотермы сорбции исходной целлюлозой АК
из их разбавленных водных растворов с $\text{pH} = \text{pI}$:
1 — глицин; 2 — α -аланин; 3 — валин; 4 — лейцин

Значения свободной энергии сорбции α -АК исходной целлюлозой меньше по сравнению с МКЦ, что обусловлено уменьшением вклада $\Delta G_{t(\text{пол})}$ в ΔG_t . Учитывая, что в исходной целлюлозе сорбционными центрами для α -АК могут являться только гидроксильные группы, логично предположить, что $I_{\text{пол}} = 1,00$ характеризует вклад именно ОН-групп целлюлозы. Этот вывод подтверждается тем, что разность величин $(I_{\text{пол}})_{\text{МКЦ}}$ и $(I_{\text{пол}})_{\text{КВ-4п2(H}^+)}$ составляет 1,38, т. е. близка к величине $I_{\text{пол}}$ в случае сорбции α -АК исходной целлюлозой.

При сорбции МКЦ α -АК из разбавленных водных растворов неожиданным является то, что изотерма сорбции L -пролина, у которого молекулярная масса бокового радикала почти такая же, как у лейцина (55 и 57 соответственно), проходит даже ниже изотермы сорбции глицина, боковой радикал у которого отсутствует [26]. Вероятно, низкая сорбируемость L -пролина по сравнению с аминокарбоновыми кислотами обусловлена очень высоким сродством иминогруппы L -пролина к воде. Действительно, растворимость L -пролина в воде при 25 °С равна 14,1 моль/л [27], а растворимость лейцина — 0,16 моль/л [28]. Это связано с тем, что протон проявляет гораздо более высокое сродство к иминогруппе, чем аминокгруппе [16], т. е. иминогруппа L -пролина — более сильное основание Льюиса в сравнении с аминокгруппой лейцина.

Сорбция МКЦ β -, γ - и ε -АК из разбавленных водных растворов с pH , соответствующим изоэлектрической точке, имеет свои особенности по сравнению с сорбцией α -АК, что, вероятно, обусловлено их физико-химическими свойствами. Значения pK_1 для этих аминокислот значительно больше pK_1 для α -АК и увеличиваются по мере роста расстояния между amino- и карбоксильными группами (см. табл. 2). Вместе с тем нами установлено, что уравнение стехиометрической локализованной сорбции, использованное для описания молеку-

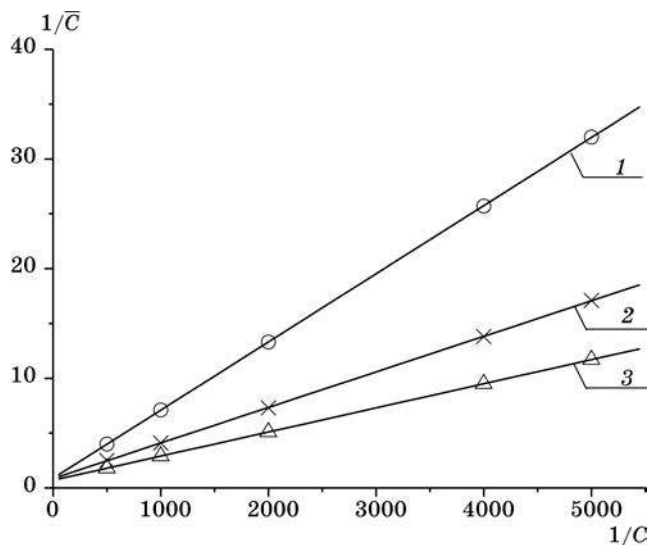


Рис. 9. Изотермы сорбции МКЦ-4 АК
из их разбавленных водных растворов:
1 — β -аланин; 2 — ϵ -АКК; 3 — γ -АМК

лярной сорбции МКЦ α -АК, хорошо описывает и сорбцию целлюлозным сорбентом β -, γ - и ϵ -АК из их разбавленных водных растворов (рис. 9), а значения K_d , рассчитанные по уравнению (2) и по начальному наклону изотерм сорбции, хорошо соизмеримы.

Параметры сорбции МКЦ-4 β -аланина, γ -АМК и ϵ -АКК из их разбавленных водных растворов ($C \div 0,0\text{—}1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г) с $pH = pI$ представлены в табл. 3. Прежде всего следует отметить существенное увеличение предельной сорбционной емкости МКЦ по отношению к β -, γ - и ϵ -АК, а также некоторый рост константы распределения и свободной энергии Гиббса, наиболее заметный при увеличении расстояния между амино- и карбоксильной группами в молекуле АК.

Полагают [29, 30], что свободная энергия переноса одного моля CH_2 -групп аминокислоты из внешнего раствора в фазу сорбента не зависит от взаимного расположения амино- и карбоксильных групп, т. е. $\Delta G_{t(cфб)}$ не изменяется при переходе от α -АК к β -, γ - и ϵ -АК (так называемым балоформенным изомерам). Приняв, что $I_{CH_2} = 0,18$ при сорбции МКЦ α -АК из водных растворов сохраняет свое значение при сорбции их балоформенных изомеров, мы произвели расчет $\Delta G_{t(пол)}$ и $\Delta G_{t(cфб)}$ в свободную энергию Гиббса сорбции β -аланина, γ -аминомасляной и ϵ -аминокапроновой кислот. Полученные результаты (см. табл. 3) свидетельствуют о возрастании роли полярных взаимодействий при переходе от α -АК к их балоформенным изомерам. Действительно, по мере удаления друг от друга амино- и карбоксильной групп в молекуле АК уменьшается влияние отрицательно заряженной COO^- -группы и взаимодействие NH_3 -группы с карбоксильной группой целлюлозного сорбента становится энергетически более выгодным.

Таким образом, в области разбавленных водных растворов АК, где процесс распределения их цвиттерионов между фазами внешнего раствора и сорбента не осложнен ассоциацией молекул АК и их влиянием на структуру воды, сорбция АК является термодинамически выгодной благодаря преобладанию вклада полярного слагаемого свободной энергии Гиббса, обусловленного взаимодействием цвиттерионных групп с карбоксильными и гидроксильными группами целлюлозного сорбента. При этом избирательность сорбции МКЦ α -АК определяется гидрофобным эффектом, возрастающим с увеличением длины бокового радикала. Переход от α - к β -, γ - и ε -АК приводит к росту сорбируемости их МКЦ за счет увеличения полярного слагаемого свободной энергии Гиббса и объясняется ослаблением влияния COO^- -группы цвиттериона на сорбционный процесс по мере удаления ее от NH_3 -группы.

СОРБЦИЯ α -АК МКЦ ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Ранее было показано, что сорбция МКЦ α -АК из разбавленных водных растворов ($C \div 0,0\text{—}1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г) описывается уравнением стехиометрической локализованной сорбции, а между величинами $1/\bar{C}$ и $1/C$ существует линейная зависимость, угловой коэффициент которой равен $1/KK_0$, а отсекаемый на оси ординат отрезок равен $1/K_0$.

Между тем из рис. 10 видно, что уравнение стехиометрической локализованной сорбции хорошо описывает сорбцию МКЦ α -АК не только из разбавленных водных растворов, но также и из бинарных сред вода — этанол [21, 22, 31, 32]. Аналогичные результаты получены и для синтетического карбоксильного катионита КБ-4п2(H^+).

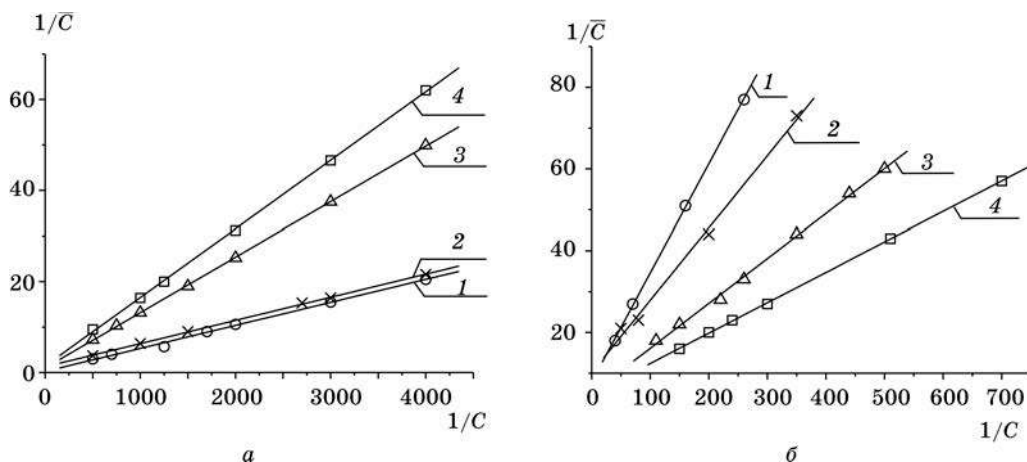


Рис. 10. Изотермы сорбции МКЦ-4(а) и КБ-4п2(H^+) (б) валина из водно-этанольных растворов с различной мольной долей спирта (N_0): 1 — 0,0; 2 — 0,27; 3 — 0,54; 4 — 0,73

Таблица 4

Параметры сорбции МКЦ-4 α -АК из водно-этанольных растворов

| Амино-кислота | N_0 | K_0 , ммоль/г | K_d | $\lg K_d$ | I_{CH_2} | ΔG_t , кДж/моль | $\Delta G_{t(\text{сфб})}$, кДж/моль | $\Delta G_{t(\text{пол})}$, кДж/моль |
|------------------|-------|-----------------|-------|-----------|-------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Глицин | 0,00 | 0,80 | 77 | 1,88 | — | -10,5 | — | -10,5 |
| | 0,10 | 0,78 | 117 | 2,07 | — | -11,6 | — | -11,6 |
| | 0,27 | 0,77 | 185 | 2,27 | — | -12,8 | — | -12,8 |
| | 0,54 | 0,70 | 238 | 2,38 | — | -13,3 | — | -13,3 |
| | 0,73 | 0,62 | 308 | 2,49 | — | -13,9 | — | -13,9 |
| | 0,80 | 0,57 | 285 | 2,45 | — | -13,7 | — | -13,7 |
| α -Аланин | 0,00 | 0,77 | 116 | 2,06 | 0,18 | -11,5 | -1,0 | -10,5 |
| | 0,10 | 0,76 | 141 | 2,15 | 0,08 | -12,0 | -0,4 | -11,6 |
| | 0,27 | 0,74 | 180 | 2,26 | -0,01 | -12,7 | 0,1 | -12,8 |
| | 0,54 | 0,60 | 148 | 2,17 | -0,21 | -12,2 | 1,2 | -13,4 |
| | 0,73 | 0,53 | 142 | 2,15 | -0,34 | -12,0 | 1,9 | -13,9 |
| | 0,80 | 0,48 | 130 | 2,11 | -0,34 | -11,8 | 1,9 | -13,7 |
| Валин | 0,00 | 0,67 | 202 | 2,31 | 0,18 | -12,9 | -3,0 | -9,9 |
| | 0,10 | 0,65 | 198 | 2,30 | 0,08 | -12,9 | -1,3 | -11,6 |
| | 0,27 | 0,59 | 190 | 2,28 | -0,01 | -12,8 | 0,2 | -13,0 |
| | 0,54 | 0,50 | 81 | 1,91 | -0,21 | -10,7 | 3,5 | -14,2 |
| | 0,73 | 0,43 | 65 | 1,81 | -0,34 | -10,1 | 5,7 | -15,8 |
| | 0,80 | 0,40 | 44 | 1,64 | -0,34 | -9,2 | 5,7 | -14,9 |
| Лейцин | 0,00 | 0,62 | 254 | 2,40 | 0,18 | -13,4 | -4,0 | -9,4 |
| | 0,10 | 0,61 | 223 | 2,35 | 0,08 | -13,2 | -1,8 | -11,4 |
| | 0,27 | 0,59 | 190 | 2,28 | -0,01 | -12,8 | 0,2 | -13,0 |
| | 0,54 | 0,48 | 65 | 1,81 | -0,21 | -10,1 | 4,7 | -15,8 |
| | 0,73 | 0,42 | 25 | 1,40 | -0,34 | -7,8 | 7,6 | -15,4 |
| | 0,80 | 0,40 | 20 | 1,30 | -0,34 | -7,3 | 7,6 | -14,9 |

Численные значения K_0 , K_d , ΔG_t , $\Delta G_{t(\text{пол})}$ и $\Delta G_{t(\text{сфб})}$, приведенные в табл. 4 и 5, для всех исследованных α -АК значительно выше у МКЦ по сравнению с КБ(H^+). Общей закономерностью для обоих сорбентов является пересечение изотерм ΔG_t — N_0 для всех α -АК при одном значении N_0 и обращение порядка их чередования при значениях N_0 , расположенных правее точки пересечения изотерм (рис. 11).

До точки пересечения ($N_0 = 0,18$ и $N_0 = 0,28$ для КБ-4n2(H^+) и МКЦ соответственно) чередование изотерм ΔG_t — N_0 описывается правилом Траубе, т. е. сильнее сорбируется α -АК с большей массой углеводородного радикала. При значениях N_0 , расположенных правее точки пересечения, наблюдается обращение правила Траубе: обоими сорбентами сильнее всего сорбируется глицин, у которого боковой радикал отсутствует, а слабее всего лейцин с наибольшей массой углеводородного радикала [22]. Обнаруженная закономерность может быть объяснена на основе принципа аддитивности свободной энергии межфазного распределения АК.

При всех составах бинарного раствора (см. табл. 4) величина $\Delta G_{t(\text{пол})}$ непрерывно возрастает с увеличением N_0 и всегда вносит термодинамически выгодный вклад в свободную энергию сорбции ΔG_t . Поэтому обращение правила Траубе не связано с зависимостью $I_{\text{пол}}$ от N_0 (рис. 12).

Таблица 5

Параметры сорбции КБ-4n2(H⁺) α-АК из водно-этанольных растворов

| Аминокислота | N_0 | K_0 , ммоль/г | K_d | $\lg K_d$ | I_{CH_2} | ΔG_t , кДж/моль | $\Delta G_{t(сфб)}$, кДж/моль | $\Delta G_{t(пол)}$, кДж/моль |
|--------------|-------|--------------------|-------|-----------|------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Глицин | 0,00 | 0,25 | 3,2 | 0,50 | — | -2,8 | — | -2,8 |
| | 0,10 | 0,24 | 3,6 | 0,56 | — | -3,1 | — | -3,1 |
| | 0,27 | 0,23 | 5,5 | 0,74 | — | -4,1 | — | -4,1 |
| | 0,54 | 0,20 | 12,0 | 1,08 | — | -6,0 | — | -6,0 |
| | 0,73 | 0,17 | 19,0 | 1,28 | — | -7,2 | — | -7,2 |
| | 0,80 | 0,15 | 21,3 | 1,33 | — | -7,5 | — | -7,5 |
| α-Аланин | 0,00 | 0,20 | 3,8 | 0,58 | 0,08 | -3,2 | -0,4 | -2,8 |
| | 0,10 | 0,20 | 4,0 | 0,60 | 0,02 | -3,4 | -0,1 | -3,5 |
| | 0,27 | 0,19 | 4,9 | 0,69 | -0,05 | -3,9 | 0,3 | -4,2 |
| | 0,54 | 0,17 | 8,7 | 0,94 | -0,14 | -5,3 | 0,8 | -6,1 |
| | 0,73 | 0,14 | 12,9 | 1,11 | -0,17 | -6,2 | 1,0 | -7,2 |
| | 0,80 | 0,13 | 13,1 | 1,12 | -0,21 | -6,3 | 1,2 | -7,5 |
| Валин | 0,00 | 0,14 | 5,0 | 0,70 | 0,08 | -3,9 | -1,2 | -2,7 |
| | 0,10 | 0,14 | 4,3 | 0,63 | 0,02 | -3,5 | -0,3 | -3,2 |
| | 0,27 | 0,13 | 3,8 | 0,58 | -0,05 | -3,2 | 0,8 | -4,0 |
| | 0,54 | 0,12 | 5,9 | 0,77 | -0,14 | -4,3 | 2,4 | -7,7 |
| | 0,73 | 0,11 | 7,2 | 0,86 | -0,17 | -4,8 | 2,9 | -8,5 |
| | 0,80 | 0,10 | 8,0 | 0,90 | -0,21 | -5,0 | -3,5 | -9,0 |
| Лейцин | 0,00 | 0,12 | 6,7 | 0,83 | 0,08 | -4,7 | -1,6 | -3,1 |
| | 0,10 | 0,12 | 5,0 | 0,70 | 0,02 | -3,9 | -0,4 | -3,5 |
| | 0,27 | 0,12 | 3,5 | 0,54 | -0,05 | -3,0 | 1,1 | -4,1 |
| | 0,54 | 0,11 | 4,4 | 0,64 | -0,14 | -3,6 | 3,1 | -6,7 |
| | 0,73 | 0,10 | 5,8 | 0,76 | -0,17 | -4,3 | 3,8 | -8,1 |
| | 0,80 | 0,09 | 5,7 | 0,76 | -0,21 | -4,3 | 4,7 | -9,0 |

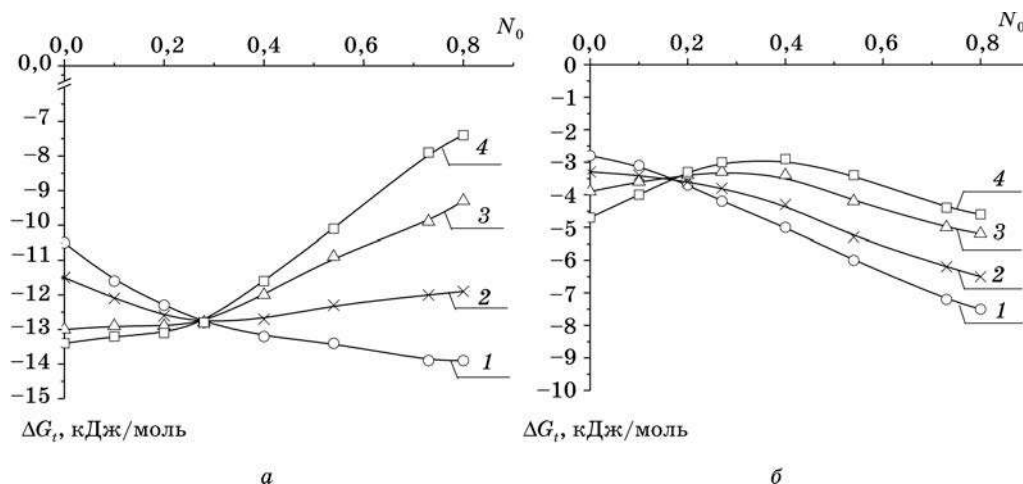


Рис. 11. Зависимость свободной энергии сорбции α-АК из разбавленных водно-этанольных растворов МКЦ-4 (а) и КБ-4n2(H⁺) (б) от мольной доли спирта:
1 — глицин; 2 — α-аланин; 3 — валин; 4 — лейцин

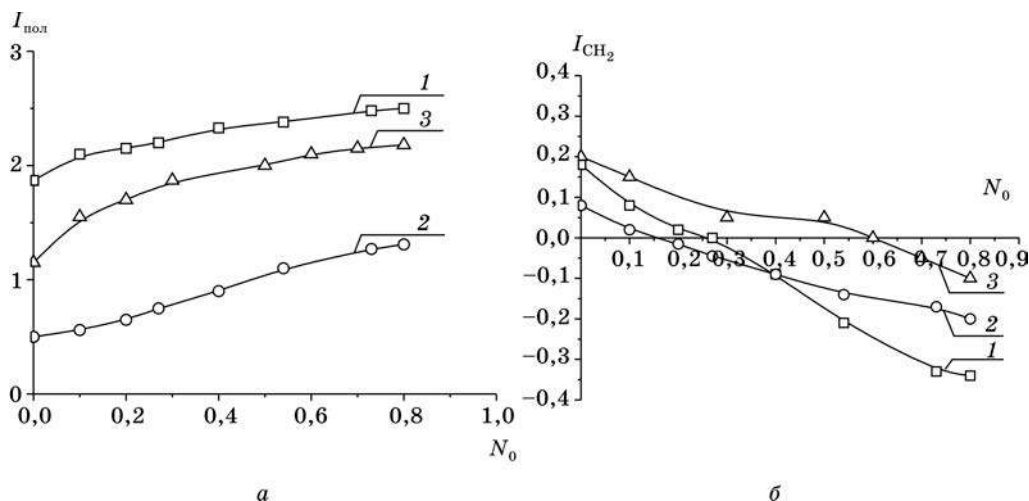


Рис. 12. Зависимость $I_{\text{пол}} - N_0$ (а) и $I_{\text{CH}_2} - N_0$ (б) при сорбции α -АК:
1 — МКЦ; 2 — КБ-4n2(H⁺); 3 — МКЦ (Ca²⁺)

Иную картину обнаруживает зависимость $I_{\text{CH}_2} - N_0$ для обоих сорбентов. Значения I_{CH_2} положительны в водно-этанольных растворах АК с мольной долей спирта меньше 0,28 для МКЦ и 0,18 для КБ и отрицательны (т. е. термодинамически невыгодны) при $N_0 > 0,28$ и 0,18 соответственно для обоих сорбентов. При $N_0 = 0,28$ в случае МКЦ и $N_0 = 0,18$ в случае КБ-4n2(H⁺) I_{CH_2} становятся равными нулю.

Повышение концентрации спирта в системе сопровождается разрушением трехмерной структуры воды [33], уменьшением гидрофобного эффекта, который переходит в значительно меньший по величине сольвофобный эффект. С другой стороны, с ростом концентрации спирта растет полярность раствора фазы катионита и его сольвофобный эффект, характеризующийся свободной энергией выноса гидрофобных радикалов из этой фазы во внешний раствор, возрастает. Таким образом, два процесса, развивающиеся по мере увеличения концентрации спирта в бинарном растворе, протекают противоположным образом: весьма сильный при $N_0 = 0,0$ гидрофобный эффект внешнего раствора переходит по мере увеличения концентрации спирта в быстро уменьшающийся сольвофобный эффект внешнего раствора. С другой стороны, по мере увеличения N_0 и возрастания полярности раствора фазы катионита начальный невысокий сольвофобный эффект этого раствора начинает возрастать (т. е. растет свободная энергия выноса гидрофобных радикалов из этого раствора). В результате достигается такой состав внешнего раствора, при котором сольвофобные эффекты обеих фаз выравниваются. При этом составе раствора инкремент CH_2 -группы становится равным нулю и кривая $I_{\text{CH}_2} - N_0$ пересекает ось абсцисс (см. рис. 12, б).

Таким образом, физический смысл точки пересечения изотерм сорбции заключается в том, что при соответствующем ей составе внешнего раствора значения инкрементов боковых радикалов α -АК становятся равными нулю, а зна-

чения ΔG_t всех АК становятся равными величине ΔG_t глицина [34]. При значениях N_0 , расположенных правее точки пересечения кривых $\Delta G_t - N_0$, сольвофобный эффект раствора фазы сорбента больше сольвофобного эффекта внешнего раствора и CH_2 -группы выталкиваются из раствора фазы сорбента во внешний раствор. Перенос CH_2 -групп из внешнего раствора в раствор фазы ионита становится термодинамически невыгодным, причем эта невыгодность тем больше, чем больше масса углеводородного радикала, и в этом заключается причина обращения правила Траубе при значениях N_0 , превышающих мольную долю спирта в точке пересечения кривых $\Delta G_t - N_0$.

Рост полярности и сольвофобного эффекта раствора фазы МКЦ с увеличением мольной доли спирта в растворе можно объяснить следующим образом. С увеличением N_0 уменьшается степень набухания МКЦ и наблюдается своеобразное расслоение в фазе целлюлозного ионита. Гидрофобная поверхность матрицы сокращается, при этом объемная концентрация гидрофобных центров уменьшается и растет объемная концентрация полярных центров, что сопровождается возрастанием сольвофобного эффекта фазы сорбента. Другая причина роста полярности и сольвофобного эффекта может заключаться в том, что взаимодействие амфифильных молекул спирта с ионитом протекает таким образом, что их гидрофобные радикалы ориентируются в направлении гидрофобных центров матрицы ионита, а полярные ОН-группы ориентируются в сторону полярных групп ионита. При такой ориентации ослабляется экранирование силовых полей ОН-групп углеводородными радикалами и полярность раствора фазы ионита растет. Вероятно, у катионита КБ-4n2(H^+), обладающего сильной гидрофобной матрицей, что проявляется в увеличении степени набухания в водно-этанольных растворах в интервале $N_0 \div 0,0-0,4$, эта причина возрастания полярности с ростом концентрации спирта преобладает (рис. 13).

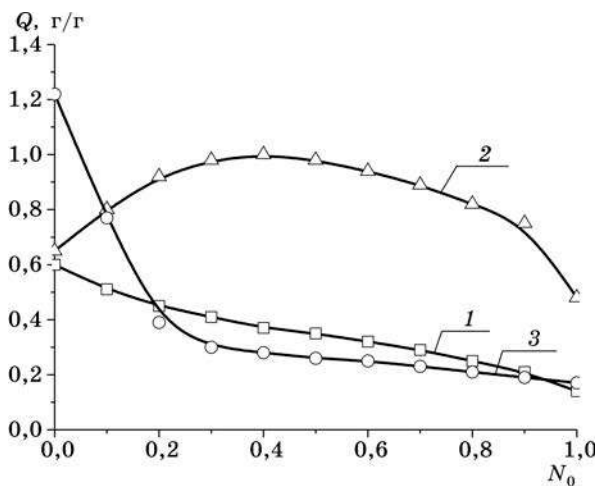


Рис. 13. Зависимость степени набухания сорбентов от мольной доли спирта в бинарном водно-этанольном растворе:
1 — МКЦ; 2 — КБ-4n2(H^+); 3 — МКЦ (Ca^{2+})

Из рис. 12 также видно, что значения $I_{\text{пол}}$ при фиксированных N_0 для МКЦ значительно выше, чем для КБ-4n2(H^+), что может быть обусловлено как значительно большими значениями констант диссоциации COOH -групп МКЦ, так и влиянием OH -групп целлюлозы [35].

Использование исходной немодифицированной целлюлозы для оценки роли гидроксильных групп МКЦ в сорбции α -АК из их бинарных водно-этанольных растворов не вполне корректно, так как в процессе окисления изменяется не только функциональный состав целлюлозы, но и структура особенно сильно окисленных образцов (МКЦ-4, МКЦ-5) [36]. Обычно для исследования процессов распределения АК между фазами внешнего раствора и синтетического ионита применяют его натриевые формы [37, 38].

Однако неустойчивость натриевых солей МКЦ в водных и водно-этанольных (по крайней мере до $N_0 \approx 0,5$) средах не позволяет их использовать в этих целях. В связи с этим нами была получена кальциевая форма МКЦ-4 $[\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})]$ и на ней исследован процесс сорбции α -АК из бинарных водно-этанольных растворов в широком диапазоне изменения N_0 .

Как и в случае МКЦ, сорбция $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$ α -АК из водных и водно-этанольных растворов с $N_0 < 0,6$ подчиняется правилу Траубе, т. е. чем больше масса углеводородного радикала сорбата, тем выше сорбция его целлюлозным сорбентом. При $N_0 = 0,6$ изотермы ΔG_t — N_0 пересекаются в одной точке, а при значениях $N_0 > 0,6$ наблюдается обращение правила Траубе [39, 40].

При всех составах бинарного раствора величина $I_{\text{пол}}$ в $\lg K_d$ α -АК между фазами внешнего раствора и $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$, а следовательно, и $\Delta G_{t(\text{пол})}$ непрерывно возрастает с увеличением N_0 (см. рис. 13) и вносит термодинамически выгодный вклад в свободную энергию сорбции ΔG_t . Поэтому, как и в случае МКЦ, обращение правила Траубе при сорбции α -АК $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$ связано с зависимостью I_{CH_2} — N_0 . Как видно из рис. 13 и табл. 6, I_{CH_2} в $\lg K_d$ для $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$ положительны в водно-этанольных растворах α -АК с мольной долей спирта меньше 0,6 и отрицательны (т. е. термодинамически невыгодны) при $N_0 > 0,6$. При $N_0 = 0,6$ I_{CH_2} в $\lg K_d$ α -АК между фазами $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$ и внешнего раствора становится равным нулю.

Обращение порядка сорбируемости $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$ α -АК, так же как и в случае МКЦ, объясняется ростом полярности фазы сорбента и его сольвофобного эффекта, характеризующего свободную энергию выноса углеводородных радикалов во внешний раствор. Сольвофобный эффект фазы $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$, набухшей в водно-этанольном растворителе, меньше сольвофобного эффекта МКЦ, что, вероятно, обусловлено особенностями набухания этих двух сорбентов (см. рис. 13) в водно-этанольных растворителях. Если в смесях воды с этанолом раствор фазы набухшей МКЦ до $N_0 \approx 0,3$ соответствует составу внешнего раствора, после чего имеет место избирательное поглощение воды, то избирательность поглощения одного из компонентов бинарного растворителя $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$ практически отсутствует до $N_0 \approx 0,6$. При $N_0 > 0,6$ фаза $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$ обогащена водой по сравнению с внешним раствором (рис. 14), т. е. тенденция к росту полярности и сольвофобного эффекта фазы $\text{МКЦ}(\text{Ca}^{2+})$ с увеличением N_0 несколько отстает от МКЦ, что может быть обусловлено блокировкой части наиболее полярных групп ионами кальция.

Таблица 6

Параметры сорбции МКЦ(Ca²⁺) α-АК из бинарных водно-этанольных растворов

| Амино- кислота | N_0 | $\lg K_d$ | I_{CH_2} | $I_{пол}$ | ΔG_t , кДж/моль | $\Delta G_{t(пол)}$, кДж/моль | $\Delta G_{t(сфб)}$, кДж/моль |
|-------------------|-------|-----------|------------|-----------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Глицин | 0,0 | 1,19 | — | 1,19 | -6,7 | -6,7 | — |
| | 0,1 | 1,58 | — | 1,58 | -8,9 | -8,9 | — |
| | 0,3 | 1,88 | — | 1,88 | -10,5 | -10,5 | — |
| | 0,5 | 2,01 | — | 2,01 | -11,2 | -11,2 | — |
| | 0,6 | 2,10 | — | 2,10 | -11,8 | -11,8 | — |
| | 0,7 | 2,16 | — | 2,16 | -12,1 | -12,1 | — |
| | 0,8 | 2,20 | — | 2,20 | -12,3 | -12,3 | — |
| α-АМК | 0,0 | 1,59 | 0,20 | 1,19 | -8,9 | -6,7 | -2,2 |
| | 0,1 | 1,88 | 0,15 | 1,58 | -10,5 | -8,8 | -1,7 |
| | 0,3 | 1,98 | 0,05 | 1,88 | -11,1 | -10,5 | -0,6 |
| | 0,5 | 2,11 | 0,05 | 2,01 | -11,8 | -11,2 | -0,6 |
| | 0,6 | 2,10 | 0,0 | 2,10 | -11,8 | -11,8 | 0,0 |
| | 0,7 | 2,06 | -0,05 | 2,16 | -11,5 | -12,1 | 0,6 |
| | 0,8 | 2,00 | -0,10 | 2,20 | -11,2 | -12,4 | 1,2 |
| Валин | 0,0 | 1,79 | 0,20 | 1,19 | -10,0 | -6,6 | -3,4 |
| | 0,1 | 1,98 | 0,15 | 1,53 | -11,1 | -8,6 | -2,5 |
| | 0,3 | 2,08 | 0,05 | 1,93 | -11,7 | -10,9 | -0,8 |
| | 0,5 | 2,21 | 0,05 | 2,06 | -12,4 | -11,6 | -0,8 |
| | 0,6 | 2,10 | 0,0 | 2,10 | -11,8 | -11,8 | 0,0 |
| | 0,7 | 2,06 | -0,05 | 2,21 | -11,5 | -12,3 | 0,8 |
| | 0,8 | 1,90 | -0,10 | 2,20 | -10,6 | -12,3 | 1,7 |
| Лейцин | 0,0 | 1,89 | 0,20 | 1,09 | -10,9 | -6,4 | -4,5 |
| | 0,1 | 2,18 | 0,15 | 1,58 | -12,2 | -8,8 | -3,4 |
| | 0,3 | 2,18 | 0,05 | 1,98 | -12,2 | -11,1 | -1,1 |
| | 0,5 | 2,22 | 0,05 | 2,02 | -12,4 | -11,3 | -1,1 |
| | 0,6 | 2,10 | 0,0 | 2,10 | -11,8 | -11,8 | 0,0 |
| | 0,7 | 2,06 | -0,05 | 2,26 | -11,5 | -12,6 | 1,1 |
| | 0,8 | 1,90 | -0,10 | 2,30 | -10,6 | -12,8 | 2,2 |

Если основными сорбционными центрами для АК являются карбоксильные группы, взаимодействие цвиттерионов с которыми энергетически более выгодно, чем с гидроксилами, то возникает вопрос, почему столь велик вклад $\Delta G_{t(пол)}$ в свободную энергию сорбции (табл. 6) МКЦ(Ca²⁺) α-АК. Ранее было показано, что структура МКЦ-4 представляет собой систему мелких и дефектных кристаллитов, размеры которых приблизительно на порядок меньше размеров кристаллитов исходной целлюлозы, тем не менее дифрактограмма МКЦ-4 имеет явно кристаллический характер. Оказалось, что перевод МКЦ-4 в кальциевую форму сопровождается дополнительной аморфизацией структуры целлюлозы [41], что в свою очередь приводит к резкому увеличению концентрации свободных гидроксильных групп в фазе МКЦ(Ca²⁺), а следовательно, существенному росту числа сорбционных центров для АК.

Как уже отмечалось, преобладающим типом взаимодействий при сорбции цвиттерлитов из водных растворов являются ион-ионные группы, а решающую роль в связывании играют карбоксильные группы МКЦ. О важной роли COOH -групп МКЦ в процессе сорбции цвиттерлитов и из водно-спиртовых растворов свидетельствует увеличение K_d с ростом обменной емкости сорбента.

Однако ИК-спектры продуктов сорбции цвиттерлитов из бинарных водно-спиртовых растворов (рис. 15) имеют ряд отличительных черт по сравне-

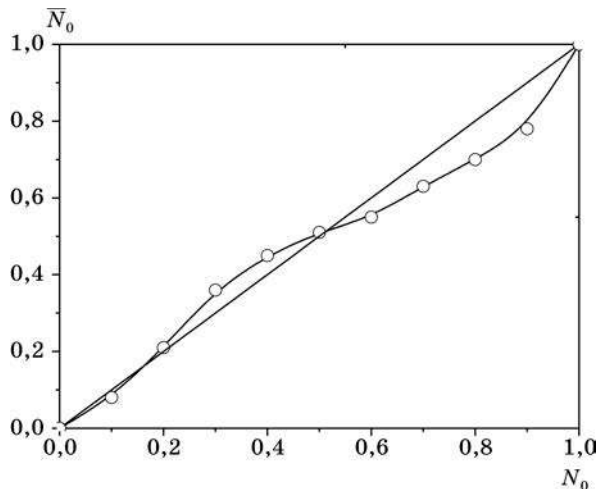


Рис. 14. Изотерма набухания МКЦ (Ca^{2+}) в бинарном водно-этанольном растворе

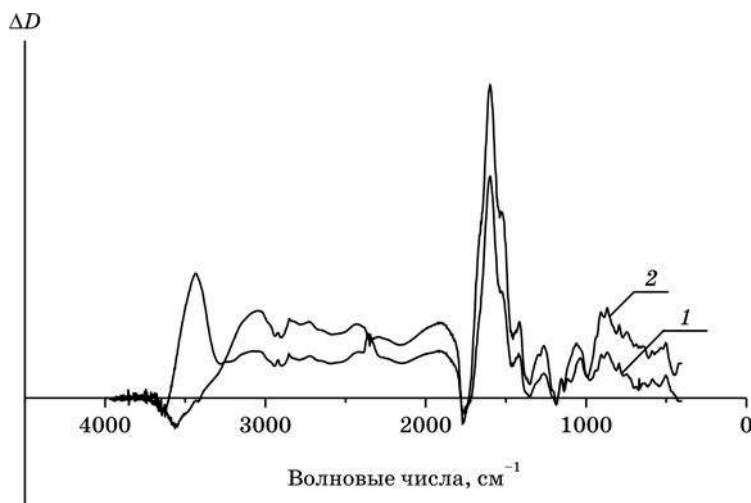


Рис. 15. ИК-спектры, полученные вычитанием спектра МКЦ из спектров продуктов взаимодействия глицина с МКЦ в водных (1) и водно-этанольных (2) растворах. Концентрация глицина в фазе МКЦ — 0,7 ммоль/г

нию с таковыми для водных растворов. В первую очередь необходимо отметить меньшую интенсивность полосы при 1610 см^{-1} , характеризующей ионообменную составляющую сорбции. Кроме того, рост интенсивности поглощения ОН-групп, связанных водородными связями ($3600\text{—}3250\text{ см}^{-1}$), показывает их перераспределение по сравнению с исходным сорбентом и продуктом взаимодействия цвиттерлитов с МКЦ в водных растворах. Это свидетельствует о том, что в бинарных растворах вклад ионных взаимодействий, которые преобладают при сорбции из водных растворов, уменьшается, а вклад водородных связей при этом растет. Можно предположить, что значительная часть карбоксильных групп набухшего в водно-спиртовых растворителях сорбента участвует в образовании не ионных, а водородных связей с молекулой цвиттерлита. Таким образом, данные ИК-спектроскопического анализа свидетельствуют об изменении соотношения типов взаимодействий сорбатов с МКЦ в бинарных водно-спиртовых средах по сравнению с водными растворами.

Увеличение сорбции исследованных цвиттерлитов МКЦ из бинарных водно-спиртовых растворов по сравнению с водными может быть следствием ряда процессов: 1) влияния растворителя на кислотно-основные свойства сорбента и сорбатов; 2) пересольватации ионов во внешнем растворе, а также ионогенных групп и сорбированных веществ в фазе сорбента; 3) изменения структуры внешнего раствора; 4) изменения прочности связи ионных пар, образуемых функциональными группами ионита и противоиона.

Вероятно, доминирующий вклад в увеличение K_d в смешанных водно-спиртовых средах вносит не ионообменная составляющая сорбционного процесса, а экстракция ионитом биполярных ионов, причем вклад распределительного процесса с ростом содержания спирта в растворе увеличивается. Одной из основных причин этого является изменение условий сольватации обменивающихся ионов в растворе, а именно десольватация ионогенных групп цвиттерионов, которая является одним из составляющих суммарной энергии сольватации. Энергия десольватации зависит от природы растворителя и от его сольватирующей способности. Необходимо отметить, что сродство цвиттерлитов к воде значительно выше их сродства к спирту. Подтверждением этого является сильное снижение растворимости веществ в бинарных водно-спиртовых смесях по мере роста содержания спирта, что делает энергетически выгодным перенос полярной цвиттерионной группы цвиттерлита из внешнего раствора в фазу сорбента.

СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНАЯ СОРБЦИЯ МКЦ АК

Как уже отмечалось ранее, селективность сорбции МКЦ α -АК зависит от концентрации их водных растворов. В области очень разбавленных растворов ($0,0\text{—}1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г или ммоль/мл), где отсутствуют взаимодействия молекул АК между собой как в растворе, так и в адсорбционной фазе, сорбция α -АК возрастает с увеличением массы углеводородного радикала в ряду лейцин > валин > α -аланин > глицин. При концентрации α -АК в растворе больше $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л порядок сорбируемости существенно изменяется и становится следующим: глицин > валин > лейцин > α -аланин [42].

В работе [43] отмечается, что в насыщенных растворах молекулы АК способны образовывать ассоциаты, величина сорбции которых может превышать обменную емкость сорбентов. Подтвержден [44] факт диссоциации АК, находящихся в сорбированном состоянии в фазе катионита, и определены значения pK_1 , сорбированных АК, незначительно отличающиеся от соответствующих величин в фазе раствора. Катионит, насыщенный АК, можно рассматривать как новый катионит, близкий по свойствам к карбоксильному, функциональными группами которого являются $COOH$ -группы сорбированных АК. Вероятно, такое взаимодействие, приводящее к сверхэквивалентной сорбции АК, можно рассматривать как ассоциацию АК в фазе ионита.

Следует отметить, что в исследуемой области концентраций АК во внешнем растворе ($5 \cdot 10^{-3}—1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) вряд ли можно ожидать сверхэквивалентную сорбцию. Тем не менее даже при таких концентрациях в фазе МКЦ, вероятно, имеет место некоторая ассоциация молекул АК, различия в способности которых к ассоциации и создают условия их сорбируемости МКЦ.

Еще одной причиной уменьшения сорбции α -АК из водных растворов с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}—1 \cdot 10^{-1}$ моль/л МКЦ по мере увеличения массы бокового радикала может являться экранирование соседних сорбционных центров.

Для подтверждения влияния строения цвиттерионов АК и отклонения свойств образуемых ими растворов от идеальных, а также подтверждения наличия процесса сверхэквивалентной сорбции МКЦ АК нами были получены изотермы сорбции глицина, пролина, α -аланина, β -аланина и ϵ -АКК образцами МКЦ-2 (содержание $COOH$ -групп 1,5 ммоль/г) и МКЦ-4 (содержание $COOH$ -групп 3,3 ммоль/г) в области высоких равновесных концентраций (0,1—2,0 моль/л). Как видно из рис. 16, сорбция МКЦ-4 АК из их водных

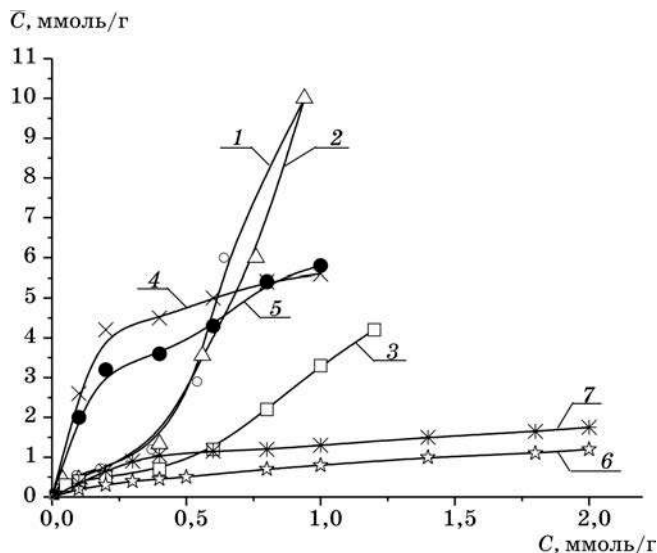


Рис. 16. Изотермы сорбции МКЦ-4 (1—5) и МКЦ-2 (6, 7)

АК из водных растворов с $pH = pI$:

1 — α -аланин; 2, 7 — глицин; 3, 6 — пролин;

4 — β -аланин; 5 — ϵ -АКК

растворов с концентрацией больше 0,2 моль/л описывается *S*-образными изотермами, характерными для полимолекулярной сорбции [26, 45]. Причем при концентрациях глицина и α -аланина $> 0,6$ моль/л величина их сорбции превышает обменную емкость МКЦ. Для *L*-пролина превышение обменной емкости МКЦ-4 наблюдается при концентрации его в растворе $> 0,8$ моль/л.

В отличие от глицина и *L*-пролина изотермы сорбции β -аланина и ε -АКК характеризуются очень резким подъемом и некоторым превышением обменной емкости МКЦ-4 уже при концентрациях этих аминокислот в растворе 0,2 моль/л [17]. Далее в интервале равновесных концентраций 0,2—0,4 моль/л сорбция растет незначительно, а при $C_{\text{равн}} > 0,4$ моль/л имеет место более резкий подъем изотермы и превышение обменной емкости МКЦ-4 при $C_{\text{равн}} = 1$ моль/л в 1,7 раза для β -аланина и 1,8 раза для ε -АКК.

Таким образом, при изучении сорбции глицина, α -аланина, *L*-пролина, β -аланина и ε -АКК МКЦ-4 нами экспериментально установлен факт сверхэквивалентной сорбции, причиной которого может быть как сорбция МКЦ уже сформированных в концентрированных растворах ассоциатов АК, так и протекание в фазе сорбента так называемого «стэкинг-эффекта», к которому в последние годы проявляется большой интерес, особенно в биофизической химии [46]. Суть «стэкинг-эффекта» заключается в том, что при высоких концентрациях сорбата сорбированные одиночные молекулы объединяются уже в фазе катионита в ассоциаты большого размера, в формировании которых наряду с взаимодействиями гидрофобной природы имеют место и взаимодействия иной природы: ориентационные, дисперсионные, индукционные, образование водородных связей. В образованных ассоциатах участки молекул сорбата и полярные участки взаимно ориентированы друг к другу.

С целью установления механизма сверхэквивалентной сорбции МКЦ-4 биполярных молекул из их водных растворов нами был проведен криоскопический анализ растворов АК с концентрацией до 1,5 моль/л. Наблюдаемые и вычисленные значения $\Delta T_{\text{зам}}$ совпадали (например, для глицина, α -аланина и *L*-пролина при $C = 1,5$ моль/л экспериментальные и расчетные значения $\Delta T_{\text{зам}}$ составляли 2,79 °C), что свидетельствует об отсутствии образования ассоциатов в растворах данной концентрации. Из этого следует, что процесс сверхэквивалентной сорбции может быть реализован только посредством ступенчатой сорбции АК с образованием цепочечных ассоциатов уже в фазе МКЦ-4.

В рамках этого подхода сорбция МКЦ-4 исследованных АК может быть представлена как своего рода их осаждение из раствора, заполняющего поры в аморфных участках МКЦ, на сорбционные центры твердой поверхности и описана на основе потенциальной теории Поляни [47] уравнением

$$\varepsilon_{\text{т-ж}} = RT \lg C^0 / \bar{C}, \quad (10)$$

где $\varepsilon_{\text{т-ж}}$ — сорбционный потенциал на границе сорбент — водный раствор АК, кДж/моль; C^0 — растворимость АК в воде, моль/л; \bar{C} — равновесная сорбция АК, ммоль/мл (рассчитывается с учетом степени набухания Q , мл/г); R и T — имеют обычные значения.

Зависимость сорбционного потенциала от содержания АК в фазе МКЦ-4 на примере *L*-пролина приведена на рис. 17. Здесь же представлены данные о за-

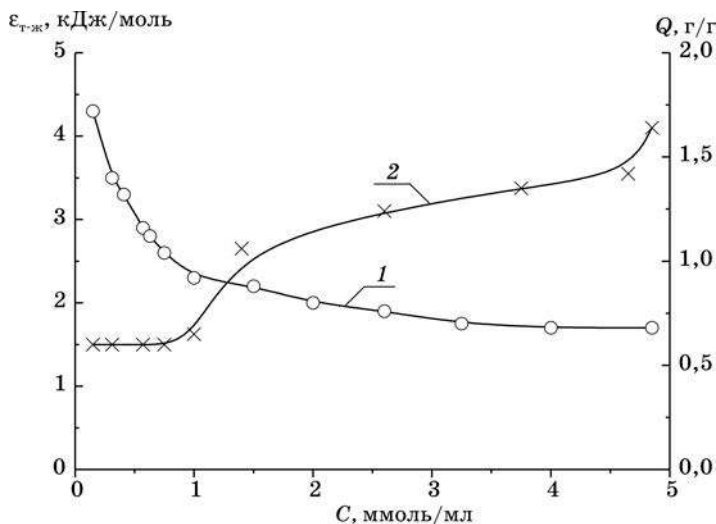
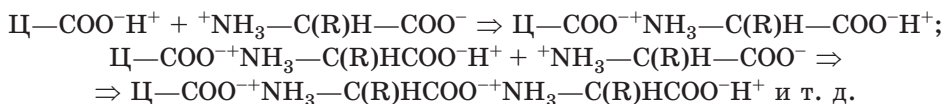


Рис. 17. Зависимость величины потенциала Поляни ($\epsilon_{т-ж}$) (1) и степени набухания (Q) в воде (2) от содержания пролина в фазе МКЦ-4

висимости степени набухания соединений взаимодействия МКЦ-4 с *L*-пролином от содержания сорбата в фазе сорбента. Видно, что сорбционный потенциал, характеризующий перенос молекулы АК из раствора в объем сорбента, имеет наибольшую величину при взаимодействии его молекул со свободной адсорбционной поверхностью, т. е. когда формируется первый адсорбционный слой [48]. При формировании второго слоя величина $\epsilon_{т-ж}$ уменьшается, так как часть адсорбционных центров уже занята, одновременно начинает проявляться «стэкинг-эффект». Сорбция протекает по типу электронодонорно-акцепторного взаимодействия между жесткими кислотами и основаниями молекул АК и карбоксильных групп МКЦ. При большом содержании карбоксильных групп в фазе сорбента и АК первый монослой является «подложкой» для создания «стэкинг-эффекта» и полимолекулярной сорбции. Заслуживает внимания тот факт, что резкий рост сорбции МКЦ-4 АК происходит задолго до достижения полной обменной емкости (см. рис. 16) сорбента. Это свидетельствует о том, что образование цепочечных ассоциатов энергетически более выгодно, чем сорбция свободными карбоксильными группами МКЦ, и дает основание для вывода о различной доступности COOH-групп МКЦ для цвиттерионов АК. Таким образом, процессы, протекающие при сорбции перечисленных АК МКЦ-4, схематично можно представить уравнениями:



Образующиеся цепочечные ассоциаты при сушке продуктов сорбции объединяются и формируют кристаллическую структуру в фазе МКЦ, что отчетли-

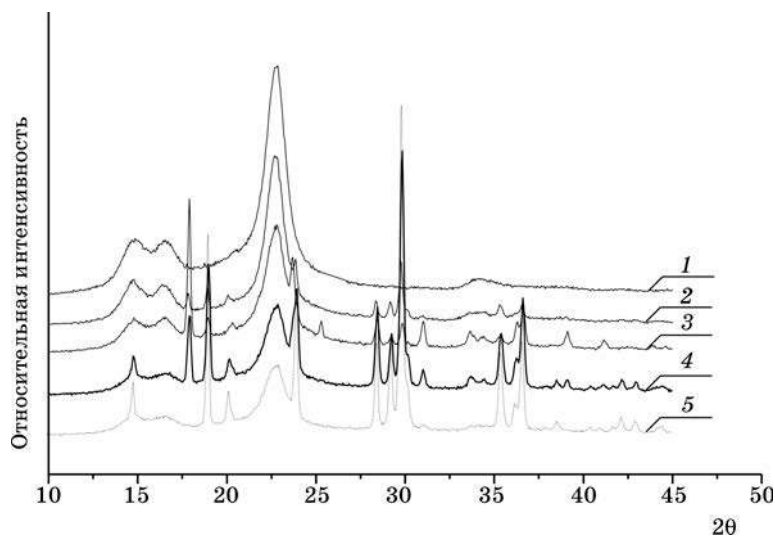


Рис. 18. Дифрактограммы МКЦ-2 (1) и продуктов ее взаимодействия с глицином. Содержание глицина в фазе МКЦ (ммоль/г):
2 — 1,5; 3 — 3,8; 4 — 6,7; 5 — 9,0

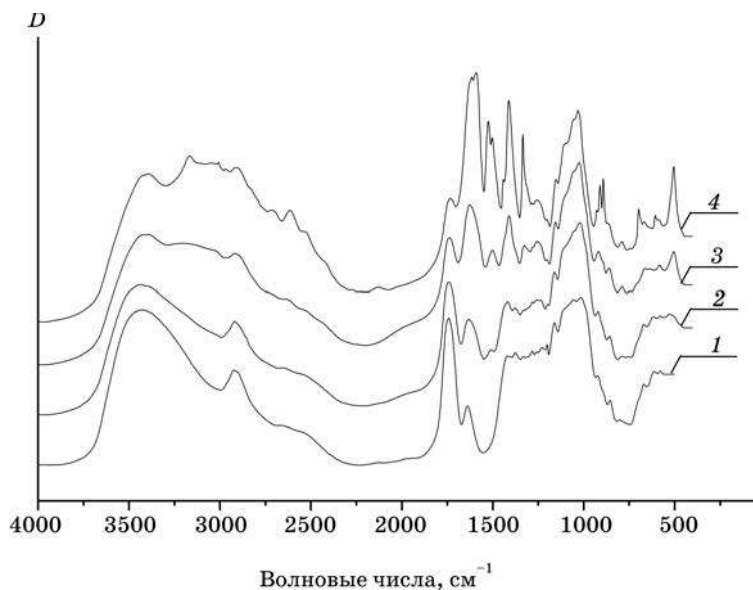


Рис. 19. ИК-спектры МКЦ-4 и продуктов ее взаимодействия с глицином. Содержание глицина в фазе МКЦ (ммоль/г):
1 — 0,0; 2 — 0,7; 3 — 3,6; 4 — 6,0

во видно из дифрактограмм, представленных на рис. 18 и 19. На дифрактограммах продуктов взаимодействия МКЦ-4 с глицином ($\bar{C} = 4,4$ ммоль/г), β -аланином ($\bar{C} = 5,6$ ммоль/г) и *L*-пролином ($\bar{C} = 4,8$ ммоль/г) отчетливо проявляются рефлексы отражения при углах дифракции 2Θ (град): 18,5; 19,4; 23,0; 23,2; 24,0 (глицин); 13,3; 18,7; 21,9; 26,0; 26,7 (β -аланин); 14,9; 17,5; 19,4; 20,0; 22,7; 23,2; 25,0; 25,7; 26,0 (*L*-пролин).

На рис. 16 видно отсутствие сверхэквивалентной сорбции исследованных АК на МКЦ-2. Однако нами установлено, что на данном образце также протекает сверхэквивалентная сорбция [45], но скорость в этом случае значительно меньше в сравнении с более высокоокисленной и аморфизованной МКЦ-4. Так, если МКЦ-4 в водном растворе глицина с концентрацией 2,5 моль/л уже через 6 мин разволакивается с образованием гелеобразного продукта, то для подобных превращений МКЦ-2 требуется 480 ч. Характерным является то, что на дифрактограммах продуктов взаимодействия МКЦ-2 с АК, полученных из концентрированных водных растворов (см. рис. 18), одновременно наблюдаются рефлексы, характерные для целлюлозного сорбента и сорбата, однако степень кристалличности образца, рассчитанная по методу Сегала [46], не изменяется по сравнению с исходной МКЦ-2. Это дает основание полагать о протекании «стэкинг-эффекта» в аморфных участках и на поверхности кристаллитов целлюлозного сорбента.

Сравнение ИК-спектров продуктов взаимодействия МКЦ с АК в процессе сверхэквивалентной сорбции (рис. 19) показывает, что при увеличении содержания сорбата в фазе МКЦ, кроме изменений, характерных для мономолекулярной сорбции, наблюдается увеличение поглощения в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (валентные асимметричные колебания групп NH_3^+), а также появляются две интенсивные полосы поглощения в области $1550\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ (асимметричные и симметричные деформационные колебания NH_3^+).

Кроме этого проявляются полосы поглощения в областях $1000\text{--}500$ и $1340\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, характерные для ИК-спектров исходных АК. Причем с ростом содержания АК в фазе МКЦ интенсивность всех этих полос резко возрастает, что, как и данные рентгеноструктурного анализа, свидетельствует о формировании кристаллической структуры АК в фазе карбоксилсодержащего целлюлозного сорбента.

При использовании в качестве растворителя бинарных водно-спиртовых растворителей резкий скачок на изотермах сорбции и разволокнение МКЦ не наблюдаются, хотя сорбция и увеличивается с ростом мольной доли спирта в растворе (рис. 20). Это может быть обусловлено как резким снижением степени набухания МКЦ в водно-спиртовых растворителях [50, 51], так и нарушением способности АК образовывать цепочечные ассоциаты из-за снижения диэлектрической постоянной раствора фазы сорбента. Перечисленные факторы приводят к тому, что эффект сверхэквивалентной сорбции АК МКЦ не проявляется даже при небольшой концентрации спирта в растворе.

На рис. 21 на примере глицина представлена зависимость сорбции МКЦ-4 α -АК от pH раствора с равновесными концентрациями, соответствующими мономолекулярной (кривая 1) и сверхэквивалентной (кривая 2) сорбции. В обоих случаях зависимость имеет экстремальный вид, однако значения pH максимального поглощения АК у них различны.

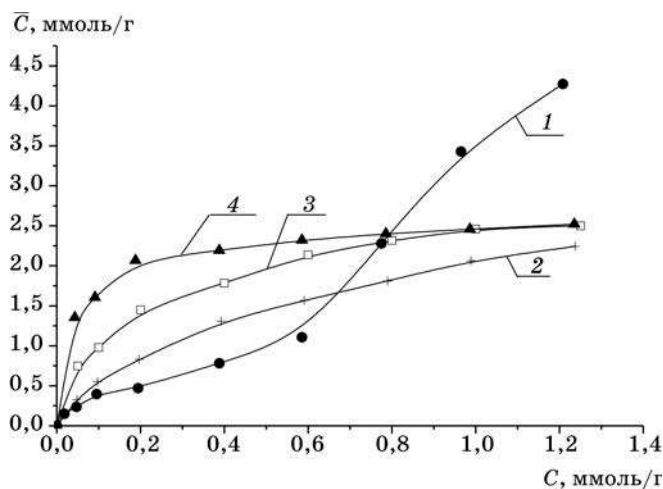


Рис. 20. Зависимость сорбции МКЦ-4 *L*-пролина от его равновесной концентрации в водных и водно-этанольных растворах с различной мольной долей спирта (N_0):
1 — 0,0; 2 — 0,2; 3 — 0,5; 4 — 0,7

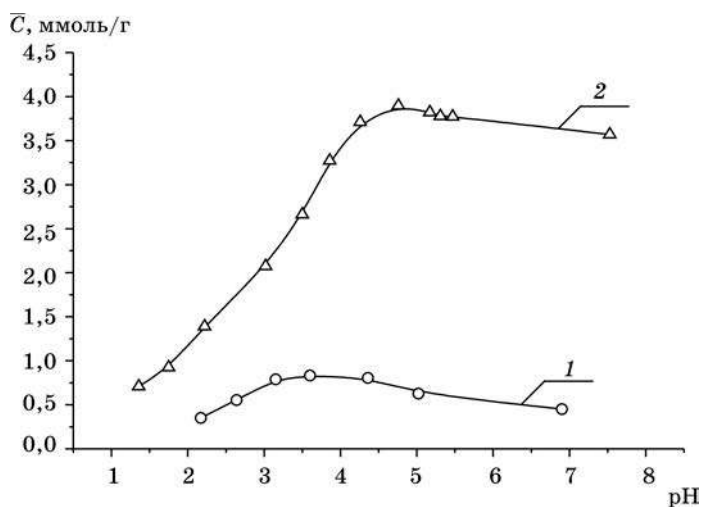


Рис. 21. Зависимость сорбции МКЦ-4 глицина от pH равновесного раствора концентрации (моль/л):
1 — 0,1; 2 — 0,6

Максимум мономолекулярной сорбции лежит в области pH 3,0—3,5 (в растворе совместно присутствуют катионная и цвиттерионная формы α -АК), что, как уже отмечалось, обусловлено термодинамической выгодностью взаимодействия катиона АК с карбоксилат-ионом МКЦ по сравнению с цвиттерионом.

В случае сверхэквивалентной сорбции отмечается значительный рост содержания α -АК в фазе МКЦ до pH = 5. Причем разволокнение образцов, характерное для сверхэквивалентной сорбции, начинается при pH > 3. Отсюда следует, что сверхэквивалентная сорбция и образование цепочечных ассоциатов в фазе МКЦ реализуется только в случае цвиттерионной формы АК. Различное положение максимумов можно объяснить проявлением сверхэквивалентной сорбции цвиттерионов, в результате которой сродство АК к фазе МКЦ повышается [45]. Уменьшение сорбции при pH > pH_{max} обусловлено конкурентной сорбцией ионов натрия.

Таким образом, установлен факт протекания сверхэквивалентной сорбции МКЦ АК из их концентрированных водных растворов только в области pH, соответствующей существованию их в цвиттерионной форме. Показано, что сверхэквивалентная сорбция осуществляется по ступенчатому механизму, причем скорость процесса определяется обменной емкостью и структурными особенностями МКЦ. Установлено отсутствие сверхэквивалентной сорбции МКЦ АК из концентрированных водных растворов в кислой области pH, а также в водно-спиртовых растворах [45].

Сверхэквивалентная сорбция АК МКЦ-4 из растворов с высокой концентрацией создает их значительную «перегрузку» в фазе целлюлозного сорбента, что является одним из методов получения лекарственных препаратов пролонгированного действия. Широкое применение в медицине практически всех АК открывает перспективы для создания на основе МКЦ и исследованных нами АК рассасывающихся в организме препаратов не только пролонгированного, но и направленного действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soldatov V. S., Kuvaeva Z. I., Bychkova V. A., Vodopyanova L. A. // *React. Funct. Polym.* 1998. Vol. 38. P. 237—247.
2. Котова Д. Л., Селеменев В. Ф., Крысанова Т. А., Зяблов А. Н. // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72, № 9. С. 1676—1680.
3. Dye S. R., De Carli J. P., Carta G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990. Vol. 29. P. 849—857.
4. Melis S., Marcos J., Cao G., Morbidelli M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. P. 1912—1920.
5. Давыдова Е. Г., Рачинский В. В. К теории статистики сорбции аминокислот на ионитах // *Теория ионного обмена и хроматографии.* М., 1968. С. 100—105.
6. Hollenberg J. L., Ifft J. B. // *J. Phys. Chem.* 1982. Vol. 86, № 11. P. 1938—1941.
7. Bnattacharya M. N., Sengupt M. // *J. Indian Chem. Soc.* 1985. Vol. 62, № 12. P. 959—964.
8. Самсонов Г. В., Меленевский А. Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л., 1986. С. 137—141.
9. Немцова Н. Н., Пасечник В. А., Самсонов Г. В. // *Журн. физ. химии.* 1974. Т. 47, № 9. С. 2398—2400.
10. Савицкая Е. М., Яхонтова Л. Ф., Ныс П. С. Ионнообменная технология получения биологически активных веществ // *Ионный обмен.* М., 1981. С. 229—248.

11. *Seno M., Yamabe T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. Vol. 34, № 11. P. 1021—1028.
12. *Котова Д. Л., Рожнова О. И., Селеменев В. Ф., Бейлина Д. С.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 7. С. 1292—1295.
13. *Либинсон Г. С.* Сорбция органических веществ ионитами. М., 1979.
14. *Шатаева Л. К., Чернова И. А., Самсонов Г. В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 2. С. 358—562.
15. *Самсонов Г. В., Селезнева А. А., Ван И-Гуан* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37, № 2. С. 280—283.
16. *Белая А. В., Юркитович Т. Л., Янова Т. В., Капуцкий Ф. Н.* // Докл. АН БССР. 1981. Т. 25, № 8. С. 732—735.
17. *Капуцкий Ф. Н., Юркитович Т. Л., Белая Р. И., Костерова Р. И.* // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58, № 1. С. 138—143.
18. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970.
19. *Павлюченко Г. М., Капуцкий Ф. Н., Белая А. В., Юркитович Т. Л.* // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1981. № 5. С. 54—58.
20. *Казановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л., 1990.
21. *Капуцкий Ф. Н., Юркитович Т. Л., Старобинец Г. Л. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74, № 2. С. 277—282.
22. *Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Юркитович Т. Л. и др.* // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 2. С. 29—34.
23. *Коренман И. М.* Экстракция в анализе органических веществ. М., 1997.
24. *Старобинец Г. Л., Юркитович Т. Л., Бычковский П. М., Капуцкий Ф. Н.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 9. С. 1702—1707.
25. *Капуцкий Ф. Н., Бычковский П. М., Юркитович Т. Л., Старобинец Г. Л.* // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2001. № 1. С. 50—54.
26. *Капуцкий Ф. Н., Юркитович Т. Л., Бычковский П. М., Куваева З. И.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62, № 5. С. 616—619.
27. Краткая химическая энциклопедия. М., 1965.
28. *Фердман Д. Л.* Биохимия. М., 1962.
29. *Старобинец Г. Л., Капуцкий Ф. Н., Юркитович Т. Л. и др.* // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. № 5. С. 25—30.
30. *Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Юркитович Т. Л., Борщенская Т. И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 3. С. 6—11.
31. *Zimnitsky D. S., Yurkshtovich T. L., Bychkovsky P. M.* // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 46. P. 17812—17817.
32. *Zimnitsky D. S., Yurkshtovich T. L., Bychkovsky P. M.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. Vol. 295, № 1. P. 33—40.
33. *Белоусов В. П., Панов М. Н.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983.
34. *Капуцкий Ф. Н., Юркитович Т. Л.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1979. № 3. С. 15—20.
35. *Зимницкий Д. С., Юркитович Т. Л., Бычковский П. М.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2004. № 2. С. 7—15.
36. *Капуцкий Ф. Н., Юркитович Т. Л., Старобинец Г. Л., Борщенская Т. И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 3. С. 17—21.
37. *Савицкая Е. М., Ныс П. С.* Сорбция аминокислот сульфокатионитом в тройной системе // Ионнообменная технология. М., 1965. С. 130—133.
38. *Ныс П. С., Савицкая Е. М., Брунс Б. П.* Методы расчета и экспериментальное определение констант равновесия в системах аминокислота — ионит // Теория ионного обмена и хроматографии. М., 1968. С. 90—100.
39. *Капуцкий Ф. Н., Юркитович Т. Л., Старобинец Г. Л. и др.* // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 5. С. 31—35.
40. *Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Юркитович Т. Л., Борщенская Т. И.* // Докл. НАН Беларусі. 1993. Т. 37, № 4. С. 55—59.

41. Капуцкий Ф. Н., Павлюченко Г. М., Юркитович Т. Л., Белая А. В. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58, № 11. С. 2079—2984.
42. Белая А. В., Юркитович Т. Л., Башмаков И. А., Капуцкий Ф. Н. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28, № 1. С. 45—47.
43. Муравьев Д. Н. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 53, № 2. С. 438—441.
44. Ныс П. С., Савицкая Е. М. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43, № 6. С. 1536—1541.
45. Zimnitsky D. S., Yurkshtovich T. L., Bychkovsky P. M. // Journal of Colloid and Interface Science. 2005. Vol. 285, № 2. P. 502—508.
46. Маршелл Э. Биофизическая химия. М., 1981. Т. 1.
47. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979.
48. Белая А. В., Юркитович Т. Л., Капуцкий Ф. Н. // Коллоид. журн. 1980. Т. 42, № 2. С. 332—339.
49. Целлюлоза и ее производные: В 2 т. / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала; Пер. с англ. М., 1974.
50. Капуцкий В. Е., Капуцкий Ф. Н., Шашкова Т. Л. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47, № 10. С. 2296—2300.
51. Юркитович Т. Л., Капуцкий Ф. Н., Белая А. В., Ермольчик В. А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1980. № 5. С. 72—78.



В. М. Шкуматов

ГЕННО-ИНЖЕНЕРНЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВ И БИОТЕХНОЛОГИИ

Основная роль при биосинтезе физиологически активных веществ (стероидов, витаминов группы D, желчных кислот и др.) и окислении ксенобиотиков принадлежит ферментным системам с цитохромом P450 в качестве терминальной оксидазы, осуществляющей регио- и стереоселективное гидроксилирование молекул субстратов. Широкое распространение, универсальность построения и ключевая роль в биосинтезе и метаболизме позволяют использовать эти системы для изучения ряда фундаментальных проблем современной биохимии, таких как: 1) регуляция биосинтеза физиологически активных веществ на гормональном, тканевом, субклеточном и молекулярном уровнях; 2) принципы функционирования «многоцентровых» ферментов и систем, осуществляющих согласованные процессы электронного транспорта, взаимодействия с субстратами и активации молекулярного кислорода; 3) структурно-функциональные аспекты белок-белкового и белок-лигандного узнавания; 4) развитие представлений о молекулярных механизмах филогенетического разнообразия путей биосинтеза и метаболизма.

Фундаментальный уровень знаний о принципах функционирования монооксигеназ позволяет в настоящее время сформулировать ряд прикладных проблем, как реализованных, так и находящихся в разработке: 1) выяснение молекулярных основ биосинтеза гормонов и причин ряда тяжелых заболеваний, связанных с генетическими дефектами и, как следствие, — «ферментными блоками» биосинтеза; 2) разработка экономически эффективных и экологически чистых методов регио- и стереоселективного ферментативного синтеза тех гормонов, химический синтез которых не эффективен, энергоемок и экологически опасен или вообще невозможен; 3) способность цитохромов P450 катализировать превращение лекарств и других инородных веществ в экскретируемые полярные соединения открывает возможность применения этих ферментов для экстракорпоральной метаболической детоксикации; 4) субстратспецифичные цитохромы P450 могут быть использованы как тест-системы при создании новых противомикробных средств и модификаторов путей биосинтеза стероидов.

Широкий спектр применения цитохром P450-содержащих систем требует получения этих ферментов в больших количествах. Это достижимо при культивировании микроорганизмов, поскольку крупномасштабное получение цитохромов P450 из тканей млекопитающих (в том числе человека), особенно уникальных мутантных форм, ограничено редким появлением мутантов и эти-

ческими проблемами получения исходного сырья для выделения и очистки в достаточном количестве мембраносвязанных ферментов. Природные микроорганизмы при реализации их возможностей в традиционной биотехнологии имеют ряд недостатков: наличие побочных реакций, необходимость строго соблюдать условия культивирования (использование селективных ингибиторов, комплексонов и т. д.), относительно низкую функциональную активность. В связи с этим интенсивно развивается направление, связанное с переносом генов цитохромов P450 из млекопитающих в микроорганизмы. Это направление актуализировано в последнее время в связи с развитием (формулированием) так называемой «зеленой химии», важная роль в которой принадлежит подходам современной биотехнологии.

Согласно Закону Республики Беларусь «О лекарственных средствах» от 20 июля 2006 г. № 161-З: «Разработка лекарственных средств включает поиск новых фармакологически активных веществ или новых комбинаций фармакологически активных веществ, последующее изучение их свойств, а также разработку технологии промышленного производства и методов контроля за качеством лекарственных средств. В целях изучения эффективности и безопасности лекарственных средств проводятся химические, физические, биологические, микробиологические, фармакологические, токсикологические и иные доклинические исследования, не предусматривающие исследований на физических лицах» [1].

Как было дословно процитировано выше, порядок разработки лекарств обязан носить элементы здравого консерватизма, поэтому применение новых подходов в этой области требует разностороннего исследования. На современном уровне процесс разработки новых лекарств начинается с идентификации белка с известной трехмерной структурой (продукта экспрессии гена), ответственного за появление или развитие болезни. Задачей следующей стадии является поиск лиганда (ингибитора, активатора, модификатора), обладающего, в частности, максимальным средством к этому белку. Далее осуществляется направленный синтез оптимального лиганда исходя из критериев взаимного конформационного соответствия функциональных центров белка и синтезируемых соединений. К сожалению, этот современный подход пока используется в Республике Беларусь лишь при разработке единичных новых лекарственных средств. Известно, что даже самые передовые методы, основанные на эмпирических моделях, часто ведут к неустрашимым погрешностям.

В связи с общей тенденцией гуманизации медико-биологических исследований использование систем гетерологической экспрессии ферментов или ферментных систем млекопитающих в клетках микроорганизмов можно рассматривать как новое перспективное направление, позволяющее использовать в фармакологических исследованиях методы метаболической протеомики. Это положение можно подкрепить следующим конкретным примером. В последнее время широко исследуются полиморфизм гена CYP17 и его связь с риском развития рака. Установлено, что аллель A2 гена CYP17 имеет повышенную скорость транскрипции, что выражается в увеличении образования андрогенов и эстрогенов и может привести к развитию синдрома поликистозных яичников, рака простаты и молочной железы. Терапия рака предстательной железы предполагает использование препаратов, понижающих биосинтез половых гормонов — антиандрогенов, большинство из которых является ингибиторами цитохрома P450c17 (продукта экспрессии гена CYP17). Поэтому новые тест-системы для проверки эффективно-

сти действия ингибиторов P450c17 — важный элемент для разработки современных лекарственных препаратов. В настоящей работе продемонстрировано развитие нового подхода — системы гетерологической экспрессии ферментов стероидогенеза, увенчавшегося созданием метаболического аналога надпочечной железы млекопитающих в клетках микроорганизмов.

МЕТОДЫ

При выполнении настоящей работы использована методология биоорганической химии, биохимии, структурной биологии, генетической инженерии, биотехнологии. Для исследования «молекулярного распознавания» в монооксигеназных системах были изолированы 18 белков млекопитающих и микроорганизмов и очищены до гомогенного состояния, проведена их структурно-функциональная характеристика, осуществлена иммобилизация электронтранспортных белков и аналогов субстратов через различные функциональные и пространственные группы. Реконструкция функциональной активности мультиферментных систем *in vitro* осуществлялась под контролем физико-химических и функциональных методов: тандемной спектроскопии вторых производных в видимой и УФ-областях, импульсного фотолиза, «остановленного потока», радиохроматографии, ковалентно-сорбционной реконструкции. При поиске потенциальных микроорганизмов-реципиентов исследовали биотрансформирующую активность по отношению к стероидам следующих микроорганизмов *in vivo*: *Aspergillus ochraceus*, *Saccharomices cerevisiae*, *Candida maltosa*, *Yarrowia lipolytica* и их субклеточных структур. Для гетерологичной экспрессии ферментов млекопитающих сконструировали и применяли *S. cerevisiae* GRF 18/YEp5117 (встроенный ген для P450c17 под контролем промотора *GAL10*), различные трансформанты *Y. lipolytica*, экспрессирующие от 1 до 6 чужеродных ферментов и их генетически «сшитые» конструкции. При конструировании штаммов использован подход для введения нескольких гетерологичных кДНК в дрожжевой геном, который включает интеграцию в одну стадию множества копий разных гетерологичных генов в областях rDNA или длинных концевых повторов Ylt1 генома дрожжей. Оценку ингибирующего действия модификаторов-лекарств для синтеза стероидных гормонов осуществляли как в условиях *in vivo*, добавляя модификаторы до или после процесса индукции синтеза чужеродных белков, так и на уровне мембранных структур с использованием методов стационарной кинетики ферментативных процессов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При конструировании трансгенных систем субстратспецифичные цитохромы P450 — микроорганизм должны быть сохранены следующие принципы структурно-функциональной организации мультиферментных систем: 1) высокая аффинность белок-белковых взаимодействий и взаимозаменяемость белков в процессе электронного транспорта и гидроксирования субстратов в трансгенных системах, обуславливающая наиболее эффективное использование восстановительных эквивалентов при активации молекулярного кислоро-

да [2]; 2) сохранение регуляторного принципа равновесия спиновых форм цитохрома P450 в трансгенных системах, как проявление наиболее предпочтительных конформаций и редокс-потенциалов при реализации взаимодействий экспрессированных гемопротеидов с физиологическими лигандами [3]; 3) сохранение аффинности при взаимодействии с субстратами и интермедиатами, включая необходимость направленного транспорта, стерического соответствия и проявление в ряде случаев множественных активностей одной молекулярной формой фермента [4, 5].

Молекулярное распознавание в монооксигеназных системах

При изучении монооксигеназных систем нами широко применялись принципы высокоаффинных взаимодействий с использованием иммобилизованных белков, модифицированных субстратов и группоспецифичных лигандов, что явилось важной предпосылкой развития методов энзиматической инженерии в применении к стероидным гидроксилазам.

Получение индивидуальных белков. В работе было использовано 18 гомогенных белков из млекопитающих и микроорганизмов, полученных по оригинальным методам и в рамках международной кооперации [6—11]: P450_{scc} — цитохром P450 из митохондрий коры надпочечников, катализирующий реакцию окислительного расщепления боковой цепи холестерина до прегненолона; P450_{11β} — цитохром P450 из митохондрий коры надпочечников, осуществляющий 11β-гидроксилирование Δ⁴-3-кетостероидов прегненового и андростенового рядов; P450_{c17} — цитохром P450 из микросом коры надпочечников, ответственный за 17α-гидроксилирование и реакцию расщепления связи C17,20; P450_{c21} — цитохром P450 из микросом коры надпочечников, участвующий в 21-гидроксилировании C21-стероидов; P450_{c27} — цитохром P450 из митохондрий печени, катализирующий 27-гидроксилирование холестерина и 3α,7α,12α-5β-холестантриола; P450_{coh} — индуцированный пиразолом цитохром P450 из микросом печени, осуществляющий 7-гидроксилирование кумарина; P450_{11α} — цитохром P450 из *Aspergillus ochraceus*, осуществляющий 11α-гидроксилирование прогестерона; P450_{LM2} — индуцированный фенобарбиталом цитохром P450 из микросом печени, а также FAD/FMN-содержащие флавопротеиды из микросом печени, дрожжей *C. maltosa* и *Y. lipolytica*.

Иммобилизованные ферредоксины [12, 13]. [2Fe-2S] ферредоксины из митохондрий клеток млекопитающих осуществляют переход от двухэлектронного транспорта (NADPH-ферредоксинредуктаза) к одноэлектронному (ферредоксин → P450). Ферредоксин из коры надпочечников (адренодоксин) был иммобилизован через α-NH₂-группы Ser¹ и ε-аминогруппы Lys⁵, Lys¹⁶ и Lys²³ на бромциан-сефарозе. На основе высокого сродства в комплексообразующих парах ($K_{\text{дис}} 10^{-8}$ — 10^{-7} М) удалось селективно выделить из грубых экстрактов гомогенные по химическому строению цитохромы P450_{scc} и P450_{11β}, а также адренодоксинредуктазу аффинной хроматографией на адренодоксин-сефарозе. В то же время присутствие в микроокружении молекулы адренодоксина высокомолекулярного носителя не исключает возможности влияния стерического фактора на взаимодействие белков. Синтез адренодоксин-сефарозы с пространственной группой

осуществляли путем сочетания тиолированного аденодоксина с бромацетил-сефарозой. Аденодоксин предварительно обогащали SH-группами путем модификации ϵ -аминогрупп лизина метил-4-меркаптобутиримидатом с дополнительным включением 2—3 моль SH-групп на 1 моль белка. Использование аденодоксин-сефарозы с пространственной группой позволило в 3,5 раза повысить активность иммобилизованного аденодоксина в холестерин-трансформирующей системе за счет более полной реализации его функций в монооксигеназном катализе: электронтранспортной, эффекторной и комплексообразующей.

Иммобилизованные препараты цитохрома с [14—16]. Для обоснования принципа комплементарности взаимодействий в ряду электронтранспортных белков был проведен направленный синтез иммобилизованных препаратов цитохрома с. Все 19 остатков Lys доступны и реакция цитохрома с с BrCN-сефарозой привела к быстрому образованию нерастворимого конъюгата с высокой концентрацией иммобилизованного белка. Иммобилизация цитохрома с через его свободные карбоксильные группы на аминопроизводных сефарозы позволила получить сорбент с низкой концентрацией связанного белка. В молекуле цитохрома с имеется 12 остатков глутаминовой и аспарагиновой кислот. Используя модификацию свободных карбоксильных групп цитохрома с гистамином, можно добиться обогащения белка имидазольными группами, которые будут более доступными для связывания с бромацетил-сефарозой, чем остатки His и Met в молекуле нативного белка. По этой схеме за счет трех дополнительно введенных имидазольных групп был синтезирован иммобилизованный на бромацетил-сефарозе цитохром с. Селективность синтезированного сорбента продемонстрирована при очистке аденодоксина, гепаторедоксина, цитохрома b_5 и выделении триптического фрагмента цитохрома b_5 .

Иммобилизованные аналоги субстратов [17]. Одна из фундаментальных проблем монооксигеназного катализа — установление структурных основ регио- и стереоселективности цитохромов P450. Установлено, что субстратные центры и субстраты характеризуются строгой структурной подстройкой. В частности, введение объемных заместителей в 3 и 11 положения прогестерона (3-(О-карбоксиметил)оксим или 11 α -гемисукцинат) существенно снижает эффективность взаимодействия с P450c21 и исключает его с P45011 β , в то время как субстратный центр P45011 β и P45011 α допускает вариации в природе заместителей при C17 и C21. Подстройка субстратного центра под гидроксيليруемый субстрат объясняет возможность осуществления одной молекулярной формой белка двух реакций гидроксирования и лиазной реакции при катализе P450ssc, альтернативных C18- и C19-гидроксирований ангулярных метильных групп цитохромом P45011 β , 27-гидроксирование холестерина и 25-гидроксирование витамина D3 цитохромом P450c27.

Активированные тиолсодержащие матрицы [18]. Иммобилизацию цитохромов P450ssc и P45011 β через свободные SH-группы осуществляли конъюгированием с тиопропил-сефарозой. Иммобилизация P450ssc в денатурирующих условиях сопровождалась высвобождением 2,1—2,3 эквивалентов тиопиридола. Используя различную доступность остатков цистеина в нативном и денатурированном белке и различное распределение остатков Cys между доменами P450ssc, удалось разработать схему селективного разделения доменов после трипсинолиза нативной молекулы P450ssc. Анализ ВЭЖХ позволил определить в суммарном химотриптическом гидролизате денатурированного

P450_{ssc}, иммобилизованного на тиопропил-сефарозе, два цистеинсодержащих пептида с остатками Cys262 и Cys422. Последний остаток расположен в высокомолекулярной, консервативной области и выступает в нативных условиях в качестве лиганда железа гема.

РЕКОНСТРУКЦИИ МОНООКСИГЕНАЗНЫХ СИСТЕМ МИТОХОНДРИАЛЬНОГО ТИПА

Найдены основные функциональные, физико-химические и структурные параметры, определяющие функциональную аналогию редуктазных компонентов в митохондриальных стероидтрансформирующих системах, связанных с различными путями метаболизма холестерина — биосинтезом стероидных гормонов в коре надпочечников и желчных кислот в печени млекопитающих. Для этого была осуществлена реконструкция указанных систем *in vitro* из высокоочищенных белковых компонентов, исследована функциональная активность, стехиометрия, регуляция электронного транспорта [19—23]. Реконструкция функционально-активных стероидтрансформирующих систем осуществлялась под контролем физико-химических методов. Импульсный фотолиз был использован для исследования кинетики рекомбинации CO с высоко- и низкоспиновыми формами гемопротейда [24—25], метод «stopped flow» позволил оценить скорость элементарных стадий переноса электронов в зависимости от стехиометрии белков-переносчиков электронов [26], тандемная разностная спектроскопия вторых производных в средней УФ и видимой областях позволила оценить спектральные изменения, генерируемые аминокислотными или гемовым хромофорами [27]. Для сравнения субстратной специфичности P450_{ssc} и P450_{c27} определяли активность реконструированных стероидгидроксилирующих систем с реципрокной заменой субстратов (холестерин и 3 α ,7 α ,12 α -5 β -холестантриол) и электронтранспортных белков [28, 29]. С точки зрения взаимозаменяемости электронтранспортных белков важно установить структуру активного центра ферредоксинов. С использованием химической модификации остатков цистеина [¹⁴C]иодацетамидом с последующим выделением и изучением структуры цистеинсодержащих пептидов и выравниванием аминокислотных последовательностей полипептидных цепей, вовлеченных в образование [2Fe-2S] кластера, были предложены возможные схемы пространственной организации активного центра консервативных ферредоксинов [30, 31].

РЕЦИПРОКНАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ МОНООКСИГЕНАЗНЫХ СИСТЕМ МИКРОСОМАЛЬНОГО И МИТОХОНДРИАЛЬНОГО ТИПОВ

Этот тип реконструкции означает рекомбинации белков митохондриального и микросомального типов из тканей млекопитающих и микроорганизмов с целью использовать необычные для природных систем субстраты [2, 32]. Принципиальным было установление эффективной взаимозаменяемости электронтранспортных белков микроорганизмов и млекопитающих и возможность

использования растительного стерина β -ситостерина в системе отщепления боковой цепи холестерина. Эти результаты создали предпосылки для конструирования трансгенных микроорганизмов.

КОВАЛЕНТНО-СОРБЦИОННАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ СТЕРОИДНЫХ ГИДРОКСИЛАЗ И ПОЛУЧЕНИЕ РАДИОАКТИВНОМЕЧЕННЫХ СТЕРОИДОВ

Удобной моделью для изучения молекулярной организации стероидных гидроксилаз является ковалентная иммобилизация белков. Помимо прикладного значения — создания эффективных моделей функционирования многокомпонентных мембраносвязанных систем трансформации стероидов, этот подход позволяет оценить форму организации стероидных гидроксилаз на различных стадиях монооксигеназного цикла. При ковалентно-сорбционной реконструкции нами применены три подхода: вариант проведения реакции в объеме, вариант проточных мини-колонок и непосредственный спектрофотометрический контроль функциональных состояний иммобилизованных белков в проточных микроюветах. Найдено, что мультиферментные комплексы монооксигеназных систем представляют собой двойные или тройные белковые комплексы, обладающие конформационной подвижностью, способностью рекомбинации и находящиеся в ассоциированном состоянии при осуществлении отдельной элементарной стадии монооксигеназного цикла (связывание субстрата, восстановление, оксигенирование) [33—36].

Изученные закономерности ковалентно-сорбционной реконструкции позволили нам разработать ряд методов селективного получения радиоактивно-меченных стероидов из доступного предшественника — холестерина. Химические методы получения [^3H] и [^{14}C] стероидов основаны на двух принципиально отличающихся подходах. Получение стероидов, меченных углеродом 14, основано на взаимодействии радиоактивно-меченого реактива Гриньяра со стероидными еноллактонами. Меченные тритием стероиды получают методом гидрирования ненасыщенных предшественников газообразным тритием. При использовании ферментативных методов возможно получение по одной схеме из одного радиоактивно-меченого предшественника [^{14}C] или [^3H] холестерина широкого спектра важнейших радиоактивно-меченных стероидов. В результате ферментативные мини-реакторы были внедрены на одном из предприятий Всесоюзного объединения «Изотоп». Выход радиоактивно-меченных стероидов составлял 85—93 % с удельной радиоактивностью 2,2 ГБк/моль и радиохимической чистотой 96—98 % от исходного холестерина [37—39].

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МОНООКСИГЕНАЗНЫХ СИСТЕМ

Работы приоритетного характера были выполнены при исследовании структурной организации митохондриального цитохрома P450scs. Во время так называемых догеномных технологий стратегия установления первичной структуры белков включала наработку препаративных количеств белка, проведение ряда ферментативных и химических гидролизом полипептидной цепи, выделение пептидов в гомогенном состоянии, установление уникальной после-

довательности аминокислот и реконструкцию полипептидной цепи исследуемого белка. С помощью этого подхода в Беларуси была установлена первичная структура холестеринтрансформирующего цитохрома P450scs [40]. Принципиальными для успешного выполнения этой работы являлись разработка высокоэффективного метода получения в гомогенном состоянии цитохрома P450scs с помощью аффинной хроматографии на иммобилизованном адrenoдоксине, установление доменного строения этого белка с помощью ограниченного протеолиза и разработка метода получения крупных фрагментов белка с помощью хроматографии тиол-дисульфидного обмена [41—48].

Разработка, выполненная коллективом авторов (А. А. Ахрем, В. Л. Чашин, В. М. Шкуматов, С. А. Усанов, К. Рукпауль, Х. Райн, Г.-Р. Ениг, Г. Сметан) под общим названием «Ферментативные превращения липоидных веществ (стероидов). Использование принципов монооксигеназного катализа для создания биотехнологических путей получения физиологически активных стероидов», была удостоена Международной премии Академии наук СССР и Академии наук ГДР за лучшую работу в области естественных наук.

ТРАНСГЕННЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ — СОВРЕМЕННАЯ БИОТЕХНОЛОГИЯ И «ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ»

Микроорганизмы — потенциальные реципиенты для цитохромов P450. Полученные данные о структурно-функциональных основах монооксигеназных систем позволили сформулировать проблему биотехнологического синтеза стероидных гормонов из доступных предшественников с использованием гетерологической экспрессии цитохромов P450 в соответствующих микроорганизмах-реципиентах [49]. Технология промышленного получения стероидных гормонов и лекарственных средств на их основе включает в качестве начальной стадии микробиологическую трансформацию одного из природных стеринов (холестерина, эргостерина, β -ситостерина) с полной деградацией боковой цепи с получением C19-стероидов: андростендиона и андростендиендиона, которые с помощью дополнительных химико-ферментативных стадий превращают в исходные соединения для всего спектра стероидных гормонов — минералкортикоидов, глюкокортикоидов, половых гормонов. Предлагаемая к разработке технология позволит получить путем прямой биотрансформации трансгенными микроорганизмами C21-стероиды с последующим одностадийным проведением нескольких реакций (например, одновременное отщепление боковой цепи стерина и введение гидроксильных групп), что принципиально меняет технологию получения конечных стероидных препаратов. Дрожжи, использующие нормальные алканы, такие, как *C. maltosa*, *C. tropicalis* и *Y. lipolytica*, характеризуются очень высокой активностью собственных монооксигеназных систем, гидроксилирующих *n*-алканы и жирные кислоты, в которых цитохром P450 выступает в качестве терминальной оксидазы. В бывшем СССР на основе утилизации дрожжами парафинов нефти были созданы крупнейшие в мире производства по получению кормового белка на основе дрожжей *C. maltosa*. В качестве примеров можно привести производство белка одноклеточных Мозырским заводом кормовых дрожжей и Новополоцким заводом белково-витаминных концентратов. По сравнению с *S. cerevisiae* (классический объект для генно-инженерных манипуляций), алканутилизирующие дрожжи могут

служить хорошим реципиентом для функциональной экспрессии гетерологичных генов цитохромов P450. Важным условием для выбора оптимального реципиента для молекулярного клонирования являлось определение базовой активности микроорганизмов в отношении стероидов, установление состава белковых компонентов микроорганизмов, участие в последующих реакциях собственных ферментов дрожжей [50—53].

Трансгенные микроорганизмы для биотехнологии. В настоящее время гетерологическая экспрессия цитохромов P450 млекопитающих в клетках микроорганизмов используется по ряду направлений. Первое связано с экспрессией, выделением и очисткой различных молекулярных форм P450 для изучения роли природных (обуславливающих ряд наследственных заболеваний) или направленных замен аминокислот в первичной структуре этого белка. Второе направление предусматривает использование гетерологической экспрессии при создании модельных систем для поиска эффективных ингибиторов и изучения действия лекарственных субстанций на ферменты биосинтеза стероидов. В рамках третьего направления осуществляется конструирование рекомбинантных микроорганизмов, способных к направленным биотрансформациям стероидных субстратов.

В 1989 г. впервые была осуществлена гетерологическая экспрессия цитохрома P450c17 в дрожжах *S. cerevisiae* под контролем промотора алкогольдегидрогеназы [54]. Были сконструированы экспрессионные плазмиды pAα1 и pAα2 для получения P450c17 быка и плазида pAα1 для химерного P450сα, кодирующая 45 NH₂-концевых аминокислот P450с крысы и 482 COOH-концевых аминокислот P450c17 быка. Затем были созданы плазмиды, экспрессирующие P450c21 быка (pAγ2) совместно с дрожжевой эндогенной NADPH-цитохром P450-редуктазой (pARγ1), а также сплитные конструкции: P450c21/дрожжевая редуктаза (pAFγR1, pAFγR2 и pAFγR20) и дрожжевая редуктаза/P450c21 (pAFRγ1 и pAFRγ2) [55]. В развитие этих работ были реконструированы две начальные стадии стероидогенеза млекопитающих в дрожжах *S. cerevisiae*, которые осуществляются системой отщепления боковой цепи холестерина с цитохромом P450сcc и 3β-гидроксистероид дегидрогеназой/ $\Delta^5 \rightarrow 4$ стероид изомеразой (3β-ГСД) [56]. При использовании холестерина в качестве исходного субстрата возникает проблема, связанная с его проникновением в клетку. Для того чтобы обойти эту проблему, обмен веществ в *S. cerevisiae* был изменен таким образом, чтобы можно было синтезировать прогестерон *de novo* из простых источников углерода. Отличие эргостерина от холестерина состоит в наличии двойных связей при C7 и C22 и метильной группы при C24, поэтому конструирование биосинтеза было направлено на разрушение гена Δ^{22} -десатуразы и введение гена Δ^7 -редуктазы из *Arabidopsis thaliana*. В результате трансгенный штамм способен синтезировать новый интермедиат эргоста-5-енол вместо эргостерина (эргоста-5,7,22-3-енол). Это было ключевым достижением, так как эргоста-5-енол способен поддерживать жизнедеятельность микроорганизмов, заменяя эргостерин в мембранах, и в то же время может служить исходным субстратом для CYP11A1(P450сcc) млекопитающих и 3β-ГСД в синтезе прогестерона. Последний этап биосинтеза глюкокортикоидов протекает под воздействием цитохрома CYP11B1 (P45011β). Успешная экспрессия стероид 11β-гидроксилазы в рекомбинантных дрожжах описана в работе [57]. Была проведена коэкспрессия митохондриального адренodoxина и модифицированного цитохрома P45011β,

в котором исходная препоследовательность была заменена на дрожжевую. Установлено, что дрожжи *S. cerevisiae* синтезируют собственный митохондриальный белок, подобный NADPH-зависимой аденодоксинредуктазе.

Нами детально изучена субстратная специфичность рекомбинантных микроорганизмов *S. cerevisiae* GRF 18/YEp5117 α , содержащих ген цитохрома P450c17 под контролем промотора *GAL10* (рис. 1). Сконструированные дрожжи осуществляют последовательную биотрансформацию прогестерона до 17 α -гидроксипрогестерона и 17 α ,20 α -дигидроксипрегн-4-ен-3-она. Структура указанных соединений доказана на основании данных ВЭЖХ, ТСХ и масс-спектрометрии. Реакция 17 α -гидроксилирования обусловлена функциональным сопряжением гетерологично экспрессируемого цитохрома P450c17 и конститутивной NADPH-цитохром P450 редуктазы дрожжей, и эта активность уменьшается в ряду субстратов: прогестерон > 11 β -гидроксипрогестерон > 11 α -гидроксипрогестерон > 19-гидроксипрогестерон. Реакция 20 α -восстановления наблюдается после образования 17 α -гидроксипрогестерона, обусловлена дрожжевым белком-ортологом 20 α -гидроксистероиддегидрогеназы млекопитающих и уменьшается в ряду 17 α -гидроксипрогестерон > 21-гидроксипрогестерон > 19-гидроксипрогестерон [58—62] (табл. 1). Поиск по функциональным участкам белков и гомологии структур с использованием методологии PINTS и BLAST [63] позволил идентифицировать соответствующие гены GCY1 (индуцируемый галактозой кристаллинсхожий белок дрожжей), YPR1 (альдо-кето редуктаза дрожжей) и ATF2 (О-ацетилтрансфераза), отвечающие за побочные реакции.

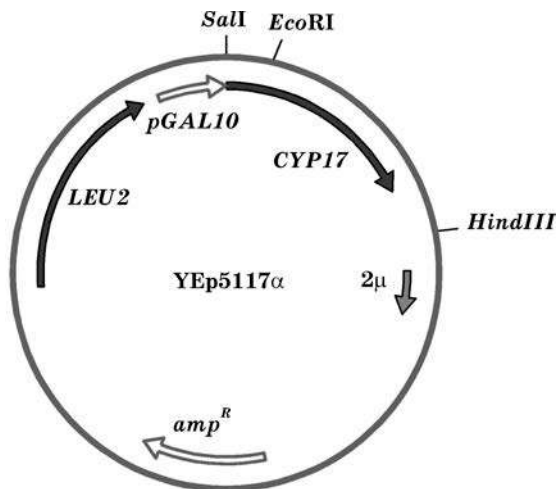


Рис. 1. Схема автономно реплицирующейся высококопийной (50—100) плазмиды YEp5117 α (8,71 т. п. о.) для функциональной экспрессии цитохрома P450c17 быка в *S. cerevisiae* под контролем промотора *GAL10*. кДНК *CYP17*, кодирующая цитохром P450c17 из коры надпочечников быка, клонирована в несколько стадий из плазмиды pCMV в челночный вектор дрожжи — *E. coli* YEp51, содержащий гомологичный ген *LEU2* (селективный маркер дрожжей), *amp*^R (селективный маркер *E. coli*) и часть 2 μ ДНК как автономная реплицирующаяся последовательность (ARS) в дрожжах

Таблица 1

Биотрансформация прогестерона и его моногидроксилированных производных
контрольным (*S. cerevisiae* YEp51)¹ и рекомбинантным (*S. cerevisiae* YEp5117α)²
микроорганизмами. Среда YPD, индукция D-галактозой 24 ч

| Субстраты (время удерживания ВЭЖХ, мин) | Время биотрансфор- мации, ч | Продукты | | | |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|----------|----------------------|---|
| | | время удерживания ВЭЖХ, мин | выход, % | M ⁺ , m/z | |
| Прогестерон ¹ (32,3) | 24 | 32,3 | 100 | 314 | — |
| Прогестерон ² (32,3) | 6 | 32,3 | 14 | 330 | а |
| | | 10,9 | 57 | 332 | б |
| | | 6,8 | 29 | | |
| | 24 | 10,9 | 38,3 | — | — |
| | | 6,8 | 61,7 | | |
| | | | | | |
| 17α-Гидроксипрогестерон ¹ (10,9) | 6 | 10,9 | 28,0 | 330 | а |
| | | 6,8 | 72,0 | 332 | б |
| | | | | | |
| | 24 | 10,9 | 2,8 | — | — |
| | | 6,8 | 97,2 | | |
| | | | | | |
| 17α-Гидроксипрогестерон ² (10,9) | 6 | 10,9 | 40,8 | 330 | а |
| | | 6,8 | 59,2 | 332 | б |
| | | | | | |
| | 24 | 10,9 | 9,0 | — | — |
| | | 6,8 | 91,0 | | |
| | | | | | |
| 11β-Гидроксипрогестерон ² (9,6) | 6 | 9,6 | 88,3 | — | — |
| | | 4,0 | 11,7 | | |
| | | | | | |
| | 24 | 9,5 | 62,7 | 330 | |
| | | 4,0 | 37,2 | 346 | в |
| | | | | | |
| 11α-Гидроксипрогестерон ² (5,8) | 6 | 5,8 | 86,4 | — | — |
| | | 3,0 | 13,6 | | |
| | | | | | |
| | 24 | 5,8 | 68,6 | 330 | |
| | | 3,0 | 31,4 | 346 | г |
| | | | | | |
| 21-Гидроксипрогестерон ² (9,7) | 6 | 9,7 | 95,4 | — | — |
| | | 5,7 | 1,7 | | |
| | | 5,3 | 2,9 | | |
| | 24 | 9,6 | 85,6 | 330 | |
| | | 5,7 | 2,6 | | |
| | | 5,3 | 11,7 | 332 | д |
| 19-Гидроксипрогестерон ² (6,6) | 6 | 6,6 | 100 | — | — |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | 24 | 6,6 | 96,0 | — | — |
| | | 5,7 | 2,0 | | |
| | | 4,1 | 2,0 | | |

Примечание. а — 17α-гидроксипрогестерон; б — 17α,20α-дигидроксипрегн-4-ен-3-он; в — 11β,17α-дигидроксипрогестерон; г — 11α,17α-дигидроксипрогестерон; д — 21-гидрокси-20-дигидропрогестерон.

Биотрансформации прегн-4-ен-20(α,β)-ол-3-онов с помощью рекомбинантных *S. cerevisiae* YEp5117 характеризовались протеканием следующих циклов реакций: первоначальным окислением 20(α,β)-дигидропроизводных прогестерона до прогестерона с последующими последовательными 17α-гидроксилированием и 20(α,β)-восстановлением. 20-Окисление обусловлено как обратной реакцией катализируемой собственным ферментом дрожжей, так и оксидазной функцией цитохрома P450c17 [62] (рис. 2).

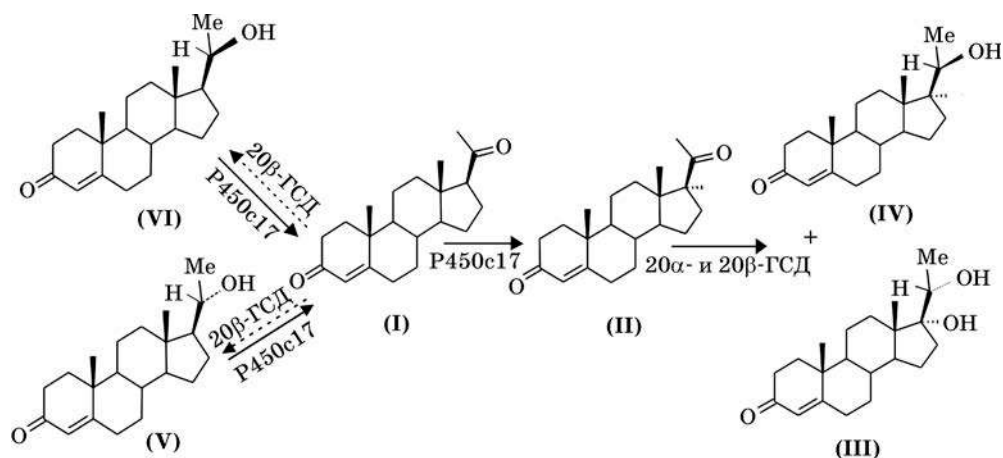


Рис. 2. Схема ферментативных превращений субстратов — прегн-4-ен-20β-ол-3-она (VI) или прегн-4-ен-20α-ол-3-она (V) в прогестерон (I) с последующим образованием 17α-гидроксипрегестерона (II), а также 17α,20α-дигидроксипрегн-4-ен-3-она (III) и 17α,20β-дигидроксипрегн-4-ен-3-она (IV).

Биотрансформации стероидов проводили с помощью рекомбинантного диплоидного штамма *Y. lipolytica* E129A15, экспрессирующего P450c17 под контролем промотора изоцитратлиазы

В развитие перечисленных выше работ была осуществлена полная реконструкция синтеза кортизола с использованием рекомбинантных дрожжей *S. cerevisiae* [64]. Кортизол был получен из простого источника углерода в восемь стадий. Весь биосинтез включает собственные стадии биосинтеза стероидов дрожжей, стадию рекомбинантных дрожжей, использующих один растительный фермент, и пять дополнительных ферментативных стадий, катализируемых восемью белками млекопитающих. Были проведены следующие генетические модификации: осуществлена экспрессия растительного фермента (Δ⁷-редуктазы), в результате чего биосинтез эргостерина приводил к получению соответствующих субстратов цитохрома P450scs, а также восьми белков млекопитающих (цитохромов P450scs и P45011β, адренодоксина, адренодоксинредуктазы, P45017α, P450c21, NADPH-зависимой P450 редуктазы, 3β-ГСД), которые вовлечены в биосинтез гормонов в коре надпочечников млекопитающих.

Таким образом, был реконструирован наиболее сложный на сегодняшний день метаболический путь в эукариотических микроорганизмах. Другими словами, был создан биосинтетический аналог коркового слоя надпочечной железы млекопитающих. Безусловно, эта работа является выдающимся достижением в области метаболической протеомики [64].

Для улучшения биотехнологического потенциала при работе с гидрофобными субстратами дрожжи *Y. lipolytica* были тестированы как организм-хозяин для биотрансформации стероидов или стеролов, катализируемой цитохромами P450. При превращении прогестерона рекомбинантными дрожжами *Y. lipolytica* E129A15, экспрессирующими цитохром P450c17 под контролем промотора изоцитратлиазы (рис. 3), установлено образование, помимо 17α-гидроксипрегестерона, двух дополнительных стероидных продуктов — 17α,20β- и 17α,20α-дигидроксипрегн-4-ен-3-онов, строение которых доказано с помощью

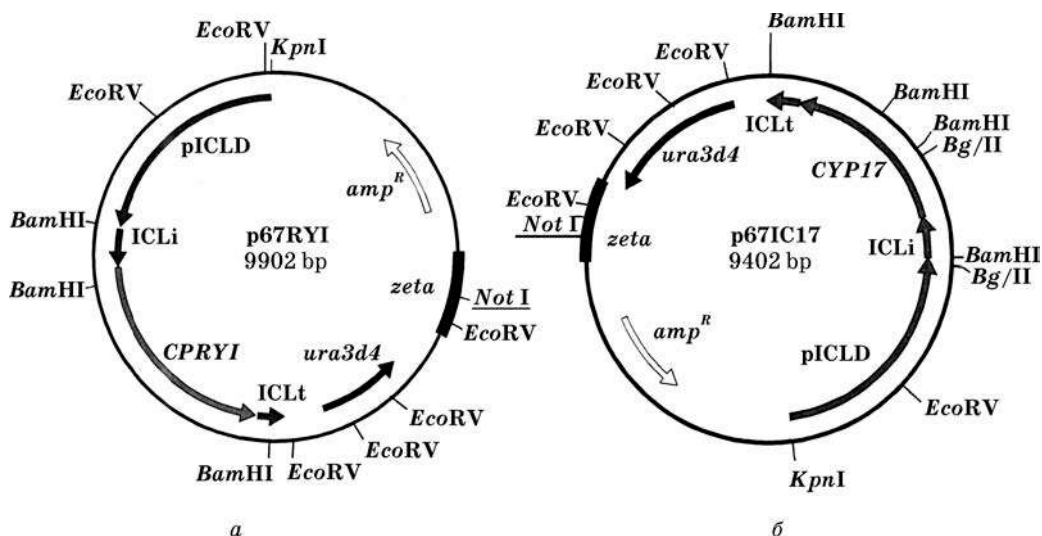


Рис. 3. Интегративные мультикопийные векторы для гомологичной и гетерологичной экспрессии NADPH-зависимой цитохром Р450 редуктазы (ген *CYP1I*) (а) и цитохрома Р450с17 (кДНК *CYP17*) (б) в *Y. lipolytica* под контролем промотора изоцитратлиазы

ВЭЖХ, ТСХ и ЯМР-спектроскопии (табл. 2) [65]. Окисление хромовой кислотой по Джонсу смесей стероидов (17 α -гидроксипрогестерона, 17 α ,20 β - и 17 α ,20 α -дигидроксипрегн-4-ен-3-она) сопровождалось расщеплением связи С17,20 в диолах с образованием андрост-4-ен-3,17-диона — второго продукта ферментативных реакций, катализируемых цитохромом Р450с17 [62]. Были получены рекомбинантные штаммы *Y. lipolytica*, способные осуществлять коэкспрессию белков холестерингидроксилазной/лиазной системы (цитохром Р450ssc, адренодоксинредуктаза, адренодоксин), обеспечивающих трансформацию холестерина в прегненолон, и цитохрома Р45017 α , катализирующего образование 17 α -гидроксипрегненолона. При конструировании штаммов использован новый метод для введения нескольких гетерологических кДНК в дрожжевой геном, который включает интеграцию в одну стадию множества копий разных гетерологических генов в области rDNA или LTRzeta Ylt1 генома дрожжей и конструирование диплоидных штаммов с использованием разных гаплоидных трансформантов, что позволяет получать новые комбинации экспрессионных кассет в одном диплоидном штамме. Впервые показано, что, используя этот подход,

Таблица 2

Данные спектров ^1H ЯМР (δ , м. д.) стероидов (II)—(IV)

| Протоны | 17 α -Гидроксипрогестерон (II) | 17 α ,20 α -Дигидроксипрегн-4-ен-3-он (III) | 17 α ,20 β -Дигидроксипрегн-4-ен-3-он (IV) |
|---------|---------------------------------------|---|---|
| 18-Ме | 0,77с | 0,78с | 0,85с |
| 19-Ме | 1,20с | 1,19с | 1,20с |
| 21-Ме | 2,28с | 1,20д (J 6 Гц) | 1,18д (J 6 Гц) |
| H20 | — | 3,88кв (J 6 Гц) | 4,04кв (J 6 Гц) |
| H4 | 5,72уш.с | 5,75уш.с | 5,74уш.с |

можно конструировать штаммы *Y. lipolytica*, способные экспрессировать, как минимум, 6 разных гетерологических белков, в том числе описанные ранее генетически «сшитые» конструкции [66]. На основе плазмид р64РТ или р67РТ (последовательности, обеспечивающие интеграцию — rDNA или LTRzeta, маркер для селекции *ura3d4* и pICL1-SphI-ICL1t) сконструированы интегративные мульткопийные векторы, содержащие кДНК зрелых форм белков холестеринтрансформирующей системы и P450c17 под контролем промотора изоцитратлиазы. Методом Саузерн-гибридизации показана интеграция до 3 разных векторов в дрожжевой геном при котрансформации гаплоидных реципиентных штаммов *Y. lipolytica*. При диплоидизации выбранных гаплоидных трансформантов получены штаммы, в которых присутствуют разные кассеты экспрессии для всех компонентов холестеринтрансформирующей системы и P45017 α [67, 68]. Начаты эксперименты по оценке функциональной активности полученных трансгенных штаммов с использованием исходного холестерина или альтернативных стероидов из растительного сырья.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ЛИНИЙ ТРАНСГЕННЫХ ДРОЖЖЕЙ *Y. LIPOLYTICA* В РЕАКЦИЯХ 17 α -ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ И 20-ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Были использованы рекомбинантные дрожжи *Y. lipolytica* E129A15 (экспрессия цитохрома P450c17), а также *Y. lipolytica* DC3, *Y. lipolytica* DC5, *Y. lipolytica* DE (коэкспрессия цитохрома P450c17 и NADPH-цитохром P450-редуктазы (CPR)) (см. рис. 3, б). Необходимость дополнительного синтеза CPR была обусловлена тем, что соотношение P450 : CPR в природных алканиндуцированных клетках лежит в пределах 1—3 : 1. Отношение P450 : CPR в рекомбинантных галактозоиндуцированных *S. cerevisiae* или этанолиндуцированных клетках *Y. lipolytica* составляет от 9 : 1 до 14 : 1. Исследования *in vitro* при реконструкции из очищенных белков показывают оптимальное молярное соотношение P450c17 и CPR от 1 : 3 до 1 : 4.

В табл. 3 приведены сравнительные данные по эффективности биотрансформации прогестерона различными рекомбинантными штаммами дрожжей.

В строго идентичных условиях культивирования на средах YP-этанол и YNB, индукции и проведении биотрансформаций были проанализированы методом ВЭЖХ стероидные продукты, образующиеся через 24 ч после добавления прогестерона к индуцированным клеткам. Биотрансформация на богатой неселективной среде (YP-этанол) со сменой среды перед добавлением стероида сопровождалась значительным образованием диолов III и IV (18,7—21,8 %) как конечных продуктов, а также 20 восстановленных производных прогестерона V и VI (< 0,5—6,3 %) как интермедиатов. Степень трансформации прогестерона в 17 α -гидроксипрогестерон на неселективной среде YP-этанол составляла в случае штамма *Y. lipolytica* E129A15 58,2 %, а для штамма DC3 — 47,2 %. Максимальный выход на селективной среде YNB-этанол стероида II установлен на уровне 86,0 % для штамма *Y. lipolytica* E129A15 без смены среды, что выше, чем для штаммов DC3 (71,8 %) и DE (80,7 %). Наибольший уровень превращения прогестерона в стероид II достигнут в случае штамма *Y. lipolytica* DC5, при этом не наблюдалось образования значительных количеств побочных диолов III и IV (1,5 % и 2,0 %).

Таблица 3

Стероиды, образующиеся после 24-часовой биотрансформации прогестерона (100 мкМ) различными рекомбинантными штаммами, экспрессирующими цитохром P450c17 (данные ВЭЖХ)

| Штамм | Среда для биотрансформации | Смена среды | Выход, % | | | | | |
|------------------------------|----------------------------|-------------|----------|------|------|------|------|------|
| | | | I | II | III | IV | V | VI |
| <i>Y. lipolytica</i> E129A15 | YP-этанол | + | 2,0 | 58,2 | 18,7 | 21,0 | <0,5 | <0,5 |
| | YP-этанол | | 5,1 | 80,4 | 6,2 | 8,2 | <0,5 | <0,5 |
| | YNB-этанол | | 4,1 | 86,0 | 4,8 | 5,0 | <0,5 | <0,5 |
| <i>Y. lipolytica</i> DE | YNB-этанол | + | 13,8 | 80,7 | 3,0 | 2,5 | <0,5 | <0,5 |
| <i>Y. lipolytica</i> DC3 | YP-этанол | + | — | 47,2 | 19,1 | 21,8 | 6,3 | 5,6 |
| | YP-этанол | | 19,0 | 60,0 | 9,8 | 10,2 | <0,5 | <0,5 |
| | YNB-этанол | | 8,0 | 71,8 | 7,7 | 11,5 | <0,5 | <0,5 |
| <i>Y. lipolytica</i> DC5 | YP-этанол | | 6,0 | 92,0 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| | YP-этанол | + | 0,8 | 94,7 | 1,5 | 2,0 | <0,5 | <0,5 |

Примечание. I — прогестерон; II — 17 α -гидроксипрогестерон; III — 17 α ,20 α -дигидроксипрегн-4-ен-3-он; IV — 17 α ,20 β -дигидрокси-4ен-3-он; V — 20 α -дигидропрогестерон; VI — 20 β -дигидропрогестерон.

На рис. 4 представлены хроматограммы стероидных продуктов, полученных при биотрансформации прогестерона рекомбинантным штаммом *Y. lipolytica* DC5. Отсутствие побочных стероидов является важнейшим преимуществом диплоидных штаммов линии DC5 и исключает необходимость селективного разращения генов, кодирующих белки-ортологи 20 α - и 20 β -ГСД.

Для установления эффективности биотрансформации прогестерона различными рекомбинантными штаммами *Y. lipolytica* определены каталитические параметры 17 α -гидроксилирования. Чтобы исключить влияние частичной репрессии промотора изоцитратлиазы и ростовых свойств микроорганизмов для экспериментов по определению кинетических параметров, использовали предварительно наработанные индуцированные этанолом клетки. Клетки разводили до OD₆₀₀ 5—5,5 в среде YP-этанол, добавляли прогестерон в концентрациях 1—10 мкМ и проводили реакцию при 30 °С в течение 2 ч. Полученные гиперболические зависимости начальной скорости реакции от концентрации прогестерона спрямляли в координатах Лайнуивера—Берка. В условиях определения начальных скоростей (v_0) при степенях превращения прогестерона в 17 α -гидроксипрогестерон 2—10 % (ВЭЖХ) и при концентрациях [прогестерон] \gg [P450c17] были определены кажущиеся K_m и V_{max} . Для клеток трех рекомбинантных штаммов *Y. lipolytica* значения K_m и V_{max} были близкими. Это свидетельствовало о том, что P450c17 во всех случаях синтезировался в нативной конформации без протекания агрегации или денатурации в процессе свертывания полипептидных цепей и встраивания гема. По каталитической эффективности (V_{max}/K_m , мин⁻¹ \times 10⁶ М⁻¹) рекомбинантные штаммы *Y. lipolytica* составляют следующий ряд: DC5 (14,3) > DE (13,1) > E129A15 (10,0) (табл. 4). Несмотря на то что общая активность (произведение числа молекул P450c17 в 1 клетке на значение максимальной скорости реакции) максимальна для штамма E129A15, наиболее высокий выход целевого продукта достигнут для штамма линии DC5.

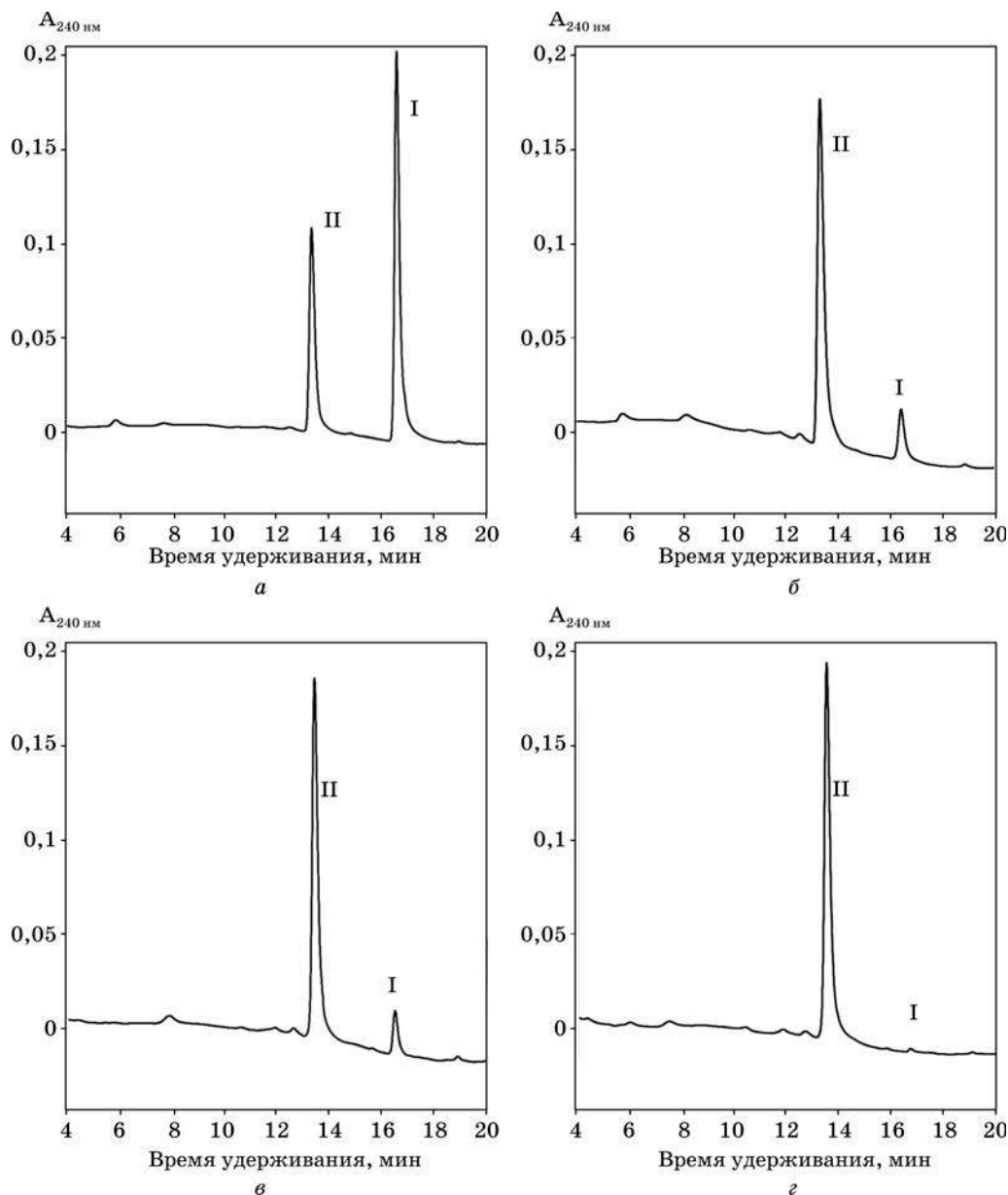


Рис. 4. ВЭЖХ стероидных продуктов, образующихся при биотрансформации прогестерона рекомбинантным штаммом *Y. lipolytica* DC5 через 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 24 (г) ч превращения субстрата.

Через 24 ч культивирования трансгенных дрожжей на среде YPD (0,4 % глюкоза) добавляли индуктор (этанол, 1 %) и субстрат (прогестерон, 100 мкМ). I — исходный субстрат прогестерон, II — 17 α -гидроксипрогестерон. Колонка Allure C18, 5 мкм, 100 \times 2,1 мм; элюент А — H₂O, элюент Б — ацетонитрил; 0—2,5 мин — 30 % Б, 2,5—15 мин — градиент до 100 % Б, 15—22 мин — 100 % Б, 22—25 мин — градиент до 30 % Б, 25—30 мин — 30 % Б. Скорость элюирования 0,3 мл/мин. Спектрофотометрическая регистрация в диапазоне 220—340 нм

Таблица 4

**Параметры каталитической эффективности
различных рекомбинантных штаммов *Y. lipolytica***

| Штамм | P470c17 × 10 ⁴ , мол/клетку | $V_{\max},$ мин ⁻¹ | CPR/P450c17 | Общая активность |
|---------|---|----------------------------------|-------------|------------------|
| E129A15 | 4,2 ± 0,9 | 11,1 ± 1,3 | 0,33 : 1 | 46,6 (100 %) |
| DE | 3,3 ± 0,7 | 11,8 ± 1,1 | 15 : 1 | 38,9 (84 %) |
| DC5 | 3,4 ± 0,7 | 12,5 ± 0,9 | 10 : 1 | 42,5 (91 %) |

Дальнейшее повышение эффективности трансгенных дрожжей достигнуто при оптимизации активности промотора изоцитратлиазы (рис. 5). Как видно из рис. 5 при снижении в ростовой среде концентрации глюкозы с 2 до 0,4 % происходит снятие репрессии синтеза цитохрома P450c17. При полном потреблении глюкозы начинается индукция синтеза P450c17 под действием этанола или гексадекана и происходит активная биотрансформация прогестерона. За счет регуляции активности промотора изоцитратлиазы достигнуто 5-кратное повышение эффективности 17 α -гидроксирования (смещение времени 50 % образования продукта с 10 до 2 ч). Одновременное добавление субстрата и индуктора сопровождалось общим сокращением времени биотрансформации и достижением 80 % выхода 17 α -гидроксипрогестерона через 4 ч биотрансформации (в случае последовательной индукции и биотрансформации — 24 ч). Это повышение эффективности обусловлено тем, что в режиме, указанном на рис. 5, а, б, происходят непродуктивные циклы восстановления-окисления P450c17 с образованием супероксид-радикала и пероксида водорода, способных окислять как остатки аминокислот в активном центре P450c17, так и любой другой компонент системы. Кроме того, в условиях культивирования на богатой питательной среде и продолжительном культивировании возможна индукция синтеза соответствующих 20-ГСД, что ведет к образованию побочных продуктов (см. рис. 5, а). Превращение прогестерона в 17 α -гидроксипрогестерон в оптимизированных условиях активации промотора изоцитратлиазы составило более 98 % (см. рис. 4 и 5, г). Полученные результаты являются яркой иллюстрацией возможностей «зеленой химии», когда при нормальном давлении, нейтральных значениях pH среды в водных растворах при температуре 25—35 °C достигнуто количественное превращение исходного субстрата в целевой продукт, связанное с активацией молекулярного кислорода, а также регио- и стереоспецифичным внедрением гидроксильной группы в молекулу стероида [69, 70].

РЕКОМБИНАНТНЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВ

На первом этапе для обоснования рекомбинантных микроорганизмов *S. cerevisiae* GRF18/YEp5117 в качестве фармакологической модели были использованы известные лекарственные соединения, модифицирующие биосинтез стероидов. С этой целью изучено влияние субстанций лекарств (кетоконазола, метирапона, дексаметазона, мифепристона, даназола, левоноргестрела) на соотношение биосинтетической и инактивирующей функций рекомбинант-

ных микроорганизмов. Определены значения K_m/V_{\max} , константы ингибирования и тип ингибирования изученных лекарственных соединений в реакциях 17 α -гидроксирования прогестерона. Использование мифепристона, даназола, левоноргестрела обусловлено тем, что при гетерологической экспрессии в дрожжах P450c17 подвергается непродуктивным циклам восстановления-окисления с образованием кислородсодержащих радикалов, способных активировать ацетиленовую группу этих модификаторов. Активированные модификаторы благодаря структурному сходству с прогестероном могут модифицировать аминокислотные остатки активного центра или связываться с гемом P450c17. Кетоконазол, широко используемый антигрибковый препарат, обладает повышенной избирательностью к дрожжевому цитохрому P450, осуществляющему 14-деметилирование ланостерина, и применяется до сих пор как стандарт для оценки ингибирующего действия различных соединений на P450c17. Установлено, что на начальных этапах биотрансформации действие даназола, мифепристона и кетоконазола характеризовалось уменьшением образования 17 α -гидроксипрогестерона и потребления прогестерона. При соотношении (ингибитор) : (P450c17) 1000 : 1 и (ингибитор) : (прогестерон) 1 : 1 в условиях *in vivo* не было зафиксировано необратимого ингибирования P450c17 за счет ковалентного связывания даназола или мифепристона в активном центре гемопротеида. Даназол и мифепристон, имеющие, как и продукт, сопряженную Δ^4 -3-кетоструктуру и 17-ОН группу, не модифицировали также по структурно-обусловленному механизму дрожжевой аналог 20 α -ГСД, так как соотношение 17 α -гидроксипрогестерона и 17 α ,20 α -дигидроксипрегн-4-ен-3-она на начальных этапах было одинаковым как для контрольного эксперимента, так и для биотрансформаций в присутствии модификаторов. Полученные результаты означали, что даназол и мифепристон поступают в клетки, не ингибируют необратимо P450c17 и дрожжевой аналог 20 α -ГСД, но связываются с внутриклеточными структурами. Даназол и мифепристон, как ингибиторы рецепторов прогестерона, не изменили также уровня экспрессии аналога 20 α -ГСД. Замедленное образование 17 α -гидроксипрогестерона под действием кетоконазола на начальном этапе биотрансформации прогестерона отражает процесс замещения субстратом связанного с железом гема P450c17 имидазолсодержащего ингибитора — кетоконазола без его влияния на функциональные свойства аналога 20 α -ГСД [69—72].

Начаты исследования комплексных соединений тиофенолов, которые предоставлены О. И. Шадыро и Н. В. Логиновой, а также N-замещенных тетразолов (синтезированных в лаборатории биохимии лекарственных препаратов или предоставленных П. Н. Гапоником) на реакции биосинтеза и метаболизма стероидов клетками *S. cerevisiae* GRF18/YEp5117 α . Докинг различных производных 1-арилтетразолов и компьютерной модели P450c17 показал принципиальную возможность использования этих соединений как ингибиторов цитохрома P450c17. По влиянию на скорость 17 α -гидроксирования указанные соединения можно расположить в следующем порядке: 1-(3-бензилокси)фенил)-1H-тетразол > > 1-(3-этоксифенил)-1H-тетразол > 1-(3-гидроксифенил)-1H-тетразол. Белок-лигандные взаимодействия, наблюдаемые в течение молекулярного моделирования, хорошо соотносились с экспериментальными данными, полученными с использованием трансгенных микроорганизмов.

В данной статье рассмотрены основные этапы целевого конструирования трансгенных микроорганизмов для биотехнологии и первичного скрининга лекарственных соединений. Установлено, что рекомбинантные микроорганизмы *S. cerevisiae* GRF 18/YEp5117 α , содержащие ген цитохрома P450c17 под контролем промотора *GAL10*, осуществляют последовательную биотрансформацию прогестерона до 17 α -гидроксипрогестерона и 17 α ,20 α -дигидроксипрегн-4-ен-3-она. Реакция 17 α -гидроксилирования обусловлена функциональным сопряжением гетерологично экспрессируемого цитохрома P450c17 и конститутивной NADPH-цитохром P450 редуктазы дрожжей. При биотрансформации прогестерона рекомбинантными дрожжами *Y. lipolytica* E129A15, экспрессирующими цитохром P450c17 под контролем промотора изоцитратлиазы, установлено образование помимо 17 α -гидроксипрогестерона двух стероидных продуктов — 17 α ,20 β - и 17 α ,20 α -дигидроксипрегн-4-ен-3-онов. Регуляцией активности промотора изоцитратлиазы достигнуто 98 % превращение прогестерона в 17 α -гидроксипрогестерон в случае *Y. lipolytica* DC5, что исключает необходимость разрушения генов, кодирующих белки-ортологи 20 α - и 20 β -ГСД. В клетках *S. cerevisiae* GRF18/YEp5117 даназол и мифепристон не ингибируют необратимо P450c17 и не изменяют уровня экспрессии белка-ортолога 20 α -ГСД. Замедленное образование 17 α -гидроксипрогестерона под действием кетоконазола отражает процесс замещения субстратом связанного с железом гема P450c17 имидазолсодержащего ингибитора — кетоконазола без его влияния на функциональные свойства белка-ортолога 20 α -ГСД. Приведены примеры докинга потенциальных лекарственных соединений и ферментов-мишеней в трансгенных микроорганизмах.

Приношу глубокую благодарность моим научным руководителям по кандидатской диссертации академику Ахрему Афанасию Андреевичу, 95-летию которого отмечаем в этом году, доктору химических наук, лауреату Государственной премии БССР Вадиму Леонидовичу Чацину, а также коллегам за рубежом и в Республике Беларусь, с которыми были выполнены процитированные работы, всем сотрудникам трех лабораторий, в организации и становлении которых принял непосредственное участие: лаборатории химии белка Института биоорганической химии НАН Беларуси, лаборатории ферментативных процессов Медико-биотехнологического института (концерн «Белбиофарм») и лаборатории биохимии лекарственных препаратов учреждения Белгосуниверситета «НИИ физико-химических проблем» (Министерство образования Республики Беларусь).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Закон Республики Беларусь от 20 июля 2006 г. №161-З «О лекарственных средствах».
2. Juvonen R. O., Shkumatov V. M., Lang M. A. // Eur. J. Biochem. 1988. Vol. 171. P. 205—211.
3. Shkumatov V. M., Smettan G., Ristau O. et al. // Chem.-Biol. Inter. 1988. Vol. 68. P. 71—83.
4. Chashchin V. L., Shkumatov V. M., Vasilevsky V. I., Akhrem A. A. // Biochem. Biophys. Acta. 1985. Vol. 787. P. 27—38.

5. *Shkumatov V. M.* // 2nd International Symposium on Cytochrome P450 of Microorganisms and Plants, Hachioji-Tokyo, June 13—17, 1993. L-28. Tokyo, 1993.
6. *Ахрем А. А., Шкуматов В. М., Чащин В. Л.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 6. С. 1509.
7. *Ахрем А. А., Шкуматов В. М., Чащин В. Л.* // Биоорган. химия. 1977. Т. 3, № 6. С. 780.
8. *Ахрем А. А., Шкуматов В. М., Чащин В. Л.* // Биоорган. химия. 1978. Т. 4, № 2. С. 278.
9. *Shkumatov V. M., Usanov S. A., Chashchin V. L., Akhrem A. A.* // Pharmazie. 1985. Vol. 40, № 11. P. 757.
10. *Гилевич С. Н., Гурьев О. Л., Шкуматов В. М. и др.* // Биохимия. 1985. Т. 50, № 8. С. 1342.
11. *Шкуматов В. М., Чащин В. Л., Ахрем А. А. и др.* // Биохимия. 1988. Т. 53, № 12. С. 1962.
12. *Ахрем А. А., Шкуматов В. М., Чащин В. Л.* // Биоорган. химия. 1977. Т. 3, № 8. С. 1064.
13. *Akhrem A. A., Lapko V. N., Lapko A. G. et al.* // Acta biol. med. Germ. 1979. Vol. 38. P. 257.
14. *Шкуматов В. М., Гилевич С. Н., Чащин В. Л., Ахрем А. А.* // Биоорган. химия. 1983. Т. 9, № 9. С. 1237.
15. *Шкуматов В. М., Гилевич С. Н., Чащин В. Л., Ахрем А. А.* // Биоорган. химия. 1983. Т. 9, № 9. С. 1231.
16. *Akhrem A. A., Gilevich S. N., Shkumatov V. M., Chashchin V. L.* // Biomed. Biochem. Acta. 1984. Vol. 43, № 2. P. 165.
17. *Shkumatov V. M.* // Cytochrom P-450 und Xenobiotica: Reinfenstein Symposium. Reinfenstein, 1986. P. 32.
18. *Чащин В. Л., Василевский В. И., Шкуматов В. М., Ахрем А. А.* // Биоорган. химия. 1983. Т. 9, № 12. С. 1690.
19. *Ахрем А. А., Шкуматов В. М., Чащин В. Л.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245, № 6. С. 1490.
20. *Ахрем А. А., Шкуматов В. М., Чащин В. Л.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 4. С. 1005.
21. *Шкуматов В. М., Радюк В. Г., Чащин В. Л., Ахрем А. А.* // Биохимия. 1982. Т. 47, № 10. С. 1700.
22. *Радюк В. Г., Шкуматов В. М., Чащин В. Л., Ахрем А. А.* // Биохимия. 1983. Т. 48, № 11. С. 1792.
23. *Chashchin V. L., Usanov S. A., Lapko V. N. et al.* // Chemistry of Peptides and Proteins. B.; N. Y., 1986. P. 177.
24. *Ахрем А. А., Джагаров Б. М., Румас В. К. и др.* // Докл. АН СССР. 1979. № 5. С. 1256.
25. *Шкуматов В. М.* // Цитохром Р-450. Структура и функция: Тез. докл. Всесоюз. симпоз. Минск, 1982. С. 16.
26. *Шкуматов В. М., Сметтан Г., Рукпауль К. и др.* // Цитохром Р-450 и охрана внутренней среды человека: Тез. докл. Всесоюз. конф. М., 1985. С. 23.
27. *Smettan G., Shkumatov V. M., Ristau O. et al.* // Cytochrome P-450: Biochemistry and Biophysics / Ed. Schuster I. L.; N. Y.; Philadelphia, 1989. P. 435.
28. *Gilevich S. N., Shkumatov V. M., Chashchin V. L.* // Cytochrome P-450. Biochemistry, Biophysics and Induction of Cytochrome P-450 / Eds. L. Vereczkey, K. Mayar. Budapest, 1985. P. 185.
29. *Гилевич С. Н., Гурьев О. Л., Шкуматов В. М. и др.* // Биохимия. 1987. Т. 52, № 2. С. 198.
30. *Ахрем А. А., Шкуматов В. М., Чащин В. Л.* // Биоорган. химия. 1980. Т. 6, № 1. С. 149.
31. *Чащин В. Л., Шкуматов В. М., Лапко А. Г. и др.* // Биохимия. 1989. Т. 54, № 4. С. 559.
32. *Smettan G., Shkumatov V. M., Pommerening K., Ruckpaul K.* // Cytochrome P-450. Biochemistry, Biophysics and Induction of Cytochrome P-450 / Eds. L. Vereczkey, K. Mayar. Budapest, 1985. P. 207.

33. Akhrem A. A., Lapko V. N., Lapko A. G. et al. // *Frontiers of Bioorganic Chemistry and Molecular Biology*. Oxford; N. Y., 1980. P. 131.
34. Shkumatov V. M., Radyuk V. G., Chashchin V. L. // *Microsomes Drug Oxidation and Drug Toxicity* / Ed. R. Sato. Tokyo, 1982. P. 207.
35. Радюк В. Г., Шкуматов В. М., Чащин В. Л., Ахрем А. А. // *Биохимия*. 1983. Т. 48, № 11. С. 454.
36. Шкуматов В. М., Радюк В. Г., Гапонова Г. И. и др. // *Биохимия*. 1988. Т. 53, № 3. С. 394.
37. Шкуматов В. М., Радюк В. Г., Чащин В. Л. // А. с. 1090716 (СССР) Б. И., 1984, № 17.
38. Шкуматов В. М., Радюк В. Г., Гилевич С. Н., Чащин В. Л. // А. с. № 1365709 (СССР). ДСП. 1987.
39. Шкуматов В. М., Радюк В. Г., Чащин В. Л. // А. с. № 1461000 (СССР), ДСП, 1988.
40. Chashchin V. L., Lapko V. N., Adamovich T. B. et al. // *Biochem. Biophys. Acta*. 1986. Vol. 871. P. 217.
41. Akhrem A. A., Vasilevsky V. I., Adamovich T. B. et al. // *Dev. Biochem.* 1980. Vol. 13. P. 57.
42. Akhrem A. A., Shkumatov V. M., Chashchin V. L. // *Microsomes Drug Oxidations and Chemical Cancerogenesis*. N. Y., 1980, Vol. 1. P. 77.
43. Ахрем А. А., Василевский В. И., Марцев С. П. и др. // *Докл. АН СССР*. 1980. Т. 252, № 3. С. 751.
44. Ахрем А. А., Василевский В. И., Радюк В. Г. и др. // *Биоорган. химия*. 1980. Т. 6, № 2. С. 285.
45. Ахрем А. А., Василевский В. И., Шкуматов В. М., Чащин В. Л. // *Биоорган. химия*. 1980. Т. 6, № 3. С. 400.
46. Chashchin V. L., Vasilevsky V. I., Shkumatov V. M., Akhrem A. A. // *Biochem. Biophys. Acta*. 1984. Vol. 787, № 1. P. 27.
47. Chashchin V. L., Shkumatov V. M., Usanov S. A. et al. // *Biomed. Biochim. Acta*. 1985. Vol. 44, № 5. P. 667.
48. Chashchin V. L., Vasilevsky V. I., Lapko V. N. et al. // *Biochem. Biophys. Acta*. 1984. Vol. 791, № 3. P. 27.
49. Шкуматов В. М. Ферментные системы биосинтеза биологически активных веществ, содержащие цитохром Р-450: Дис. ... д-ра биол. наук. М., 1991.
50. Шкуматов В. М., Сметтан Г. // *Метаболизм алканов и сверхсинтез продуктов микроорганизмами*. Пушино, 1991. С. 78.
51. Truchachova T. V., Nasonova G. V., Radyuk V. G. et al. // *Proc. 7th Int. Conference «Biochemistry, Biophysics of Cytochrome P-450»*. М., 1992. P. 638.
52. Shkumatov V. M. // *Proc. 7th Int. Conference «Biochemistry, Biophysics of Cytochrome P-450»*. М., 1992. P. 481.
53. Shkumatov V. M. // *Proc. of 2nd Intern. Symposium on Cytochrome P450 of microorganisms and plants* / Eds. M. Takagi, H. Ohkawa. Tokyo, 1993. P. 75.
54. Sakaki T., Shibata M., Yabusaki Y. et al. // *DNA*. 1989. Vol. 8, №. 6. P. 409.
55. Sakaki T., Shibata M., Yabusaki Y. et al. // *DNA*. 1990. Vol. 9, № 8. P. 603.
56. Duport C., Spagnoli R., Degryse E. et al. // *Nature. Biotechnol.* 1998. Vol. 16. P. 186.
57. Dumas B., Cauet G., Lacour T. et al. // *Eur. J. Biochem.* 1996. Vol. 238. P. 495.
58. Shkumatov V. M., Usova E. V., Poljakov Y. S. et al. // *Biochemistry (Moscow)*. 2002. Vol. 67. P. 547.
59. Шкуматов В. М., Радюк В. Г., Усова Е. В. и др. // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*. Минск, 1998. С. 559.
60. Шкуматов В. М., Усова Е. В., Радюк В. Г. и др. // *Выборные науковыя працы Беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта: У 7 т. Т. 5. М., 2001. С. 446.*
61. Shkumatov V. M., Usova E. V., Frolova N. S. et al. // *Third Yarrowia lipolytica International Meeting, Juli 17—20. Dresden, 2002*. P. 16.
62. Shkumatov V. M., Usova E. V., Radyuk V. G. et al. // *Bioorg. Chem.* 2003. Vol. 29. P. 640.
63. Stark A., Shkumatov A. V., Russell R. B. // *Structure*. 2004. Vol. 12. P. 233.

64. *Szczebara F. M., Chandelier C., Villeret C. et al.* // *Nature. Biotechnol.* 2003. Vol. 21. P. 143.
65. *Shkumatov V. M., Frolova N. S., Rudaya E. V. et al.* // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2006. Vol. 42. P. 472.
66. *Nazarov P. A., Drutsa V. L., Shkumatov V. M. et al.* // *DNA Cell. Biol.* 2003. Vol. 22. P. 243.
67. Шкуматов В. М., Радюк В. Г., Фалетров Я. В. и др. // *Биохимия.* 2006. Т. 71, № 8. С. 884.
68. Шкуматов В. М., Мауерсбергер Ш., Лузиков В. Н. // *Химия, структура и функция биомолекул: Тез. докл. II Междунар. конф. 3—5 октября 2006 г. Минск, 2006.*
69. *Shkumatov V. M.* // *EMBO Workshop «The Chemistry and Biochemistry of Catalysis by Biological Systems», EMBL Hamburg, 20—22 June 2007. Hamburg, 2007.*
70. Шкуматов В. М., Фалетров Я. В., Мауерсбергер Ш. и др. // *XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 4. Биомолекулярная химия и биотехнология. М., 2007. С. 492.*
71. *Shkumatov V. M., Usova E. V., Frolova N. F. et al.* // *Biochemistry (Moscow) Suppl. Series B: Biomedical Chemistry.* 2007. Vol. 1. P. 87—94.
72. Шкуматов В. М. // *Первый съезд ученых Республики Беларусь. Минск, 1—2 ноября 2007 г. Минск, 2007. С. 413.*



Н. В. Логинова, Т. В. Ковальчук,
Н. П. Осипович, О. И. Шадыро

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНЫХ
ПРОСТРАНСТВЕННО ЭКРАНИРОВАННЫХ
ДИФЕНОЛОВ И АМИНОФЕНОЛОВ:
НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РАЗРАБОТКИ
СРЕДСТВ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ
ХИМИОТЕРАПИИ ИНФЕКЦИЙ**

Одно из актуальных направлений современной медицинской химии — поиск и синтез новых субстанций и эффективных лекарственных препаратов для борьбы с микробными и вирусными инфекционными заболеваниями, которые являются причиной более 20 % от общего числа летальных исходов. Особое внимание обращено на развитие комбинированной химиотерапии инфекций (применение одновременно двух антимикробных препаратов или более) и разработку фиксированных лекарственных форм нескольких химиотерапевтических средств, что обусловлено следующими факторами:

- 1) трудностями терапии тяжелых форм инфекций;
- 2) свойствами возбудителя заболевания и особенностями патогенеза инфекционного процесса (в том числе с хроническим течением);
- 3) необходимостью оптимизации схем лечения и применения препаратов.

Кроме того, разработка новых лекарственных средств широкого спектра действия приобретает первостепенное значение в связи с ростом частоты инфекций, обусловленных штаммами бактерий, грибов и вирусов, резистентными к широко применяемым лекарственным средствам [1]. Например, внедрение в клиническую практику новых медицинских технологий (трансплантация органов и тканей, иммуносупрессивная терапия и др.), пандемия ВИЧ-инфекции и широкое применение антибактериальных препаратов привели к увеличению числа иммунокомпрометированных пациентов с высоким риском развития инвазивных грибковых инфекций, не восприимчивых к стандартной противогрибковой терапии [2—4]. Аналогичная ситуация характерна и для других классов химиотерапевтических средств.

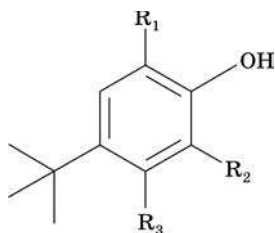
Принципиально новый подход к решению этих проблем современной медицины основан на том предположении, что многие биоактивные вещества (в том числе и лекарственные препараты) действуют в организме как комплексообразующие агенты и большая часть из них может проявлять фармакологическую активность только при взаимодействии с ионами биометаллов

[5—8]. Поэтому весьма перспективной представляется функциональная модификация биологически активных и лекарственных веществ путем их связывания в металлокомплексы в целях повышения фармакологического эффекта и расширения спектра активности, а также сведения к минимуму токсичности и побочного действия. Интерес к металлокомплексам еще более возрос после того, как обнаружено, что комплексообразование позволяет во многих случаях решать проблему устойчивости патогенных микроорганизмов по отношению к традиционным лекарственным средствам, в частности к антибиотикам [6, 7]. Состав и геометрия координационных узлов, природа и пространственное расположение функциональных групп, особенности распределения заряда и другие характеристики металлокомплексов позволяют им реализовывать одновременно несколько механизмов терапевтического действия с участием таких потенциальных биомишеней, как ферменты, мембраны, ДНК, РНК и протеины, что благоприятствует созданию на их основе препаратов широкого спектра действия. Тем не менее до сих пор исследования были сосредоточены в основном на металлокомплексах со специфической активностью, в частности антипролиферативных, противовоспалительных или антимикробных с селективной активностью по отношению к определенным патогенным микроорганизмам [5—8]. Известные в настоящее время фармакологически активные металлокомплексы содержат в качестве лигандов производные гидроксамовых кислот, тиосемикарбазонов, азолов, пуриновых оснований, 1,10-фенантролина и др. [6, 7]. Однако изучение металлокомплексов как потенциальных антимикробных агентов широкого спектра действия для комбинированной терапии инфекций пока еще не получило заметного развития.

Перспективной областью поиска таких соединений, на наш взгляд, являются металлокомплексы производных пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов. На кафедре радиационной химии и химической технологии БГУ и в лаборатории химии свободнорадикальных процессов НИИ ФХП БГУ уже более 15 лет проводятся синтез и исследование физико-химических свойств этих органических соединений, а также изучение их биологической и фармакологической активности. Синтезировано более 100 производных дифенолов и аминифенолов (большая часть из них — оригинальные вещества) и показано, что многие из них могут замедлять процессы окисления и свободнорадикальные реакции фрагментации важнейших биомолекул [9, 10]. Оценка их биоактивности как на модельных системах, так и в экспериментах на животных подтверждает перспективность использования в медицине [11—13]. Токсикологические исследования показали низкую токсичность соединений данной группы. Следует отметить, что некоторые производные *o*-аминифенола, являясь эффективными антиоксидантами, проявляют ярко выраженную антивирусную активность [14, 15]. Так, на основе активной субстанции «Бутаминофен» [16] производится противогерпетический препарат «Бутаминофен, мазь 2 %» [17].

Присутствие в молекулах производных пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов электронодонорных атомов кислорода, азота, серы и фосфора (см. формулы ниже) создает достаточно широкий спектр отличающихся степенью нуклеофильности центров координации ионов металлов. Вследствие этого лиганды способны образовывать в зависимости от природы

металла-комплексобразователя разнообразные по составу и структуре комплексы, причем они могут координироваться в различных протонированных и депротонированных формах, а также в виде редокс-изомеров [18—20]. Кроме того, эти органические соединения являются полидентатными лигандами, для которых характерно хелатообразование, играющее важную роль в стабилизации комплексов и реализации биологической активности соединений [5].



- I — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = H$
 II — $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = OH$
 III — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = R_3 = OH$
 IV — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = S_2O_3Na$
 V — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = SCH_2CH_2OH$
 VI — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = SCH_2COOH$
 VII — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = SOCH_2COOH$
 VIII — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = SOCH_2CH_2OH$
 IX — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = SCH_2CH(OH)CH_2(OH)$
 X — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = NH_2$, $R_3 = H$
 XI — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = NHCOCH_3$, $R_3 = H$
 XII — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = NHCONHAr$, $R_3 = H$
 XIII — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = NHAr$, $R_3 = H$
 XIV — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = PO(OCH_3)_2$
 XV — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = PO(OC_2H_5)_2$
 XVI — $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = OH$, $R_3 = PO(OCH(CH_3)_2)_2$

Методы синтеза вышеуказанных соединений, разработанные сотрудниками кафедры радиационной химии и химической технологии (О. И. Шадыро, Г. И. Полозов, В. Л. Сорокин) и лаборатории химии свободнорадикальных процессов НИИ ФХП БГУ (Г. А. Ксэндзова, В. Н. Повалишев), позволяют целенаправленно варьировать их комплексообразующие свойства с целью получить новые металлокомплексы. Комплексообразование ионов металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I) и др.) с производными дифенолов и аминоксенолов изучается на кафедре неорганической химии химического факультета (Н. В. Логинова, А. А. Чернявская) и в лаборатории нанохимии НИИ ФХП БГУ (Т. В. Ковальчук, Н. П. Осипович).

При выборе комплексов вышеуказанных переходных металлов в качестве объектов исследования учитывалась роль их ионов для жизнедеятельности человека как составной части многих ферментов и металлопротеинов и как фармакоактивных агентов с антимикробным действием [5], а также их способность участвовать в редокс-процессах и тем самым влиять на свойства лигандов фенольного типа [18—20]. В свою очередь, значение таких лигандов в проявлении биологических эффектов лекарственных средств на основе соединений металлов трудно переоценить, поскольку они могут изменять биодоступность ионов металлов, а также действовать в традиционных аспектах координационной химии, обеспечивая лабильность или инертность комплексов в метаболических процессах [2, 8]. При выборе лиганда для синтеза биоактивного металлокомплекса также учитывается его способность изменять поведение ионов металла в биологических системах таким образом, чтобы существенно снижать поглощение соединения металла *in vivo*.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы получить биоактивные устойчивые комплексы производных пространственно экранированных дифено-

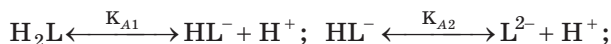
лов и аминифенолов с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I) и выявить среди них соединения, перспективные для разработки химиотерапевтических средств с широким спектром антимикробной активности. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: 1) изучить возможность образования комплексов полидентатных лигандов фенольного ряда с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I) и провести оценку их устойчивости в водных и неводных растворах; 2) разработать методику синтеза, выделения и очистки устойчивых комплексов; 3) определить состав, структуру и физико-химические свойства комплексов; 4) провести фармакологический скрининг лигандов и их металлокомплексов.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИФЕНОЛОВ И АМИНОФЕНОЛОВ

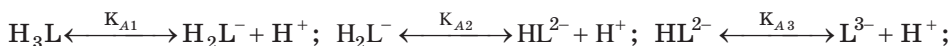
Нами были изучены кислотно-основные свойства вышеуказанных производных пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов и равновесия их комплексообразования с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I) в растворе. Наряду с этим были выяснены особенности выделения комплексов в индивидуальном состоянии, определен их элементный состав, изучены физико-химические свойства (растворимость, молярная электропроводность, термическая устойчивость) и методами спектроскопии охарактеризованы геометрические особенности координационных узлов комплексов [21—51].

Установлено, что соединения I—XVI могут участвовать в протолитических равновесиях вследствие депротонирования гидроксо- и карбоксильных групп и протонирования аминогрупп:

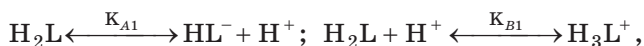
а) для дифенолов I—V, VIII, IX и XIV—XVI:



б) для дифенолов VI и VII, содержащих карбоксильную группу:



в) для аминифенолов X—XIII:



где H_2L и H_3L — нейтральные молекулы дифенолов и аминифенолов; H_2L^- — карбоксилат-ион; HL^- , HL^{2-} и L^{3-} — фенолят-ионы; H_3L^+ — аминифенол, протонированный по атому азота.

Константы кислотности и основности, рассчитанные на основании результатов потенциометрического титрования, приведены в табл. 1 [22, 25, 28, 30, 31, 45, 46, 48]. Кислотные свойства лигандов такого типа определяются наличием в молекуле карбоксильной группы, а также способностью к диссоциации протона фенольной гидроксогруппы, что в основном зависит от природы заместителей в боковой цепи, в частности от окружения донорного

Таблица 1

Константы диссоциации производных пространственно
экранированных дифенолов и аминифенолов

| Лиганд | pK_{A1} | pK_{A2} | pK_{A3} | pK_B |
|-------------|------------|------------|------------|-----------|
| I | 9,12±0,06 | 11,76±0,08 | — | — |
| II | 9,06±0,07 | 11,53±0,06 | — | — |
| III | 9,16±0,10 | 11,87±0,09 | 12,32±0,09 | — |
| IV | 8,53±0,11 | 10,52±0,13 | — | — |
| V | 9,90±0,08 | 11,15±0,09 | — | — |
| VI | 4,07±0,12 | 8,32±0,11 | 11,18±0,11 | — |
| VII | 3,87±0,07 | 7,91±0,05 | 11,01±0,12 | — |
| VIII | 9,68±0,09 | 11,44±0,12 | — | — |
| IX | 9,93±0,08 | 11,61±0,07 | — | — |
| X | 9,47±0,13 | — | — | 9,56±0,12 |
| XI | 9,39±0,10 | — | — | 8,11±0,14 |
| XII | 9,57±0,15 | — | — | 8,07±0,13 |
| XIII | 10,98±0,11 | — | — | 5,15±0,11 |
| XIV | 6,55±0,09 | 10,22±0,09 | — | — |
| XV | 9,87±0,10 | 11,37±0,12 | — | — |
| XVI | 10,08±0,09 | 11,58±0,10 | — | — |

гетероатома (N, S, P). Так, присутствие сульфоксидной группы в боковой цепи вызывает перераспределение электронной плотности фенольной и карбоксильной гидроксогрупп таким образом, что их депротонирование облегчается и происходит усиление кислотных свойств лиганда **VII**. Многие из лигандов характеризуются достаточно близкими значениями pK_A , хотя в боковой цепи каждого из них присутствуют заместители с различными электронными эффектами (см. формулы). Такое соотношение величин pK_A может быть обусловлено образованием внутри- и межмолекулярных водородных связей, что затрудняет сольватацию молекулярных и ионных форм этих соединений и нивелирует различия в их кислотных свойствах [52]. Это предположение подтверждается особенностями ИК-спектров лигандов (см. ниже), в частности, наличием широких полос поглощения, характерных для межмолекулярных водородных связей с участием различных групп: $\text{HO}\dots\text{HO}$ ($3200\text{—}2500\text{ см}^{-1}$) и $\text{R}\text{—}\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}\text{—}\text{R}$ ($3320\text{—}3270\text{ см}^{-1}$) [53]. Известно, что водородные связи могут стать причиной снижения основности атома азота аминогруппы [52, 54], и, вероятно, отсутствие их у лиганда **XIII** объясняет его более сильные основные свойства по сравнению с другими исследованными аминифенолами (см. табл. 1) и, как следствие, наиболее высокую комплексообразующую способность среди исследованных *o*-аминифенолов (табл. 2).

Таблица 2

Ступенчатые константы устойчивости металлокомплексов ($\log K_{\text{уст}}$)

| Лиганд | Константа устойчивости | Ион металла(II) | | | |
|-------------|------------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| | | Cu(II) | Co(II) | Ni(II) | Zn(II) |
| I | K_I | 3,42±0,06 | 3,43±0,08 | — | — |
| | K_{II} | 3,19±0,08 | 3,11±0,07 | — | — |
| II | K_I | 3,28±0,07 | — | — | — |
| | K_{II} | — | — | — | — |
| III | K_I | 3,47±0,05 | — | — | — |
| | K_{II} | 3,22±0,04 | — | — | — |
| IV | K_I | 3,43±0,11 | 3,32±0,06 | 3,21±0,12 | 3,06±0,11 |
| | K_{II} | — | 3,18±0,13 | 3,09±0,11 | 2,81±0,07 |
| V | K_I | 3,51±0,09 | 3,43±0,09 | 3,39±0,08 | 3,35±0,12 |
| | K_{II} | 3,19±0,05 | 3,22±0,07 | 3,25±0,08 | 3,06±0,08 |
| VI | K_I | 3,76±0,09 | 3,51±0,11 | 3,52±0,09 | 3,43±0,09 |
| | K_{II} | 3,33±0,12 | — | 3,18±0,07 | 3,16±0,09 |
| VII | K_I | 3,92±0,07 | 3,64±0,06 | 3,58±0,11 | 3,52±0,07 |
| | K_{II} | 3,41±0,11 | 3,11±0,10 | 3,17±0,10 | 3,33±0,06 |
| VIII | K_I | 3,38±0,07 | 3,32±0,07 | 3,41±0,08 | 3,53±0,07 |
| | K_{II} | — | 3,21±0,09 | 3,23±0,06 | 2,36±0,08 |
| IX | K_I | 3,64±0,06 | 3,21±0,05 | 3,36±0,09 | 3,23±0,10 |
| | K_{II} | 3,27±0,09 | 3,06±0,09 | 3,12±0,11 | 2,26±0,11 |
| X | K_I | 3,58±0,11 | 3,73±0,12 | 3,26±0,09 | 2,86±0,10 |
| | K_{II} | 3,16±0,08 | 3,42±0,06 | 3,06±0,08 | 2,63±0,11 |
| XI | K_I | 3,69±0,09 | 3,54±0,11 | 3,58±0,08 | 3,62±0,09 |
| | K_{II} | 3,62±0,09 | 2,25±0,12 | 2,46±0,06 | 3,18±0,13 |
| XII | K_I | 3,36±0,09 | 3,12±0,11 | 2,87±0,09 | 3,43±0,12 |
| | K_{II} | 3,71±0,12 | 3,39±0,10 | 3,68±0,13 | 3,65±0,11 |
| XIII | K_I | 4,06±0,07 | 3,36±0,12 | 3,29±0,09 | 3,47±0,14 |
| | K_{II} | 4,62±0,11 | 3,43±0,11 | 3,74±0,13 | 3,58±0,12 |
| XIV | K_I | 3,37±0,13 | 3,29±0,11 | 3,16±0,10 | 3,27±0,07 |
| | K_{II} | 3,18±0,06 | 2,67±0,08 | 2,62±0,13 | 2,42±0,09 |
| XV | K_I | 3,46±0,10 | 3,32±0,09 | 3,21±0,10 | 3,34±0,12 |
| | K_{II} | 3,24±0,13 | 2,73±0,05 | 2,69±0,08 | 2,78±0,10 |
| XVI | K_I | 3,52±0,06 | 3,35±0,12 | 3,24±0,05 | 3,38±0,09 |
| | K_{II} | 3,29±0,04 | 2,76±0,09 | 2,75±0,07 | 2,82±0,10 |

Исследование особенностей комплексообразования ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Ag(I) с производными пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов проводили в растворе методом потенциометрии, что позволило в каждом случае при образовании металлокомплекса определить его константу устойчивости и соотношение металл — лиганд (см. табл. 2). Установлено образование в водно-этанольных растворах комплексов состава 1:1 и 1:2 [21, 25, 28, 30, 32, 36, 45, 46].

Основные равновесия комплексообразования можно описать следующими уравнениями:

а) для дифенолов I—V, VIII, IX и XIV—XVI и аминифенолов X—XIII:



б) для дифенолов VI и VII, содержащих карбоксильную группу:



где M^{2+} — ион металла; H_2L и H_3L — нейтральные молекулы лигандов; H_2L^- — лиганд-карбоксилат; HL^- — лиганд-фенолят.

Как видно из табл. 2, величины констант устойчивости комплексов в зависимости от природы центрального атома и лиганда варьируются в относительно небольшом интервале. Наиболее вероятная причина этого — формирование координационных узлов однотипными по составу и структуре хелатирующими фрагментами лигандов. Следует отметить, что природа аниона исходной соли металла (ацетат, сульфат или нитрат), выбранной для комплексообразования, не оказывает существенного влияния на величины констант устойчивости образующихся в водно-этанольном растворе металлокомплексов. Поскольку все соли являются кристаллогидратами, содержащими от 4 до 7 молекул воды, то в растворе они существуют преимущественно в виде аквакомплексов $[M(H_2O)_6]^{2+}$, т. е. анионы не входят в состав первой координационной сферы, а следовательно их поведение при комплексообразовании может и не быть заметно специфичным. Следует отметить, что потенциальными комплексообразующими лигандами в растворе являются только пространственно экранированные производные аминифенолов и дифенолов, которые имеют один или два *трет*-бутил-заместителя в бензольном кольце.

Информация о константах диссоциации лигандов и константах устойчивости их комплексов представляет интерес в нескольких аспектах. Прежде всего, на основании их может быть оценена возможность конкуренции за ионы биометаллов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) между исследуемыми нами органическими соединениями и эндогенными биомолекулами [55], что может способствовать пониманию некоторых особенностей метаболизма этих лигандов, в частности указывает на малую вероятность вмешательства выбранных нами фенольных лигандов в металлוליгандный гомеостаз.

С учетом результатов, полученных при потенциометрическом исследовании комплексообразования в растворе, нами разработаны методики синтеза и выделения в твердом состоянии комплексов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Ag(I), образованных лигандами, которые являются *трет*-бутилзамещенными производными

аминофенолов и дифенолов, причем среди последних многие соединения имеют в боковой цепи серо- или фосфоросодержащие группы [21—23, 26, 28—31, 34, 37, 40, 43—48, 50, 51]. Такие производные, выбранные нами для синтеза комплексов, могут быть менее токсичными, чем незамененные лиганды или их редокс-формы (*o*-семихиноны, *o*-бензохиноны) [56—58]. Специфика исследования вышеуказанных органических соединений и их металлокомплексов заключается в том, что они относятся к так называемым неинноцентным системам [59], в составе которых переходы лиганда в окисленную или восстановленную форму являются обратимыми в отличие от поведения лиганда в координационно несвязанном состоянии. Поэтому при разработке методики синтеза каждого комплекса, содержащего лиганд в фенолятной форме, учитывалась возможность реализации этих процессов, причем для контроля за изменением редокс-состояния лигандов использовались уже известные критерии, полученные с помощью спектроскопических методов [18—20]. Следует отметить, что проведенное нами исследование электрохимических свойств производных аминофенолов и дифенолов показало, что серо- и фосфоросодержащие производные характеризуются невысокой восстановительной способностью [31, 35] и, следовательно, менее подвержены редокс-превращениям, чем *трет*-бутилзамененные производные пирокатехина, не содержащие вышеуказанных групп (табл. 3).

Нами обоснованы оптимальные условия синтеза комплексов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Ag(I) с производными пространственно экранированных дифенолов и аминофенолов. С учетом кислотно-основных и редокс-свойств дифенолов и аминофенолов осуществлен выбор среды (вода — этанол, 1:1), соли метал-

Таблица 3

Данные вольтамперометрии для производных дифенолов и аминофенолов

| Соединение | E_p^* , В | $E_{p/2}^*$, В |
|------------|--------------|-----------------|
| I | 0,43 | 0,31 |
| II | 0,52 | 0,40 |
| III | 0,37 0,67 | 0,26 0,61 |
| V | 0,62 | 0,45 |
| VI | 0,47 | 0,41 |
| VII | 0,68 | 0,53 |
| VIII | 0,99 | 0,60 |
| IX | 0,48 | 0,38 |
| X | 0,46 | 0,19 |
| XI | 0,57 | 0,51 |
| XII | 0,49 | 0,40 |
| XIII | 0,36 | 0,28 |

Примечание. * E_p^* — потенциал пика анодного процесса; $E_{p/2}^*$ — потенциал полуволны, при котором ток равен половине максимального тока пика анодного процесса.

ла-комплексообразователя (ацетат или нитрат), порядка сливания растворов реагентов (раствор соли металла(II) — к раствору лиганда) и стехиометрического отношения металл — лиганд (1:1 или 1:2), pH среды (5—7), температуры (18—25 °C) и инертной атмосферы (аргон). При использовании разработанной нами методики синтеза в твердую фазу были выделены комплексы Cu(II) со всеми указанными выше лигандами (табл. 4). Как видно из табл. 4, в отличие от Cu(II) ионы Co(II), Ni(II), Zn(II) и Ag(I) образуют кристаллические комплексы с исследовавшимися лигандами весьма избирательно и преимущественно с таки-

Таблица 4

Результаты химического элементного анализа металлокомплексов

| Комплекс | Брутто-формула | Содержание элементов, % (найдено/вычислено) | | | |
|---|---|---|-----------|------------|-------------|
| | | C | H | Гетероатом | Металл |
| Cu(L ^I) ₂ | C ₂₈ H ₄₂ O ₄ Cu | 66,47/66,50 | 8,28/8,30 | — | 12,49/12,55 |
| Cu(H ₂ O) ₂ L ^{II} | C ₁₀ H ₁₇ O ₆ Cu | 45,39/45,47 | 5,25/5,31 | — | 23,99/24,08 |
| Cu(L ^{III}) ₂ | C ₂₈ H ₄₂ O ₆ Cu | 62,51/62,54 | 7,78/7,81 | — | 11,76/11,80 |
| Cu(H ₂ O) ₂ L ^{IV} | C ₁₄ H ₂₃ S ₂ O ₇ Cu | 38,99/39,02 | 5,30/5,34 | 9,72/9,75 | 14,71/14,76 |
| Cu(L ^V) ₂ | C ₃₂ H ₅₀ S ₂ O ₆ Cu | 58,40/58,42 | 7,51/7,59 | 9,72/9,75 | 9,61/9,64 |
| Co(L ^V) ₂ | C ₃₂ H ₅₀ S ₂ O ₆ Co | 58,73/58,81 | 7,65/7,71 | 9,73/9,82 | 8,94/9,02 |
| Ni(L ^V) ₂ | C ₃₂ H ₅₀ S ₂ O ₆ Ni | 58,74/58,83 | 7,61/7,71 | 9,73/9,82 | 8,90/8,99 |
| Cu(L ^{VI}) ₂ | C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₈ Cu | 55,98/56,03 | 6,68/6,71 | 9,34/9,36 | 9,22/9,25 |
| Co(H ₂ O) ₂ L ^{VI} | C ₁₆ H ₂₆ SO ₆ Co | 47,31/47,42 | 6,34/6,42 | 7,81/7,90 | 14,47/14,56 |
| Ni(L ^{VI}) ₂ | C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₈ Ni | 56,28/56,37 | 6,69/6,80 | 9,32/9,41 | 8,53/8,62 |
| Zn(L ^{VI}) ₂ | C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₈ Zn | 55,74/55,82 | 6,62/6,73 | 9,23/9,32 | 9,42/9,51 |
| Ag(L ^{VI}) ₂ | C ₃₂ H ₄₇ O ₈ S ₂ Ag | 52,37/52,53 | 6,40/6,43 | 8,67/8,76 | 14,63/14,77 |
| Cu(L ^{VII}) ₂ | C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₁₀ Cu | 53,48/53,51 | 6,39/6,41 | 8,88/8,92 | 8,84/8,86 |
| Co(L ^{VII}) ₂ | C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₁₀ Co | 53,74/53,82 | 6,41/6,49 | 8,90/8,99 | 8,17/8,26 |
| Ni(L ^{VII}) ₂ | C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₁₀ Ni | 53,68/53,85 | 6,41/6,49 | 8,88/8,99 | 8,15/8,23 |
| Zn(L ^{VII}) ₂ | C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₁₀ Zn | 53,25/53,34 | 6,34/6,43 | 8,80/8,91 | 9,00/9,08 |
| Cu(H ₂ O) ₂ L ^{VIII} | C ₁₆ H ₂₈ SO ₆ Cu | 46,63/46,65 | 6,75/6,80 | 7,74/7,78 | 15,41/15,44 |
| Cu(L ^{IX}) ₂ | C ₃₄ H ₅₄ S ₂ O ₈ Cu | 56,81/56,86 | 7,49/7,53 | 8,88/8,92 | 8,82/8,86 |
| Co(L ^{IX}) ₂ | C ₃₄ H ₅₄ S ₂ O ₈ Co | 57,11/57,22 | 7,66/7,57 | 8,88/8,98 | 8,19/8,27 |
| Cu(L ^X) ₂ | C ₂₈ H ₄₄ N ₂ O ₂ Cu | 66,65/66,68 | 8,77/8,79 | 5,53/5,56 | 12,57/12,61 |
| Cu(L ^{XIII}) ₂ | C ₄₀ H ₅₂ N ₂ O ₂ Cu | 73,07/73,13 | 7,88/7,92 | 4,24/4,27 | 9,65/9,68 |
| Co(L ^{XIII}) ₂ | C ₄₀ H ₅₂ N ₂ O ₂ Co | 73,62/73,69 | 7,98/8,04 | 4,24/4,30 | 8,97/9,05 |
| Cu(L ^{XIV}) ₂ | C ₃₂ H ₅₂ P ₂ O ₁₀ Cu | 53,09/53,15 | 7,12/7,20 | 8,49/8,58 | 8,71/8,80 |
| Cu(L ^{XV}) ₂ | C ₃₆ H ₃₂ P ₂ O ₁₀ Cu | 55,49/55,56 | 7,64/7,72 | 7,89/7,97 | 8,10/8,17 |
| Cu(L ^{XVI}) ₂ | C ₄₀ H ₆₆ P ₂ O ₁₀ Cu | 57,60/57,69 | 7,89/7,99 | 7,36/7,45 | 7,54/7,64 |

ми серосодержащими лигандами, как соединения **V**, **VI** и **VII**. Эта характерная особенность кристаллизации комплексов в целом соответствует корреляционному принципу жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [5]. Кроме того, следует подчеркнуть, что для выделения в индивидуальном состоянии стабильного комплекса $\text{Ag}(\text{L}^{\text{VI}})_2$ обязательным условием является невысокая восстановительная способность образующего его лиганда **VI** (см. табл. 3), а также малая растворимость комплекса $\text{Ag}(\text{I})$ [21, 23, 26].

Таким образом, не все комплексы, обнаруженные в растворе, могут быть выделены в твердом состоянии. Это может быть обусловлено смещением равновесия в растворе в сторону ассоциации молекул лиганда за счет образования водородных связей с участием его функциональных групп, что приводит к недостаточной для кристаллизации комплекса степени пересыщения раствора относительно этой фазы и более высокой степени пересыщения относительно лиганда. В свою очередь исследовавшиеся производные дифенолов и аминифенолов характеризуются различной способностью образовывать водородные связи в зависимости от их состава и структуры, что и обуславливает дифференцированное поведение этих органических соединений при кристаллизации металлокомплексов. Согласно данным ПМР- и ИК-спектроскопии, в тех системах, где между молекулами исходного лиганда в водно-органическом растворе обнаружены очень прочные водородные связи, вместо металлокомплекса в твердую фазу выделялся исходный лиганд, причем часто в окисленной форме и значительно реже — с примесью металлокомплекса [30, 34, 45]. В ИК-спектрах таких лигандов присутствуют интенсивные широкие линии в области $3200\text{—}2500\text{ см}^{-1}$, обусловленные внутримолекулярными водородными связями, в образовании которых могут участвовать фенольная гидроксогруппа и карбоксильная группа (табл. 5).

Таблица 5

Основные частоты (ν , см^{-1}) ИК-спектров лигандов и их металлокомплексов

| Соединение | $\nu(\text{—OH})$ | $\nu(\text{C—O})$ | $\nu(\text{C—}\Theta)$ ($\Theta=\text{S, N, P}$) | $\nu(\text{COO}^-)$ | $\nu(\text{S=O})$ | $\nu(\text{C=C})$ | $\nu(\text{Me—O})$ |
|---|-------------------|----------------------|---|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| L^{I} | 3461 3264 | 1158 1105 | — | — | — | 1595 1527 | — |
| $\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}})_2$ | 3484 | 1091 | — | — | — | 1577 1510 | 510 |
| L^{II} | 3455 | 1120 1087 | — | — | — | 1600 1508 | — |
| $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{II}}$ | 3375 | | — | — | — | 1562 | — |
| L^{III} | 3540 3440 | 1182 1053 | — | — | — | 1605 | — |
| $\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}})_2$ | 3387 | 1097 1023 | — | — | — | 1574 1510 | 489 |
| L^{IV} | 3518 3308 | 1203 | 655 611 | — | 1039 | 1600 | — |
| $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{IV}}$ | 3408 | 1166 | 645 | — | 1057 | 1578 | 570 |
| L^{V} | 3536 3339 | 1202 1062 1004 | 857 848 680 | — | — | 1604 1561 | — |

Продолжение табл. 5

| Соединение | $\nu(\text{—OH})$ | $\nu(\text{C—O})$ | $\nu(\text{C—}\Theta)$ ($\Theta=\text{S, N, P}$) | $\nu(\text{COO}^-)$ | $\nu(\text{S=O})$ | $\nu(\text{C=C})$ | $\nu(\text{Me—O})$ |
|--|----------------------|----------------------|---|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| $\text{Cu(L}^{\text{V}})_2$ | 3399 | 1010 | 826 770 632 | — | — | 1595 1542 | 477 |
| $\text{Co(L}^{\text{V}})_2$ | 3617 3338 3169 | 1056 | 634 | — | — | 1600 1544 | 581 532 |
| $\text{Ni(L}^{\text{V}})_2$ | 3425 | 1012 | 638 | — | — | 1591 1543 | 578 532 |
| L^{VI} | 3545 3447 3349 | 1163 1117 1027 | 775 677 665 | — | — | 1564 | — |
| $\text{Cu(L}^{\text{VI}})_2$ | 3377 | 1159 | 767 | 1602 1574 | — | 1591 | 488 |
| $\text{Co(H}_2\text{O)}_2\text{L}^{\text{VI}}$ | 3424 | 1169 | 639 | 1573 | — | — | 576 477 |
| $\text{Ni(L}^{\text{VI}})_2$ | 3366 | 1168 1027 | 767 638 | 1581 | — | — | 579 |
| $\text{Zn(L}^{\text{VI}})_2$ | 3625 3408 3237 | 1168 1134 | 698 685 | 1580 | — | — | 588 488 476 |
| $\text{Ag(L}^{\text{VI}})_2$ | 3300 | — | 686 | 1556 | — | 1463 | — |
| L^{VII} | 3510 3463 3348 | 1186 | 687 612 | — | 1005 | 1602 | — |
| $\text{Cu(L}^{\text{VII}})_2$ | 3631 3431 | 1129 | 686 615 | 1576 | 1024 | — | 591 |
| $\text{Co(L}^{\text{VII}})_2$ | 3622 3403 | 1168 1136 1079 | 685 613 | 1577 | 1024 | — | 477 |
| $\text{Ni(L}^{\text{VII}})_2$ | 3392 | 1169 1105 | 684 617 | 1588 | 1026 | — | 447 415 |
| $\text{Zn(L}^{\text{VII}})_2$ | 3624 3404 3201 | 1168 1134 | 685 616 | 1578 | 1023 | — | 515 |
| L^{VIII} | 3535 3253 | 1225 1167 | 690 617 | — | 1062 | 1596 | — |
| $\text{Cu(H}_2\text{O)}_2\text{L}^{\text{VI}}_{\text{II}}$ | 3501 3361 | 1202 1171 | 613 | — | 1056 | 1588 1544 | 580 464 |
| L^{IX} | 3564 3345 | 1069 1025 | 679 613 | — | — | 1604 1560 | — |
| $\text{Cu(L}^{\text{IX}})_2$ | 3371 | 1088 1027 995 | 633 | — | — | 1576 1525 | 576 |

Окончание табл. 5

| Соединение | $\nu(\text{—OH})$ | $\nu(\text{C—O})$ | $\nu(\text{C—}\Theta)$ ($\Theta=\text{S, N, P}$) | $\nu(\text{COO}^-)$ | $\nu(\text{S=O})$ | $\nu(\text{C=C})$ | $\nu(\text{Me—O})$ |
|--------------------------------|-------------------|------------------------------|---|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|
| $\text{Co(L}^{\text{IX}})_2$ | 3536 3253 | 1168 1062 1015 | 691 | — | — | 1596 | 566 524 490 447 |
| | $\nu(\text{—OH})$ | $\nu(\text{C—O})$ | $\nu(\text{C—}\Theta)$ | $\nu(\text{M—N})$ | $\nu(\text{C=C})$ | $\nu(\text{—NH})$ | $\nu(\text{M—O})$ |
| L^{X} | 3290 | 1235 1204 1142 | 1292 | — | 1593 | 3366 | — |
| $\text{Cu(L}^{\text{X}})_2$ | — | 1069 | 1275 | 424 | 1547 | 3295 | 583 516 |
| L^{XIII} | 3285 | 1202 1150 | 1311 | — | 1599 1495 | 3352 | — |
| $\text{Cu(L}^{\text{XIII}})_2$ | — | 1178 1105 | 1299 | 450 | 1548 | 3332 | 540 |
| $\text{Co(L}^{\text{XIII}})_2$ | — | 1144 1106 1074 | 1308 | 469 424 | 1537 | 3334 | 571 545 513 |
| | $\nu(\text{—OH})$ | $\nu(\text{C—O})$ | $\nu(\text{C—}\Theta)$ | $\nu(\text{P—O—C})$ | $\nu(\text{C=C})$ | $\nu(\text{P=O})$ | $\nu(\text{M—O})$ |
| L^{XIV} | 3386 | 1052 | 1006 | 1163 | 1608 | 1237 | |
| $\text{Cu(L}^{\text{XIV}})_2$ | 3350 | 1028 | 1005 | 1165 | 1600 | 1237 | 560 513 |
| L^{XV} | 3499 3402 | 1141 | 1010 | 1163 | 1611 1484 | 1236 | |
| $\text{Cu(L}^{\text{XV}})_2$ | 3392 3289 | 1048 | 1009 | 1164 | 1603 | 1236 | 560 527 |
| L^{XVI} | 3495 3403 | 1178 1162 1142 1102 | 1006 | — | — | — | — |
| $\text{Cu(L}^{\text{XVI}})_2$ | 3520 | 1153 1065 1048 | 1015 | 1164 | 1610 | 1230 | 559 |

Следует обратить внимание на отсутствие кристаллизации металлокомплексов с лигандами, не содержащими *трет*-бутильных групп, наличие которых обычно снижает вероятность окисления лиганда и способствует стабилизации комплекса [52, 54]. Кроме того, у зафиксированных только в растворе металлокомплексов значения $\log K_{i, \text{уст}} < 2$ оказались значительно ниже уровня, который, как нами установлено, необходим для синтеза устойчивого комплекса в кристаллическом состоянии. В связи с этим для выделения в индивидуальном состоянии стабильных металлокомплексов с исследовавшимися лигандами, как правило, необходимо обеспечить малую растворимость комплексов в реакционной среде.

СОСТАВ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИФЕНОЛОВ И АМИНОФЕНОЛОВ. КООРДИНАЦИОННЫЕ УЗЛЫ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Выделенные из растворов осадки металлокомплексов представляют собой окрашенные порошки, практически не растворимые в воде, но растворимые в органических сольватоктивных растворителях с высоким донорным числом, таких как диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил и др. Характерные для исследовавшихся металлокомплексов величины молярной электропроводности ($\Lambda_{\text{мол}} = 4 \div 12 \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) свидетельствуют о том, что они не являются электролитами [60].

Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированные соединения характеризуются хорошо воспроизводимым индивидуальным набором межплоскостных расстояний. Однако их полный структурный анализ не проводился, поскольку нам не удалось получить монокристаллы металлокомплексов, пригодные для такого исследования. На сложность, а в некоторых случаях и на невозможность выделения в виде монокристаллов металлокомплексов пространственно экранированных фенольных производных указывается и в работах [19, 61]. Результаты элементного анализа комплексов приведены в табл. 4 и дают основание сделать вывод о том, что синтезированные вещества являются индивидуальными соединениями, состав которых соответствует общей формуле ML_2 , за исключением комплексов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{II}}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{IV}}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{VIII}}$ и $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{VI}}$. Наличие молекул воды во внутренней координационной сфере этих комплексов подтверждается появлением в ИК-спектрах полос 3220 см^{-1} и 1670 см^{-1} , отсутствующих в спектрах лигандов и относящихся к $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{HON})$ координированных молекул воды [53].

Согласно данным термогравиметрического исследования, молекулы растворителей не участвуют в формировании внешней координационной сферы металлокомплексов (отсутствие эндотермических эффектов в области $60\text{—}150 \text{ }^\circ\text{C}$) [62]. Все комплексы являются термически устойчивыми, их разложение начинается при температуре выше $160 \text{ }^\circ\text{C}$ и обычно сопровождается несколькими экзотермическими эффектами; а полное их разложение происходит при температуре выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием оксида соответствующего металла (или металла в случае комплексов $\text{Ag}(\text{I})$) [37, 40, 43, 44, 46, 48, 50, 51].

Состав и геометрия координационных узлов металлокомплексов определены методами спектроскопии (колебательной, оптической и ЭПР) [26, 30, 34, 35, 37, 40, 43, 44, 46, 48, 50, 51]. В молекулах исследовавшихся лигандов находятся от двух до шести потенциальных донорных атомов, за счет которых способна осуществляться координация к иону металла. Согласно результатам анализа ИК-спектров (см. табл. 5), при комплексообразовании, как правило, реализуются возможности координации через атомы кислорода карбоксильной, сульфоксидной и двух фенольных групп (в *орто*-положении друг к другу), а также через атомы азота или серы, которые находятся в боковой цепи и связаны с бензольным кольцом (см. формулы выше). Так, различия в положении и интенсивности полос $\nu(\text{—OH})$ и $\nu(\text{C—O})$ в спектрах подавляющего большинства лигандов и соответствующих им металлокомплексов указывают на координацию лиганда через атом кислорода фенольной группы (в протониро-

ванной или депротонированной форме); и лишь в металлокомплексах, образованных лигандом VII, эта гидроксогруппа не участвует в формировании координационного узла.

Одной из характерных особенностей координации исследовавшихся лигандов в металлокомплексах является неперемное вовлечение в нее карбоксильной, сульфоксидной или аминогруппы, если они присутствуют в молекуле лиганда (см. формулы и табл. 5), причем сульфоксидная группа, как правило, координирована через атом кислорода, а аминогруппа сохраняет при координации протонированную форму. Напротив, фосфатная группа в лигандах XIV—XVI не является комплексообразующей.

В металлокомплексах, образованных лигандами V, VI и IX, в координации практически всегда участвует связанный с бензольным кольцом атом серы заместителя, находящегося в *орто*-положении к одной из фенольных групп; при этом образуются пятичленные координационные узлы, в состав которых не входит вторая фенольная группа производных *о*-дифенола (см. формулы выше). Исключение составляет комплекс $\text{Ag}(\text{L}^{\text{VI}})_2$, координационный узел которого не соответствует вышеуказанным положениям. Так, связанный с бензольным кольцом атом серы не входит в координационный узел, а одновременное присутствие полос антисимметричных валентных колебаний протонированной и депротонированной карбоксильных групп с частотами соответственно 1697 см^{-1} и 1556 см^{-1} свидетельствует о замещении $\text{Ag}(\text{I})$ иона водорода карбоксильной группы лишь у одной из двух координируемых молекул лиганда VI. Следует отметить, что характерные изменения, свидетельствующие об образовании металлокомплексов, происходят в низкочастотной области ИК-спектров ($\nu < 580\text{ см}^{-1}$), где расположены частоты валентных колебаний металл — лиганд (см. табл. 5).

Интерпретация ИК-спектров соединений полностью соответствует составу и геометрии их координационных узлов, установленными методами оптической и ЭПР-спектроскопии. Так, электронные спектры поглощения металлокомплексов, как правило, включают переходы кристаллического поля ($d-d$) и с переносом заряда с участием орбиталей лиганда и металла (ПЗЛМ), а также внутреннее поглощение лиганда (ВПЛ). Отметим, что при значительном поглощении с переносом заряда $d-d$ переходы проявлялись как плечо (sh) (табл. 6). Спектры большинства металлокомплексов свидетельствуют о плоскоквадратном (или очень близком к такому типу) окружении ионов металлов в координационных узлах, и лишь для нескольких комплексов, образованных лигандом VI, характерна октаэдрическая геометрия (см. табл. 6) [63]. В последнем случае характерное гипсохромное смещение $d-d$ полос в спектрах указывает на искаженное октаэдрическое поле.

Таблица 6

Координационные узлы металлокомплексов

| Комплекс | Хромофор | Полосы поглощения, λ_{max} , нм | Геометрия координационного узла |
|---|----------------|--|---------------------------------|
| $\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}})_2$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{II}}$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}})_2$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{XIV}})_2$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{XV}})_2$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{XVI}})_2$ | CuO_4 | 540—550sh ($d-d$); 410—430 ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 290—310, 225 (ВПЛ) | Плоскоквадратный |

Окончание табл. 6

| Комплекс | Хромофор | Полосы поглощения, λ_{\max} , нм | Геометрия координационного узла |
|--|--------------------------|---|---------------------------------|
| $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{IV}}$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{VII}})_2$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{VIII}}$ | CuO_4 | 540—550sh ($d-d$); 410—430 ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 340—345 ($\text{O}_{\text{S-O}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 305, 255, 225 (ВПЛ) | Плоскоквадратный |
| $\text{Co}(\text{L}^{\text{VII}})_2$ | CoO_4 | 405sh ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 345 ($\text{O}_{\text{S-O}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 305, 255, 225 (ВПЛ) | Плоскоквадратный |
| $\text{Ni}(\text{L}^{\text{VII}})_2$ | NiO_4 | 400sh ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 340 ($\text{O}_{\text{S-O}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 305, 255, 225 (ВПЛ) | Плоскоквадратный |
| $\text{Zn}(\text{L}^{\text{VII}})_2$ | ZnO_4 | 305, 255, 225 (ВПЛ) | Тетраэдрический |
| $\text{Cu}(\text{L}^{\text{V}})_2$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{IX}})_2$ | CuO_2S_2 | 520—530sh ($d-d$); 395—405 ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 320—325 ($\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 255, 225 (ВПЛ) | Плоскоквадратный |
| $\text{Co}(\text{L}^{\text{V}})_2$, $\text{Co}(\text{L}^{\text{IX}})_2$ | CoO_2S_2 | 510—520sh ($d-d$); 400—405 ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 315—320 ($\text{S} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 255, 225 (ВПЛ) | Плоскоквадратный |
| $\text{Ni}(\text{L}^{\text{V}})_2$ | NiO_2S_2 | 440sh ($d-d$); 390sh ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 315—320 ($\text{S} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 255, 225 (ВПЛ) | Плоскоквадратный |
| $\text{Cu}(\text{L}^{\text{VI}})_2$ | CuO_4S_2 | 610sh ($d-d$); 450 ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 335 ($\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 300, 230 (ВПЛ) | Октаэдрический |
| $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^{\text{VI}}$ | CoO_5S_2 | 545sh ($d-d$); 410 ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 355 ($\text{S} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 305, 230 (ВПЛ) | Октаэдрический |
| $\text{Ni}(\text{L}^{\text{VI}})_2$ | NiO_4S_2 | 540sh ($d-d$); 420 ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 360 ($\text{S} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 305, 230 (ВПЛ) | Октаэдрический |
| $\text{Zn}(\text{L}^{\text{VI}})_2$ | ZnO_4S_2 | 300, 230 (ВПЛ) | Октаэдрический |
| $\text{Cu}(\text{L}^{\text{X}})_2$, $\text{Cu}(\text{L}^{\text{XIII}})_2$ | CuO_2N_2 | 535—540sh ($d-d$); 395—400 ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 300—305 ($\text{N}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 285—290, 230—235 (ВПЛ) | Плоскоквадратный |
| $\text{Co}(\text{L}^{\text{XIII}})_2$ | CoO_2N_2 | 640sh ($d-d$); 395 ($\text{O}_{\text{phenolate}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 300 ($\text{N}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ПЗЛМ); 285, 230 (ВПЛ) | Плоскоквадратный |

Следует отметить, что металлокомплексы с координационным числом 4 могут изменять свою структуру от плоскочватратной до тетраэдрической, что создает трудности при идентификации геометрии координационного узла на основании исключительно электронных спектров поглощения. Тем не менее в случае исследованных нами металлокомплексов наиболее вероятной является плоскочватратная геометрия, поскольку известно [63—65], что полосы поглощения хромофоров ML_4 с тетраэдрической или близкой к ней структурой обычно расположены в более длинноволновой области спектра, чем полосы поглощения исследованных нами металлокомплексов с координационным числом 4 (см. табл. 6).

Существенным дополнением к электронным спектрам при отсутствии кристаллографических данных является метод ЭПР. Известно [66], что плоскочватратное окружение иона металла приводит к характерной анизотропии g -тензора ($g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$), а его величины, полученные из спектров ЭПР, имеющих парамагнитные центры комплексов $Cu(II)$ и $Co(II)$, удовлетворяют этому условию: $g_{\parallel} = 2,270 \div 2,320$, $g_{\perp} = 2,030 \div 2,070$ (комплексы $Cu(II)$) и $g_{\parallel} = 1,960 \div 1,980$, $g_{\perp} = 2,01 \div 2,07$ (низкоспиновые комплексы $Co(II)$). В связи с этим можно заключить, что $Cu(II)$ и $Co(II)$ в комплексах находятся в плоскочватратном или очень близком к такому типу симметрии окружении, которое образуют O,O -, O,S - или O,N -донорные группы координируемых им лигандов (см. табл. 6) [67, 68, 69].

Отметим, что вид ЭПР-спектров комплексов $Cu(II)$, образованных лигандом **VI** с O,O,S -донорными группами, является типичным для соединений с ромбической симметрией (см. табл. 6): $g_1 = 2,230 \div 2,330$; $g_2 = 2,100 \div 2,111$; $g_3 = 2,022 \div 2,050$ [70]. Что касается комплексов $Co(II)$, в которых ион металла находится в октаэдрическом окружении (см. табл. 6), то известно [66], что ЭПР-спектры таких комплексов не регистрируются ни при комнатной температуре, ни при температуре кипения жидкого азота.

Оценку геометрии координационных узлов диамагнитных комплексов $Zn(II)$ с лигандами **VI** и **VII** проводили с учетом данных литературы о спектральных характеристиках тех комплексов $Zn(II)$, у которых известна структура [71].

Таким образом, в зависимости от природы лиганда и центрального атома зафиксированы следующие способы координации: монодентатный (в таких случаях внутренняя сфера комплекса, в котором соотношение металл — лиганд составляет 1:1, дополняется еще двумя молекулами воды), бидентатный с образованием хелатов (он наиболее характерен для большинства исследованных лигандов) и тридентатный (способ не является типичным и реализуется лишь в случае координации ионов некоторых металлов с лигандом **VI**). Исследованные производные пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов можно считать лигандами, которым присуща координационная гибкость, вследствие чего для них возможны различные координационные числа и геометрии координационных узлов. Однако, согласно литературным данным и результатам проведенного нами исследования (см. табл. 6), склонность к образованию четырехкоординационных плоскочватратных комплексов особенно характерна для лигандов, когда пространственные затруднения мешают реализации высоких координационных чисел [63].

АНТИМИКРОБНАЯ И АНТИВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНОЛОВ И АМИНОФЕНОЛОВ

Химиотерапевтическое действие лекарственных средств может быть установлено только при лечении инфекционных заболеваний, однако определение влияния их активных субстанций на культуры различных микроорганизмов *in vitro* имеет большое значение при оценке потенциальных химиотерапевтических агентов. Работа над новыми препаратами, как правило, начинается именно с оценки их антимикробной активности. Испытания проводили в соответствии с рекомендациями по определению чувствительности микроорганизмов к химическим соединениям методом серийных разведений в жидких средах [72] на тест-культурах, указанных в табл. 7 и 8 (коллекции кафедры микробиологии БГУ и Республиканской контрольно-аналитической лаборатории РУП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении»).

В табл. 7 и 8 приведены минимальные ингибирующие концентрации (МИК, мкг/мл) тех лигандов и их металлокомплексов, которые продемонстрировали антимикробную активность, приемлемую с точки зрения их возможного практического использования. При проверке на шести различных штаммах бактерий, три из которых являются грамотрицательными (*Pseudomonas aeruginosa*, *Serratia marcescens*, *Escherichia coli*), а три — грамположительными (*Bacillus subtilis*, *Sarcina lutea*, *Staphylococcus saprophyticus*), установлено, что в отношении грамотрицательных бактерий исследовавшиеся соединения в основном обладают низкой ингибирующей способностью (МИК > 100 мкг/мл). Известно, что наружная мембрана грамотрицательных бактерий является первым барьером, который может ограничивать антимикробную активность соединений и обуславливает природную (intrinsic) устойчивость грамотрицательных бактерий, представляющую серьезную проблему для современной медицины [73]. Выраженным антимикробным эффектом в отношении грамотрицательных бактерий обладают лишь несколько металлокомплексов — $\text{Ag}(\text{L}^{\text{VI}})_2$, $\text{Co}(\text{L}^{\text{VI}})_2$, $\text{Ni}(\text{L}^{\text{VI}})_2$ и $\text{Co}(\text{L}^{\text{VII}})_2$ (см. табл. 7). Среди них следует особенно выделить комплекс $\text{Ag}(\text{L}^{\text{VI}})_2$, продемонстрировавший очень высокую активность (МИК < 6,25 мкг/мл) на всех тест-культурах. Она сопоставима с активностью таких широко используемых антибиотиков, как тетрациклин, стрептомицин, ампициллин, и превышает активность серебросодержащих лекарственных средств (сульфадиазина серебра, нитрата $\text{Ag}(\text{I})$) [74]. Полученные экспериментальные данные представляют несомненный интерес для медицинской практики, поскольку известна высокая устойчивость грамотрицательных бактерий ко многим антимикробным соединениям, что является серьезной проблемой современной химиотерапии [75].

В отношении грамположительных бактерий достаточно высокий антимикробный эффект (МИК = 3,1÷12,5 мкг/мл) проявляют многие лиганды и металлокомплексы, при этом нередки случаи, когда лиганд и его металлокомплекс имеют практически равные МИК (см. табл. 7). Ситуации, когда металлокомплекс проявляет сопоставимую или даже меньшую антимикробную активность по сравнению с исходными лигандами, тем не менее заслуживают внимания, поскольку известно [7], что присутствие ионов биометаллов может в значительной степени уменьшать токсичность многих лигандов.

Таблица 7

Антибактериальная активность лигандов и их металлокомплексов

| Соединение | Минимальная ингибирующая концентрация, мкг/мл | | | | | |
|---|---|----------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | <i>Serratia marcescens</i> | <i>Escherichia coli</i> | <i>Bacillus subtilis</i> | <i>Sarcina lutea</i> | <i>Staphylococcus saprophyticus</i> |
| L ^I | >100 | >100 | >100 | 25 | <3,1 | 25 |
| Cu(L ^I) ₂ | >100 | >100 | >100 | 50 | 12,5 | 25 |
| L ^{II} | >100 | >100 | >100 | 6,2 | <3,1 | <3,1 |
| Cu(H ₂ O) ₂ L ^{II} | >100 | >100 | >100 | 6,2 | <3,1 | <3,1 |
| L ^{III} | >100 | >100 | >100 | 25 | <3,1 | 25 |
| Cu(L ^{III}) ₂ | >100 | >100 | >100 | 25 | <3,1 | 25 |
| L ^{IV} | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Cu(L ^{IV}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | 25 | 12,5 |
| L ^V | >100 | >100 | >100 | 6,2 | 6,2 | 25 |
| Cu(L ^V) ₂ | >100 | >100 | >100 | 12,5 | 6,2 | 12,5 |
| L ^{VI} | >100 | >100 | >100 | 25 | <3,1 | 12,5 |
| Cu(L ^{VI}) ₂ | >100 | >100 | >100 | 25 | 12,5 | 6,2 |
| Ag(L ^{VI}) ₂ | <6,2 | <6,2 | <6,2 | <6,2 | <6,2 | <6,2 |
| Co(L ^{VI}) ₂ | >62 | >100 | 62 | 12,5 | 12,5 | 6,2 |
| Ni(L ^{VI}) ₂ | 62 | >100 | >100 | >100 | 62 | 31 |
| Zn(L ^{VI}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | 62 | 16 |
| L ^{VII} | >100 | >100 | >100 | >100 | 12,5 | 50 |
| Cu(L ^{VII}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | 12,5 | 12,5 |
| Co(L ^{VII}) ₂ | >25 | >100 | 25 | 25 | 12,5 | 12,5 |
| Ni(L ^{VII}) ₂ | 100 | >100 | 100 | 100 | 12,5 | 50 |
| Zn(L ^{VII}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | 12,5 | 25 |
| L ^{VIII} | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Cu(L ^{VIII}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | 12,5 | 12,5 |
| L ^{IX} | >100 | >100 | >100 | >100 | 12,5 | 12,5 |
| Cu(L ^{IX}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | 12,5 | 12,5 |
| Co(L ^{IX}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | 12,5 | 12,5 |
| L ^X | >100 | >100 | >100 | 25 | 12,5 | 12,5 |
| Cu(L ^X) ₂ | >100 | >100 | >100 | 6,2 | 3,1 | 3,1 |
| L ^{XIII} | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Cu(L ^{XIII}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Co(L ^{XIII}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | 50 | 50 |

Таблица 8

Антифунгальная активность лигандов и их металлокомплексов

| Соединение | <i>Cryptococcus laurentive</i> | <i>Lyomyces lipofer</i> | <i>Pichia pastoris</i> | <i>Candida boidinii</i> | <i>Candida utilis</i> | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> |
|---|--------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| L ^I | 62 | <8 | 31 | <8 | <8 | 62 |
| Cu(L ^I) ₂ | >100 | 62 | 62 | 31 | 16 | 31 |
| L ^{II} | >100 | 16 | 62 | 62 | 31 | 31 |
| Cu(H ₂ O) ₂ L ^{II} | >100 | 31 | 62 | >100 | 31 | 31 |
| L ^{III} | 31 | 16 | <8 | 31 | <8 | 16 |
| Cu(L ^{III}) ₂ | 62 | 31 | <8 | 62 | 16 | 31 |
| L ^{IV} | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Cu(L ^{IV}) ₂ | 50 | 6,2 | 50 | 50 | 50 | 6,2 |
| L ^V | 16 | 16 | 8 | >100 | >100 | 16 |
| Cu(L ^V) ₂ | 62 | 16 | 8 | 62 | 62 | 16 |
| L ^{VI} | >100 | 16 | 62 | >100 | >100 | 31 |
| Cu(L ^{VI}) ₂ | 62 | 16 | 31 | 62 | >100 | 62 |
| Ag(L ^{VI}) ₂ | <6,2 | <6,2 | <6,2 | <6,2 | <6,2 | 12,5 |
| Co(L ^{VI}) ₂ | >100 | 25 | 25 | 25 | 25 | 31 |
| Ni(L ^{VI}) ₂ | >100 | 31 | 62 | 16 | 62 | 62 |
| Zn(L ^{VI}) ₂ | >100 | 62 | >100 | >100 | >100 | 16 |
| L ^{VII} | >100 | 25 | 50 | 50 | 50 | 12,5 |
| Cu(L ^{VII}) ₂ | >100 | 50 | 50 | >100 | 50 | 12,5 |
| Co(L ^{VII}) ₂ | >100 | 25 | 25 | 25 | 25 | 6,2 |
| Ni(L ^{VII}) ₂ | >100 | 50 | 50 | 50 | 50 | 6,2 |
| Zn(L ^{VII}) ₂ | >100 | 25 | >100 | >100 | >100 | 6,2 |
| L ^{VIII} | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Cu(L ^{VIII}) ₂ | >100 | 25 | 50 | 50 | 50 | 25 |
| L ^{IX} | >100 | 12,5 | >100 | >100 | 25 | 12,5 |
| Cu(L ^{IX}) ₂ | 50 | 12,5 | 25 | >100 | 50 | 12,5 |
| Co(L ^{IX}) ₂ | 25 | 6,2 | 25 | >100 | >100 | 12,5 |
| L ^X | 6,2 | 6,2 | 6,2 | >100 | >100 | 6,2 |
| Cu(L ^X) ₂ | 12,5 | 3,1 | 3,1 | >100 | >100 | 3,1 |
| L ^{XIII} | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Cu(L ^{XIII}) ₂ | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Co(L ^{XIII}) ₂ | 50 | >100 | 50 | 50 | >100 | >100 |
| L ^{XIV} | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | 25 |
| Cu(L ^{XIV}) ₂ | >100 | 25 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| L ^{XVI} | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 | 12,5 |
| Cu(L ^{XVI}) ₂ | >100 | 12,5 | >100 | >100 | >100 | 50 |

Действие лигандов и металлокомплексов на клетки дрожжей *Pichia pastoris*, *Lipomyces lipofer*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Cryptococcus laurentiive*, *Candida utilis*, *Candida boidinii* характеризуется широким диапазоном МИК (см. табл. 8), причем большинство веществ в малой концентрации (МИК ≤ 25 мкг/мл) обладают достаточно выраженным антимикробным эффектом по отношению к штаммам дрожжей.

Нами также проведен фармакологический скрининг с целью выявить антифунгальную активность данных соединений, которая определялась в отношении *Aspergillus niger*, *Fusarium* spp., *Penicillium lividum*, *Mucor* spp., *Botrytis cinerea*, *Alternaria alternata*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Monilia* spp. Интерес к фитопатогенным грибам в настоящее время обусловлен не только поиском эффективных средств борьбы с болезнями растений, но и тем, что эти микроорганизмы представляют опасность для здоровья людей, вызывая аллергические реакции, системные микозы [76, 77]. Большинство исследовавшихся металлокомплексов проявили высокую антифунгальную активность ($RI = 70 \div 100$ %), которая рассчитывалась исходя из диаметра зоны ингибирования роста тест-культур. Их ингибирующая способность в основном была сопоставима с действием таких эффективных и широко распространенных противогрибковых средств, как тербинафин и нистатин, а в отдельных случаях, например, в отношении *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Alternaria alternata* и *Fusarium* spp., даже превышала их активность.

Оценивая влияние комплексообразования на биоцидные свойства лигандов, можно полагать, что наиболее вероятная причина различной активности образованных ими металлокомплексов связана с составом и структурой их координационных узлов. К сожалению, полученные результаты пока не позволяют установить четко выраженную зависимость структура — функция в проявляемом лигандами и их металлокомплексами антимикробном действии. Эта проблема весьма актуальна на современном этапе разработок химиотерапевтических средств на основе металлокомплексов [5—7]. Согласно концепции Майера — Овертона, металлокомплекс может обладать большей липофильностью, чем входящие в его состав компоненты в индивидуальном состоянии, что впоследствии обеспечит необходимую проницаемость через липидные слои клеточной мембраны. Увеличение антимикробной активности металлокомплексов по сравнению с исходными лигандами можно объяснить влиянием ионов металла на клеточные структуры и процессы. Они способны подавлять синтез внешней оболочки бактериальной клетки, а также различные этапы синтеза белка бактериальными клетками, вызывать повреждение цитоплазматической мембраны, ингибировать клеточные ферменты и репликацию ДНК и др. [5—7]. И в настоящее время уже не вызывает сомнения, что химиотерапевтические агенты, используемые в клинике и проходящие испытания на тест-культурах, как правило, являются потенциальными металлсвязывающими агентами.

Заслуживает внимания тот факт, что антимикробные свойства большинства исследовавшихся нами производных дифенолов и аминоксенолов и их комплексов с переходными металлами коррелируют с их восстановительной способностью: чем легче соединение окисляется, тем выше его антимикробная активность [50, 51]. В этой связи отметим, что полученные нами результаты согласуются с данными литературы [78], согласно которым антимикробная активность таких комплексов, в состав которых входят редокс-активные лиган-

ды и ионы металла, может быть связана с их воздействием на электронотранспортные системы микробной клетки.

Соединения переходных металлов также представляют собой класс веществ с потенциальными противовирусными свойствами, и интерес к ним возобновился в последнее время в связи с разработкой средств для лечения таких опасных вирусных инфекционных заболеваний, как вирусные гепатиты, ВИЧ-инфекция, грипп, вызываемый вирусами подтипов H5 и H7, и др. [79—83]. Вирусные заболевания являются особым типом патологии, препараты для лечения которых, в отличие, например, от бактериальных инфекций, имеют узкий спектр действия, направленный на семейство возбудителей одной инфекции или даже на часть из них [84, 85]. В настоящее время есть все основания полагать, что биологическая активность металлокомплексов в отношении вирусов может реализоваться благодаря особенностям их строения, пространственного расположения функциональных групп, размерам и другим характеристикам. Металлокомплексы могут действовать на вирус разными путями: инактивировать, заняв на его поверхности активные центры; проникать через клеточную мембрану; препятствовать размножению вируса в клетке; разрушать вирус вне клетки, а некоторые металлокомплексы являются факторами активации макрофагов и индукторами интерферона, чем может быть опосредовано противовирусное действие [86].

Нами установлено, что комплексы Ag(I) и Cu(II) с лигандом VI являются достаточно активными в отношении вирусов гриппа и простого герпеса. Соответствующие им значения химиотерапевтического индекса (~30—50) позволяют рассматривать эти соединения как перспективные химиотерапевтические агенты для разработки противовирусных лекарственных средств, проявляющих одновременно и антимикробную активность.

Антиретровирусная активность выявлена у комплексов Cu(II), Co(II) и Ni(II) с лигандом V [50]. Ингибирующая активность этих соединений оценивалась по отношению максимально переносимой концентрации (МПК) к концентрации вещества, подавляющей на 50 % цитопатогенный эффект вируса (EC₅₀), и составляла 2—5 мкг/мл для комплексов Co(II) и Ni(II), а в случае комплекса Cu(II) превышала 8 мкг/мл. Этот критерий позволяет судить о широте диапазона антивирусной активности и степени токсичности испытуемого соединения и, согласно [87], указывает на достаточно высокую анти-ВИЧ активность комплекса Cu(II) (МПК/EC₅₀ = 8,4 мкг/мл), а комплексы Co(II) и Ni(II) характеризует как среднеактивные соединения. Основываясь на результатах проведенных пилотных испытаний, можно сделать вывод о перспективности создания на основе металлокомплексов производных пространственно экранированных дифенолов и аминафенолов химиотерапевтических средств, способных ингибировать репликацию вируса иммунодефицита человека. Поскольку антиретровирусная активность сочетается у синтезированных нами металлокомплексов с высокой антимикробной активностью широкого спектра действия, то их можно оценивать как потенциальные агенты для комбинированной химиотерапии инфекций.

Изучено комплексообразование соединений I—XX с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) в водно-этанольном растворе методом потенциометрии и установлено образование комплексов с соотношением ион металла/лиганд 1:1 и 1:2, причем возможность комплексообразования зависит как от природы иона ме-

талла, так и от лиганда. Показано, что потенциальными комплексообразующими лигандами в растворе являются только пространственно экранированные производные аминифенолов и дифенолов, которые имеют 1 или 2 *трет*-бутил-заместителя в бензольном кольце. Рассчитаны ступенчатые константы устойчивости образующихся в растворе металлокомплексов, величины которых изменяются в пределах $1,69 \cdot 10^2 \div 1,15 \cdot 10^4$. Показано, что последовательность изменения величин этих констант в зависимости от природы иона металла и лиганда для большинства комплексов соответствует ряду Ирвинга — Уильямса, что позволяет прогнозировать устойчивость новых синтезируемых металлокомплексов производных пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов. Установлено, что ионы Cu(II) образуют комплексы в кристаллической форме с большинством исследованных лигандов, в то время как ионы Co(II), Ni(II), Zn(II) и Ag(I) образуют комплексы в кристаллической форме преимущественно с такими лигандами, как серосодержащие дифенолы V—VII. Состав синтезированных комплексов в основном соответствует общей формуле ML_2 , за исключением комплексов $Cu(H_2O)_2L^{II}$, $Cu(H_2O)_2L^{IV}$, $Cu(H_2O)_2L^{VIII}$ и $Co(H_2O)_2L^{VI}$. Установлено, что во всех комплексах лиганды присутствуют в фенолятной форме. Для большинства металлокомплексов характерны плоскоквадратные координационные узлы MO_4 , MO_2S_2 и MO_2N_2 . Показано, что пространственно экранированная структура лигандов препятствует реализации высоких координационных чисел; исключением является лиганд VI, который формирует координационные узлы MO_4S_2 и MO_5S с октаэдрической геометрией.

Результаты фармакологического скрининга позволяют оценивать комплексы $Cu(H_2O)_2L^{II}$, $Cu(L^{III})_2$, $Cu(L^V)_2$, $Cu(L^{VI})_2$, $Cu(L^X)_2$, $Co(L^V)_2$, $Co(H_2O)_2L^{VI}$, $Co(L^{VII})_2$, $Co(L^{IX})_2$ и $Ag(L^{VI})_2$ как потенциальные химиотерапевтические агенты, обладающие сопоставимой антибактериальной и антифунгальной активностью с используемыми в настоящее время антибиотиками (тетрациклином, стрептомицином, нистатином и тербинафином), но более широкого спектра действия по сравнению с ними. Поскольку антимикробная активность сочетается с антиретровирусной активностью у синтезированных нами комплексов Cu(II), Co(II) и Ni(II) с лигандом V, то их можно оценивать как перспективные объекты для дальнейшей разработки средств комбинированной химиотерапии инфекций. Таким образом, рассмотренные выше материалы подчеркивают актуальность проблемы и свидетельствуют о целесообразности продолжения поиска в этом направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leeb M. // Nature. 2004. Vol. 431. P. 892.
2. Groll A. H., Shah P. M., Mentzel C. et al. // J. Infect. 1996. Vol. 33. P. 23.
3. De Pauw B. E. // Eur. J. Clin. Microb. Infect. Dis. 1997. Vol. 16. P. 32.
4. Singh N. // Clin. Infect. Dis. 2001. Vol. 33. P. 1692.
5. Roat-Malone R. M. Bioinorganic Chemistry. New Jersey, 2002.
6. Uses of Inorganic Chemistry in Medicine / Ed. N. P. Farrell. Cambridge, 1999.
7. Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine / Eds. M. Gielen, E. R. T. Tiekink. Weinheim, 2005.
8. Platinum-Based Drugs in Cancer Therapy / Eds. I. R. Kendall, N.P. Farrell. New Jersey, 2000.

9. Shadyro O. I., Edimecheva I. P., Glushonok G. K. et al. // Free Radical Res. 2003. Vol. 37, № 10. P. 1087.
10. Ksendzova G. A., Sorokin V. L., Edimecheva I. P., Shadyro O. I. // Free Radical Res. 2004. Vol. 38, № 11. P. 1183.
11. Петрикевич Д. К., Тимошук В. А., Шадыро О. И. и др. // Хим.-фармац. журн. 1995. №. 12. С. 32.
12. Михасько Т. А., Дубовик Б. В., Шадыро О. И., Полозов Г. И. // Медицинские новости. 2002. № 4. С. 81.
13. Шадыро О. И., Тимошук В. А., Полозов Г. И. и др. // Хим.-фармац. журн. 1999. №. 7. С. 25.
14. Шадыро О. И., Сорокин В. Л., Ксэндзова Г. А. и др. // Хим.-фармац. журн. 2002. № 8. С. 14.
15. Шадыро О. И., Сорокин В. Л., Ксэндзова Г. А. и др. // Хим.-фармац. журн. 2003. № 8. С. 5.
16. ВФС РБ 0595-2002. «Бутаминофен, субстанция».
17. ВФС РБ 0597-2002 «Бутаминофен, мазь 2 %».
18. Verani C. N., Gallert S., Bill E. et al. // Chem. Commun. 1999. P. 1747.
19. Chaudhuri P., Verani C. N., Bill E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 2213.
20. Min K. S., Weyhermuller T., Bothe E., Wieghardt K. // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43. P. 2922.
21. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Ковальчук Т. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2004. № 1. С. 20.
22. Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Полозов Г. И. и др. // Материалы IX Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово, 2004. Т. 2. С. 46.
23. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Полозов Г. И., Парфенова М. С. // Материалы IX Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово, 2004. Т. 2. С. 215.
24. Логинова Н. В., Чернявская А. А., Ковальчук Т. В. и др. // Рецепт. 2004. № 4. С. 24.
25. Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Полозов Г. И. и др. // Материалы IX Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Плес, 2004. С. 258.
26. Loginova N. V., Chernyavskaya A. A., Polozov G. I. et al. // Polyhedron. 2005. Vol. 24. P. 611.
27. Chernyavskaya A. A., Loginova N. V., Parfenova M. S. et al. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Intern. Conf. «Nanomeeting-2005». Minsk, 2005. P. 381.
28. Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Полозов Г. И. и др. // Материалы XXII Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. Кишинев, 2005. С. 383.
29. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Полозов Г. И., Осипович Н. П. // Материалы XXII Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. Кишинев, 2005. С. 544.
30. Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Осипович Н. П. и др. // Свиридовские чтения-2005: Сб. ст. Вып. 2 / Редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др. Минск, 2005. С. 122.
31. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Полозов Г. И. и др. // Свиридовские чтения-2005: Сб. ст. Вып. 2 / Редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др. Минск, 2005. С. 177.
32. Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Осипович Н. П. и др. // Материалы Всерос. симпоз. «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». Красноярск, 2006. С. 48.
33. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Полозов Г. И., Осипович Н. П. // Материалы Всерос. симпоз. «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». Красноярск, 2006. С. 50.
34. Ковальчук Т. В., Ксэндзова Г. А. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2005. № 5. С. 51.
35. Чернявская А. А., Повалишев В. Н. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2005. № 5. С. 132.
36. Koval'chuk T. V., Loginova N. V., Chernyavskaya A. A. et al. // Proc. 15th Russian Int. Conf. on Chemical Thermodynamics, RCCT 2005. Vol. 2. Moscow, 2005. P. 92.
37. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Zheldakova R. A. et al. // Centr. Eur. J. Chem. 2006. Vol. 4, № 3. P. 440.
38. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Полозов Г. И. и др. // Хим.-фармац. журн. 2006. Т. 40, № 8. С. 7.

39. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Осипович Н. П. и др. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68, № 3. С. 1.
40. Loginova N. V., Chernyavskaya A. A., Parfenova M. S. et al. // Polyhedron. 2006. Vol. 25. P. 1723.
41. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Полозов Г. И. и др. // Рецепт. 2003. № 5. С. 31.
42. Логинова Н. В., Полозов Г. И., Сорокин В. Л. и др. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2006. № 3. С. 3—20.
43. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Zheldakova R. A. et al. // Polyhedron. 2006. Vol. 25. P. 3603.
44. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Zheldakova R. A. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2006. Vol. 16. P. 5403.
45. Ковальчук Т. В. Синтез и свойства биоактивных комплексов меди(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с производными пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2007.
46. Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Осипович Н. П. и др. // Свиридовские чтения-2006: Сб. ст. Вып. 3 / Редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др. Минск, 2006. С. 141.
47. Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Полозов Г. И. и др. // Материалы XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. Одесса, 2007. С. 622.
48. Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Полозов Г. И. и др. // Материалы IX Междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово, 2007. Т. 2. С. 95.
49. Логинова Н. В. Металлокомплексы в медицине: от дизайна к химиотерапии и диагностике. Минск, 2006.
50. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Polozov G. I. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2007. DOI: 10.1016/j.ejmech.2007.09.024.
51. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Osipovich N. P. et al. // Polyhedron. 2008. Vol. 27. P. 985.
52. Органическая химия: В 2 кн. / Под ред. Н. А. Тюкавкиной. М., 2003.
53. Белаи Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
54. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л., 1991.
55. Яцимирский К. Б., Крисс Е. Е., Гвяздовская В. Т. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами: Справ. Киев, 1979.
56. Wermuth C. G. The Practice of Medicinal Chemistry. London, 1996.
57. Urs N. V. R. R., Dunleavy J. M. // Phytopathology. 1975. Vol. 65. P. 686.
58. Scalbert A. // Phytochemistry. 1991. Vol. 30. P. 3875.
59. Бутин К. П., Белоглазкина Е. К., Зык Н. Д. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 4.
60. Geary W. J. // Coord. Chem. Rev. 1971. Vol. 7. P. 81.
61. Golcu A., Tumer M., Demirelli H., Wheatly R. A. // Inorg. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 1785.
62. Логвиненко В. А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск, 1982.
63. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: В 2 ч. М., 1987.
64. Sreekanth A., Prathapachandra Kurup M. R. // Polyhedron. 2003. Vol. 22. P. 3321.
65. Aikitsu T., Einaga Y. // Polyhedron. 2006. Vol. 25. P. 1089.
66. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., 1970.
67. Ruf M., Noll B., Groner M. et al. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. P. 4860.
68. Speier G., Csihony J., Whalen A. M., Pierpont C. G. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 3519.
69. Ларин Г. М. // Коорд. хим. 1994. Т. 20, № 12. С. 883.
70. Katawa S., Kitagawa S., Kumagai H. et al. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 4449.
71. Wang S.-X., Zhang F.-J., Feng Q.-P. et al. // J. Inorg. Biochem. 1992. Vol. 46. P. 251.
72. Першин Г. Н. Методы экспериментальной химиотерапии. М., 1971.
73. Елинов Н. П. Химическая микробиология. М., 1989.
74. Chopra I., Hawkey P. M., Hinton M. J. // Antimicrob. Agents Chemother. 1992. Vol. 29. P. 245.

75. Алешукина А. В. Медицинская микробиология. Ростов-н/Д, 2003.
76. Guarro J., Gene J. // Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. 1995. Vol. 14. P. 741.
77. Wadhvani K., Srivastava A. K. // Mycopathologia. 1984. Vol. 88. P. 155.
78. Coyle B., Kinsela P., McCann M. et al. // Biometals. 2003. Vol. 16. P. 321.
79. Witvrouw M., Weigold H., Pannecouque C. et al. // J. Med. Chem. 2000. Vol. 43. P. 778.
80. De Clercq E. // J. Med. Chem. 2005. Vol. 48. P. 1297.
81. Vzorov A. N., Bhattacharyya D., Marzilli L. G., Compans R. W. // Antiviral Res. 2005. Vol. 65. P. 57.
82. Lebon F., Boggetto N., Ledecq M. et al. // Biochem. Pharmacol. 2002. Vol. 63. P. 1863.
83. Sechi M., Bacchi A., Carcelli M. et al. // J. Med. Chem. 2006. Vol. 49. P. 4248.
84. Киселев О. И. Антивирусные препараты для лечения гриппа и ОРВИ. СПб., 2000.
85. Агол В. И. Биосинтез вирусных нуклеиновых кислот // Молекулярная биология / Под ред. А. С. Спирина. М., 1990. С. 260.
86. Rhule J. T., Hill C. L., Judd D. A. // Chem. Rev. 1998. Vol. 98. P. 327.
87. Бореко Е. И. Сравнительная характеристика и закономерности проявления противовирусной активности синтетических и природных соединений: Дисс. ... д-ра хим. наук. Минск, 2003.



Д. Д. Гриншпан, Т. А. Савицкая, Н. Г. Цыганкова,
С. Е. Макаревич, С. М. Третьякова, Т. Н. Невар

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛИОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА — СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Наряду с интенсивным развитием науки о низкомолекулярных жидких кристаллах в последние годы все большее значение приобретает новое перспективное направление в химии высокомолекулярных соединений, связанное с синтезом, изучением свойств и применением полимерных жидких кристаллов. Возможность использования полимеров и их растворов, обладающих жидkokристаллическими (ЖК) свойствами, представляет непосредственный практический интерес в промышленности химических волокон для изготовления сверхпрочных композиционных материалов, в медицине — для создания лекарств с повышенной биоактивностью, в научных исследованиях — для моделирования ряда процессов, протекающих в живых организмах и др. С этой точки зрения весьма привлекательными объектами являются целлюлоза и ее производные, а именно: гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), диацетат (ДАЦ), триацетат (ТАЦ), ацетобутират (АЦБ), для которых определены условия ЖК перехода. Между тем среди изученных объектов отсутствуют целлюлозные электролиты, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, повышающие жесткость полимерной цепи и обеспечивающие их высокую растворимость в водных средах. К таковым могут относиться соли смешанного сложного эфира целлюлозы с серной и уксусной кислотами — сульфата ацетата целлюлозы (САЦ).

Сульфатные группы придают производным целлюлозы высокую гидрофильность, и поэтому растворимость в воде у них проявляется при очень низкой степени замещения (СЗ), равной 0,4—0,6 [1]. Введение большего числа HOSO_2O -заместителей позволяет создавать производные целлюлозы, обладающие свойствами сильного полиэлектролита, а наличие наряду с сульфатными гидрофобных ацетатных групп, равномерно распределенных вдоль целлюлозной цепи, должно значительно увеличить ее термодинамическую жесткость — главный фактор, определяющий способность полимера к формированию ЖК структур в концентрированных растворах. Такие полимеры не изучены как в плане возможности реализации ЖК состояния, так и в плане установления особенностей реологического поведения их растворов при концентрировании и при наличии внешнего воздействия.

Принципиальным вопросом является также поиск однозначных доказательств реализации ЖК состояния, поскольку очень часто имеет место наведенная анизотропия, наблюдается образование неравновесных структур или в растворе присутствуют неполностью растворенные фрагменты полимерного материала. Чрезвычайно важным и актуальным является развитие концепции, позволяющей прогнозировать способность производных целлюлозы к формированию ЖК фазы в их растворах. Поэтому получение жидких кристаллов на основе нового водорастворимого целлюлозного полиэлектrolита — сульфата ацетата целлюлозы, изучение его свойств, а также определение областей использования заслуживает внимания.

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Традиционно синтез САЦ осуществляют путем этерификации целлюлозы в гетерогенных условиях. Процессы этерификации целлюлозы в гетерогенной среде являются диффузионно-контролируемыми и, как правило, протекают в условиях, когда скорость диффузии реагентов внутрь целлюлозного волокна меньше скорости химической реакции [2, 3]. Это приводит к получению производных, отличающихся по степени этерификации, иначе говоря, образуется смесь частично замещенных и исходной целлюлоз [2].

Исследования последних лет направлены на поиск растворителей целлюлозы, пригодных для проведения истинно гомогенных реакций, которые начинаются и заканчиваются в растворе [4]. Характерной особенностью синтезируемых продуктов является их высокая однородность по химическому составу и по свойствам, так как морфологическая структура волокна при растворении полностью разрушается и диффузия реагентов к макромолекулам осуществляется практически с одинаковой скоростью [3]. Проведение реакций этерификации в растворе позволяет целенаправленно изменять картину функционализации целлюлозной цепи: вводить определенную функциональную группу в строго определенное положение глюкопиранозного звена (ГПЗ), контролировать конечную СЗ и распределение заместителей внутри элементарного звена и, соответственно, комбинировать различные по природе заместители по всей длине макромолекул. Это в свою очередь дает возможность получать смешанные эфиры целлюлозы, обладающие комплексом таких интересных свойств, как стереорегулярность, хиральность, повышенная гидрофильность, способность формировать упорядоченные структуры. С этой точки зрения большой интерес представляет химическая модификация целлюлозы посредством одновременного введения заданного количества сульфатных и ацетатных заместителей в целлюлозную цепь.

Гомогенный процесс получения САЦ включает стадии растворения целлюлозы в ортофосфорной кислоте, этерификации растворенной целлюлозы серной кислотой и уксусным ангидридом (УА), нейтрализации реакционной смеси гидроксидами щелочных или щелочноземельных металлов и выделения солевой формы САЦ в чистом виде. Принципиальная схема процесса представлена ниже:



При выборе из большого количества «прямых» и «косвенных» растворителей целлюлозы, предлагаемых в литературе [5], наиболее приемлемым растворителем для осуществления гомогенного синтеза оказалась ортофосфорная кислота по ряду следующих причин:

- как растворитель целлюлозы ортофосфорная кислота существенно меньше разрушает целлюлозу, чем серная или трифторуксусная кислота (гидролиз целлюлозы идет в 1000 раз медленнее);
- растворы целлюлозы в ортофосфорной кислоте не чувствительны к действию кислорода воздуха и света;
- растворение происходит быстро, с образованием прозрачных растворов;
- как растворитель она обладает низкой токсичностью.

Растворение целлюлозы в ортофосфорной кислоте проводили по методу, предложенному в работе [5], позволяющему в зависимости от молекулярной массы исходной целлюлозы получать растворы с концентрацией от 6 до 12 масс. %.

После этерификации полученный раствор САЦ нейтрализовали водными растворами щелочей LiOH, NaOH, KOH или Ca(OH)₂ до pH 6,0—7,0.

В результате образовывались прозрачные растворы Li-, Na-, K- или Ca-солей сульфата ацетата целлюлозы. Необходимо отметить, что после завершения процессов этерификации и нейтрализации масса непрореагировавших целлюлозных частиц составляла менее 5 % от массы исходного материала. Далее нейтрализованный раствор сульфата ацетата целлюлозы направляли на ультрафильтрационную очистку и концентрирование.

В твердом виде САЦ получали путем испарения воды на ротационном испарителе. Образующуюся полимерную пленку механически измельчали в порошок и определяли практический выход конечного продукта.

Оптимальные условия этерификации целлюлозы в гомогенной среде были определены на примере получения САЦ в форме натриевой соли. С этой целью было изучено влияние на степень замещения (CZ_{Ac} и CZ_{Sulf}), кинематическую вязкость 1 % водных растворов (V) и выход конечного продукта ряда факторов: природы целлюлозного сырья, объемного соотношения УА : H₂SO₄ и продолжительности реакции этерификации.

Исследование состава этерифицирующей смеси по анализируемым параметрам показало (табл. 1), что при увеличении объемного содержания H₂SO₄ в этерифицирующей смеси в 5 раз CZ_{Ac} изменяется незначительно и находится в пределах 0,8—1,0, а степень сульфатирования возрастает практически в 2 раза. Использование малых количеств H₂SO₄ целесообразно и с точки зрения максимальной степени сохранения длины полимерной цепи, однако при этом выход водорастворимого продукта реакции очень низок (не более 6 %). Увеличение содержания УА в этерифицирующей смеси приводит к закономерному росту степени ацетилирования (от 0,4 до 0,8), CZ_{Sulf} при этом возрастает весьма незначи-

тельно: от 0,7 до 0,9, а практический выход САЦ увеличивается в 3 раза (>90 %). Таким образом, экспериментально было установлено оптимальное соотношение компонентов этерифицирующей смеси УА : H_2SO_4 , обеспечивающее получение САЦ с максимальным выходом ($\text{CЗ}_{\text{Ac}} = \text{CЗ}_{\text{Sulf}} = 0,8\text{—}1,0$).

Таблица 1

Влияние объемного отношения компонентов
этерифицирующей смеси УА : H_2SO_4 на основные характеристики САЦ

| Объемное отношение УА : H_2SO_4 | Содержание «связанных» кислот, масс. % | | Степень замещения | | V, мм ² /с | Выход, % |
|---|---|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|----------|
| | A _{Ac} | A _{Sulf} | CЗ _{Ac} | CЗ _{Sulf} | | |
| 10 : 0,2 | 21 | 21 | 0,8 | 0,5 | Раствор не образуется | 5 ± 3 |
| 10 : 0,5 | 22 | 32 | 1,0 | 0,9 | 4,7 | 51 ± 5 |
| 10 : 1 | 18 | 32 | 0,8 | 0,9 | 2,8 | 95 ± 5 |
| 7 : 1 | 17 | 33 | 0,7 | 0,9 | 3,0 | 85 ± 5 |
| 5 : 1 | 10 | 33 | 0,4 | 0,8 | 3,1 | 35 ± 3 |
| 4 : 1 | 10 | 29 | 0,4 | 0,7 | 4,4 | 29 ± 3 |

Примечание. Продолжительность этерификации — 2 ч.

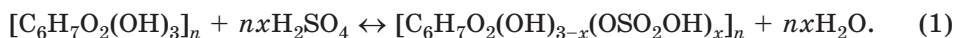
Следует отметить, что на стадии растворения целлюлозы практически не происходит ее фосфатирования: по данным химического анализа, содержание «связанной» фосфорной кислоты во всех образцах было меньше 0,5 масс. %.

Природа исходной целлюлозы, как показали результаты дальнейшего исследования, практически не оказывала существенного влияния на конечную степень сульфатирования САЦ ($\text{CЗ}_{\text{Sulf}} = 0,8\text{—}0,9$), в то время как степень ацетилирования имела тенденцию к уменьшению при переходе от сульфитной (СП_η 560) к сульфатной (СП_η 1000) и хлопковой целлюлозе (СП_η 1200), а значения вязкости 1 % растворов Na—САЦ увеличивались с ростом СП_η целлюлозного материала.

Исследование кинетических аспектов реакции этерификации в гомогенных условиях показало, что в первые минуты синтеза (рис. 1) происходит преимущественно сульфатирование целлюлозы: через 40 мин после начала этерификации CЗ_{Sulf} примерно в 10 раз превышает CЗ_{Ac} . Но через 70 мин после начала реакции скорости ацетилирования и сульфатирования становятся примерно одинаковыми. Временная отметка 100 мин является критической, поскольку это соответствует моменту образования практически дизаменного продукта ($\text{CЗ}_{\text{Ac}} + \text{CЗ}_{\text{Sulf}} = 1,8\text{—}2,0$). При последующем увеличении продолжительности процесса CЗ_{Sulf} остается практически постоянной (0,9—1,0). Только CЗ_{Ac} постепенно увеличивается до 1,2.

На основании полученных данных может быть предложена следующая схема реакции.

Вначале происходит этерификация целлюлозы серной кислотой:



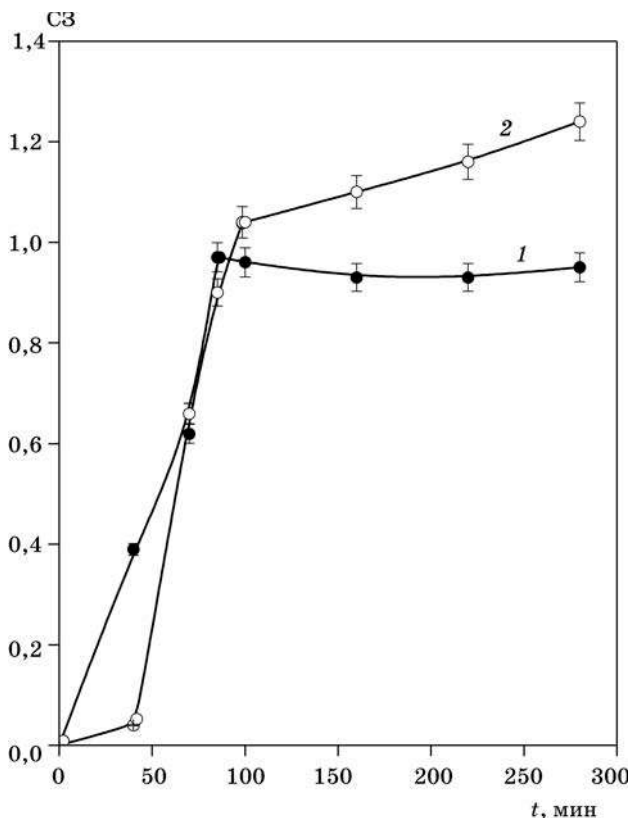
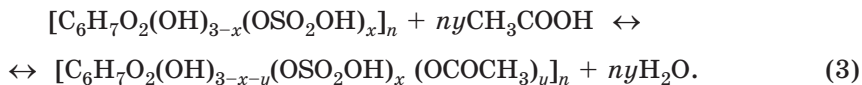


Рис. 1. Кривые накопления функциональных групп в полимере при гомогенном синтезе САЦ:
1 — сульфатные группы; 2 — ацетатные группы

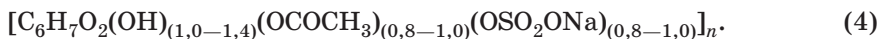
Поскольку УА, действуя как водоотнимающий агент, реагирует с водой



равновесие реакции (1) смещается вправо и серная кислота быстро и практически полностью связывается с целлюлозой, и только затем начинается реакция ацетилирования:



В соответствии с данными химического анализа соли Na—САЦ, полученной в гомогенной среде при оптимальных условиях, описанных выше, она содержит в среднем 17—19 масс. % «связанной» уксусной кислоты и 32—35 масс. % «связанной» серной кислоты, и поэтому состав элементарного повторяющегося звена производного может быть представлен следующим образом:



С целью установления характера распределения функциональных групп внутри элементарного звена гомогенно синтезированного Na—САЦ ($CZ_{Ac} = CZ_{Sulf} = 1,0$) были записаны ЯМР ^{13}C -спектры образцов, растворенных в D_2O , а также АЦ ($CZ_{Ac} = 0,8$) и Na—СЦ ($CZ_{Sulf} = 1,0$), специально полученных в гетерогенных условиях по методикам, описанным в работах [6] и [7]. На рис. 2 представлены фрагменты ЯМР ^{13}C -спектров Na—СЦ (спектр 1) и АЦ (спектр 2) и Na—САЦ (спектр 3). Интерпретация сигналов от ядер ^{13}C элементарных звеньев исследованных производных целлюлозы была выполнена путем сопоставления их спектров со спектрами ЯМР ^{13}C кристаллической и аморфной целлюлозы [8], а также со спектральными характеристиками ацетатов и сульфатов целлюлозы, взятых из литературы [9—12].

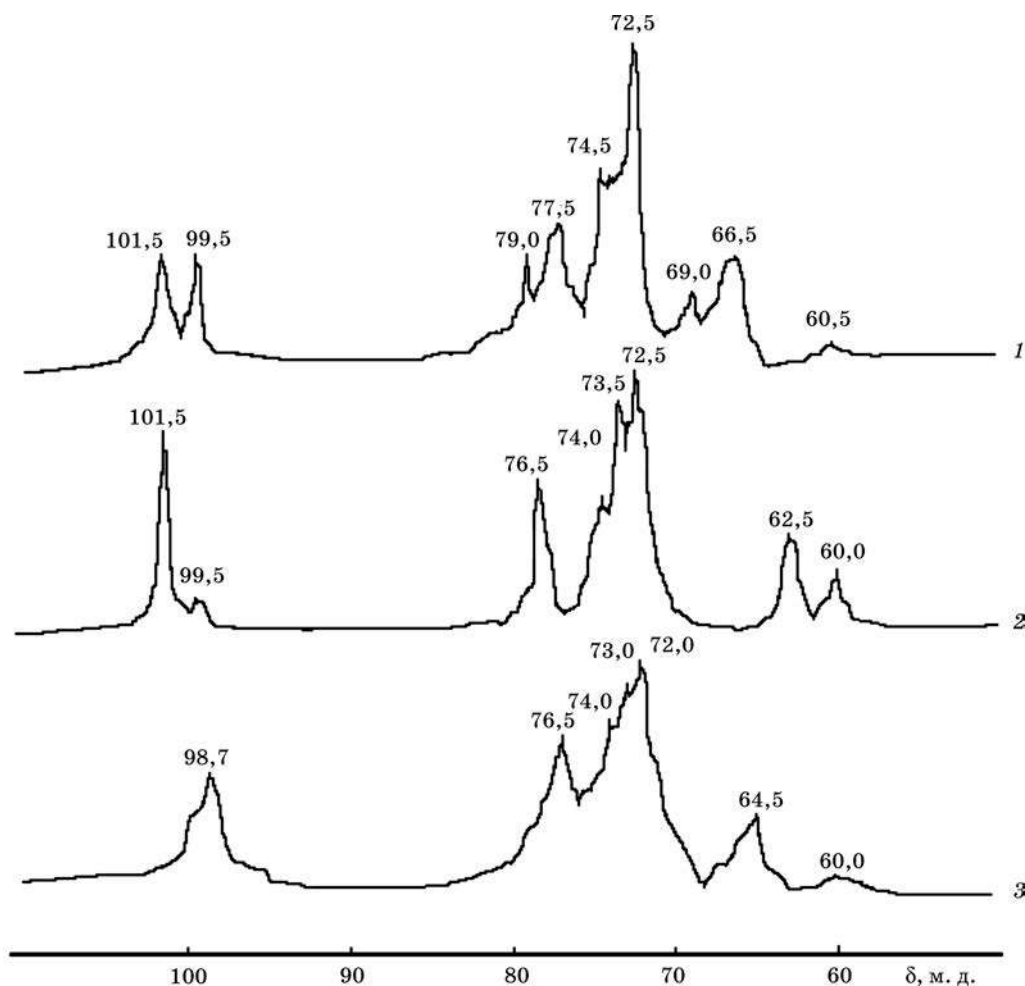


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C 10 масс. % растворов производных целлюлозы в D_2O :
1 — Na—СЦ; 2 — АЦ; 3 — Na—САЦ

Это дало возможность осуществить наиболее вероятное отнесение химических сдвигов ядер атомов ^{13}C исследуемых производных целлюлозы, представленное в табл. 2. Для растворенных образцов АЦ, Na—СЦ и Na—САЦ сигналы от атомов C_1 по отношению к аналогичному сигналу для нерастворенного образца целлюлозы I смещены от 105,0 до 101,5—98,7 м. д., что существенно больше, чем в случае смещения сигнала в спектре при аморфизации целлюлозы (до 104,5 м. д. [8]). Наибольшее смещение в сильное поле отмечено в спектрах Na—САЦ (98,7 м. д.) — более чем на 6 м. д. Кроме того, для образцов АЦ и Na—СЦ в области резонанса ядер C_1 наблюдается расщепление сигнала на два.

В спектрах Na—САЦ и АЦ, помимо сигналов ядер ^{13}C глюкопиранозного кольца в области δ 102—60 м. д., были зарегистрированы сигналы от атомов углерода карбонильных δ 170,5—169,0 м. д. и метильных групп δ 22,0—21,4 м. д. Появление дублета сигналов в спектрах АЦ от ядер атомов ^{13}C карбонильных и метильных групп указывает на то, что ацетатные группы располагаются у различных углеродных атомов ГПЗ. Принимая во внимание данные, касающиеся относительной реакционной способности ОН-групп в реакции ацетилирования целлюлозы [3], можно ожидать, что ацетатные группы локализуются в основном в положении C_2 и частично — у C_6 глюкопиранозного звена АЦ.

В соответствии с представлениями о влиянии электроотрицательных заместителей на положение полос поглощения углеродных атомов в спектре ЯМР ^{13}C введение в состав целлюлозы сложноэфирных групп должно приводить к смещению сигналов в слабое поле также и от C_6 [5]. Действительно, в спектре Na—СЦ наблюдается три сигнала δ — 69,0; 66,5 и 60,5 м. д. Смещение сигналов от шестого углеродного атома в слабое поле δ 69,0 и 66,5 м. д. относительно сигнала атома C_6 в аморфной целлюлозе (δ 62,5 м. д.) можно связать с сильным дезэкранирующим эффектом сульфатных групп. Двойные сигналы были зафиксированы в растворах АЦ и Na—САЦ (соответственно δ 62,5; 60,0 и 64,5; 60,0 м. д.). Слабополярные сигналы при δ 64,5 и 62,5 м. д. объясняются этерификацией гидроксильных групп в положении C_6 , а сигналы в сильном поле δ 60,0 м. д. указывают на наличие незамещенных первичных ОН-групп.

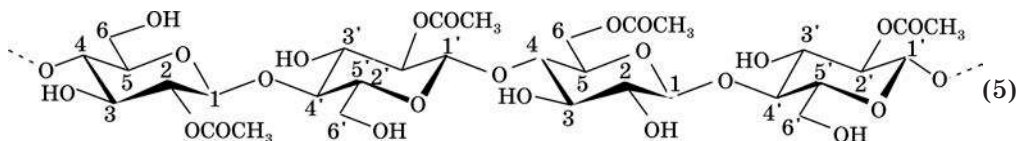
Таблица 2

Положение химических сдвигов ядер атомов углерода
в спектрах ЯМР ^{13}C целлюлозы и ее сложных эфиров

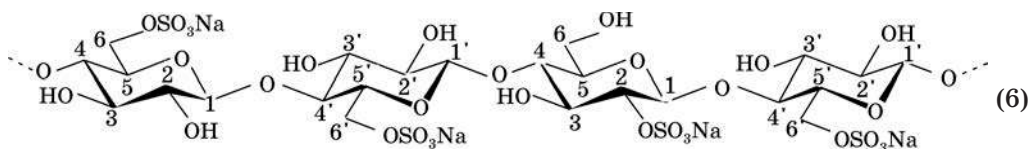
| Производные целлюлозы | Химические сдвиги, δ , м. д. | | | | | |
|---|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------|----------------------|------------------------------------|----------------------------|
| | C_1 | $\text{C}_2 \text{ C}_3 \text{ C}_5$ | C_4 | C_6 | $\text{C}_7 (\text{C} = \text{O})$ | $\text{C}_8 (\text{CH}_3)$ |
| Na—СЦ ($\text{C}_{3\text{Sulf}} = 1,0$) | 101,5 99,5 | 74,5—72,5 | 77,5 79,0 | 69,0 66,5 60,5 | — | — |
| АЦ ($\text{C}_{3\text{Ac}} = 0,8$) | 101,5 99,5 | 74,5—72,5 | 78,5 | 62,5 60,0 | 70,0 169,8 | 21,4 22,0 |
| Na—САЦ ($\text{C}_{3\text{Ac}} = \text{C}_{3\text{Sulf}} = 1,0$) | 98,7 | 74,0—72,0 | 76,5 | 64,5 60,0 | 170,5 | 21,4 |
| Ц I кристаллическая [8] | 105,0 | 75,0—71,8 | 89,0 84,0 | 65,0 62,5 | — | — |
| Ц аморфная [8] | 104,5 | 75,0 | 84,0 | 62,5 | — | — |

Можно предположить, что характер распределения функциональных групп в элементарном звене целлюлозы будет влиять также и на степень разрешения сигналов (полуширину линий) в спектрах. Так, например, ряд сигналов в спектрах Na—САЦ имеют уширенный вид. К сожалению, детальная интерпретация сигналов в области химических сдвигов 72,0—74,5 м. д. вообще затруднительна, поскольку углеродные атомы в положениях C₂, C₃ и C₅ глюкопиранозного кольца дают сложную картину сигналов. Локализацию функциональных групп и их распределение вдоль полимерной цепи полученных водорастворимых производных целлюлозы с определенной степенью вероятности можно представить в виде следующих модельных формул:

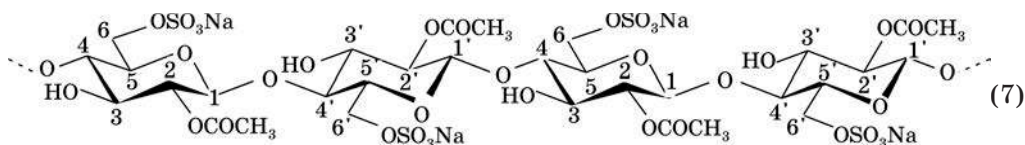
1) АЦ ($CZ_{Ac} = 0,8$)



2) Na—СЦ ($CZ_{Sulf} = 1,0$)



3) Na—САЦ ($CZ_{Ac} = 1,0$; $CZ_{Sulf} = 1,0$)



Таким образом, сравнительный анализ спектров ЯМР ¹³C низкозамещенных производных целлюлозы показал, что в случае гомогенного синтеза Na—САЦ замещение OH-групп ГПЗ происходит избирательно — сульфатная группа преимущественно локализуется в положении C₆, а ацетатная — в положении C₂. Для СЦ и АЦ, полученных в гетерогенных условиях, распределение заместителей в элементарном звене носит статистический характер. Осуществление синтеза в гомогенной среде позволяет получать производные с равномерным характером распределения функциональных групп в элементарных звеньях.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В водных разбавленных растворах САЦ наблюдается весьма характерный для полимерных электролитов эффект, проявляющийся в увеличении приведенной вязкости при разбавлении раствора, т. н. полиэлектролитное набухание. Увеличение ионной силы раствора посредством введения низкомолекулярного электролита NaCl приводит к уменьшению отталкивания одноименно

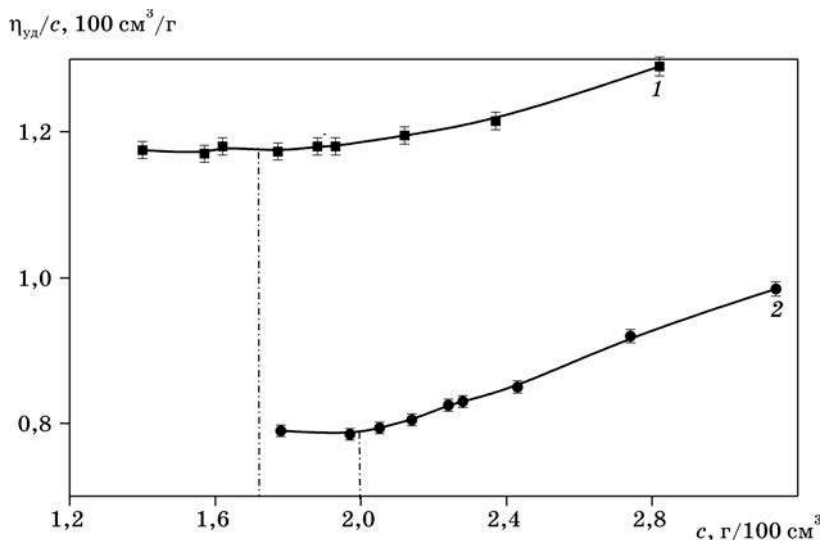


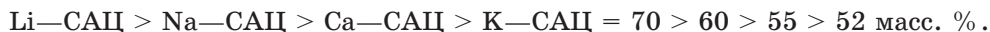
Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от содержания Na—САЦ в водном и водно-солевом растворах: 1 — в воде; 2 — в 0,2 М растворе NaCl

заряженных участков цепи Na—САЦ и к подавлению полиэлектролитного набухания при содержании NaCl — 0,2 М.

При последовательном увеличении содержания Na—САЦ в водном и водно-солевом растворах на зависимостях приведенной вязкости от концентрации (рис. 3) появляется излом при концентрации $c_{кр}$, соответствующей кроссоверу, т. е. той концентрации, при которой в растворе формируется флуктуационная сетка зацеплений, и режим его течения подчиняется законам, действующим для умеренно-концентрированных растворов [13]. Экспериментальные значения $c_{кр}$ составляют: в воде — 1,70 г/100 см³; в 0,2 М растворе NaCl — 2,00 г/100 см³ и весьма близки к величине $c_{кр}$, рассчитанной в соответствии с вискозиметрическим критерием Дебая [13] — 2,00 г/100 см³.

Благодаря наличию ионогенных НОSО₂О-групп в полимерной цепи САЦ относится к категории полиионитов кислотного типа. При контакте Н—САЦ¹ с раствором низкомолекулярного электролита его макромолекулы обменивают протон на катион.

Ионный обмен был использован при получении различных солевых форм САЦ. Выяснилось, что САЦ вступает в реакцию ионного обмена в интервале значений рН = 2—7, а его максимальная обменная емкость составила 9 ммоль/г. Полученные полимерные соли (Li, Na, K, Ca, Mg, Zn и Co) полностью растворяются в воде и водных растворах кислот, щелочей и неорганических солей. Значения максимальной концентрации раствора солевой формы САЦ, которая может быть достигнута посредством смешения полимера и растворителя, C_{max} уменьшаются при увеличении ионного радиуса компенсирующего противоиона в следующем порядке:



¹ Н-форму САЦ получали с помощью смолы КУ-2 из водного раствора натриевой соли полимера с концентрацией 1 г/100 см³.

В то же время эти соли нерастворимы в индивидуальных органических растворителях: одно-, двух- и трехатомных спиртах, простых и сложных эфирах, кетонах, карбоновых кислотах и их амидах. В их смесях с водой полимер набухает и через некоторое время образует истинные растворы.

Установлено, что водные растворы САЦ с концентрацией, превышающей $c_{кр}$, визуально были непрозрачными, что указывает на имеющую место ассоциацию макромолекул, хотя и без формирования определенного порядка в их расположении. Высококонцентрированные водные растворы солевых форм САЦ (более 35 масс. %), за исключением калиевой, проявляют устойчивое двулучепреломление (ДЛП). В стационарном состоянии и при течении они опалесцируют, изменяя цвет от желто-красного до фиолетового, что является одним из внешних признаков образования холестерической мезофазы [14—16]. Однако это явление — лишь косвенное подтверждение формирования ЖК порядка в растворах САЦ. Учитывая высокие значения вязкости растворов САЦ [17], их ДЛП может являться результатом принудительной ориентации макромолекул или наличием в растворе неполностью растворенных частиц, а не результатом самопроизвольного перехода полимера в ЖК состояние. Более достоверные ре-

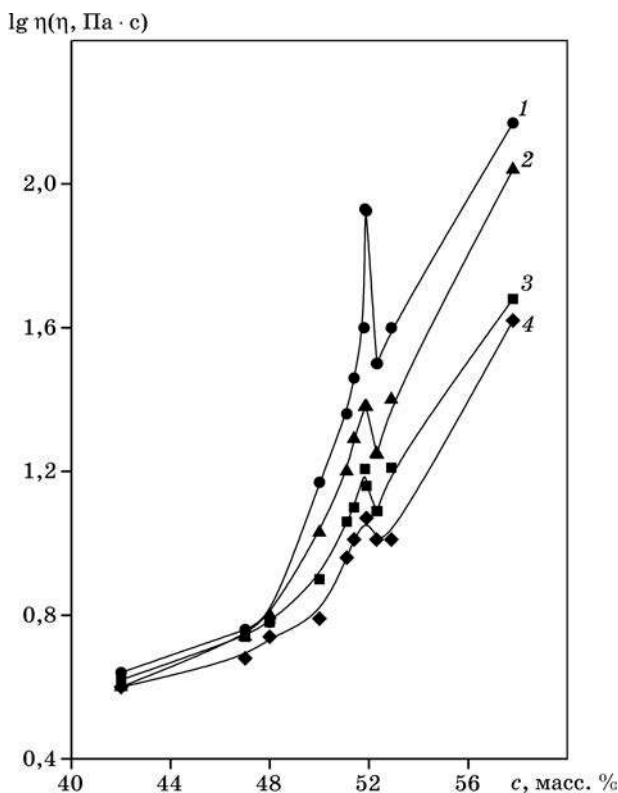


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов Na—САЦ от концентрации при различном напряжении сдвига τ ($T = 20^\circ\text{C}$):
1 — 25 Па; 2 — 40 Па; 3 — 250 Па; 4 — 660 Па

зультаты можно получить с применением методов реологии и поляризационно-оптической микроскопии [18, 19]. Поэтому в нашем случае комплексные поляризационно-оптические и реологические исследования были проведены для водных растворов Na—САЦ с концентраций 42—58 масс. % в температурном интервале 20—50 °С.

Построенная по данным реологических исследований концентрационная зависимость вязкости, представленная на рис. 4, для растворов Na—САЦ имеет характерный для ЖК систем экстремум [18, 19]. Максимум по вязкости, который был зафиксирован при концентрации полимера, равной 52 масс. %, при увеличении температуры от 20 до 50 °С смещался по концентрационной шкале до значений 52,5 масс. %.

При интенсификации сдвигового деформирования высота максимума уменьшалась, что свидетельствовало о разрушении ЖК доменов при этом типе внешнего воздействия на систему, а также о самопроизвольности процесса упорядочения макромолекул Na—САЦ в растворе в его отсутствие.

Максимум на графике концентрационной зависимости вязкости при концентрации 52 масс. % соответствует моменту, когда в растворе Na—САЦ происходит обращение изо- и анизотропной фаз и он представляет собой ЖК матрицу, содержащую небольшие области изотропных включений (рис. 5, *а*). Нисходящий участок на графике зависимости вязкости от содержания полимера описывает реологическое поведение растворов, в которых объемная доля изотропной фазы существенно уменьшается. Вязкость вновь возрастает, когда раствор становится полностью анизотропным (жидкокристаллическим) при концентрации > 52,5 масс. % (см. рис. 4). В этом случае на микрофотографиях регистрируется конфокальная текстура раствора (рис. 5, *б*), которая при сдвиге покровного стекла переходит в планарную [20]. Аналогичные фазовые превращения были зафиксированы также в растворах Li-, Ca-, Mg-, Zn- и Co-солей САЦ.

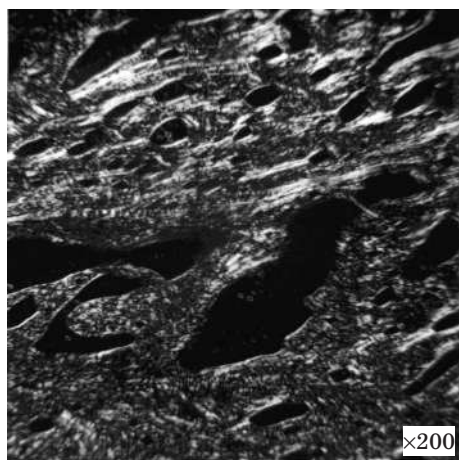
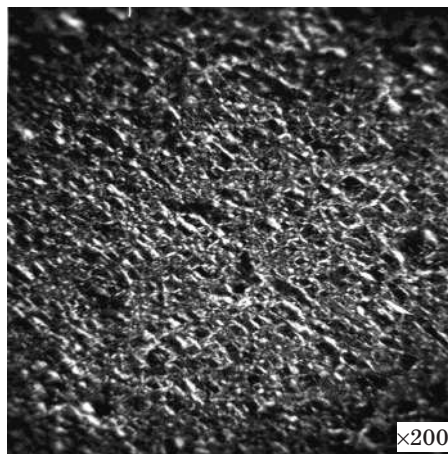
*а**б*

Рис. 5. Микрофотографии упорядоченных структур, возникающих в водных растворах САЦ при 20 °С

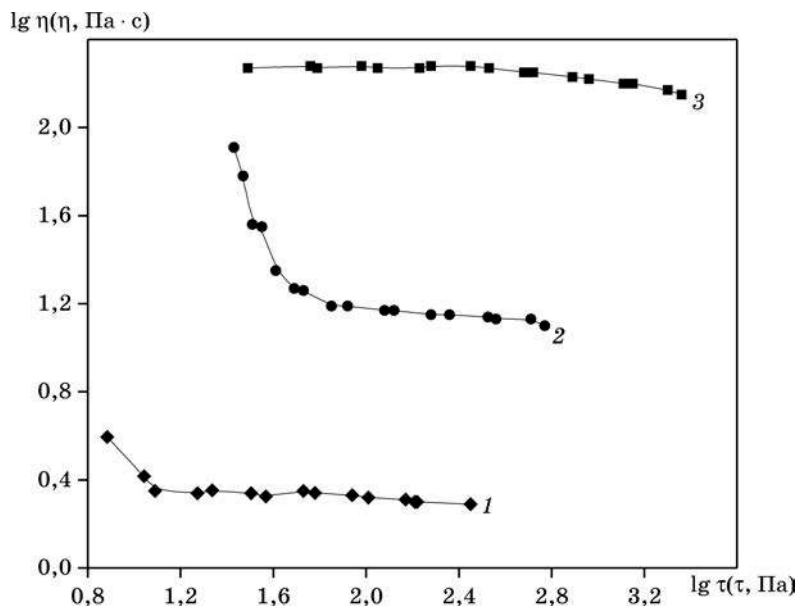


Рис. 6. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для 52 масс. % водных растворов солевых форм сульфата ацетата целлюлозы: 1 — Li—САЦ; 2 — Na—САЦ; 3 — K—САЦ

В то же время в растворах калиевой соли реологические критерии перехода системы в ЖК состояние не были обнаружены вовсе. Характер течения растворов K—САЦ при сдвиге является практически ньютоновским: так, на кривых течения нет динамического предела текучести (рис. 6, кривая 3), отсутствуют экстремумы на концентрационной и температурной зависимости сдвиговой вязкости. В отличие от растворов Li—, Na— и Ca—САЦ, растворы K—САЦ были однофазными и изотропными — в поляризованном свете не было зафиксировано образования упорядоченных надмолекулярных структур во всем исследованном интервале концентраций вплоть до 52 масс. %.

Термические свойства растворов и пленок сульфата ацетата целлюлозы

Переход САЦ в ЖК состояние относится к фазовым переходам первого рода со строго фиксированными параметрами по концентрации и температуре [18]. К сожалению, точное определение температуры, соответствующей плавлению ЖК фазы в растворах САЦ, с помощью реологического и поляризационно-оптического методов оказалось затруднено. Поэтому для решения проблемы было предложено использовать совокупность методов термического анализа растворов и пленок САЦ — ТГ, ДТГ, ДТА и ДСК.

Поведение ионных форм САЦ при нагревании оказалось различным. Например, при выделении Н-формы САЦ в процессе лиофильной сушки было обнаружено, что уже при 10 °С начинается интенсивный процесс деструкции по-

лимерных цепей и гидролиза сложноэфирных связей, в результате чего получение Н—САЦ в твердом виде практически осуществить не удалось. САЦ, содержащий в качестве компенсирующих противоионов ионы щелочных и щелочноземельных металлов, в аналогичных условиях оказался значительно устойчивее, чем его кислая форма. Поскольку на кривых ДТА наблюдался ряд взаимно перекрывающихся эффектов, разделение которых представляет значительные трудности, для оценки термостабильности пленок различных солевых форм САЦ были выбраны кривые ТГ и ДТГ, представленные на рис. 7. При нагревании пленочных образцов Li-, Na-, K-, Ca-форм САЦ со скоростью 5 °С/мин в области температур 15—300 °С уже при 20—30 °С (T_n) наблюдалось уменьшение массы (dm). При последующем повышении температуры проявлялся эндотермический эффект с максимальной скоростью потери массы при 85—95 °С (T_{max}), который заканчивался при 160—180 °С (T_K). Фактические потери массы, сопровождающие данный процесс, составляют 15—18 %, что заметно превышает значения относительной влажности пленок (10—12 %). Вполне вероятно, что в этом температурном интервале происходит не только удаление поверхностно сорбированной влаги из образца полимера, но и процессы, приводящие к удалению т. н. незамерзающей воды из ближнего окружения катионов.

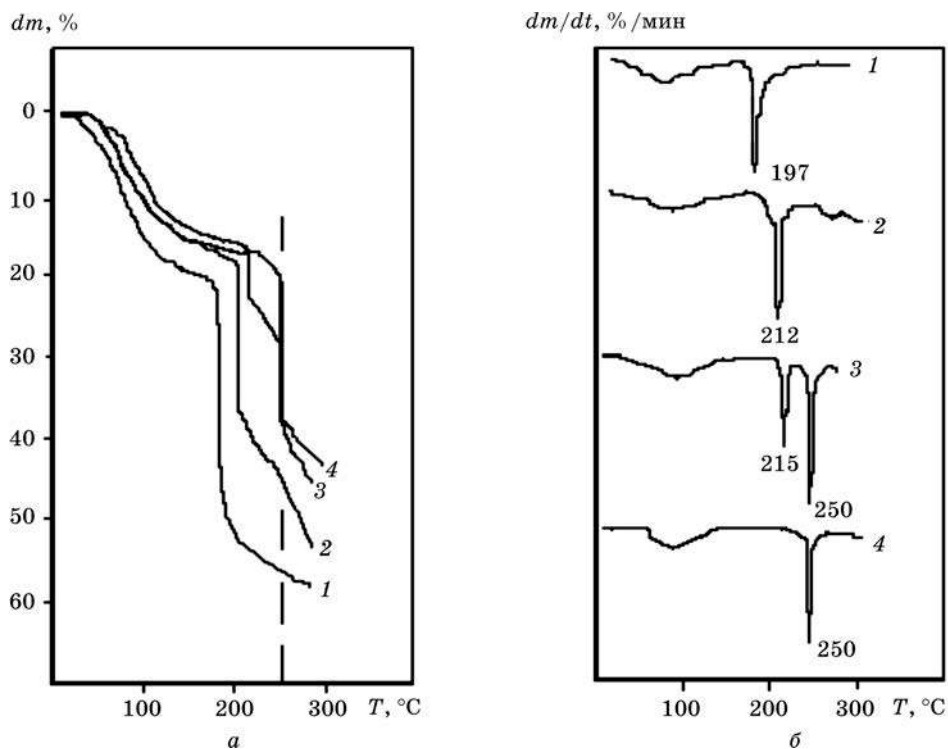


Рис. 7. Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) пленочных образцов
солевых форм сульфата ацетата целлюлозы:
1 — Li—САЦ; 2 — Na—САЦ; 3 — K—САЦ; 4 — Ca—САЦ

Для данного процесса были оценены эффективные значения энергии активации E_a по методу Фримена — Кэррола [21]. Результаты расчетов активационных параметров, представленные в табл. 3, показывают, что значения E_a закономерно уменьшаются при переходе от литиевой к калиевой форме САЦ, что коррелирует с уменьшением степени гидратации ионов металлов в ряду: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ [22, 23]. При дальнейшем нагревании образцов в области 160—300 °С был обнаружен второй процесс потери массы, сопровождавшийся уже выделением тепла (экзотермический эффект), который объясняется термоокислительной деструкцией полимерной цепи и образованием низкомолекулярных продуктов окисления.

При переходе от литиевой к натриевой, калиевой, а затем и к кальциевой форме САЦ значения температуры, соответствующей максимальной скорости потери массы при термоокислении T_{\max} , а также температур, при которых образцы теряют соответственно 20 и 40 % своей массы, закономерно возрастают (см. табл. 3 и рис. 7). Наиболее устойчивыми к окислению и деструкции оказались образцы Са— и К—САЦ. Следует отметить, что для калиевой формы САЦ при ее нагревании был зафиксирован даже не один, а два экзотермических пика с $T_{\max} = 215$ и 250 °С.

Таблица 3

Термические характеристики пленочных образцов солевых форм САЦ

| Противоион | Объем гидратированного иона $\bar{V}_{\text{гидр}}$, см ³ /моль [22] | Число гидратации n [22] | T_n , °С | T_{\max} , °С | T_k , °С | dm , % | E_a , кДж/моль | T_n , °С | T_{\max} , °С | T_k , °С | dm , % | Температура потери массы, °С | |
|------------------|--|---------------------------|------------------------|-----------------|------------|----------|------------------|------------------------|-----------------|------------|----------|------------------------------|------|
| | | | Эндотермический эффект | | | | | Экзотермический эффект | | | | 20 % | 40 % |
| Ca^{2+} | 156,7 | 10 | 20 | 85 | 180 | 15 | 19,7 | 210 | 250 | 255 | 23 | 245 | 267 |
| Li^+ | 125,9 | 8 | 22 | 85 | 160 | 18 | 24,1 | 182 | 197 | 237 | 35 | 177 | 187 |
| Na^+ | 109,0 | 6 | 25 | 87 | 180 | 15 | 16,5 | 207 | 212 | 220 | 29 | 205 | 225 |
| K^+ | 94,4 | 5 | 30 | 95 | 165 | 15 | 15,1 | 232 | 215 | 225 | 11 | 215 | 257 |

Таблица 4

Рассчитанные и экспериментальные значения критической концентрации перехода различных солевых форм САЦ в ЖК состояние

| Противоион | C_{\max} , масс. % | A , Å | x | $\phi_{2\text{расч}}$ | $C_{\text{расч}}$, масс. % | $C_{\text{эксп}}$, масс. % |
|------------------|----------------------|---------|------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Li^+ | 70 | 200 | 26,7 | 0,28 | 39 | 35 |
| Na^+ | 60 | 220 | 28,5 | 0,26 | 37 | 42 |
| Ca^{2+} | 55 | 240 | 29,5 | 0,25 | 36 | 30 |
| K^+ | 52 | 120 | 15,8 | 0,44 | 57 | Не обнаружено |

Известно, что способность полимера к реализации лиотропного мезоморфизма определяется не столько его химическим составом и видом растворителя, сколько геометрическим строением полимерной цепи, уровнем жесткости и асимметрии макромолекул [19, 24]. В соответствии с методикой, описанной в работе [25], был проведен расчет термодинамической жесткости макромолекулы САЦ в различных солевых формах, количественной характеристикой

которой являются длина сегмента Куна A и его осевое отношение x , отражающие степень анизодиаметрии цепи. Это позволило рассчитать по уравнению Флори [26, 19] концентрацию полимера в растворе ($\varphi_{2\text{расч}}$ и $C_{\text{расч}}$), при которой реализуется ЖК упорядоченность (табл. 4).

Установлена вполне удовлетворительная корреляция между теоретически рассчитанными $C_{\text{расч}}$ и определенными экспериментально $C_{\text{эксп}}$ значениями концентрации, соответствующей первоначальному появлению мезофазы в концентрированных растворах для Li—, Na— и Ca—САЦ. В то же время в случае K—САЦ, как отмечалось выше, ЖК упорядоченность в концентрированных растворах отсутствует. При этом среди всех изученных солевых форм САЦ только калиевая характеризовалась:

- отсутствием ДЛП в концентрированных растворах;
- относительно низкой, по сравнению с другими формами, растворимостью в воде (см. табл. 4);
- малыми значениями рассчитанной термодинамической жесткости полимерной цепи (см. табл. 4);
- при максимально возможной концентрации C_{max} (52 масс. %) в оптическом микроскопе не были зафиксированы даже первичные признаки формирования упорядоченных структур;
- ньютоновским характером течения растворов (см. рис. 6), отсутствием экстремальных точек на концентрационной и температурной зависимостях вязкости при сдвиге.

Все вышеперечисленные особенности можно объяснить различным влиянием природы катиона на структуру воды в его окружении. Известно, что молекулы воды вблизи ионогенных групп полимера ведут себя несколько иначе, чем в чисто водных ассоциатах. Такая гидратная вода является упорядоченной и способной образовывать кластеры с определенной поверхностью и формой [27]. По-видимому, процессы разрушения и образования новых водородных связей в таких кластерах и обуславливают обнаруженные небольшие по абсолютной величине эндотермические эффекты при 18—20 °С на кривых ДСК, записанных для воздушно-сухих порошковых форм натриевой ($dH = -4$ Дж/г) и калиевой ($dH = -3$ Дж/г) солей САЦ (рис. 8).

При этой же температуре, но существенно большие по абсолютной величине, эндотермические эффекты ($dH = -6 \dots -11$ Дж/г) были зафиксированы нами и для растворов Na—САЦ, содержащих 42—58 масс. % полимера, — это именно тот концентрационный интервал, при котором в них образуется ЖК фаза (табл. 5).

Таблица 5

Характеристики эндотермического эффекта
на ДСК кривых растворов Na—САЦ

| Концентрация раствора, масс. % | dH , Дж/г | T_n , °С | T_{max} , °С | T_k , °С |
|--------------------------------|-------------|------------|-----------------------|------------|
| 42 | -7 | 15,2 | 18,9 | 25,0 |
| 50 | -10 | 15,7 | 19,2 | 26,5 |
| 52 | -6 | 16,0 | 19,2 | 24,7 |
| 58 | -11 | 16,3 | 20,3 | 27,7 |

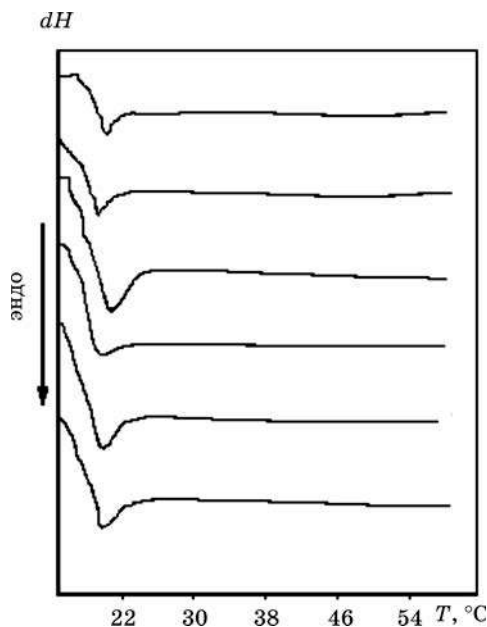


Рис. 8. Кривые ДСК водных растворов Na—САЦ различной концентрации (масс. %), а также исходных порошков натриевой и калиевой солей с относительной влажностью 12 масс. %:

1 — 42,0; 2 — 50,0; 3 — 52,0;
4 — 58,0; 5 — порошок Na—САЦ;
6 — порошок К—САЦ

На наш взгляд, существенную роль в формировании ЖК структур изучаемого полиэлектролита в различных солевых формах могут играть разные виды «упаковок» воды в кластерах, которые либо способствуют самоупорядочению полимера при достижении им определенной концентрации в растворе (как, например, в случае литиевой, натриевой и кальциевой солей), либо препятствуют этому процессу (как в случае К—САЦ). Например, наблюдаемый эндотермический пик на ДСК кривых растворов Na—САЦ можно связать с частичным разрушением упорядоченной структуры ЖК доменов за счет увеличения подвижности молекул воды в гидратных оболочках полимерных ионов. На то, что эндоэффект может зависеть от степени анизотропии раствора, указывает факт многократного возрастания его величины от -11 до -77 Дж/г для образца раствора Na—САЦ (58 масс. %), предварительно прогретого до 60 °C и затем охлажденного до 18 °C. Поляризационно-микроскопическое исследование образцов данного раствора и раствора Na—САЦ, не подвергнутого аналогичной обработке, показало, что объемная доля упорядоченной фазы существенно больше в первом случае. Аналогичные закономерности были зафиксированы в работах японских ученых при ДСК исследовании растворов СЦ [28, 29].

Можно предположить, что способность той или иной солевой формы САЦ к формированию ЖК фазы помимо общеизвестных критериев непосредственно связана со степенью структурирования молекул воды в окружении катиона. Согласно модели, предложенной Франком [30, 31], в окрестности находящегося в растворе иона можно выделить три слоя, различающихся состоянием молекул воды, расположенных в них: зона замороженной (структурированной) воды А, в которой связь между ионами и молекулами воды прочнее, чем связь между молекулами воды в отсутствие иона; далее расположена зона разупоря-

доченной (деструктурированной) воды *B*, в которой молекулы воды подвергаются примерно одинаковому по величине, но разному по направлению ориентирующему влиянию со стороны соседних молекул воды и со стороны иона; и наконец, зона *C*, в которой вода сохраняет обычную свойственную ей структуру. Для ионов с высокой плотностью заряда, к которым относятся многозарядные ионы (Ca^{2+}), а также однозарядные ионы малых размеров, такие как Li^+ , Na^+ , характерно упрочнение структуры воды за пределами первого гидратного слоя, т. е. расширение зоны *A* за счет зоны *B*. Это способствует образованию устойчивых гидратов и упорядоченной ассоциации макромолекул САЦ, завершающейся переходом в ЖК состояние. В случае ионов с малой плотностью заряда (крупные однозарядные, к которым относится ион K^+) взаимодействие их с молекулами воды может оказаться сравнительно слабым даже в первом гидратном слое, так что зона разрушенной структуры воды *B* расширяется за счет зоны *A*. Поэтому для калиевой соли САЦ вследствие так называемой отрицательной гидратации ионов калия высокая степень сближения и упорядочения макромолекул становится, по-видимому, невозможной и ЖК структуры не формируются. О разрушающем воздействии иона калия на структуру воды косвенно можно судить также по ИК-спектрам солевых форм САЦ (рис. 9 и 10): только для калиевой соли САЦ вместо одиночной полосы поглощения, соответствующей связанной воде ($\nu = 1639\text{—}1640\text{ см}^{-1}$), обнаруживаются две полосы с $\nu = 1641$ и 1572 см^{-1} .

В соответствии с литературными данными, более низкая частота деформационного колебания группы $\text{H—O}\cdots\text{H}$ ($1550\text{—}1570\text{ см}^{-1}$) по сравнению с частотой такого колебания индивидуальных молекул воды связана с тем, что группа OH не образует водородных связей с окружением [23, 32].

Таким образом, установлено, что термостабильность изменяется в ряду следующим образом: $\text{Li—САЦ} < \text{Na—САЦ} < \text{K—САЦ} < \text{Ca—САЦ}$. Анализ данных ТГ, ДТГ, ДСК и ИК-спектроскопии позволяет сделать предположение о том, что помимо легко удаляемой при нагреве сорбированной воды в состав со-

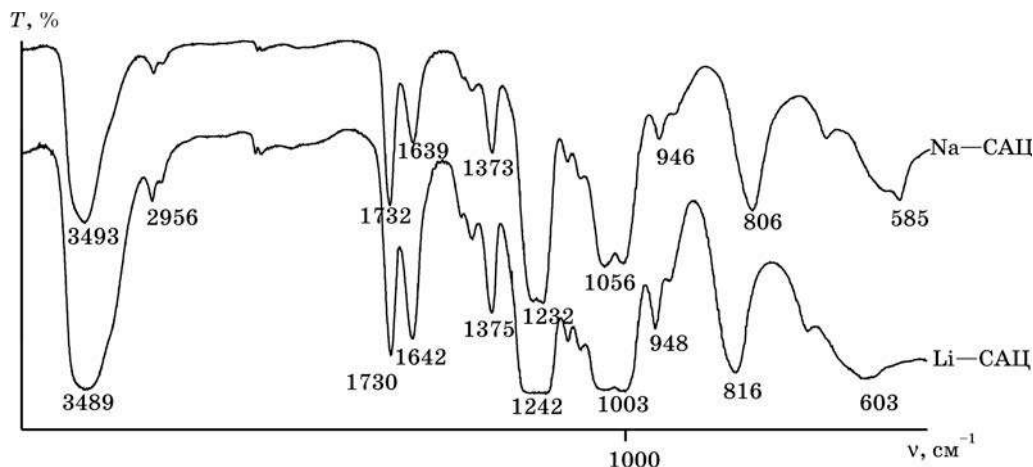


Рис. 9. ИК-спектры Li- и Na-солей САЦ

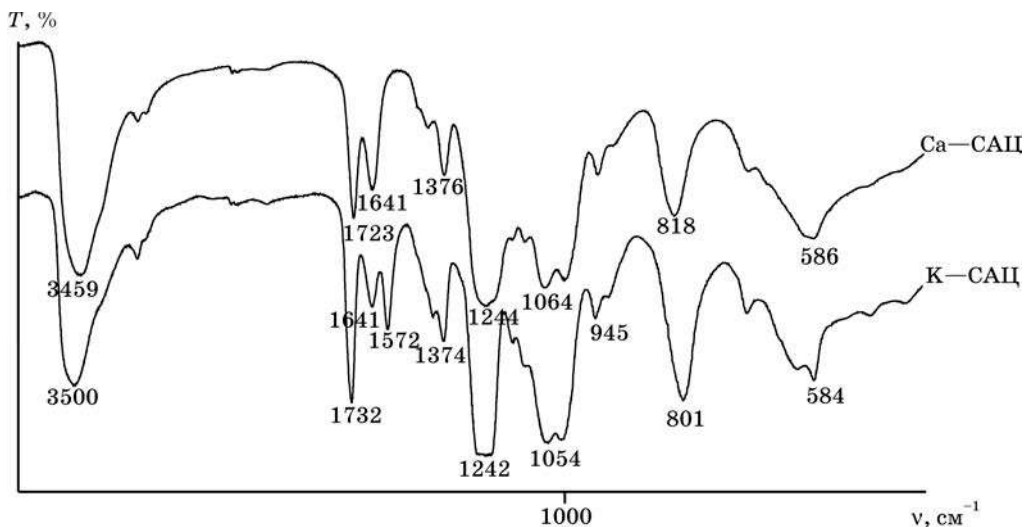


Рис. 10. ИК-спектры К- и Са-солей САЦ

левых форм САЦ обязательно входит структурно связанная вода, а уровень ее упорядоченности в окружении противоионов определяет возможность реализации ЖК порядка в концентрированных растворах.

Фазовые превращения в системах сульфат ацетат целлюлозы — вода — спирт

Достоверное прогнозирование и регулирование свойств растворов полимеров возможно при наличии их полных диаграмм растворимости. Нами установлено, что безводные одноатомные спирты являются осадителями по отношению к САЦ, а их смеси с водой — растворителями. При этом в системах вода — одноатомный спирт полимер растворяется в узком диапазоне составов, а в смесях вода — многоатомный спирт это происходит практически при любом объемном отношении компонентов. Исследование образцов в поляризованном свете показало, что, в зависимости от состава растворителя и содержания полимера, в исследованных системах могут образовываться либо истинно гомогенные растворы, либо растворы, в которых в качестве включений содержатся упорядоченные надмолекулярные образования ЖК природы или частицы нерастворившегося полимера.

Результаты исследований представлены в виде изотермических диаграмм растворимости САЦ в водно-спиртовых средах, на которых можно выделить три области: I — область изотропного раствора; II — область совместного присутствия изотропного раствора и ЖК структур и III — область, соответствующая гетерогенной системе, образующейся в случае частичной или полной нерастворимости полимера. При этом линия 1 является кривой растворимости Na—САЦ в системе вода — спирт, кривая 1 представляет собой границу между областями ЖК раствора и гетерогенной системы, а кривая 2 разделяет об-

ласти изотропного раствора и смеси изотропной и анизотропной фаз, т. е. соответствует границе фазового разделения растворов.

Система Na—САЦ—вода—этиловый спирт. Из данных рис. 11 следует, что при увеличении количества этилового спирта концентрация полимера, соответствующая его наибольшей растворимости, закономерно уменьшается, и при содержании спирта более чем 52 масс. % Na—САЦ прекращает растворяться. Это приводит к появлению на диаграмме растворимости области ограниченного смешения компонентов III. Области изотропного раствора I соответствует концентрация полимера от 0 до 42 масс. % при отношении вода/этиловый спирт 48 : 52—100 : 0 масс. %. В области II с помощью метода поляризационной микроскопии было зафиксировано образование надмолекулярных структур ЖК природы при концентрации полимера более 42 масс. %.

Система Na—САЦ—вода—изопропиловый спирт. Безводный изопропиловый спирт, также как и этиловый, является осадителем для Na—САЦ. Растворяющей способностью он обладает только в смесях с водой в области составов 100 : 0 — 68 : 32 масс. % (рис. 12). Область гомогенного раствора занимает в данном случае существенно меньшую площадь на плоскости треугольника, чем в системе вода — этиловый спирт, а область ЖК раствора (область II) вообще не была зафиксирована. Данный факт можно объяснить тем, что изопропиловый спирт как менее полярное вещество (диэлектрическая постоянная $D = 18,3$), чем этиловый спирт ($D = 25,2$), имеет меньшее сродство к Na—САЦ, в связи с чем максимальная концентрация полимера, при которой сохранялась гомогенность раствора в данном водно-спиртовом растворителе, составила всего 35 масс. %, что недостаточно для реализации ЖК состояния.

Система Na—САЦ—вода—глицерин. В безводном глицерине Na—САЦ не растворяется, так же как и в исследованных ранее одноатомных спиртах, однако очень хорошо растворяется в водно-глицериновых смесях при любых других отношениях компонентов (по массе) от 1 : 99 до 100 : 0 масс. % (рис. 13).

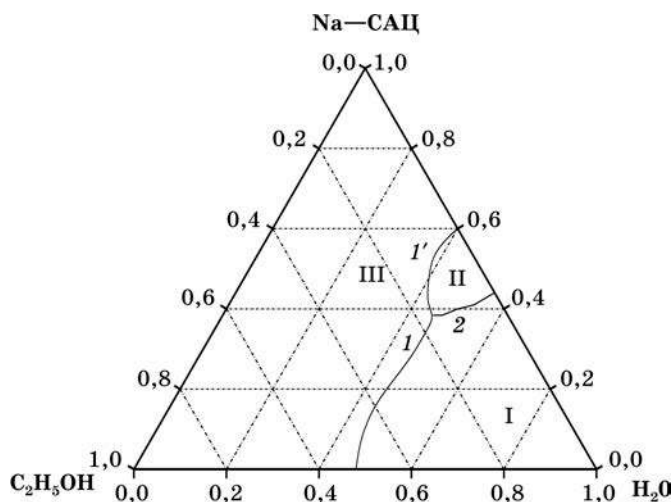


Рис. 11. Диаграмма растворимости Na—САЦ
в системе вода — этиловый спирт при 18 °C

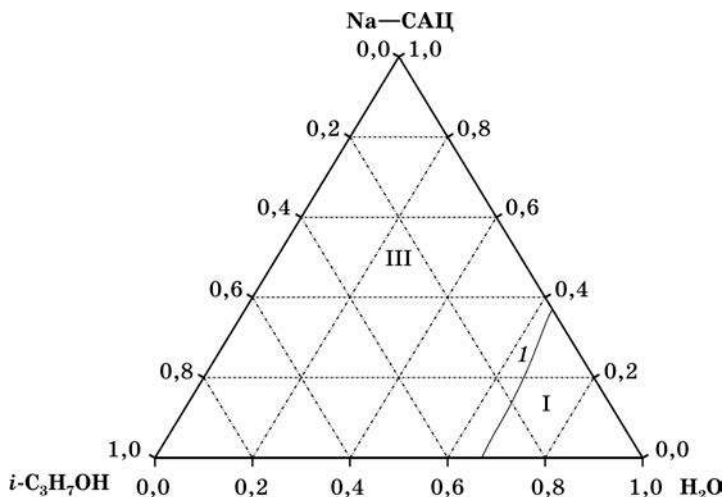


Рис. 12. Диаграмма растворимости Na—САЦ
в системе вода — изопропиловый спирт при 18 °C

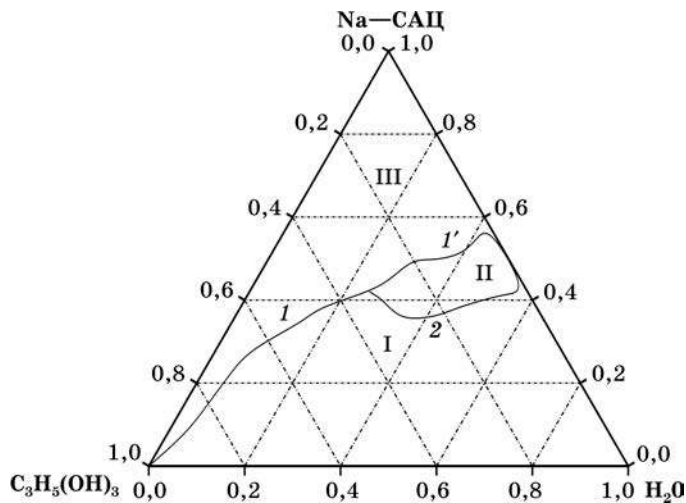


Рис. 13. Диаграмма растворимости Na—САЦ
в системе вода — глицерин при 18 °C

Тот факт, что для систем, содержащих трехатомный спирт, область неограниченного смешения компонентов значительно больше по площади, чем для систем с участием этилового и изопропилового спиртов, можно, по-видимому, связать с более высоким, чем у этилового и изопропилового спиртов, значением диэлектрической проницаемости глицерина ($D = 42,4$). Растворы Na—САЦ в смесях вода — глицерин состава 100 : 0 — 55 : 45 масс. % с концентрацией полимера от 42 до 57 масс. % являются жидкокристаллическими. При содержании Na—САЦ более 57 масс. % система становится гетерогенной и характеризу-

ется наличием в ней наряду с ЖК структурами нерастворившихся частиц полимера. Следует также подчеркнуть, что в водно-глицериновых растворах Na—САЦ реализуется гораздо больший набор упорядоченных структур, которые представлены не только сферолитами, но и сферолитными лентами или структурами типа «отпечатков пальцев». В охлажденных до 5 °С растворах Na—САЦ с концентрацией 50—52 масс. % через сутки происходило выделение новой фазы в виде индивидуальных кристаллов игольчатой формы длиной 0,5—1,0 см, содержащих до 90 масс. % растворителя. Поскольку в системах типа вода — этиловый спирт и вода — глицерин было зафиксировано ЖК состояние, а в системе вода — изопропиловый спирт — не было, то в дальнейшем водно-спиртовые разбавленные растворы САЦ были использованы в качестве моделей, удобных для проверки критерия, позволяющего прогнозировать появление мезофаз в концентрированных растворах.

Гидродинамические характеристики сульфата ацетата целлюлозы в водно-спиртовых средах

Гидродинамические свойства разбавленных растворов Na—САЦ были изучены как в области составов двухкомпонентного растворителя, где проявляется свойство ЖК упорядочения полимера, так и для составов, в которых ЖК состояние не было обнаружено. В табл. 6 представлены результаты определения характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса k_H и концентрации кроссовера $c_{кр}$, а также рассчитанные параметры, характеризующие жесткость полимерной цепи: сегмент Куна A и его осевое отношение x для Na—САЦ в зависимости от содержания спирта Q в водно-спиртовых средах. Как показали результаты расчетов, объемная доля полимера $\varphi_{2расч}$, при которой в растворе начинает формироваться ЖК фаза, возрастает при добавлении спиртов к водным растворам Na—САЦ. Экспериментальные данные поляризационной микроскопии свидетельствуют о том, что объемная доля полимера, при которой впервые в концентрированных растворах фиксируются упорядоченные образования, $\varphi_{2эксп}$ составляет 0,30 для всех трех водно-спиртовых систем и практически не изменяется при увеличении объемного содержания спирта. Именно поэтому в водно-изопропанольных средах, когда максимальная растворимость Na—САЦ $C_{max} = 35$ масс. % ($\varphi_2 = 0,24$) значительно меньше критического значения $\varphi_{2расч}$, образования мезофазы не наблюдается вовсе.

При увеличении содержания в системе этилового и изопропилового спиртов от 5 до 30 об. % величина характеристической вязкости уменьшается от 0,52 до 0,45 и от 0,54 до 0,31 (100 см³/г) соответственно, что можно объяснить ухудшением качества растворителя, так как одноатомные спирты являются осадителями для Na—САЦ. В смесях глицерина с водой наблюдается иная тенденция — возрастание значений характеристической вязкости до 0,61 (100 см³/г) при введении в систему до 50 об. % глицерина. Несмотря на то, что глицерин в чистом виде так же, как и одноатомные спирты, не растворяет Na—САЦ, его нельзя отнести к осадителям полимера. По-видимому, трехатомный спирт практически является растворителем Na—САЦ, так как в присутствии всего лишь 1 об. % воды производное целлюлозы уже полностью растворяется в нем.

Таблица 6

**Влияние состава растворителя на гидродинамические
характеристики и параметры термодинамической жесткости
полимерной цепи Na—САЦ в водно-спиртовых средах**

| Q , об. % | $[\eta]$, 100 см ³ /г | k_H | $c_{кр}$, г/100 см ³ | $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$ | A , Å | x | $\Phi_{2расч}$ | ЖК |
|---------------------|--------------------------------------|-------|---|---------------------------------|---------|-----|----------------|----|
| 0 | 0,44 | 0,66 | 1,70 | 0,49 | 220 | 29 | 0,26 | + |
| Этиловый спирт | | | | | | | | |
| 5 | 0,52 | 0,68 | 2,28 | 0,81 | 170 | 22 | 0,33 | + |
| 10 | 0,46 | 0,71 | 2,55 | 0,83 | 160 | 21 | 0,34 | + |
| 20 | 0,45 | 0,54 | 3,80 | 0,92 | 120 | 16 | 0,47 | + |
| 30 | 0,45 | 0,40 | 6,05 | 1,09 | 80 | 10 | 0,64 | — |
| Изопропиловый спирт | | | | | | | | |
| 5 | 0,54 | 0,60 | 3,50 | 1,13 | 130 | 17 | 0,42 | — |
| 10 | 0,50 | 0,62 | 5,43 | 1,68 | 90 | 12 | 0,83 | — |
| 20 | 0,45 | 0,74 | 7,87 | 2,62 | 70 | 9 | 0,69 | — |
| 30 | 0,31 | 1,25 | Происходит осаждение при $c \geq 5$ г/100 см ³ | | | | | |
| Глицерин | | | | | | | | |
| 10 | 0,57 | 0,81 | 1,90 | 0,88 | 200 | 26 | 0,29 | + |
| 50 | 0,61 | 0,39 | 8,80 | 2,09 | 60 | 8 | 0,75 | — |

Примечание. «+» — ЖК фаза образуется; «—» — ЖК фаза не образуется.

По значениям характеристической вязкости можно оценить размеры макромолекулярного клубка в данном растворителе, однако абсолютное числовое значение этого параметра не может достоверно предсказывать приближение системы к состоянию ЖК упорядочения. Действительно, можно было бы предположить, что интервал значений характеристической вязкости $[\eta] = 0,57\text{—}0,44$ (100 см³/г), когда фиксируются ЖК структуры Na—САЦ в воде и в системах вода — глицерин (90 : 10 об. %) и вода — этиловый спирт (95 : 5 — 80 : 20 об. %), указывает на возможность формирования упорядоченных структур полимера в растворе. Однако в системе вода — изопропиловый спирт при тех же значениях $[\eta]$ мезоморфизм в концентрированных растворах не реализуется вовсе. ЖК состояние не было зафиксировано и в водно-глицериновых растворах Na—САЦ, содержащих 50 и более об. % глицерина, хотя величина $[\eta]$ при этом оказалась еще выше 0,61 (100 см³/г).

О термодинамическом сродстве растворителя к полимеру можно косвенно судить по значениям вискозиметрической константы Хаггинса k_H . Трактовка данного параметра в литературе различными авторами весьма неоднозначна [33, 34]. По нашему мнению, k_H в случае целлюлозы и ее производных служит характеристикой не столько степени взаимодействия полимерных цепей с растворителем, сколько степени взаимодействия полимер — полимер, что должно коррелировать с количеством внутримолекулярных водородных связей. Чем меньше k_H , тем в большей степени в целлюлозной цепи происходит

разрыв внутримолекулярных водородных связей. Однако изменение k_H с увеличением объемного содержания спирта носит немонотонный характер (см. табл. 6). Так, при увеличении содержания изопропилового спирта в воде значения константы Хаггинса возрастают, а в случае системы вода — глицерин ее величина резко снижается. Прямой взаимосвязи между величинами k_H и способностью системы к ЖК упорядочению также не существует. Например, при $k_H = 0,54—0,68$ в системе Na—САЦ—вода—этиловый спирт в концентрированных растворах возникает ЖК упорядоченность, но при $k_H = 0,60$ (т. е. в том же интервале значений) в системе Na—САЦ—вода—изопропиловый спирт лиотропная мезофаза не образуется.

И наконец, концентрация кроссовера $c_{кр}$ — это то значение концентрации полимера, при котором статистические клубки начинают перекрываться, проникать друг в друга. Чем меньше величина $c_{кр}$, тем в меньшей степени сольватированы макромолекулы и, следовательно, тем вероятнее контакты между ними. Значения $c_{кр}$ возрастают с ростом объемного содержания спирта в растворяющей системе, что может свидетельствовать об уменьшении размеров макромолекулярных клубков в связи с ухудшением термодинамического качества смешанного растворителя при изменении его состава, приводящего к возникновению контактов между макромолекулами при более высоком содержании полимера (см. табл. 6).

Рассчитанные значения длины сегмента Куна A и осевого отношения x также уменьшаются при увеличении концентрации спирта, причем в наибольшей степени это выражено для растворов Na—САЦ в системе вода — изопропиловый спирт. При этом жесткость полимерной цепи уменьшается более чем в 3 раза по сравнению с системой, в которой отсутствует изопропиловый спирт. Однако и в этом случае, так же как и в случае $[\eta]$ и k_H , отсутствует корреляция между численными значениями $c_{кр}$, A или x и фактом образования ЖК фазы в концентрированных растворах.

Таким образом, сравнительный анализ изотермических диаграмм растворимости Na—САЦ (см. рис. 11—13) при указанных в табл. 6 объемных отношениях вода/спирт, гидродинамических характеристик ($[\eta]$, k_H , $c_{кр}$) и параметров жесткости цепи (A или x) показывает, что каждый отдельно взятый параметр не может быть использован для прогнозирования возможности ориентационного упорядочения макромолекул в концентрированных растворах полимера. Поэтому в качестве такого критерия было предложено использовать произведение трех величин: характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса k_H и концентрации кроссовера $c_{кр}$, которое учитывает все основные типы взаимодействий, наблюдаемых в системе: полимер — растворитель, полимер — полимер и степень заполнения единицы объема раствора макромолекулами полимера [5]. Этот параметр является безразмерным, и в мезоморфных системах его величина не должна превышать численное значение, равное 1.

Необходимо отметить, что и для других солевых форм САЦ данный критерий также четко прогнозирует возможность формирования ЖК фазы при их растворении в воде (табл. 7). Использование эмпирического произведения $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$ для прогнозирования того, будет ли система полимер — растворитель

тель проявлять свойство лиотропного мезоморфизма, оказалось возможным и для неионогенных производных целлюлозы, а также синтетического полиэлектролита — полиакриловой кислоты (табл. 8).

Таблица 7

Гидродинамические характеристики водных растворов и параметры жесткости полимерной цепи солевых форм САЦ

| Противо- ион | $[\eta]$, 100 см ³ /г | k_H | $c_{кр}$, г/100 см ³ | $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$ | A , Å | x | $\Phi_{2расч}$ | ЖК |
|------------------|--------------------------------------|-------|-------------------------------------|---------------------------------|---------|------|----------------|----|
| Li ⁺ | 0,72 | 0,25 | 1,77 | 0,32 | 200 | 26,7 | 0,28 | + |
| Na ⁺ | 0,44 | 0,66 | 1,70 | 0,49 | 220 | 28,5 | 0,26 | + |
| K ⁺ | 0,66 | 0,55 | 3,84 | 1,39 | 120 | 15,8 | 0,44 | — |
| Ca ²⁺ | 0,47 | 0,32 | 1,84 | 0,28 | 240 | 29,5 | 0,25 | + |
| Mg ²⁺ | 0,42 | 0,40 | 1,85 | 0,31 | 220 | 27,7 | 0,26 | + |
| Zn ²⁺ | 0,44 | 0,52 | 2,16 | 0,49 | 230 | 27,3 | 0,27 | + |
| Co ²⁺ | 0,42 | 0,62 | 2,30 | 0,60 | 220 | 24,8 | 0,30 | + |

Таблица 8

Гидродинамические характеристики растворов целлюлозы и ее производных и полиакриловой кислоты

| Полимер | Раствори- тель | $[\eta]$, 100 см ³ /г | k_H | $c_{кр}$, г/100 см ³ | $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$ | ЖК |
|---------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------|-------------------------------------|---------------------------------|----|
| Ц | ТФУК | 3,10 | 1,18 | 0,58 | 2,12 | — |
| АЦ (СЗ = 1,5) | ТФУК | 2,43 | 0,65 | 0,50 | 0,79 | + |
| АЦ (СЗ = 2,5) | ТФУК | 1,70 | 0,56 | 0,40 | 0,38 | + |
| АЦ (СЗ = 2,5) | CH ₃ COCH ₃ | 1,80 | 0,40 | 0,96 | 0,69 | + |
| АЦ (СЗ = 2,9) | ТФУК | 1,60 | 0,56 | 0,40 | 0,36 | + |
| АЦ (СЗ = 2,9) | CH ₂ Cl ₂ | 1,40 | 0,80 | 1,50 | 1,68 | — |
| ГПЦ | H ₂ O | 2,80 | 0,86 | 0,34 | 0,82 | + |
| АВЦ | ДМАА | 1,80 | 0,51 | 0,20 | 0,18 | + |
| ЭЦ | CH ₃ COOH | 2,00 | 0,31 | 0,20 | 0,12 | + |
| ПАК | H ₂ O—NaCl | 3,20 | 0,32 | 2,05 | 2,10 | — |

Действительно, ЖК состояние было зафиксировано в растворах ТАЦ в ТФУК ($[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр} = 0,36$) и в водных растворах ГПЦ ($[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр} = 0,82$), но не было обнаружено в системах ТАЦ—CH₂Cl₂ ($[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр} = 1,68$) и ПАК—H₂O ($[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр} = 2,10$).

Таким образом, анализ гидродинамических характеристик разбавленных растворов САЦ в водно-спиртовых средах различного состава показывает, что эмпирический параметр $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$ позволяет прогнозировать возможность получения концентрированных растворов производных целлюлозы, обладающих ЖК свойствами.

ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТАБЛЕТИРОВАННЫХ, ГРАНУЛИРОВАННЫХ, ГИДРОФИЛЬНЫХ МАЗЕВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ И ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Высокая растворимость Na—САЦ в воде, способность к формированию ЖК структур в концентрированных растворах позволили рекомендовать этот полимер в качестве нового вспомогательного вещества-модификатора при производстве готовых лекарственных форм.

С целью оценки безопасности ее практического использования были проведены доклинические токсикологические исследования Na—САЦ. Установлено, что препарат характеризуется чрезвычайно низкой токсичностью (ЛД₅₀ определить не удалось) и является безвредным для организма животных. Он не обладает мутагенным, кожно-раздражающим, кожно-резорбтивным и аллергенным действием и поэтому не имеет ограничений для применения его в качестве фармацевтического компонента в составе лекарственных препаратов.

В результате проведенных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ создан опытно-промышленный технологический регламент производства Na—САЦ на РУП СПО «Химволокно» (г. Светлогорск), изготовлена опытно-промышленная установка мощностью 500 кг/год и проведены ее испытания под технологической нагрузкой. В настоящее время установка позволяет проводить наработку Na—САЦ в промышленных условиях.

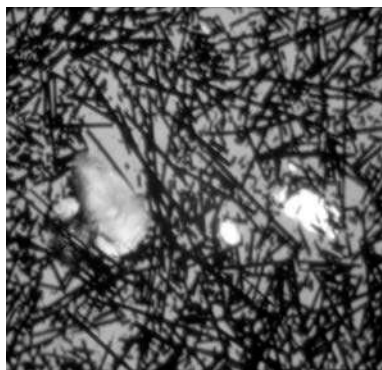
Новые быстродиспергируемые угольные таблетки

Модификация активированного угля (АУ) сульфатом ацетатом целлюлозы, которая реализуется за счет физической адсорбции макромолекул этого высокогидрофильного полимера на поверхности частиц, придает АУ уникальное сочетание свойств: способность самопроизвольно и быстро диспергироваться в воде с образованием устойчивых суспензий с узким распределением частиц по размерам и высоким содержанием микро- и субмикрочастиц. Суспензии модифицированного угля обладают высокой текучестью, минимальным структурообразованием, значительной удельной поверхностью и адсорбционной активностью по отношению к веществам различной природы. Такие коллоидно-химические характеристики угольных суспензий позволяют рекомендовать Na—САЦ для получения быстродиспергируемых твердых лекарственных форм АУ и эффективных препаратов для очистки загрязненной воды.

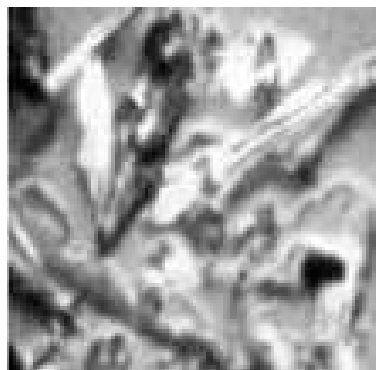
Таблетки «Углесорб». Таблетки удобны в применении и в отличие от порошкообразных форм АУ типа «Белосорб» не вызывают першения в горле, отрыжки, рвоты и т. д. Вследствие высокой эффективности курс лечения и принимаемая доза уменьшаются в несколько раз. Показана эффективность использования нового энтеросорбента при аллергических заболеваниях, при коррекции постлучевых повреждений у больных со злокачественными новообразованиями в грудной клетке, в случае назоинтестинальной интубации в послеоперационных лечених перитонита.

Таблетки «Черный аспирин». Быстрораспадающиеся таблетки «Черный аспирин», содержащие ацетилсалициловую кислоту (АСК), витамин С, уголь и Na—САЦ , отличаются от промышленно выпускаемых быстрорастворимых аналогов тем, что не содержат балластных наполнителей (лимонную кислоту и гидрокарбонат натрия), дополнительно раздражающих слизистую ЖКТ за счет газовыделения. В отличие от обычных таблеток аспирина экспериментальные быстро и самопроизвольно диспергируются при контакте с жидкой средой с образованием высокодисперсной суспензии, в которой кристаллы АСК имеют округлую, а не игольчатую форму и окружены коллоидными частицами угля, что мешает непосредственному контакту АСК со слизистой желудка и двенадцатиперстной кишки (рис. 14). Для новых таблеток характерно одновременное сочетание быстрого действия и пролонгации действия: скорость высвобождения ацетилсалициловой кислоты примерно в 2,5 раза выше, а время нахождения в крови в 3 раза больше, чем у белых таблеток «Aspirin» производства фирмы «Bayer AG».

Таблетки «Черный антацид». Комбинированные таблетки, в состав которых кроме угля входят карбонаты кальция и магния, обладают высокой кислотонейтрализующей способностью. Для этих таблеток характерна также более высокая, чем у известного препарата «Ренни», скорость нейтрализации, что связано с присутствием в составе «Черного антацида» Na—САЦ , способствующего быстрому самопроизвольному диспергированию препарата и повышению доступности нейтрализующих веществ.



а



б

Рис. 14. Микрофотографии частиц АСК в различных таблетках:
а — «черный аспирин»; б — ацетилсалициловая кислота
(Борисовский завод медпрепаратов)

Ветеринарные препараты. Комбинированный препарат для корма цыплят-бройлеров и кур-несушек создан на основе модифицированного САЦ активированного угля, хитозана, витаминов и минеральных веществ. Он отличается улучшенной усвояемостью по сравнению с препаратами на основе индивидуальных компонентов, что позволяет повысить биологическую ценность куриных яиц и мяса.

Высокогидрофильные мази, содержащие сульфат ацетат целлюлозы

Современные потребности медицины в области мазевых препаратов не могут быть удовлетворены только за счет синтеза новых лекарственных субстанций. В настоящее время значительно более высокими темпами развивается такое направление фармацевтической промышленности, как придание известным лекарственным субстанциям новых фармакологических и фармакокинетических свойств с помощью новых вспомогательных веществ. В этом направлении проведены исследования по использованию полиэлектrolитного производного целлюлозы Na—САЦ для получения новых высокогидрофильных мазей. Гидрофильные основы в отличие от липофильных дают возможность гомогенного введения в состав мазей значительных количеств воды и водорастворимых лекарственных препаратов. Гидрофильные мази выгодно отличаются от гидрофобных малой структурной прочностью, способностью к тиксотропному разжижению при механическом воздействии, хорошо абсорбируются кожей, быстро отдают ей лекарственные вещества, комфортны в применении.

Выполненные к настоящему времени исследования позволили совместить в растворе САЦ с различными водорастворимыми субстанциями: линкомицином, гентамицином, бензилпенициллином, диклофенаком и др.; с высокомолекулярными соединениями: полиэтиленоксидом, хитозаном, метилцеллюлозой, карбоксиметилцеллюлозой, гидроксипропилцеллюлозой и полиакриловой кислотой.

Помимо мазей типа раствора на основе САЦ приготовлены и суспензионные мази, содержащие наряду с антибиотиками аминогликозидного ряда оксид цинка, активированный уголь и преднизолон ацетат. С помощью микроскопического дисперсионного анализа показано, что степень дисперсности нерастворимых в воде лекарственных субстанций при использовании САЦ повышается в 2—15 раз. Это приводит к значительно более высокой однородности их распределения в объеме мази и сохранению агрегативной устойчивости суспензионной мази в течение не менее двух лет.

Проведены клинические испытания препарата «Гель преднизолон 0,5 %», полученного на новой гидрофильной основе. Установлено, что экспериментальная мазь не обладает токсичностью, кожно-раздражающим и аллергизирующим действием. Отмечены высокая лечебная эффективность и комфортность ее использования при лечении дерматита, экземы, псориаза и ее преимущества по сравнению с традиционными мазями, выпускаемыми фармацевти-

ческой промышленностью на гидрофильной, жировой и комбинированной гидрофильно-липофильной основах.

В настоящее время определены наиболее оптимальные составы гидрофильных мазевых основ, способы их совмещения с лекарственными субстанциями и предложены составы композиций для использования как по традиционному назначению, так и для создания мазей с пролонгированным действием (за счет комплексообразования САЦ с лекарственной субстанцией), комбинированным действием (например, путем сочетания свойств антибиотика и активированного угля), а также для создания сухих салфеток (для лечебной и хирургической практики), содержащих все компоненты гидрофильных мазей, за исключением воды. Новые мазевые основы могут представить практический интерес для промышленного выпуска лекарственных препаратов не только медицинского, но и ветеринарного назначения.

В настоящее время в республике на Na—САЦ и отдельные лекарственные препараты, изготовленные на основе этого полимера, получены временные фармакопейные статьи (Натриевая соль сульфоацетата целлюлозы ВФС РБ 0490-2000; Угольные таблетки «Ультрасорб» и «Углесорб» ВФС 42 Б-257-98 и ВФС РБ 0491-2000; «Гель преднизолона 0,5 %» ВФС РБ 0535-2001). Министерством здравоохранения Беларуси предприятиям ГП «Диалек» и РУП «Белмедпрепараты» разрешен их промышленный выпуск и реализация в качестве лекарственного средства для медицинского применения.

Препараты для очистки воды «Угольный сорбент дисперсионный» и «Угольный коагулянт»

Для получения питьевой воды из загрязненных и сверхзагрязненных источников нами на основе порошковой формы модифицированного Na—САЦ активированного угля разработаны таблетированные и гранулированные препараты для очистки воды «Угольный сорбент дисперсионный» и «Угольный коагулянт». Особенность действия этих препаратов состоит в том, что при диспергировании в воде они образуют мелкодисперсную суспензию угольных частиц, которые по истечении непродолжительного времени (3—15 мин) можно скоагулировать с образованием осадка, включающего в себя почвенные, органические, неорганические и микробиологические загрязнители, присутствующие в воде.

Совместное использование этих препаратов и дезинфицирующих таблеток «Акватабс», являющихся источником активного хлора, а также специально изготовленных многослойных фильтров позволяет проводить комплексную окислительно-сорбционную, коагуляционную и фильтрационную очистку загрязненной воды и получать очищенную воду, полностью соответствующую требованиям СанПиНа 10-124 РБ 99 «Вода питьевая». Такой способ очистки реализован нами при разработке и изготовлении водоочистных систем: индивидуального портативного комплекта и мобильной автономной водоочистной установки (МABOУ).

В настоящее время на Na—САЦ и новые сорбционно-коагуляционные препараты, изготовленные с ее использованием, разработаны и утверждены технические

условия: «Соль натриевая сульфоацетата целлюлозы» ТУ РБ 100050710.067-2003; «Сорбент угольный дисперсионный» ТУ ВУ 100050710.099-2006; «Коагулянт угольный» ТУ РБ 100235722.128-2003; «Комплект для очистки загрязненных поверхностных и подземных вод» ТУ РБ 100235722.129-2003.

В результате проведенных исследований разработан метод гомогенного синтеза полностью растворимого в воде сложного смешанного эфира целлюлозы — сульфата ацетата с выходом 95—98 %. С помощью химического анализа и ЯМР ^{13}C спектроскопии показано, что локализация сульфатных групп преимущественно осуществляется в положении C_6 , а ацетатных — в положении C_2 элементарного звена САЦ.

Установлено, что гомогенно синтезированный САЦ вследствие высокого содержания сульфатных групп обладает свойствами сильной поликислоты и способен к эффективному обмену протона на ионы металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} с образованием устойчивых солевых форм. Проведена оценка растворимости и фазового состояния САЦ в водных, водно-органических и органических средах в широком интервале концентраций компонентов. Установлено, что все солевые формы САЦ полностью растворяются в воде и водно-солевых средах, а в водно-органических — ограниченно. Концентрация, соответствующая максимальной растворимости солевой формы САЦ в воде, закономерно уменьшается с ростом радиуса компенсирующего противоиона в ряду



Впервые в водных растворах солевых форм САЦ (за исключением калиевой формы) зафиксировано образование высокоорганизованных структур ЖК природы. Приведены однозначные доказательства формирования ЖК состояния в концентрированных растворах САЦ и определены концентрационно-температурные границы его существования. Реологическим признаком самопроизвольного ЖК упорядочения в концентрированных растворах САЦ являлся типичный для ЖК систем экстремальный характер концентрационной зависимости вязкости. Показано, что критическая концентрация, соответствующая появлению ЖК структур в растворе, уменьшается с увеличением радиуса катиона солевой формы САЦ.

На основании данных термического анализа и ИК-спектроскопии выдвинута гипотеза о том, что в механизме формирования ЖК фазы в растворах САЦ определяющую роль играет различная структурная упорядоченность молекул воды в ближнем окружении компенсирующего противоиона солевых форм.

С помощью метода вискозиметрии оценены характеристическая вязкость $[\eta]$, константа Хаггинса k_H и концентрация кроссовера $c_{\text{кр}}$ различных солевых форм САЦ в водно-спиртовых и водно-солевых растворах. Подтверждена применимость эмпирического критерия в виде произведения трех гидродинамических величин $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{\text{кр}}$, позволяющего прогнозировать возможность реализации ЖК состояния в концентрированных растворах САЦ. Для систем полимер — растворитель проявление лиотропного мезоморфизма наблюдается при соблюдении условия $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{\text{кр}} < 1$. Показано, что данный критерий имеет

прогнозирующую силу и для растворов других ионогенных и неионогенных производных целлюлозы.

Организовано опытно-промышленное производство сульфата ацетата целлюлозы в форме натриевой соли и определены области его практического использования. САЦ рекомендован для получения быстродиспергируемых таблетированных, гранулированных и гидрофильных мазевых лекарственных препаратов, а также эффективных препаратов для очистки воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петропавловский Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы. Л., 1988.
2. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: учеб. для вузов. СПб., 1999.
3. Роговин Э. А. Химия целлюлозы. М., 1972.
4. Heinze T., Liebert T. // *Progr. Polym. Sci.* 2001. Vol. 26. P. 1689—1762.
5. Гриншпан Д. Д. Неводные растворители целлюлозы. Минск, 1991.
6. Способ получения водорастворимого ацетата целлюлозы: пат. 2074194 Рос. Федерация, МКИ6 С 08 В 3/06 / Т. В. Ильичева, Р. И. Фельдман, К. С. Никольский; № 94012961; заявл. 12.04.94; опубл. 27.02.97.
7. Process for preparing sulfuric acid esters of cellulose: пат. 2753337 США, МКИ С 08 G, НКИ 536/59 / E. D. Klug (США); заявитель Hercules Inc. — №382003; заявл. 23.09.53; опубл. 03.07.56.
8. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск, 1983.
9. Усманов Т. И. и др. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 81—87.
10. Kamide K., Okajima K. // *Polym. J.* 1981. Vol. 13, № 2. P. 163—166.
11. Location of sulfate groups on sulfoacetate derivatives of cellulose / M. Thomas [et al.] // *Carbohydr. Res.* 2003. Vol. 338, № 8. P. 761—770.
12. Kowsaka K., Okajima K., Kamide K. // *Polym. J.* 1991. Vol. 23, № 7. P. 823—836.
13. Самарин А. Ф., Штаркман Б. Л. // *Высокомолекулярное соединение*. Б. 1985. Т. 27, № 4. С. 271—274.
14. Папков С. П. Фазовые равновесия в полимерных системах, содержащих жидкокристаллическую фазу // *Жидкокристаллические полимеры* / Под ред. Н. А. Платэ. М., 1988. Гл. 2. С. 43—71.
15. Werbowij R. S., D. G. Gray // *Mol. Cryst. and Liquid. Cryst. Lett.* 1976. Vol. 34, № 4. P. 97—103.
16. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П. // *Высокомолекулярное соединение*. А. 1984. Т. 26, № 3. С. 451—471.
17. Chanzy H. et al. // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1982. Vol. 20, № 10. P. 1909—1924.
18. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977.
19. Куличихин В. Г., Голова Л. К. // *Химия древесины*. 1985. № 3. С. 9—27.
20. Беляков В. А., Сонин А. С. Оптика холестерических жидких кристаллов. М., 1982.
21. Авакумова Н. И. и др. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В. Ф. Куренкова. 2-е изд. М., 1990.
22. Крестов Г. А. и др. Ионная сольватация / АН СССР, Ин-т химии невод. растворов; Отв. ред. Г. А. Крестов. М., 1987.
23. Макашун В. Н. Химия неорганических гидратов. Минск, 1985.
24. Casey G. A. et al. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1995. Vol. 33, № 10. P. 1537—1544.

25. Панков С. П. // Высокомол. соед. Б. 1982. Т. 24, № 11. С. 869—873.
26. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1953.
27. Роуленд С. и др. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленда; Пер. с англ. А. Л. Иорданского. М., 1984.
28. Hatakeyama T., Yoshida H., Hatakeyama H. // Polymer. 1987. Vol. 28, № 7. P. 1282—1286.
29. Hatakeyama T., Yoshida H., Hatakeyama H. // Thermochim. Acta. 1995. Vol. 266. P. 343—354.
30. Frank H. S., Evans M. W. // J. Chem. Phys. 1945. Vol. 13, № 11. P. 507—532.
31. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л., 1985.
32. Водородная связь / АН СССР, Ин-т хим. физики; Отв. ред. Н. Д. Соколова. М., 1981.
33. Юдахина Л. А., Кузьмина А. В. Методы определения предельного числа вязкости. Фрунзе, 1980.
34. Dort I. // Polymer. 1988. Vol. 29, № 3. P. 490—499.



Т. А. Савицкая, Т. Н. Шибайло,
Д. Д. Гриншпан

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА И СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Способность к биоразложению, возобновляемая сырьевая база, широкие возможности химического модифицирования и многообразие продуктов, получаемых на основе самых распространенных в природе полимеров хитина и целлюлозы до сих пор обеспечивают устойчивый интерес исследователей к этим полимерам и их производным.

Нами было показано [1], что деацетилированное производное хитина — хитозан (ХТЗ) и сложный смешанный эфир целлюлозы — сульфат ацетат (САЦ) способны взаимодействовать друг с другом с образованием комплекса, который выделяется в виде новой фазы при смешении растворов исходных полимеров. Целью настоящей работы явилось изучение физико-химических и коллоидных свойств интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК), получаемых при смешении растворов ХТЗ и САЦ в различных растворителях: уксусной, моно-, ди- и трихлоруксусной кислотах, ацетатных буферных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катионного полиэлектролита использовали ХТЗ краба (производитель ЗАО «Биопрогресс», РФ) со степенью ацетилирования $0,24 \pm 0,03$ и средневязкостной молекулярной массой $M = 3,09 \cdot 10^5$.

Анионным полиэлектролитом служил гомогенно синтезированный САЦ с $M = 4,6 \cdot 10^4$, содержащий в среднем 17—19 масс. % связанной уксусной кислоты и 32—34 масс. % связанной серной кислоты. Образцы САЦ содержали сульфатные группы в H^+ и Na^+ -формах, что проявлялось в различных значениях рН 1 % раствора в дистиллированной воде (2,1, 2,9, 4,3 и 6,9).

Растворение полимеров осуществляли в 0,16 М и 0,33 М водных растворах уксусной кислоты и ее хлорпроизводных (моно-, ди- и три-), а также в ацетатных буферных растворах, содержащих 0,1, 0,2, 0,3 и 0,4 М ацетата натрия.

Изучение взаимодействия полиэлектролитов проводили с помощью метода коллоидного титрования. Метод основан на свойстве системы рассеивать свет при образовании дисперсии нерастворимых частиц. Для образования дисперсий частиц ИПЭК титровали как раствор САЦ раствором ХТЗ, так и раствор ХТЗ раствором САЦ. Концентрация титранта и титруемого раствора составля-

ла соответственно 0,01 и 0,001 моль/дм³*. Измерение оптической плотности D проводили через минуту после добавления каждой последующей порции титранта на фотоэлектроколориметре «КФК—3—01». В серии параллельных опытов различие значений D не превышало погрешности измерений прибора.

Для построения концентрационных диаграмм использовали растворы полимеров с концентрацией от 0,04 до 0,4 М в ацетатном буфере (0,16 М CH_3COOH с 0,1 М CH_3COONa). При этом синтез ИПЭК осуществляли путем капельного введения раствора ХТЗ в раствор САЦ (рН 2,1 и 6,9).

Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли с помощью вискозиметра Уббелодэ с диаметром внутреннего капилляра $d = 0,34$ мм по методике, описанной в работе [2].

Для исследования структуры и свойств образцы ИПЭК готовили путем смешения 0,1 М растворов ХТЗ и САЦ (рН 4,3) в ацетатном буфере в объемном отношении ХТЗ : САЦ = 1 : 1. Образующийся твердофазный продукт отфильтровывали на воронке Бунзена и отмывали дистиллированной водой. По данным химического анализа состав полученного продукта соответствовал молярному отношению звеньев ХТЗ : САЦ = 2 : 1.

ИК-спектроскопическое исследование осуществляли на приборе SPECTRUM ASCII.

Для рентгеноструктурных исследований использовали прибор HZG 4A (Carl Zeiss, Jena) с излучением CuK_α , никелевым фильтром с поточечной записью углов.

Термический анализ проводили методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоанализаторе STA 449 C (NETZSCH, Германия) со скоростью нагрева 5 К/мин в атмосфере азота в интервале температур 220—600 К. Масса навесок составляла 19 ± 1 мг.

Микрофотографии частиц ИПЭК получали на сканирующем электронном микроскопе «LEO—1420». Препараты для просмотра готовили путем нанесения 1 см³ суспензии или пленки образца на предметное стекло $1,5 \times 1,5$ см с последующей сушкой на воздухе. Перед просмотром на поверхность препаратов напыляли золото на установке K550 (EMITECH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешении растворов ХТЗ и САЦ происходит образование ИПЭК, который выделяется в виде новой фазы. В данной работе ИПЭК получали четырьмя способами: сливанием растворов индивидуальных полимеров без перемешивания и при интенсивном перемешивании, капельным добавлением раствора одного полимера к раствору другого и погружением нанесенного на подложку тонкого слоя раствора одного полимера в раствор другого.

Оказалось, что сливание растворов друг с другом без перемешивания приводит к образованию на границе раздела тонкой плотной пленки ИПЭК, не проницаемой для оставшихся в растворе макромолекул. Такое состояние сис-

* Здесь и в дальнейшем концентрацию полимеров выражали в молях мономерных звеньев. В случае ХТЗ использовали среднюю молекулярную массу хитиновых и хитозановых звеньев с учетом их молярной доли в составе полимера.

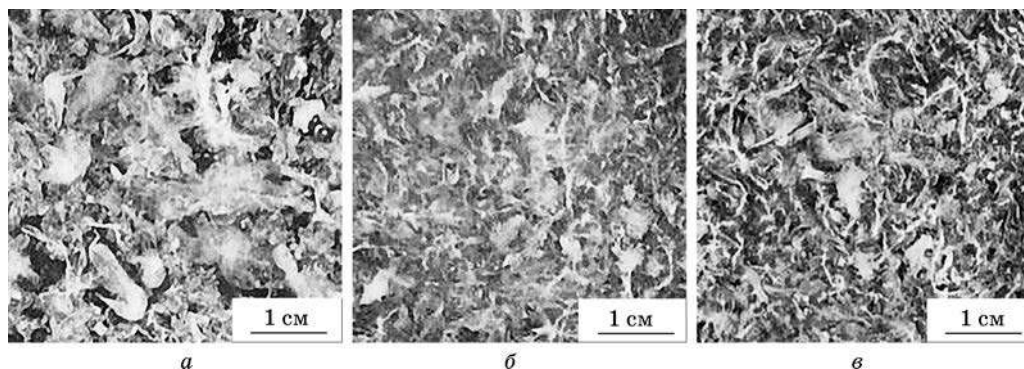


Рис. 1. Фотографии ИПЭК, образовавшихся при смешении равных объемов 0,1 М растворов ХТЗ и САЦ в различных растворителях:
а — 0,16 М АсОН с 0,1 М АсОНа; б — 0,33 М АсОН; в — 0,33 М АсОН с 0,2 М АсОНа

темы сохранялось в течение нескольких месяцев. В то же время сливание растворов ХТЗ и САЦ в любом объемном отношении при интенсивном перемешивании приводило к получению ИПЭК в виде равномерно распределенной по объему фибриллярной массы независимо от состава растворителя (рис. 1).

Капельный метод смешения позволяет получать корпускулярные или фибриллярные дисперсии ИПЭК. При этом в зависимости от концентрации полимеров меняется не только вид частиц, но и их размер. В частности, могут образовываться как нанодисперсные и микрогетерогенные (среднедисперсные), так и грубодисперсные системы. Наглядной иллюстрацией разнообразия форм ИПЭК служат фотографии, представленные на рис. 2.

Концентрационные диаграммы образования ИПЭК приведены на рис. 3 и 4. Как следует из данных этих рисунков, диаграммы для образцов САЦ с различной степенью замещения ионов водорода в сульфогруппах на ионы Na^+ не идентичны. Если использовать образец САЦ со значением pH 2,1 (см. рис. 3), то в области разбавленных растворов обоих полимеров, где проявляется эффект полиэлектролитного набухания и цепи макромолекул разворачиваются, образующийся ИПЭК имеет вид фибриллярной массы. Из разбавленных растворов ХТЗ и умеренно концентрированных растворов САЦ формируются крупные частицы неопределенной формы (см. рис. 2). Увеличение концентрации ХТЗ свыше 0,1 М приводит к образованию частиц ИПЭК в виде правильных сфер. При дальнейшем увеличении концентрации раствора ХТЗ сферы становятся полыми. Если сохранять концентрацию ХТЗ постоянной, а увеличивать концентрацию САЦ, то частицы ИПЭК имеют форму полусфер и эритроцитов. Такое изменение формы ИПЭК можно объяснить различным осмотическим потоком растворителя через пленку ИПЭК, выполняющую роль полупроницаемой мембраны, снаружи внутрь или наоборот.

Продукты комплексообразования образца САЦ, имеющего практически нейтральный pH 6,9 (см. рис. 4), т. е. содержащего сульфатные группы в основном в Na^+ -форме, приобретают совершенно иной вид в тех же концентрационных границах. Например, в области 4 вместо фибриллярной массы и частиц неопределенной формы, характерных для ИПЭК на основе САЦ с pH 2,1, образуются коацерваты.

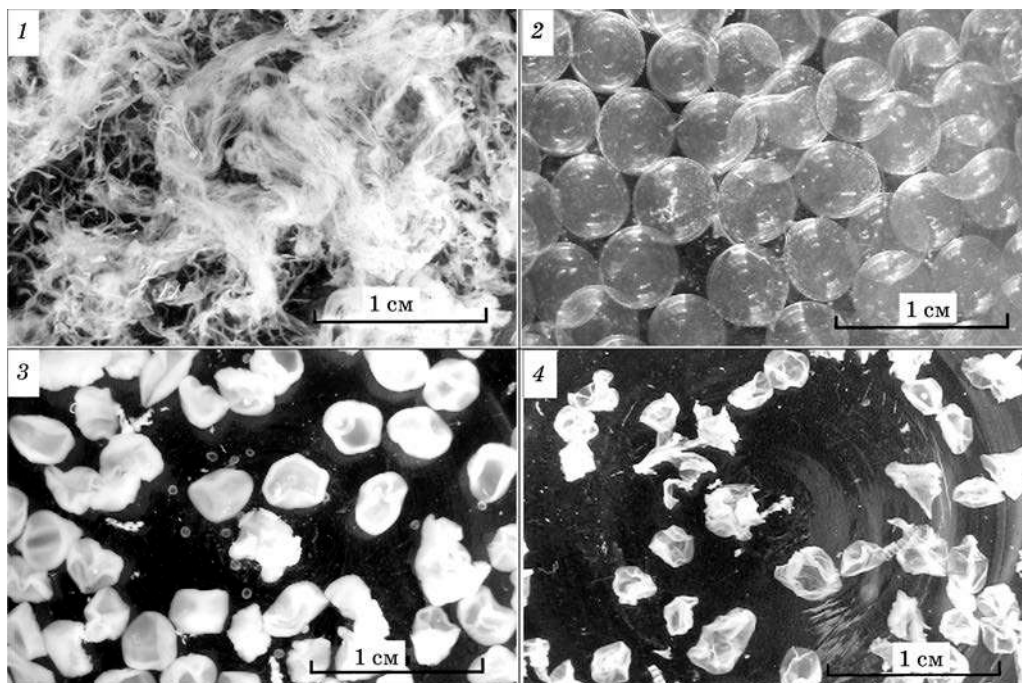


Рис. 2. Фотографии различных форм ИПЭК:
1 — фибриллярная масса; 2 — сферы; 3 — полусферы;
4 — частицы неопределенной формы

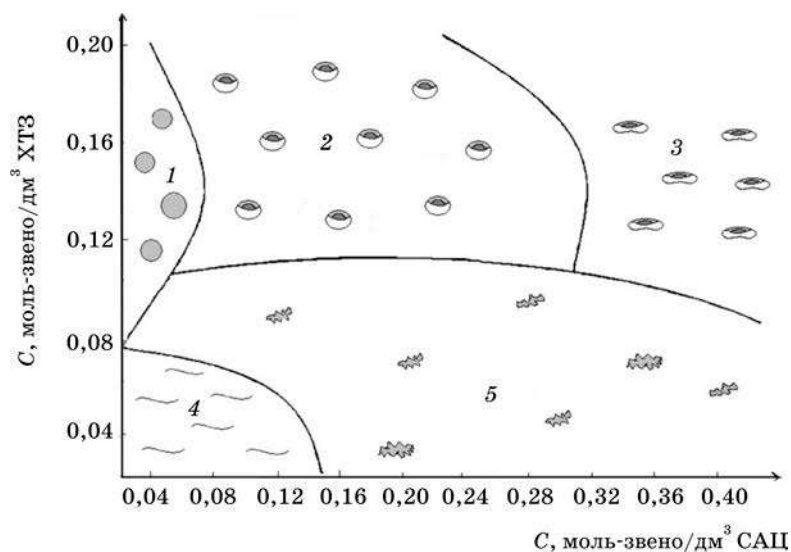


Рис. 3. Концентрационная диаграмма образования различных форм ИПЭК (капельное введение раствора ХТЗ в раствор САЦ (рН 2,1):
1 — сферы; 2 — полусферы; 3 — эритроциты;
4 — фибриллярная масса; 5 — частицы неопределенной формы

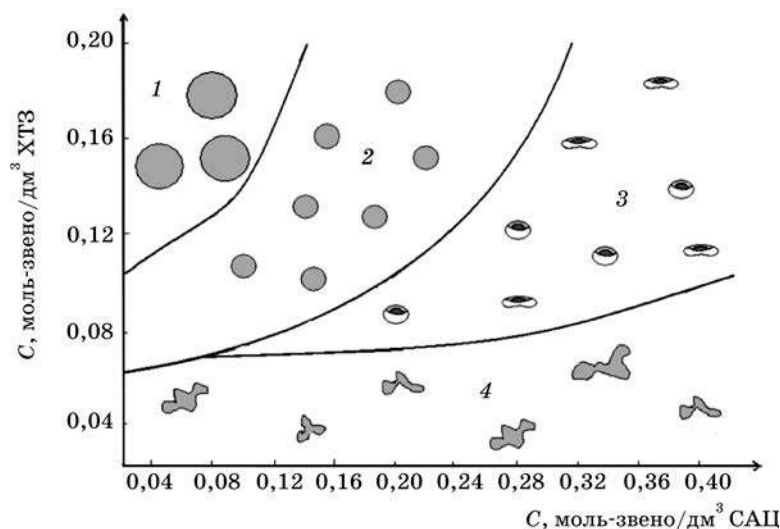


Рис. 4. Концентрационная диаграмма образования различных форм ИПЭК (капельное введение раствора ХТЗ в раствор САЦ (рН 6,9): 1 и 2 — сферы; 3 — полусферы; 4 — коацерваты

На этих диаграммах не представлена область сильно разбавленных растворов. При смешении таких растворов в условиях, соответствующих коллоидному титрованию, образуются стабильные в течение нескольких часов суспензии ИПЭК, частицы которых в зависимости от вида растворителя имеют свою, отличную от других, морфологию: от бесформенных образований до высокоорганизованных структур (рис. 5).

Особенный интерес вызвал способ получения ИПЭК, заключающийся в том, что на стеклянную пластинку с помощью специального приспособления сначала наносили слой раствора одного из полимеров, а затем пластинку по-

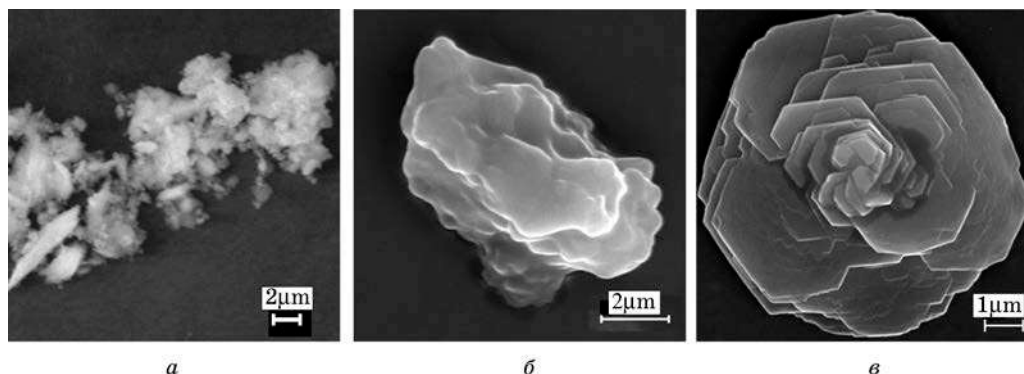
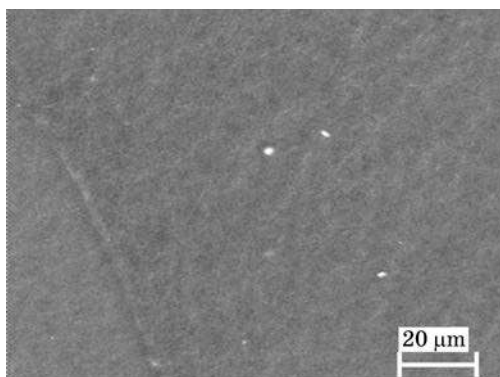
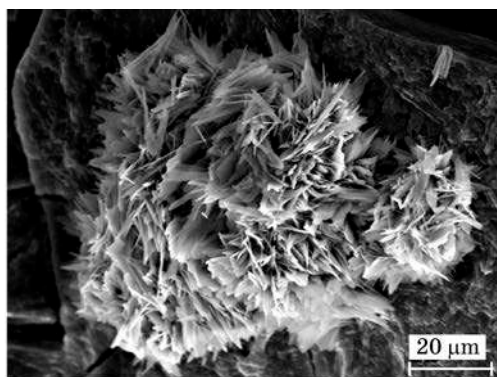


Рис. 5. Микрофотографии частиц ИПЭК, полученных при капельном введении 0,01 М раствора ХТЗ в 0,001 М раствор САЦ: а — ХТЗ в САЦ рН 2,0 в 0,16 М АсОН с 0,1 М АсОНа; б — САЦ в ХТЗ рН 2,0 в 0,16 М АсОН с 0,1 М АсОНа; в — ХТЗ в САЦ рН 2,9 в 0,16 М CCl_3COOH

гружали в раствор второго полимера как в осадительную ванну с последующей промывкой водой и сушкой. Например, пластинку с нанесенным слоем 0,1 М раствора ХТЗ погружали в 0,01 М раствор САЦ. В этом случае формировалась гладкая матовая пленка ИПЭК (рис. 6, а), а при погружении слоя 0,4 М раствора САЦ в 0,01 М раствор ХТЗ образование пленки сопровождалось ее сильной фрагментацией (рис. 6, б). Из данных рис. 6 видно, что поверхность пленки в первом случае однородна, а во втором — нет. Кроме того, на ней расположены скопления тонких пластинок, которые напоминают структуры, формирующиеся с течением времени в слое водного раствора САЦ, помещенного между стеклянными пластинками (рис. 7). Это указывает на то, что при погружении слоя раствора САЦ в раствор ХТЗ наряду с образованием ИПЭК происходит кристаллизация не вступившего в реакцию САЦ.



а



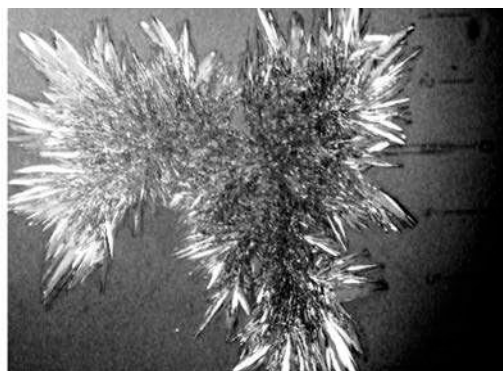
б

Рис. 6. Поверхность пленок ИПЭК (САЦ pH 2,9):

а — пленка, полученная при погружении слоя раствора ХТЗ в раствор САЦ;
б — пленка, полученная при погружении слоя раствора САЦ в раствор ХТЗ



а

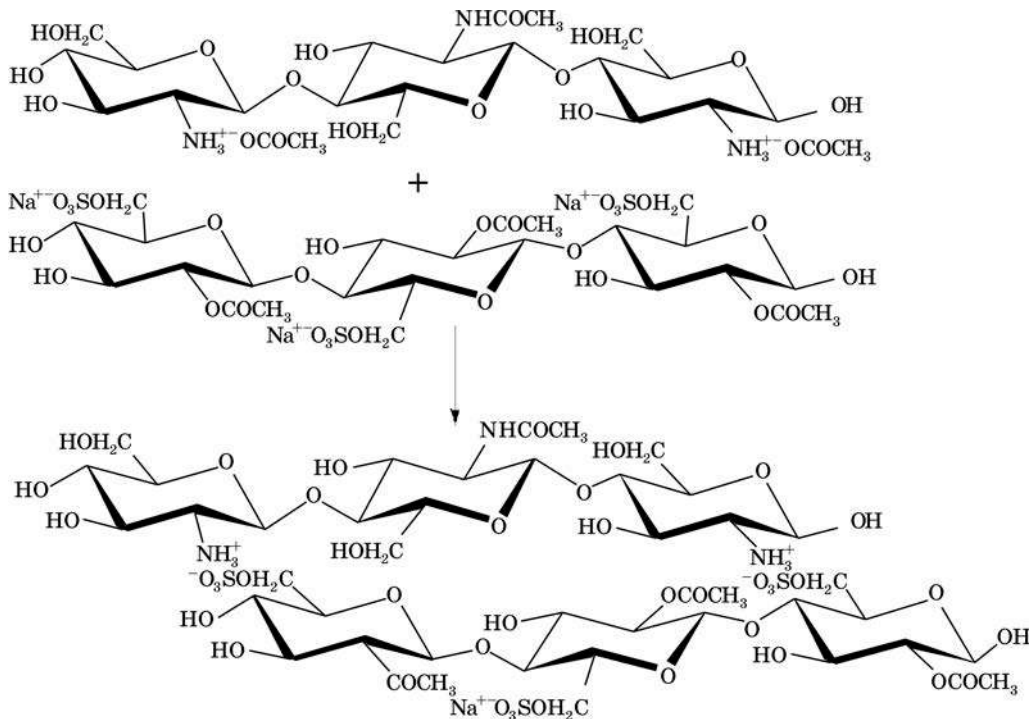


б

Рис. 7. Надмолекулярные структуры, формирующиеся с течением времени в тонком слое водных растворов образцов САЦ:

а — pH 2,0; б — pH 2,9

Синтез ИПЭК при смешении растворов ХТЗ и САЦ в кислотных растворителях можно представить как фронтально распространяющуюся интерполи-электролитную реакцию, которая заключается в образовании ионных связей и превращении двух однотяжевых цепей в одну двухтяжевую по схеме:



Образование нерастворимого ИПЭК обусловлено взаимным экранированием зарядов реагирующих макромолекул и превращением гидрофильных полимеров в гидрофобный продукт. Действительно оказалось, что полученный ИПЭК сильно набухает в хлороформе, к которому индифферентны оба исходных полимера.

Количественный состав ИПЭК, образующихся при смешении растворов САЦ и ХТЗ, был определен на основании результатов коллоидного титрования (КТ), которые представлены на рис. 8 и 9 в виде зависимости относительной оптической плотности дисперсии ИПЭК от отношения полимеров в смешиваемых растворах. Как следует из данных рис. 8, молярное отношение ХТЗ : САЦ в ИПЭК, соответствующее максимуму оптической плотности на кривой КТ, составляет 1 : 1,5 в уксусной кислоте и 1 : 2 в буферных растворах. В этих растворителях комплекс обогащен САЦ (рН 2,1). При этом установлена зависимость состава ИПЭК от степени ионизации функциональных групп САЦ (рис. 10).

Из данных рис. 10 следует, что чем меньше в образце САЦ сульфатных групп в H^+ -форме, тем больший объем раствора ХТЗ требуется для выхода кривой коллоидного титрования на плато и тем ближе отношение ХТЗ : САЦ в комплексе к составу 1 : 1. В случае хлоруксусных кислот (см. рис. 9) это отношение закономерно изменялось от 1 : 0,9 для трихлоруксусной до 1 : 1 для дихлоруксусной и до 1 : 1,5 для монохлоруксусной кислот. Здесь следует отметить, что

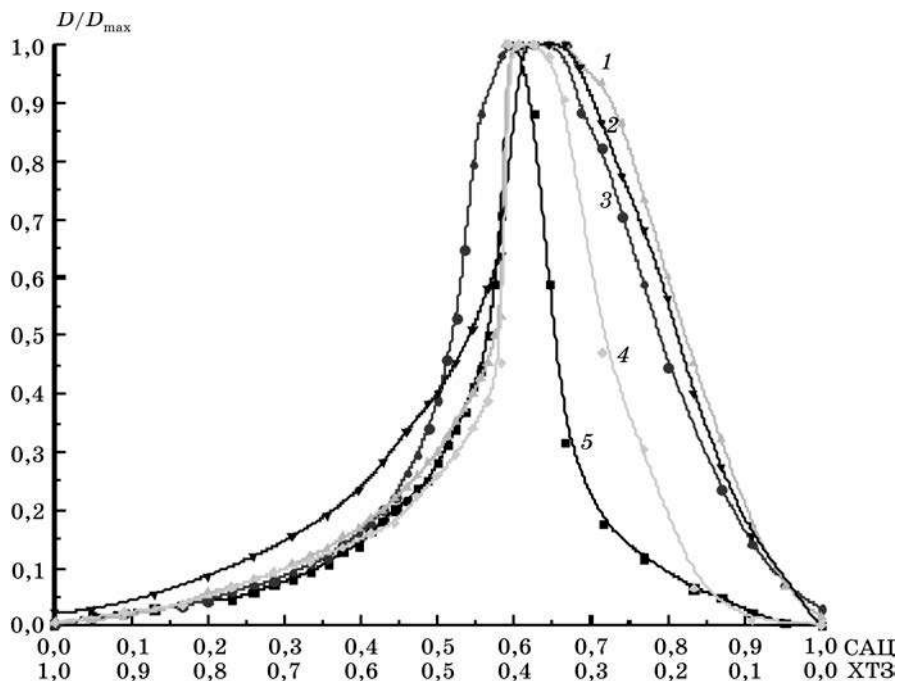


Рис. 8. Зависимость относительной оптической плотности дисперсии ИПЭК в 0,16 М уксусной кислоте и ее буферных растворах от молярного отношения исходных полимеров:
1 — 0,2 М AcONa; 2 — 0,3 М AcONa; 3 — 0,1 М AcONa;
4 — 0,4 М AcONa; 5 — 0,16 М AcOH

оптическая плотность дисперсий ИПЭК, которая пропорциональна количеству образующихся частиц, уменьшается с увеличением количества атомов хлора в кислоте. Это можно связать также с изменением степени протонирования аминогрупп в ХТЗ и сульфатных групп в САЦ в ряду данных кислот.

При этом для уксусной кислоты и ацетатных буферных растворов была найдена корреляция между зависимостями абсолютных значений оптической плотности в точке максимума на кривых коллоидного титрования и характеристической вязкости от ионной силы раствора. Как следует из данных рис. 11, с ростом ионной силы значения D_{\max} и $[\eta]$ изменяются экстремально: сначала падают, а затем растут. Поскольку D пропорциональна концентрации частиц в дисперсии ИПЭК, а $[\eta]$ определяет степень свернутости полиэлектrolитной цепи, то можно предположить, что чем более распрямлены цепи, тем больше образуется частиц ИПЭК. При этом размер образующихся частиц дисперсии практически не зависит от соотношения полимеров. Например, для случая капельного введения 0,001 М раствора ХТЗ в 0,01 М раствор САЦ размер частиц, определяемый по методу спектра мутности [3], составляет во всех случаях величину порядка 0,7 мкм. Изменение порядка смешения растворов также не привело к изменению размера частиц ИПЭК, что указывает на стехиометричность его состава.

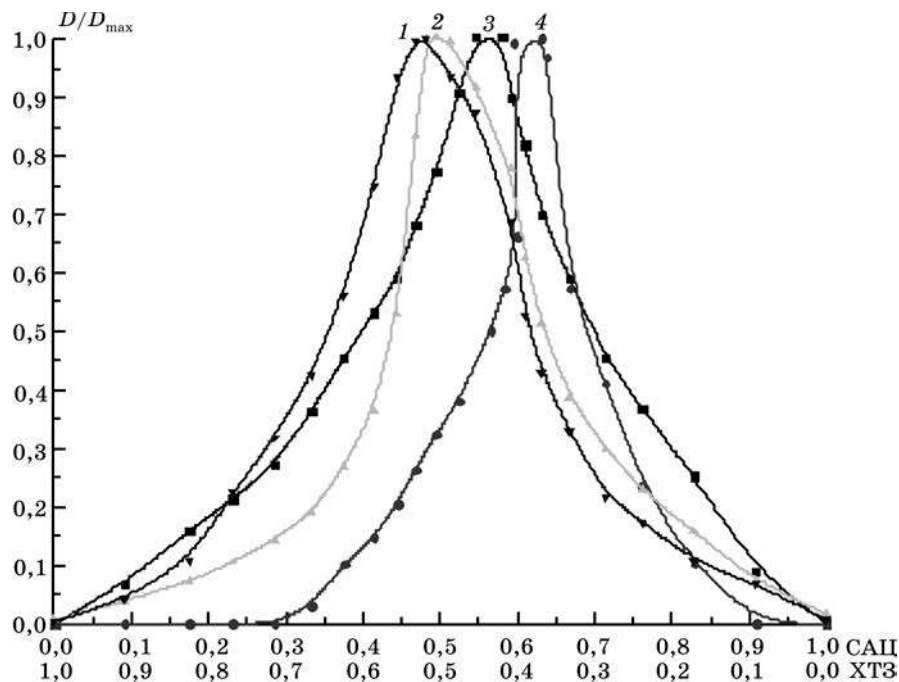


Рис. 9. Зависимость относительной оптической плотности дисперсии ИПЭК в 0,16 М кислотах от молярного отношения исходных полимеров: 1 — трихлоруксусная; 2 — дихлоруксусная; 3 — уксусная; 4 — монохлоруксусная

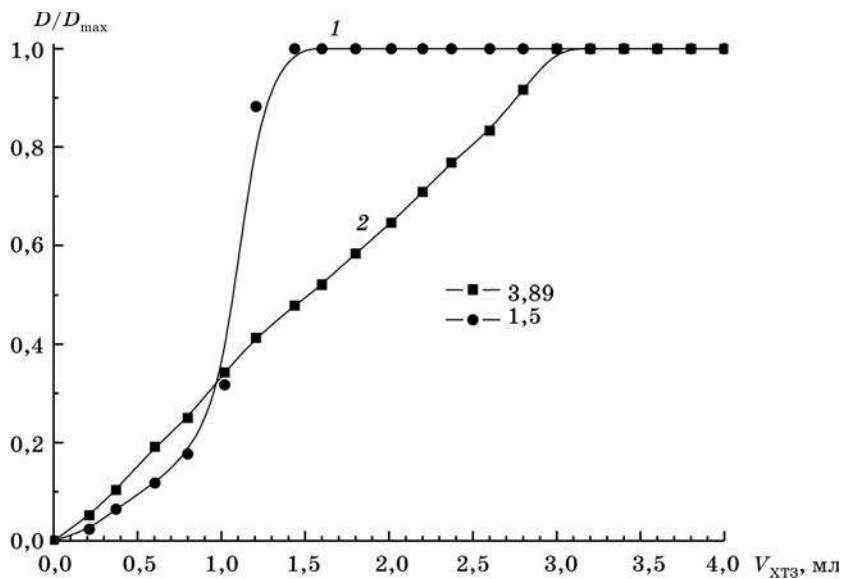
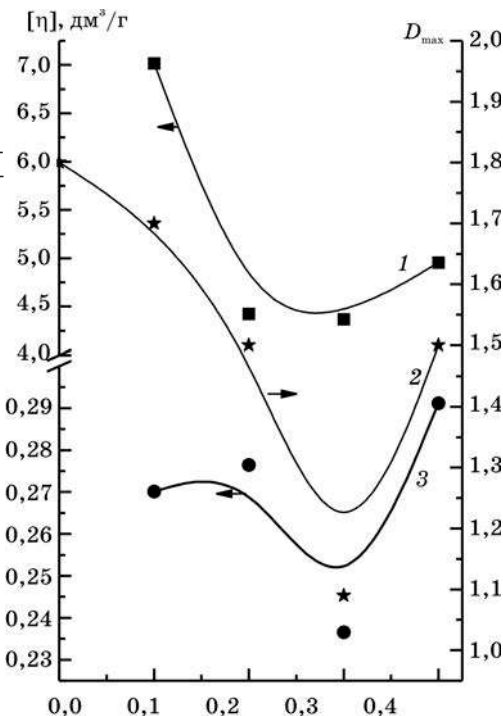


Рис. 10. Кривые титрования растворов образцов САЦ с различным pH раствором ХТЗ в 0,16 М CH_3COOH : 1 — pH 1,5; 2 — pH 3,9

Рис. 11. Зависимость характеристической вязкости растворов полимеров и максимальной оптической плотности дисперсии ИПЭК от ионной силы:

1 — характеристическая вязкость раствора ХТЗ;
2 — максимальная оптическая плотность дисперсии ИПЭК; 3 — характеристическая вязкость раствора САЦ (рН 2,9)



Результаты исследования структуры и термостойкости ИПЭК свидетельствуют о том, что поликомплекс представляет собой новое вещество, свойства которого не являются аддитивными свойствам исходных полимеров. Из данных рис. 12 следует, что комплексообразование ХТЗ с САЦ приводит к разрушению кристаллической структуры ХТЗ и образованию аморфного образца ИПЭК. Так, исчезают характерные для ХТЗ рефлексы в области $2\theta = 11^\circ$ и 19° (кривая 1). Дифрактограмма ИПЭК (кривая 3) имеет вид диффузного гало, что свидетельствует о его аморфной структуре.

Было также установлено, что в процессе сушки упорядоченность структуры ИПЭК существенно не меняется. На рис. 12 приведены профили рентгеновской дифракции ИПЭК до (1) и после (2) сушки на воздухе. Судя по низкому и размытому максимуму на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, структура ИПЭК является аморфной как в мокром, так и в сухом состоянии. Широкий дифракционный пик с максимумом при $2\theta = 28^\circ$ (кривая 2), по литературным данным, соответствует одному из пиков на дифрактограммах гидрогелевых хитозановых мембран [4]. В результате сушки происходит лишь сдвиг диффузного гало в малоугловую область.

Особенно наглядно различие в свойствах ХТЗ, САЦ и ИПЭК иллюстрируют результаты термического исследования. В частности, кривая ДТГ (рис. 13) ИПЭК не совпадает с соответствующими кривыми для исходных полимеров. При этом температура максимальной скорости разложения ИПЭК ($T_{\max} = 490$ К) больше, чем у САЦ ($T_{\max} = 473$ К), но меньше, чем у ХТЗ ($T_{\max} = 563$ К). Существенное отличие имеет и кривая ДСК комплекса. Как видно из данных рис. 13, экзотермический эффект, наблюдающийся для САЦ при 473 К, для

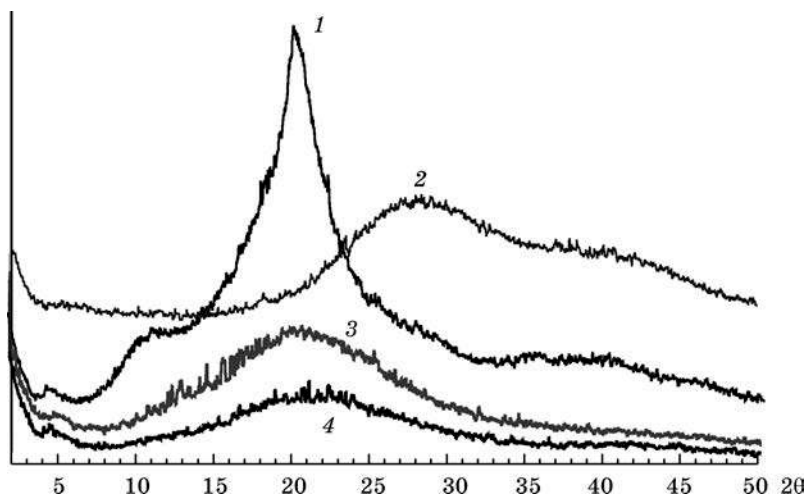


Рис. 12. Дифрактограммы исходных полимеров и ИПЭК:
1 — хитозан (воздушно-сухой); 2 — ИПЭК (влажный);
3 — ИПЭК (воздушно-сухой); 4 — САЦ (воздушно-сухой)

ИПЭК становится существенно меньше по величине и смещается в область более высоких температур, до 483 К. Поскольку этот эффект может быть связан с образованием уксусной кислоты из ацетильных остатков САЦ после их отщепления в присутствии воды и серной кислоты, образующейся в результате гидролиза сульфогрупп, то уменьшение его величины свидетельствует об участии части этих групп во взаимодействии с аминокруппами ХТЗ.

В соответствии с данными рис. 14 ИК-спектр ИПЭК характеризуется также появлением новых полос по сравнению с ХТЗ и САЦ: 2071 и 1548 см^{-1} . В то же время в этом спектре по сравнению со спектром САЦ исчезают полосы 580 , 615 и 875 см^{-1} , со спектром ХТЗ — полосы 1600 и 893 см^{-1} . Одновременно в спектре ИПЭК происходит смещение полос 1663 и 1423 см^{-1} , принадлежащих ХТЗ, до 1640 и 1548 см^{-1} соответственно, а имеющаяся в спектре САЦ полоса 812 см^{-1} смещается до 802 см^{-1} .

Исчезновение в спектре ИПЭК полосы 1600 см^{-1} , которая обусловлена колебаниями свободных первичных аминокрупп в C_2 положении глюкозаминного звена ХТЗ, можно связать с участием этих групп в электростатическом взаимодействии с сульфатными группами САЦ. Появляющаяся при 1548 см^{-1} полоса соответствует новому состоянию этих аминокрупп, участвующих в образовании межцепных связей с сульфатными группами САЦ. Исчезновение полосы 580 см^{-1} , ответственной за деформационные колебания C—O—S связей, а также смещение полосы 812 см^{-1} в область меньших длин волн также свидетельствует об участии сульфатных групп САЦ в образовании сильных ионных связей.

Этот вывод согласуется с установленной нами для образцов САЦ зависимостью между степенью ионизации связи сульфатной группы с противоионом и положением полосы, обусловленной валентными колебаниями C—O—S связей. Так, в спектрах полностью ионизированной солевой формы САЦ (рН 6,9,

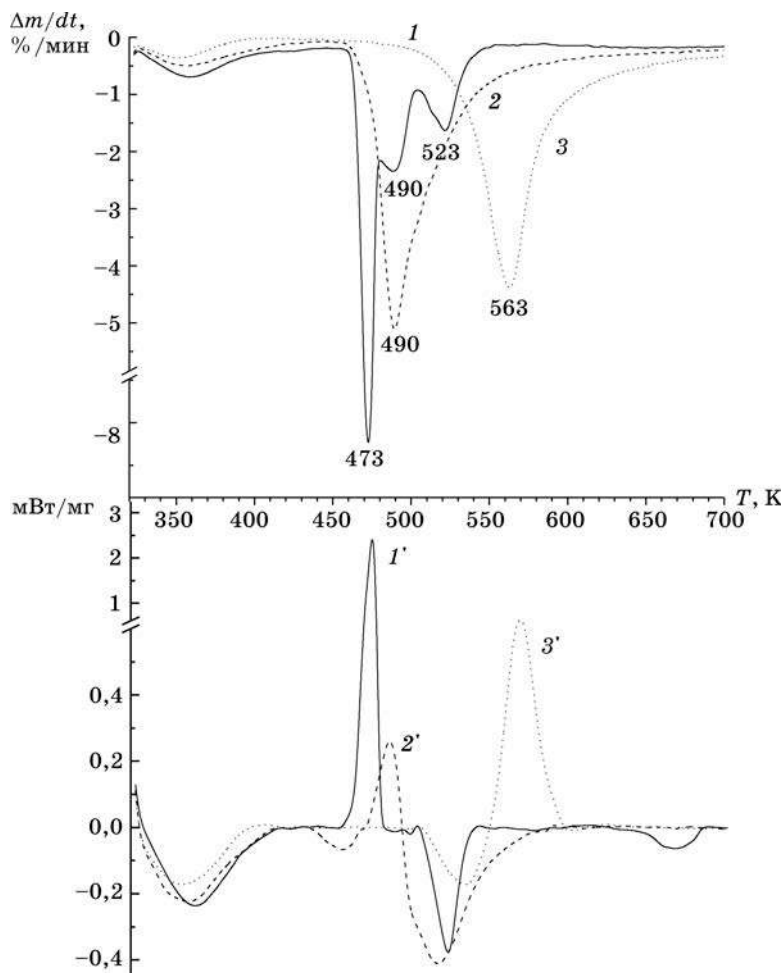


Рис. 13. Кривые ДТГ (1—3) и ДСК (1'—3') исходных полимеров и ИПЭК, состава ХТЗ : САЦ = 2 : 1, записанные в атмосфере азота:
1 и 1' — САЦ; 2 и 2' — ИПЭК 2 : 1; 3 и 3' — ХТЗ

Na^+ -форма) присутствует полоса 823 см^{-1} , а в спектре САЦ с pH 4,3, содержащего наряду с группами в Na^+ -форме сульфатные группы в H^+ -форме, проявляется полоса в области 817 см^{-1} и имеется небольшая полоса в области 875 см^{-1} (рис. 15). В то же время для образца САЦ, содержащего сульфатные группы в кислой форме (pH 2,1), в этой области наблюдается только полоса 876 см^{-1} , характерная для сульфатных групп в H^+ -форме. Таким образом, появление в спектре ИПЭК полосы в области 802 см^{-1} можно однозначно связать с усилением степени ионизации сульфатной группы САЦ за счет взаимодействия с аминогруппой ХТЗ. Аналогичное смещение в область меньших длин волн при замене иона H^+ на ион Me^+ имеет место и для низкомолекулярных сульфатов [5].

С практической точки зрения интерполиэлектrolитная реакция между ХТЗ и САЦ была использована нами для флокуляции водной суспензии акти-

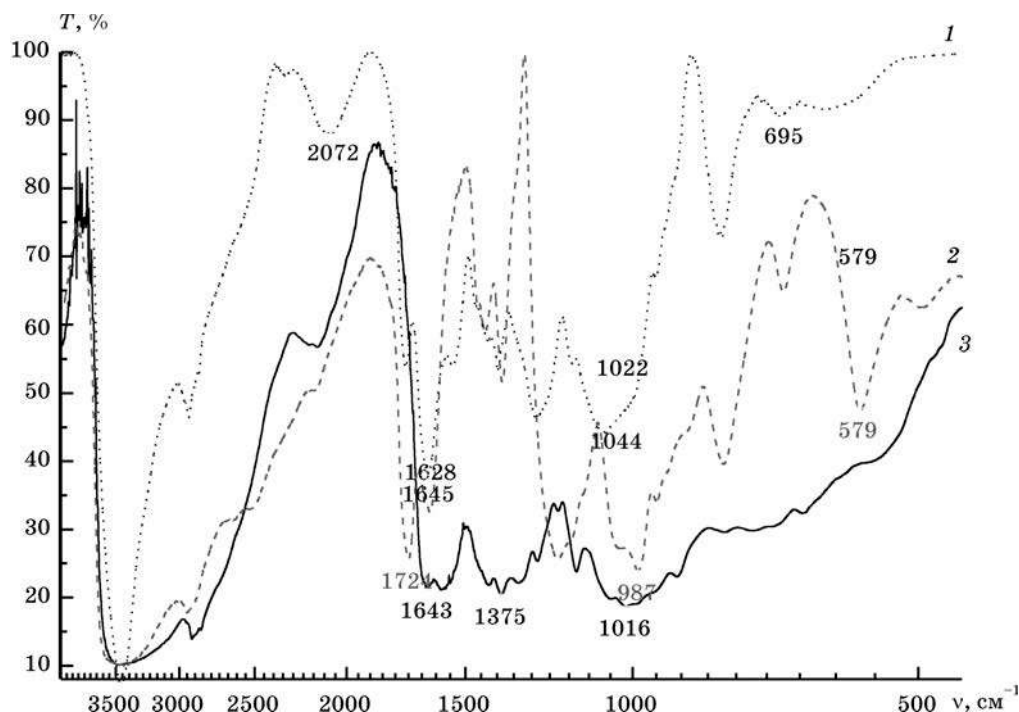


Рис. 14. ИК-спектры исходных полиэлектролитов и ИПЭЖ на их основе:
1 — ИПЭЖ; 2 — САЦ; 3 — ХТЗ

вированного угля АУТ—МИ, модифицированного САЦ. Суспензии такого активированного угля имеют малый размер частиц и узкое распределение их по размерам, а следовательно, высокую устойчивость. Добавление ХТЗ вызывает интенсивную флокуляцию частиц угля. Объединение частиц в данном случае происходит по механизму мостикообразования за счет образования ИПЭЖ при взаимодействии ХТЗ с адсорбированными на поверхности угольных частиц макромолекулами САЦ. Добавление избытка ХТЗ приводит к пептизации образовавшихся хлопьев. Это однозначно следует из результатов дисперсионного анализа суспензии активированного угля до и после флокуляции (рис. 16).

Также установлено, что флокуляцию вызывает и добавление к углю предварительно образованной суспензии ИПЭЖ. Более высокая эффективность действия ИПЭЖ, по сравнению с индивидуальными полимерами, обусловлена в первую очередь его большими размерами.

Преимуществом ИПЭЖ как флокулянтов является также способность ХТЗ к адсорбции различных ионов. Нами установлена возможность удаления из воды с использованием адсорбционно-флокуляционного метода очистки ионов кальция на 98 %, железа на 100 %, нитрит- и нитрат-ионов — на 83 и 60 % соответственно.

Добавление препаратов на основе активированного угля и ИПЭЖ в комбикорма цыплят-бройлеров способствовало приросту живой массы и не оказывало отрицательного влияния на основные показатели обмена веществ. Кроме

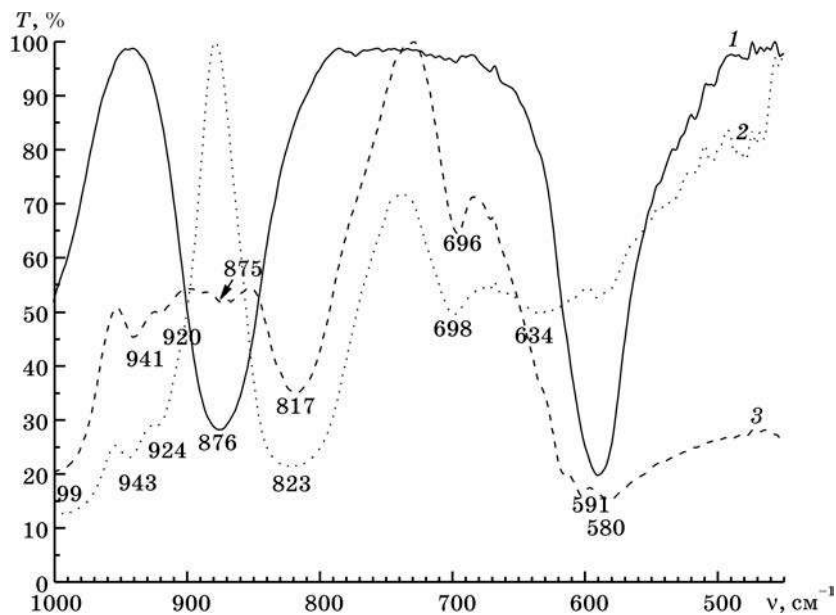


Рис. 15. ИК-спектры различных образцов САЦ:
1 — САЦ с pH = 2,1; 2 — САЦ с pH = 6,9; 3 — САЦ с pH = 4,3

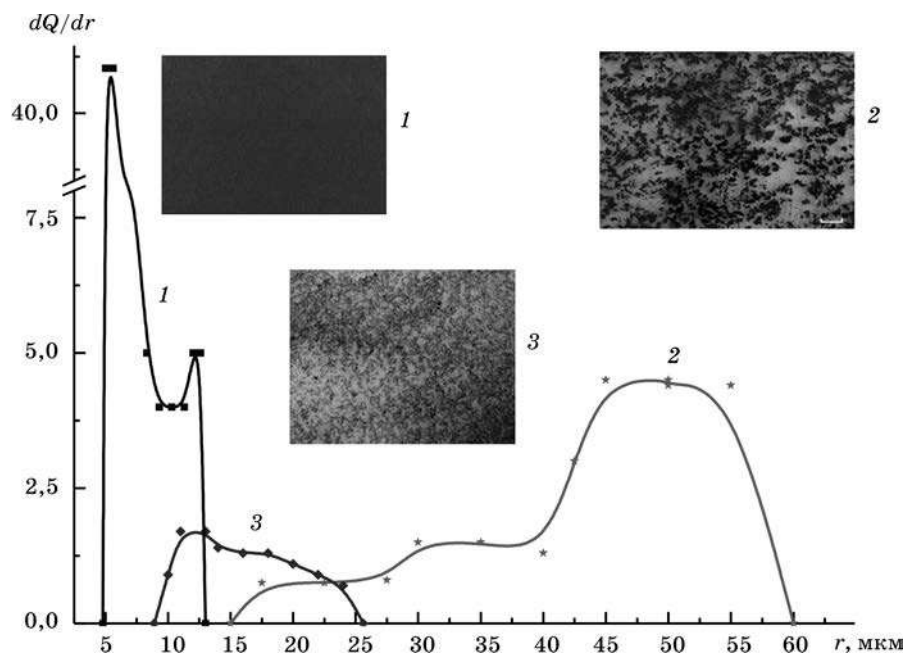


Рис. 16. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в 5 % угольной суспензии и микрофотографии суспензии до и после флокуляции и пептизации:
1 — исходная; 2 — после флокуляции; 3 — после пептизации

того, применение препаратов оказало положительное влияние на выработку у птиц поствакцинального иммунитета к вирусу ньюкаслской болезни.

Получены новые интерполиэлектролитные комплексы ХТЗ и САЦ, которые образуются за счет электростатического взаимодействия и выделяются в виде новой фазы при смешении растворов этих полимеров. Показано, что в зависимости от способа смешения и концентрации растворов могут быть получены корпускулярные и фибриллярные дисперсии ИПЭК, а также микрокапсулы, пленки, коацерваты и т. п. Методом коллоидного титрования определены составы ИПЭК. Установлена зависимость состава поликомплекса от природы растворителя и степени ионизации функциональных групп САЦ. Доказано, что ИПЭК, полученный из растворов в ацетатном буфере, является индивидуальным рентгеноаморфным соединением, а его термические характеристики не являются аддитивной комбинацией свойств исходных полимеров. Показано, что морфология частиц в суспензиях ИПЭК в зависимости от условий синтеза может быть представлена как бесструктурными образованиями, так и высокоупорядоченными структурами. ИПЭК на основе ХТЗ и САЦ предложены для использования в процессах адсорбционно-флокуляционной очистки воды и в качестве эффективной добавки в ветеринарные препараты, повышающие биологическую ценность яиц и мяса бройлеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексообразование хитозана и сульфата ацетата целлюлозы в уксуснокислых растворах / Т. Н. Шибайло [и др.] // Коллоид. журн. 2008. Т. 70, № 5. С. 709—714.
2. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / Н. И. Авакумова [и др.]. М., 1990.
3. Кленин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / В. И. Кленин, С. Ю. Щёголев, В. И. Лаврушик. Саратов, 1977.
4. *Modrzejewska Z.* Determination of Hydrogel Chitosan Membrane Structure / *Z. Modrzejewska, W. Maniukiewicz, A. Wojtasz-Pajak* // Polish Chitin Society. 2006. Monogr. XI. P. 113—121.
5. Spectral Database for Organic Compounds. Режим доступа: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng>. Дата доступа: 7.12.2007.



Г. А. Браницкий, Т. А. Азарова, В. Г. Соколов, В. Н. Макагун,
С. М. Азаров, Н. А. Белясова, В. А. Тарасевич

ФИЛЬТРОЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА

Алюмосиликаты относятся к наиболее распространенным в природе химическим соединениям и служат основным сырьем в производстве керамических материалов различного назначения, в том числе и пористых элементов. Пористые керамические материалы являются удачным примером использования в системах стерилизующей фильтрации жидкостей и газов. Керамические фильтры благодаря извилистости транспортных каналов эффективно задерживают частицы, размеры которых в сотни раз меньше диаметра пор. Подобное явление связано с броуновским движением, отклоняющим перемещение частиц от прямолинейной траектории, приводящим к их множественным столкновениям в поровом пространстве и оседанию на поверхности керамики. Процесс длительной эксплуатации фильтрующих конструкций сопровождается неконтролируемым ростом колоний микроорганизмов на контактных с фильтратом поверхностях, что ухудшает качество очистки, уменьшает производительность систем и затрудняет процесс регенерации. Проблема микробиологического обрастания поверхностей фильтрующих материалов стоит наиболее остро при использовании пористых элементов в процессах стерилизующей очистки.

Цель данной работы — поиск возможностей придания биоцидных свойств поверхностям фильтрующих алюмосиликатных материалов.

Объектом исследований является пористая алюмосиликатная керамика, поверхность которой модифицирована в растворах, содержащих ионы Ag^+ . Для сравнения в качестве биоцидного агента использовали также бензоат полигексаметиленгуанидина (БПГМГ).

Структурные исследования алюмосиликатных материалов до и после модификации проводились с помощью рентгенофазового анализа и методами оптической (микроскоп Neophot 32) и растровой электронной (микроскопы JEOL JSM-840 и JEOL-5610LS) микроскопии. Идентификация фазового состава осуществлялась рентгенодифракционным методом. Съемка дифрактограмм проводилась в Cu K_α -монохроматизированном излучении в углах отражения 2Θ от 10° до 110° на SIEMENS-дифрактометре D5000. Полученные результаты оценивались по JCPDS-картотеке.

Антимикробные свойства образцов оценивали по отношению к молочнокислым бактериям (*Lactococcus lactis* subsp. *lactis*). Образцы керамических фильтров разбивали, получая средней величины кусочки, из которых составляли навески массой 840—850 мг.

В пробирки с 15 мл суспензии молочнокислых бактерий *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* 407/1 ($\sim 10^4$ КОЕ/мл) вносили навески фильтров и инкубировали 12 ч при 30 °С. При этом клетки делились и адсорбировались на поверхности керамики. Затем фильтры дважды отмывали в физиологическом растворе от свободных и слабо прикрепившихся клеток, после чего помещали в питательную пептонно-дрожжевую среду Tetr (по 10 мл в пробирке). Инкубировали инокуляты при 30 °С 48 ч, определяя концентрацию свободно суспендированных жизнеспособных клеток и количество щелочи, пошедшей на титрование накопившейся в культуральной жидкости молочной кислоты. Для этого в одних случаях производили высевы суспензий на плотные среды методом Коха, а в других случаях осветленные после центрифугирования ($20 \text{ мин } 5000^{-1}$) супернатанты (2 мл) разводили до 6 мл дистиллированной водой и оттитровывали 0,01 н NaOH по фенолфталеину до приобретения слабмалинового оттенка.

Критерием оценки гидравлических характеристик фильтроэлементов служила скорость фильтрации жидких сред через исследуемые образцы при фиксированном давлении.

При изготовлении фильтроэлементов в качестве основных компонентов шихты использовались алюмосиликатный порошок, полученный дроблением фарфорового боя, глинистое сырье и порообразователь. Предпосылкой для выбора отходов фарфорового производства в качестве основного компонента сырья при производстве пористой керамики явились его сравнительная дешевизна, доступность и стабильность состава.

Исследуемый материал после спекания имеет плотность 1,53—1,68 г/см³ при открытой пористости 20—30 %. Пористость материала существенным образом зависит от давления прессования и снижается при его увеличении.

На формирование структуры рассматриваемых пористых материалов оказывает влияние осколочная форма частиц исходного алюмосиликатного порошка (рис. 1, а). Она приводит к формированию в материале щелевидных пор

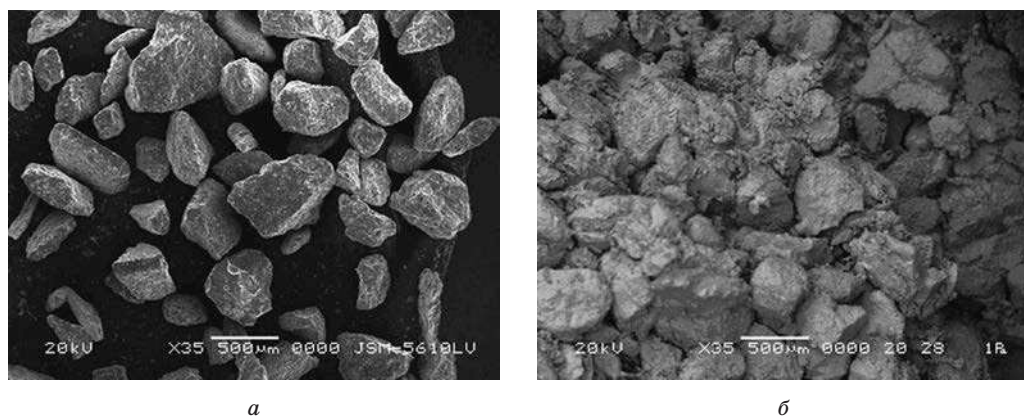


Рис. 1. Алюмосиликатные материалы:

а — частицы исходного порошка; б — алюмосиликатный фильтроэлемент (поверхность), растровый электронный микроскоп

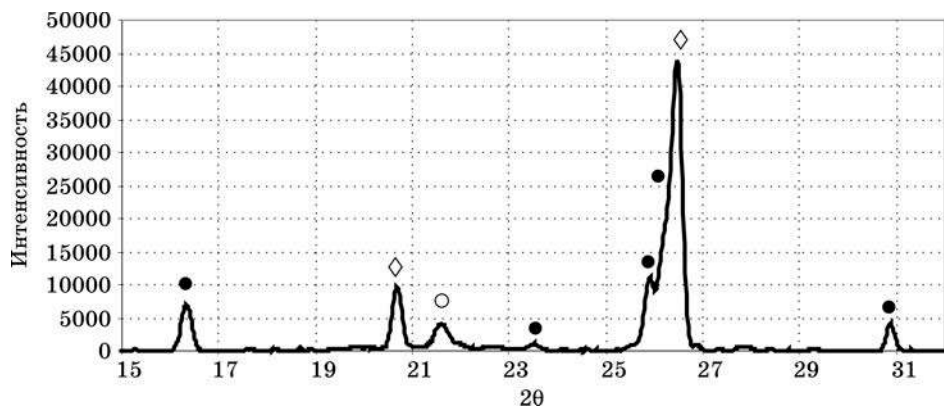


Рис. 2. Дифрактограмма алюмосиликатного материала:
● — муллит (15-0776 JCPDS), ◇ — кварц (33-1161 JCPDS),
○ — кристобалит (27-0605 JCPDS)

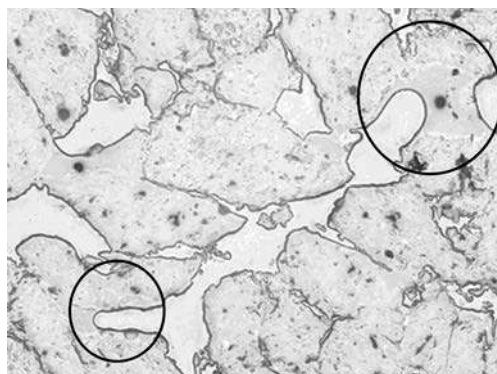
сложной конфигурации (рис. 1, б). Наиболее крупные, достаточно протяженные поры расположены по границам зерен.

Получаемый в результате высокотемпературного спекания алюмосиликатный материал по данным рентгеновского фазового анализа включает в себя кварц, муллит и кристобалит (рис. 2).

Вид контактов между частицами в пористой алюмосиликатной керамике, изображения которых представлены на рис. 3, позволяет допустить, что они образованы в результате наличия жидкой фазы. Объяснить наличие жидкой фазы в наблюдаемом количестве при температуре спекания 1150 °С можно присутствием глазури, которой покрыт фарфоровый бой, используемый в качестве исходного сырья для изготовления пористых алюмосиликатных материалов. Образование протяженных контактных областей по механизму жидкофазного спекания играет, очевидно, ведущую роль в придании материалу необходимых прочностных свойств.



а



б

Рис. 3. Контактобразование в алюмосиликатных материалах при спекании (1150 °С):
а — излом, растровый электронный микроскоп; б — шлиф, оптический микроскоп

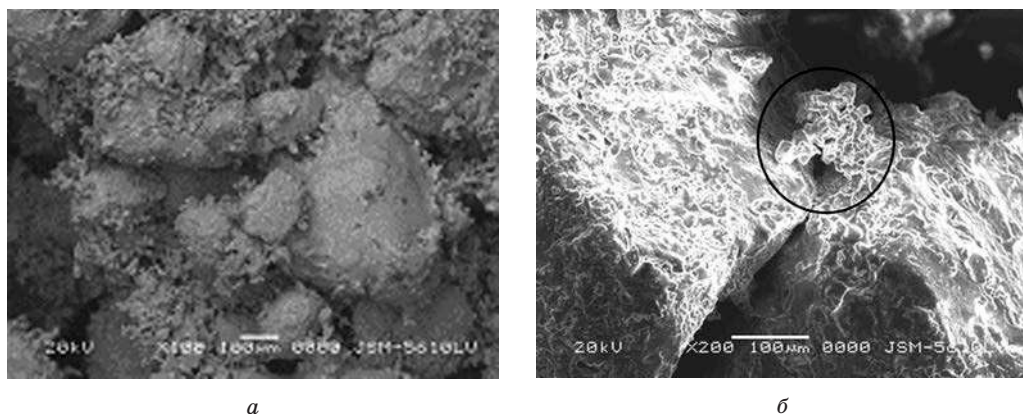


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки разных участков (а, б) термообработанной при 1150 °С механической смеси алюмосиликатного порошка с каолиновым глинистым сырьем, растровый электронный микроскоп

Результаты исследований различных стадий изготовления пористой алюмосиликатной керамики показывают комплексный характер формирования межчастичных контактов. Каолиновое глинистое сырье также является важным контактообразующим материалом в исследуемой системе. Частицы алюмосиликатного порошка при спекании активно с ним взаимодействуют. На рис. 4 можно наблюдать многочисленные контакты, образованные дисперсными частицами глины с частицами алюмосиликатного порошка, которые, несомненно, положительно сказываются на прочностных свойствах керамического материала.

Кроме того, участвующее в процессе «цементирования» алюмосиликатных частиц глинистое сырье в связи с высокой дисперсностью частиц способствует формированию сложной «ажурной» структуры порового пространства (рис. 5, а) и получению материала с развитым рельефом поверхности (рис. 5, б). Последнее обстоятельство важно при использовании алюмосиликатной керамики в качестве носителя биоцидных комплексов.

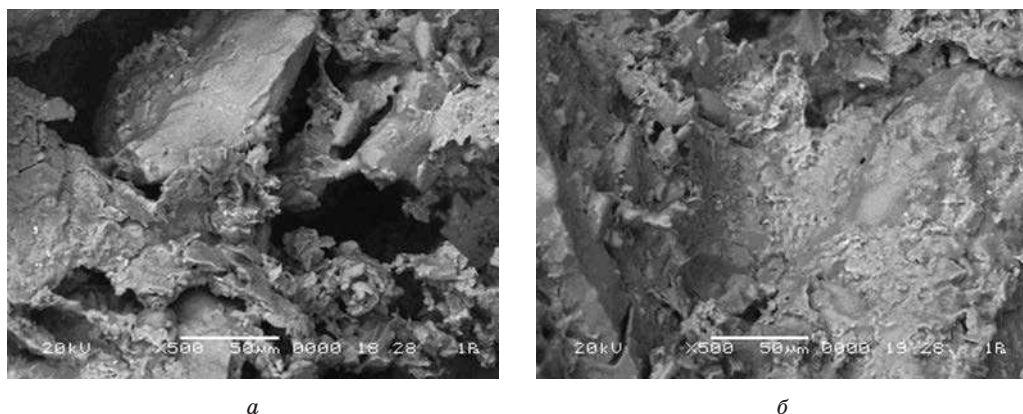
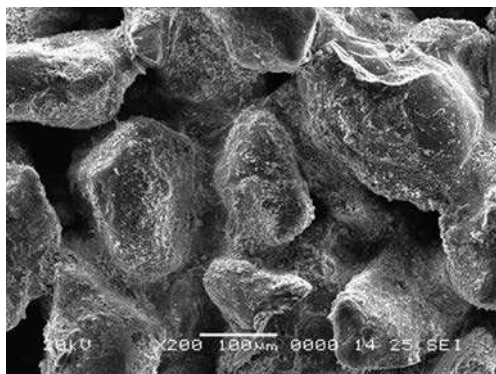
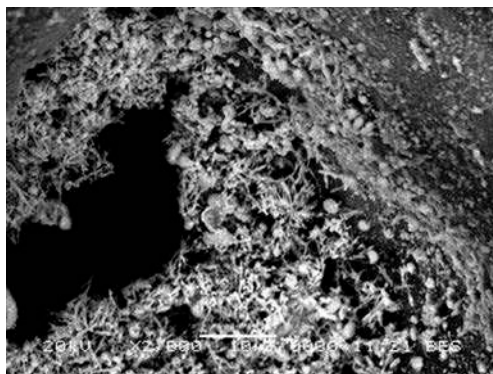


Рис. 5. Структура порового пространства алюмосиликатного материала: а — поровое пространство; б — рельеф поверхности, растровый электронный микроскоп

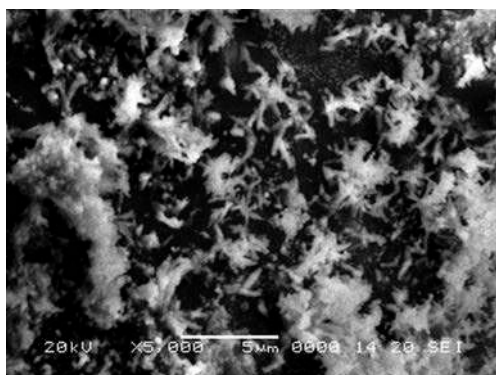
Структура пористых алюмосиликатных материалов, поверхность которых модифицирована серебром, представлена на рис. 6 и 7.



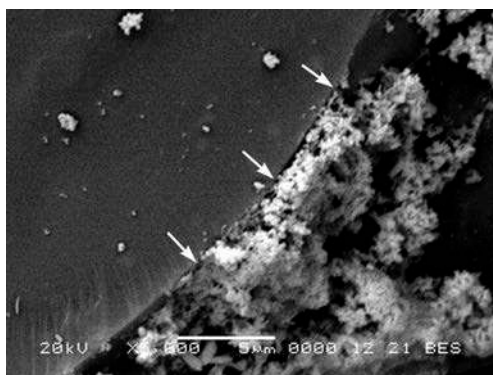
a



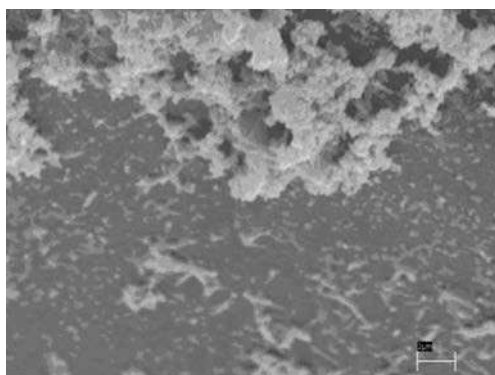
б



в



г



д

Рис. 6. Структура модифицированного алюмосиликатного материала.

Содержание Ag $5 \cdot 10^{-6}$ г/см²:

a—в, д — поверхность, *г* — излом, растровый электронный микроскоп

Процесс модификации приводит к формированию нанодисперсных осадков серебра на пленочном носителе-связке TiO_2 , конфигурация которых определяется рядом технологических факторов (состав модифицирующего раствора, время выдержки, температурные условия формирования и т. д.).

На рис. 6 представлена структура алюмосиликатного материала, модифицированного комплексами серебра при минимальном содержании связки TiO_2 . Нанодисперсные осадки (рис. 6, *д*) достаточно равномерно распределены по поверхности керамики (рис. 6, *а*) и образуют дендриты (рис. 6, *в*) с особо разветвленной структурой в поровом пространстве (рис. 6, *б*), где наблюдаемая концентрация осадков значительно выше, чем в среднем по поверхности. Образованию «ажурной» структуры осадков серебра в порах (рис. 6, *б*) способствуют: локально повышенное содержание агентов благодаря фильтрации раствора; возможность более продолжительного структурообразования вследствие медленного испарения жидкости; малое содержание связки. В рассматриваемом образце (рис. 6) пленка TiO_2 не визуализируется и не является препятствием для роста дендритов. Внешний вид осадков, а также специфика их образова-

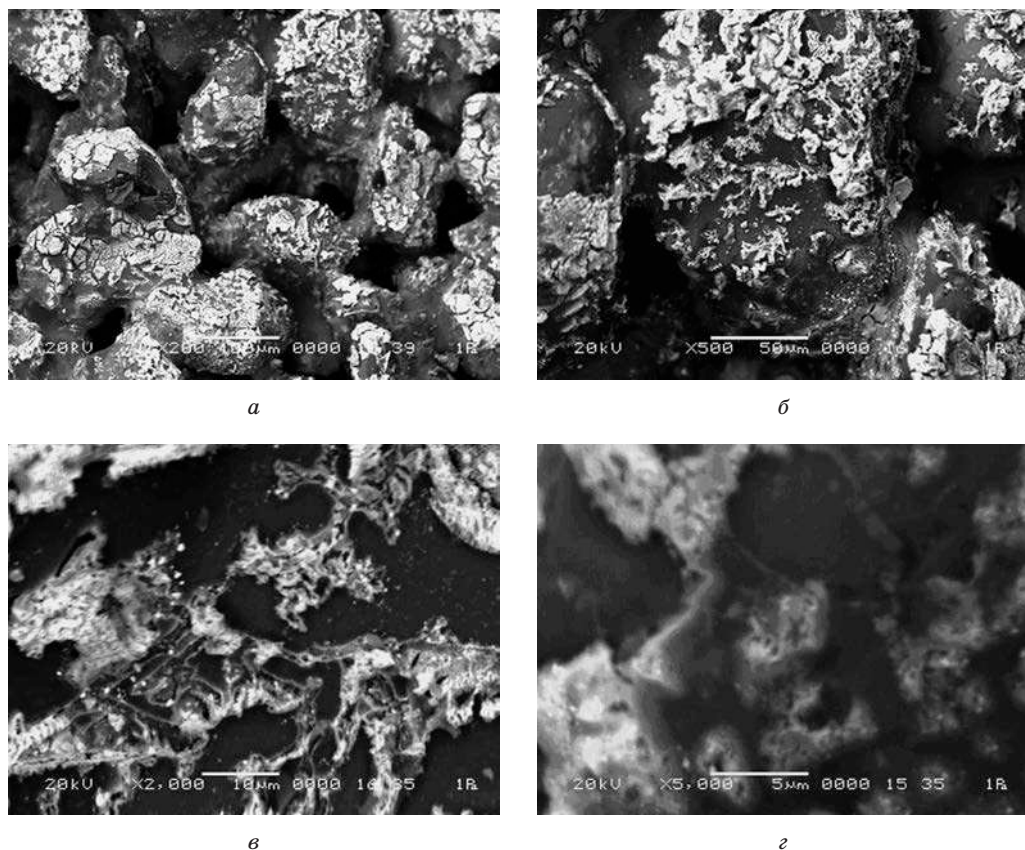


Рис. 7. Структура разных участков (*а—г*) поверхности модифицированного алюмосиликатного материала. Содержание $\text{Ag } 20 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$, растровый электронный микроскоп

ния в поровом пространстве создает предпосылки к использованию модифицированного материала при стерилизующей фильтрации.

Увеличение содержания серебра в модифицирующем растворе при одновременном увеличении связки в 2 раза приводит к образованию на поверхности алюмосиликатной керамики комплексов иной, более грубой структуры (см. рис. 7). Связка, которая образует пленочное покрытие и хорошо идентифицируется на рис. 7, *г*, препятствует образованию разветвленных пространственных Ag-структур в порах и формирует на поверхности частиц керамики неравномерное «островковое» покрытие.

В табл. 1 приведены результаты определения концентрации клеток и условного содержания лактата (объем пошедшей на титрование щелочи) в одном из экспериментов по определению антимикробной активности образцов керамических фильтров.

Таблица 1

Показатели антимикробной активности образцов керамических фильтров
по отношению к бактериям *L. lactis subsp. lactis* 407/1

| Длительность инкубирования, ч | Модификатор | Концентрация бактерий, КОЕ/мл | Объем пошедшей на титрование щелочи, мл |
|-------------------------------|---|-------------------------------|---|
| 0,5 | Исходный образец | $8,4 \cdot 10^4$ | 1,2 |
| | Серебро, $20 \cdot 10^{-6}$ г/см ² | $2,3 \cdot 10^4$ | 1,2 |
| | Серебро, $5 \cdot 10^{-6}$ г/см ² | $2,1 \cdot 10^4$ | 1,2 |
| | БПГМГ | $2,6 \cdot 10^4$ | 1,2 |
| 11,0 | — | $5,3 \cdot 10^8$ | 4,4 |
| | Серебро, $20 \cdot 10^{-6}$ г/см ² | $8,4 \cdot 10^6$ | 1,7 |
| | Серебро, $5 \cdot 10^{-6}$ г/см ² | $1,3 \cdot 10^5$ | 1,2 |
| | БПГМГ | $2,3 \cdot 10^8$ | 2,0 |
| 48,0 | — | $3,2 \cdot 10^9$ | 6,9 |
| | Серебро, $20 \cdot 10^{-6}$ г/см ² | $1,6 \cdot 10^9$ | 5,6 |
| | Серебро, $5 \cdot 10^{-6}$ г/см ² | $2,6 \cdot 10^5$ | 1,2 |
| | БПГМГ | $2,4 \cdot 10^9$ | 5,9 |

Как следует из представленных результатов, лучшими антимикробными свойствами характеризуются образцы фильтров, содержащие серебро: на их поверхности после адсорбции содержалось наименьшее количество жизнеспособных клеток бактерий, в результате чего после перенесения отмытых фильтров в питательную среду и инкубирования концентрация жизнеспособных клеток в отмеченных суспензиях была на 2—3 порядка ниже, чем в контрольной суспензии. Эти выводы подтверждают и результаты титрования молочной кислоты, накопившейся в культуральных жидкостях лактококков: объем щелочи, пошедшей на титрование, для образца, содержащего $5 \cdot 10^{-6}$ г/см² (см. рис. 6), практически не изменился даже через 48 ч инкубирования, что свидетельствует о низкой метаболической активности бактерий в суспензии с этим образцом.

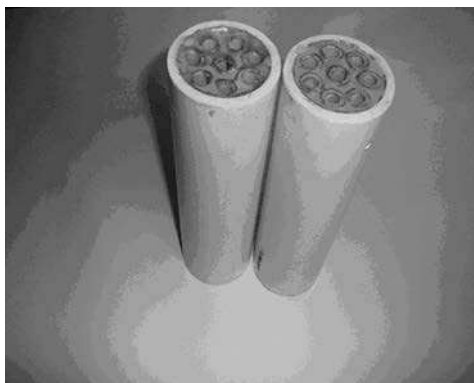


Рис. 8. Модули на основе пористых алюмосиликатных элементов для стерилизующей очистки культуральных жидкостей

Таким образом, из четырех испытанных образцов керамических фильтров только образцы, модифицированные серебром, обладают выраженной антибактериальной активностью. Эти образцы ингибируют рост молочнокислых бактерий, а также их метаболическую активность, что особенно четко проявляется для фильтра с содержанием нанодисперсных частиц серебра $5 \cdot 10^{-6}$ г/см².

Для оценки характеристик при стерилизующей фильтрации пористых алюмосиликатных элементов, модифицированных серебром, были разработаны и изготовлены специальные модули (рис. 8).

В модуле расположены 8 фильтроэлементов диаметром 16 мм и длиной 250 мм. Общая площадь фильтрации составляла 0,01 м². В качестве объектов исследования были использованы культуральные жидкости бифидобактерий из коллекции лаборатории молочнокислых и бифидобактерий Института микробиологии НАН Беларуси. При рабочем давлении 0,05 МПа производительность модуля по фильтрату находилась в пределах 750—1200 л/м² · ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Следует отметить, что несмотря на высокую биоцидную активность в статических условиях, образцы, модифицированные серебром с низким содержанием связки (рис. 6), оказались малоустойчивыми при динамических нагрузках. Комплексы серебра недостаточно прочно закреплены на поверхности алюмосиликатной матрицы (рис. 6, з) и выносятся потоком фильтрата.

Таблица 2

Показатели степени очистки алюмосиликатными керамическими фильтроэлементами культуральных жидкостей от бифидобактерий *

| Материал фильтроэлемента | Производительность по фильтрату, л/м ² · ч | Концентрация биомассы на входе в модуль, мг/л | Концентрация биомассы на выходе из модуля, мг/л | Время от начала фильтрации, мин |
|---|---|---|---|---------------------------------|
| Алюмосиликатная керамика | 1250 | 1,99 | 0,86 | 20 |
| Алюмосиликатная керамика | 1100 | 1,99 | 0,98 | 120 |
| Алюмосиликатная керамика | 900 | 1,99 | 1,00 | 215 |
| Алюмосиликатная керамика, модифицированная серебром | 870 | 0,84 | 0,09 | 20 |
| Алюмосиликатная керамика, модифицированная серебром | 800 | 0,84 | 0,12 | 120 |
| Алюмосиликатная керамика, модифицированная серебром | 750 | 0,84 | 0,21 | 215 |

Примечание. * Эксперименты по оценке степени очистки культуральных жидкостей керамическими фильтроэлементами проведены сотрудниками лаборатории молочнокислых и бифидобактерий Института микробиологии НАН Беларуси Н. А. Головневой и В. А. Щетко.

Как показали проведенные испытания, керамические материалы с Ag-содержащими нанодисперсными структурными образованиями обладают выраженной антибактериальной активностью. Они способны ингибировать рост молочнокислых бактерий и их метаболическую активность. Керамические фильтроэлементы, модифицированные серебром, обеспечивают повышение качества очистки культуральных жидкостей. В то же время они не обеспечивают полной стерилизации фильтрата. Дальнейшие усилия исследователей будут направлены на изменение структуры и морфологии модифицированных материалов с целью повышения качества очистки.



Г. А. Браницкий, В. Н. Макатун, А. В. Бильдюкевич,
М. А. Мовчанский, Т. А. Азарова, Н. А. Белясова,
В. Г. Соколов, В. А. Тарасевич

МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА

Глубокая очистка и разделение жидкостей в биотехнологии, химической, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности основаны на применении полупроницаемых мембран. Технический прогресс требует постоянного совершенствования существующих методов очистки с использованием мембранных технологий, расширения диапазона эксплуатационных характеристик мембран, поиска путей предотвращения их микробиологического обрастания в процессе длительной эксплуатации. Одним из быстроразвивающихся направлений мембранной технологии является создание новых типов мембранных устройств на основе полимерных полых волокон (капиллярных мембран) [1, 2]. К преимуществам мембран в виде полых волокон относятся: высокая плотность упаковки в единице объема аппарата, отсутствие застойных зон, возможность регенерации импульсной промывкой обратным потоком.

Настоящая статья посвящена исследованию влияния модифицирующих веществ неорганической и органической природы на структуру и свойства ультрафильтрационных полых волокон (ПВ) из полисульфона с целью направленного изменения их транспортных характеристик и придания им биоцидных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый в данной работе метод формирования ПВ из растворов полисульфона в диметилацетамиде (ДМАА) разработан в Институте физико-органической химии НАН Беларуси и детально рассмотрен в работах [3, 4]. Его отличительной особенностью является «свободное прядение» нити на воздухе с подачей осадителя внутрь жидкой нити полимерного раствора, подаваемого в фильерный узел. Процесс реализуется без использования «внешней» осадительной ванны, что позволяет существенно упростить его аппаратное оформление.

В качестве модифицирующих агентов использовали: аэросил АС-300 с удельной поверхностью 300 м²/г, а также соединения серебра и бензоат полигексаметиленгуанидина (БПГМГ). Эти вещества совместимы с прядильным раствором и являются носителями биоцидной активности.

Модифицирующие агенты вводились в волокно с использованием принципиально различных методов, которые представлены в табл. 1.

Объемная модификация ПВ осуществлялась введением агентов в формовочный раствор полисульфона в ДМАА. В качестве модификаторов использовали: АС-300 с концентрацией в формовочном растворе 0,2 масс. % (табл. 1, образцы серии 2); АС-300 (1 масс. %) в сочетании с серебром (75 мг/л), которое вводилось в формовочный раствор анодным растворением металла при постоянном токе (табл. 1, образцы серии 3); БПГМГ с концентрацией 0,5 масс. % (табл. 1, образцы серии 4).

С целью образования на поверхности объемно-модифицированных ПВ серебра или его комплексов, обладающих антимикробной активностью, проводилась их дополнительная обработка в растворах разного состава (см. табл. 1):

- пропитка раствором AgNO_3 с последующим восстановлением CH_2O ;
- формирование пленочных структур осаждением на поверхность ПВ наноразмерных частиц серебра вместе с гидратированным TiO_2 из растворов полибутилтитаната;
- закрепление БПГМГ на ПВ, образующего с ионами серебра светочувствительные комплексы.

Морфологию ПВ исследовали методом растровой электронной микроскопии (сканирующий микроскоп LEO-1420). Препарирование образцов осуществляли по общепринятой методике. Сколы волокон получены с использованием жидкого азота.

Таблица 1

Модифицирующие агенты и способы их введения в ПВ

| Серия | Образец | Модификаторы, вводимые в формовочный раствор | Дополнительная обработка объемно-модифицированного волокна |
|-------|---------|--|--|
| 1* | 1 | — | — |
| 2 | 2 | АС-300 | Отсутствует |
| | 2.1 | АС-300 | Пропитка раствором AgNO_3 с последующей выдержкой в растворе CH_2O |
| 3 | 3 | АС-300, Ag^* | Отсутствует |
| | 3.1 | АС-300, Ag^* | Выдержка в растворе CH_2O |
| | 3.2 | АС-300, Ag^* | Пропитка раствором AgNO_3 с последующей выдержкой в растворе CH_2O |
| 4 | 4 | БПГМГ | Отсутствует |
| | 4.1 | БПГМГ | Пропитка раствором, содержащим ионы Ag^+ |
| | 4.2 | БПГМГ | Поверхностное формирование пленочной структуры из Ag ($0,2\text{—}1,0 \cdot 10^{-5}$ г/см ²) и гидратированного TiO_2 |
| | 4.3 | БПГМГ | Поверхностная адсорбция ионов Ag^+ с последующим фотолизом |

1* Исходное волокно.

Характеристики ПВ оценивали по удельной производительности (дистиллированная вода) и коэффициенту задерживания модельного раствора калибранта. Контроль производительности фильтрующих элементов производили путем измерения расхода дистиллированной воды, прошедшей через единицу поверхности образца в единицу времени при рабочем давлении 0,1 МПа. При оценке селективных свойств использовали калибровочный раствор поливинилпирролидона (ПВП) марки К-30 (Fluka, Германия) с молекулярной массой 35 000 D. Бицидная активность ПВ оценивалась по отношению к молочно-кислым бактериям *Lactococcus lactis subsp. Lactis* по методике, описанной в работе [5].

ПВ имеют внешний диаметр 1,3–1,5 мм и внутренний канал диаметром 0,9–1,0 мм и характеризуются асимметричной в поперечном сечении структурой. Типичная структура поперечного среза немодифицированного волокна представлена на рис. 1, а. Селективный слой, ответственный за транспортные характеристики мембраны, расположен в канале полого волокна. Размер структурных элементов селективного слоя равномерно возрастает с удалением от канала волокна. Однозначно определить эффективную толщину селективного слоя не представляется возможным. Толщина слоя, структурные элементы которого неразрешимы при используемых увеличениях, составляет 1–2 мкм. За селективным слоем и следующей за ним губчатой структурой имеются штифтообразные вакуоли, образующие открытые каналы на внешней поверхности волокна размером ~20–30 мкм (рис. 1, б).

На рис. 2 представлена тонкая структура поверхностей селективных слоев исходной (а) и модифицированных (б–г) мембран. Так как в проведенных экспериментах условия получения ПВ были идентичны, можно полагать, что все структурные изменения в ПВ обусловлены влиянием добавок модифицирующих агентов в формовочные растворы.

Анализ микрофотографий (см. рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что присутствие неорганических составляющих в формовочном растворе приводит к существенным изменениям структуры поверхности селективного слоя получаемых ПВ. Внутренняя поверхность исходного ПВ (рис. 2, а) характеризуется изогнутыми и слабоветвленными щелевидными порами. Поры практи-

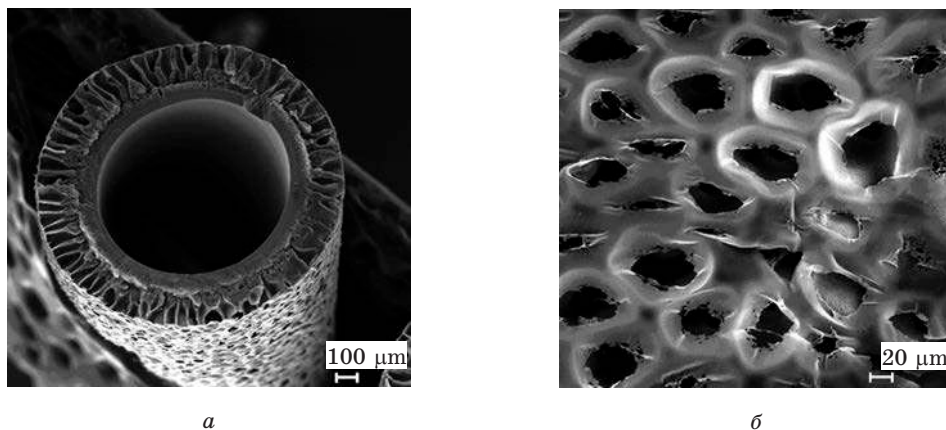


Рис. 1. Структура исходного ПВ:
а — поперечный срез; б — наружная поверхность

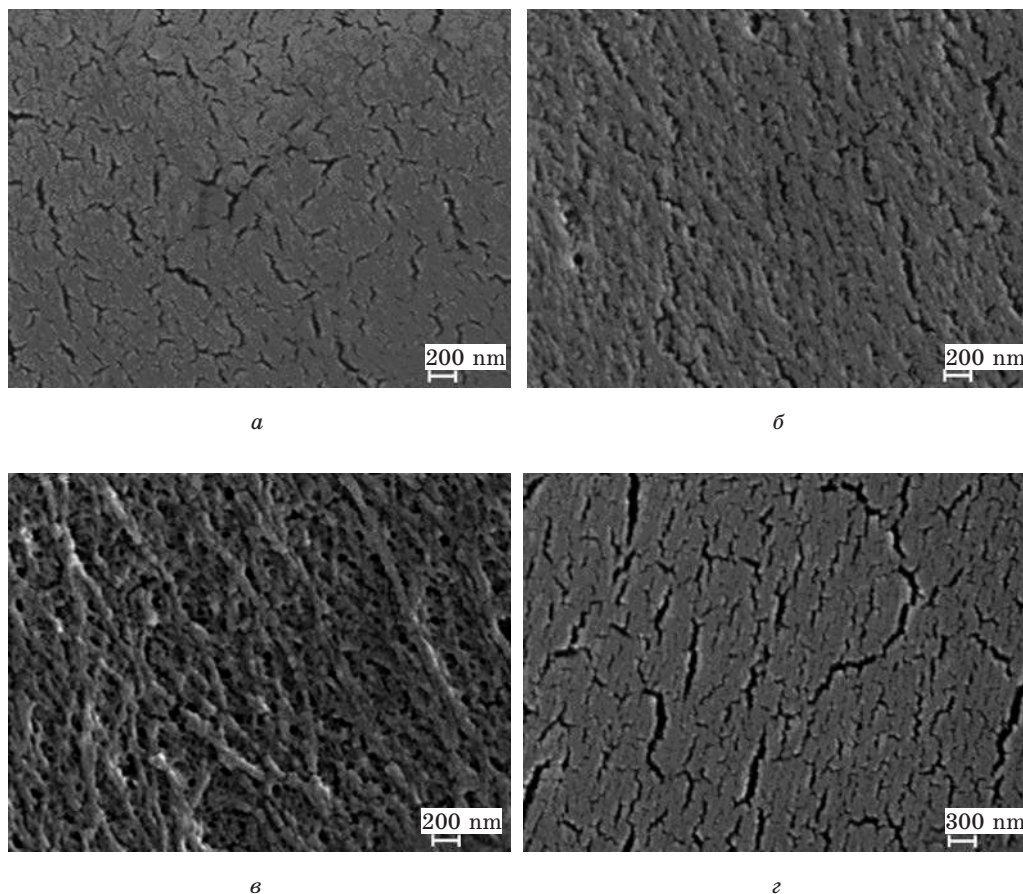


Рис. 2. Тонкая структура поверхностей селективных слоев исходного ПВ
и ПВ с объемным распределением модификаторов:
а — исходный ПВ; *б* — АС-300; *в* — АС-300, серебро; *г* — бензоат полигексаметиленгуанидина

чески не имеют разветвлений и характеризуются низкой степенью ориентации. Введение наночастиц SiO_2 (образец 2, рис. 2, б) приводит к формированию более рельефной поверхности, также пронизанной щелевидными и относительно глубокими порами. Следует отметить более высокую степень ориентации неровностей и шероховатостей поверхности вдоль оси волокна. Проводя аналогию с металлами, можно предположить, что происходит дисперсное упрочнение материала.

Совместное введение в формовочный раствор наноразмерных частиц аэросила и серебра приводит к формированию еще более рельефной поверхности с мелкими, преимущественно круглыми порами (рис. 2, в). Полученный результат также может свидетельствовать в пользу происходящего дисперсного упрочнения материала ПВ.

Микрофотографии, представленные на рис. 1, б и рис. 3, иллюстрируют изменение структуры наружной поверхности волокна при введении модифици-

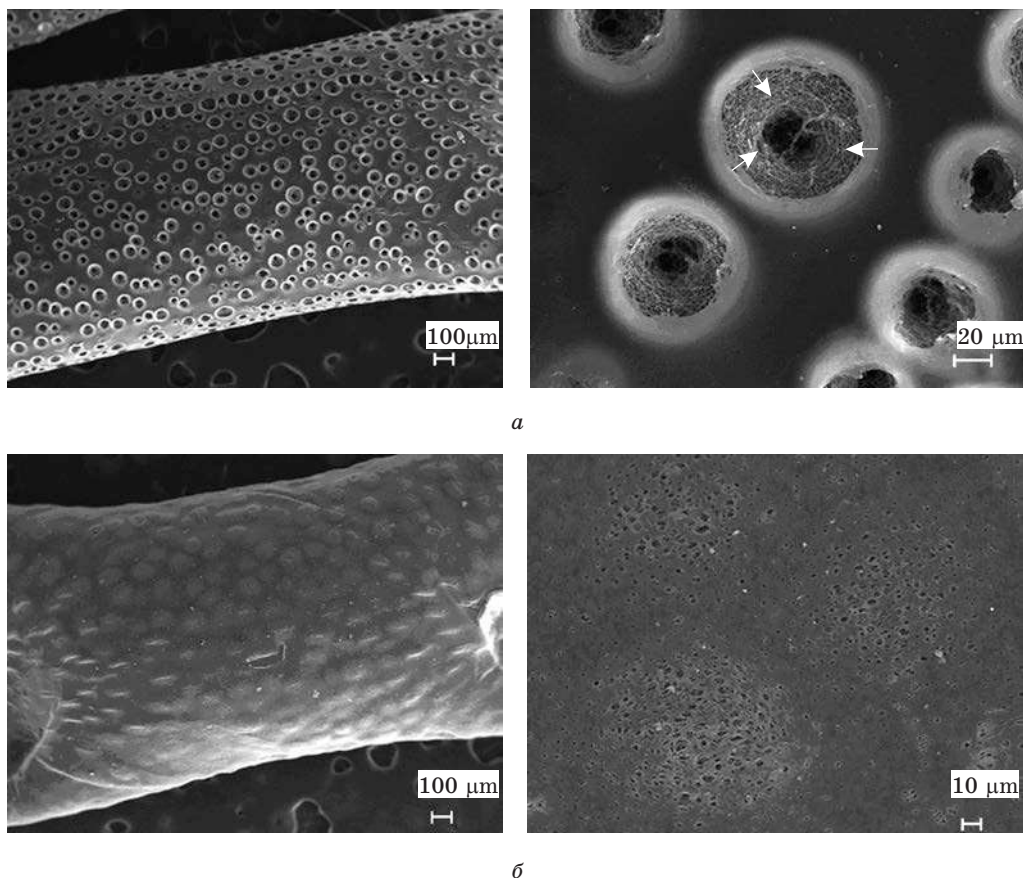


Рис. 3. Структура поверхностей ПВ с объемным распределением модификаторов:
а — бензоат полигексаметиленгуанидина; б — АС-300, Ag⁺

рующих агентов в формовочный раствор. Во всех рассмотренных случаях при объемном распределении модификаторов образуются волокна с плотно прилегающим поверхностным слоем регулярной структуры.

Малое объемное содержание неорганических модификаторов в формовочном растворе не позволяет обнаружить их непосредственное присутствие в материале волокна методами электронной микроскопии. Однако экспериментально доказано влияние рассматриваемых модифицирующих агентов на структуру и фильтрационные характеристики ПВ. Как следует из результатов, представленных в табл. 2, различия в структуре селективного слоя (см. рис. 2) обуславливают изменение фильтрационных характеристик исследуемых образцов.

Наиболее высокой производительностью по воде (см. табл. 2) обладают ПВ, модифицированные АС-300 и раствором ВПГМГ (образцы 2 и 4). При формировании последнего волокна в субструктуре мембраны образуются многочисленные глубокие макропоры (до 75 мкм), выходящие на поверхность (рис. 3, а), что обеспечивает снижение гидравлического сопротивления стенки ПВ.

Таблица 2

Сравнительные характеристики ПВ
с объемным распределением модификаторов

| Образец | Модификатор | Удельная производительность мембран по воде, л/(м ² · ч) | Коэффициент задерживания мембран по ПВП К-30, % |
|---------|-------------|---|---|
| 1* | — | 480 | 10 |
| 2 | АС-300 | 710 | 20 |
| 3 | АС-300, Ag* | 260 | 60 |
| 4 | БПГМГ | 750 | 15 |

1* Исходное волокно.

На рис. 3, б представлена структура поверхности ПВ, модифицированного АС-300 в сочетании с серебром и имеющего минимальную производительность (см. табл. 2, образец 3). Средний размер пор на поверхности образца 3, примерно в 10 раз меньше в сравнении с образцами 2 и 4. Уменьшение размеров пор селективного слоя обеспечивает наиболее высокие значения задерживающей способности по ПВП К-30 этого образца (см. табл. 2).

Как уже отмечалось, дополнительная поверхностная модификация полых волокон на основе полисульфона в растворах, содержащих ионы Ag⁺, по методикам, указанным в табл. 1, проводилась с целью придания ПВ бактерицидных свойств для предотвращения их микробиологического обрастания в процессе длительной эксплуатации. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено (табл. 3), что более перспективным является использование волокна, для получения которого в формовочный раствор вводился только АС-300. Его последующая обработка, связанная с осаждением серебра, позволяет достичь высокой биоцидной активности при менее ощутимой потере производительности, связанной прежде всего с уменьшением микропористости мембранного слоя благодаря присутствию дисперсных осадков Ag. Структура осадков серебра на поверхности образца 2.1 (см. табл. 1), в сравнении с другими образцами данной серии, представлена на рис. 4.

Таблица 3

Сравнительные характеристики ПВ
с поверхностно-объемным распределением модификаторов

| Образец | Модификаторы | Удельная производительность мембран по воде, л/(м ² · ч) | Коэффициент задерживания по ПВП 40 000, % | Биоцидная активность |
|---------|--|---|---|----------------------|
| 2.1 | (АС-300) + Ag ⁺ + H ₂ O | 120 | 60 | ++++ |
| 3.1 | (АС-300) Ag* + CH ₂ O | 80 | 80 | + |
| 3.2 | (АС-300) Ag* + Ag ⁺ + CH ₂ O | 40 | 80 | +++ |
| 4.1 | БПГМГ + Ag ⁺ | 160 | 60 | ++ |
| 4.2 | БПГМГ + Ag ⁺ + TiO ₂ | 70 | 60 | ++ |
| 4.3 | БПГМГ + Ag + фотолиз | 160 | 65 | +++++ |

* Объемная модификация.

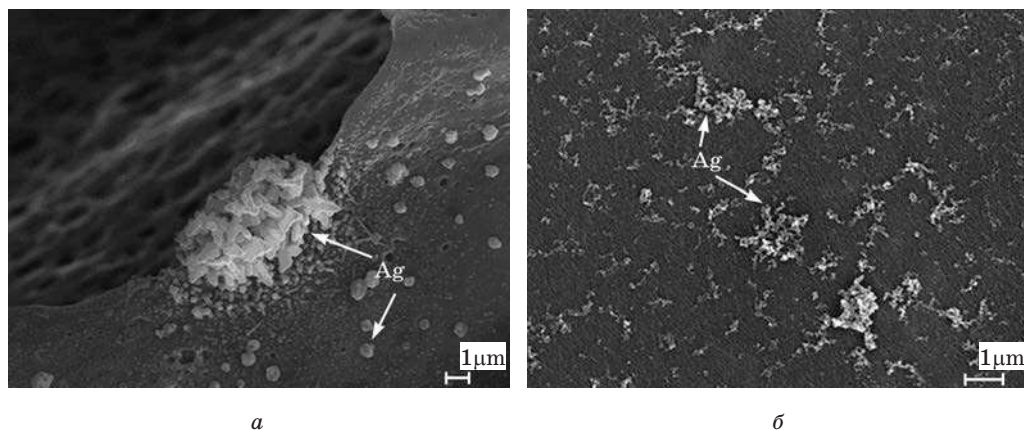


Рис. 4. Структура осадков серебра на поверхностях ПВ с объемным распределением АС-300 и последующей пропиткой раствором AgNO_3 :

а — наружная поверхность волокна; б — поверхность мембранного слоя

Следует обратить внимание на существенное увеличение задерживающей способности при приемлемой производительности для образцов 2.1; 4.1 и 4.3 (см. табл. 3). Это показывает, что данное направление модификации может позволить получить в дальнейшем ПВ с меньшим значением предела задерживания относительно простым методом.

Поверхностной модификации подвергались также волокна, для получения которых в формовочный раствор вводился БПГМГ. Следует отметить, что само по себе введение данного агента в объем волокна на стадии его получения с целью придания бактерицидных свойств ПВ не является эффективным. Однако структурные особенности получаемого волокна (см. рис. 3, а), обеспечивающие высокую гидравлическую проницаемость (см. табл. 3) и облегченный доступ комплексов серебра в объем мембраны, делают перспективным его рассмотрение в качестве основы для создания бактерицидных ПВ.

Как показали проведенные исследования, фильтрующие характеристики ПВ существенно изменяются при всех исследованных способах формирования Ag-содержащих комплексов, что связано прежде всего со структурными изменениями мембранного слоя. На рис. 5 представлена структура порового пространства наружного слоя (рис. 5, а и 5, в) и селективного слоя (рис. 5, б и 5, г) волокон, полученных из формовочного раствора с БПГМГ после поверхностной модификации различными агентами (образцы 4.1 и 4.2). Под «поровым пространством» подразумевается область, обозначенная на рис. 5, а стрелками. Представленные образцы имеют одинаковую биоцидную активность, но более чем в два раза отличаются по производительности. Самую низкую производительность имеет ПВ, содержащее в модифицирующем растворе гидратированный TiO_2 (см. рис. 5, б). В этом случае поры селективного слоя практически заблокированы относительно крупными частицами серебра (см. рис. 5, г). Кроме того, присутствие TiO_2 , вероятно, способствует образованию в поровом пространстве волокна серебряных нитей дендритного

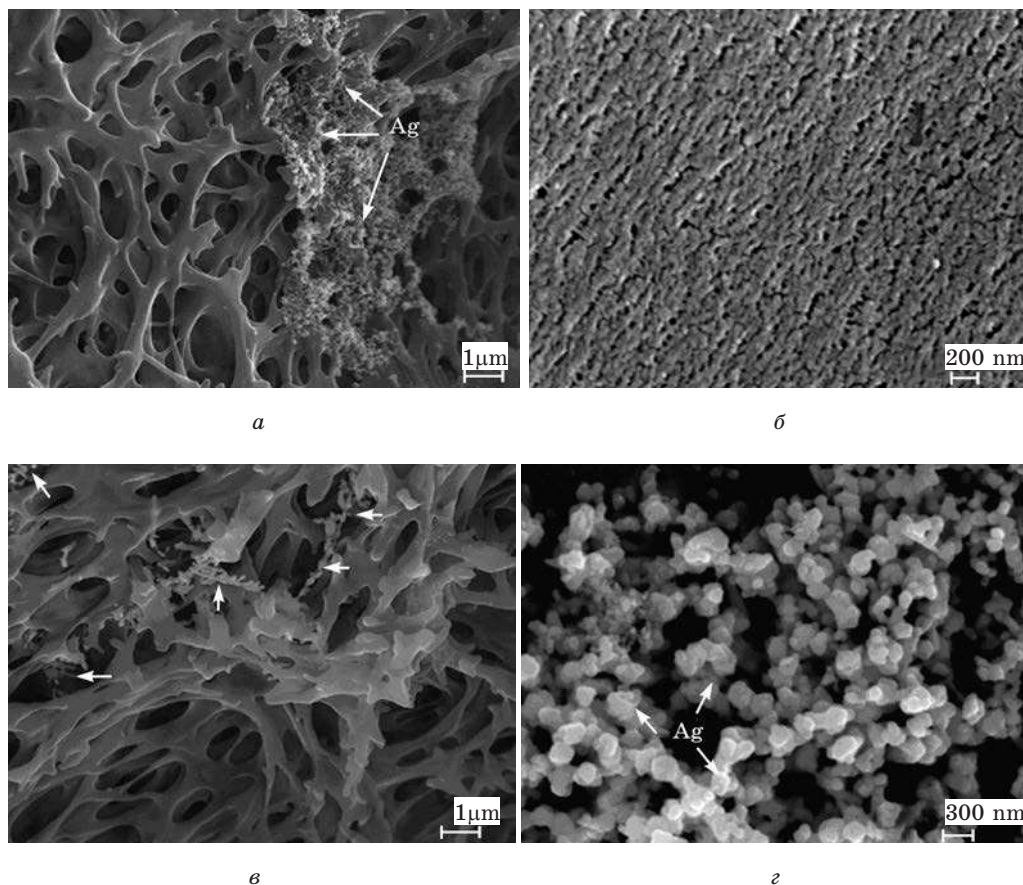


Рис. 5. Структура осадков серебра на поверхностях ПВ с бензоатом полигексаметиленгуанидина после поверхностной модификации различными агентами:
а, б — Ag^+ (образец 4.1); в, г — $\text{Ag}^+ + \text{TiO}_2$ (образец 4.2)

строения (см. рис. 5, в), которые также могут препятствовать прохождению жидкости.

Отмеченная практически одинаковая антимикробная активность образцов 4.1 и 4.2 и наблюдаемые существенные различия в их структуре, отраженные на рис. 5, позволяют сделать вывод о том, что количество серебра, осажденного на поверхности мембранного слоя, не влияет на биоцидные свойства ПВ.

Наиболее выраженными биоцидными свойствами обладает образец 4.3, полученный с использованием длительного фотохимического восстановления ионов серебра, присутствующих на поверхности волокна. Продукты фотолиза легко идентифицируются методами электронной микроскопии, имеют вид ограниченных кристаллов различной дисперсности и образуют осадки преимущественно на наружной поверхности волокна. Структура осадков и их локализация на поверхности волокна представлены на рис. 6.

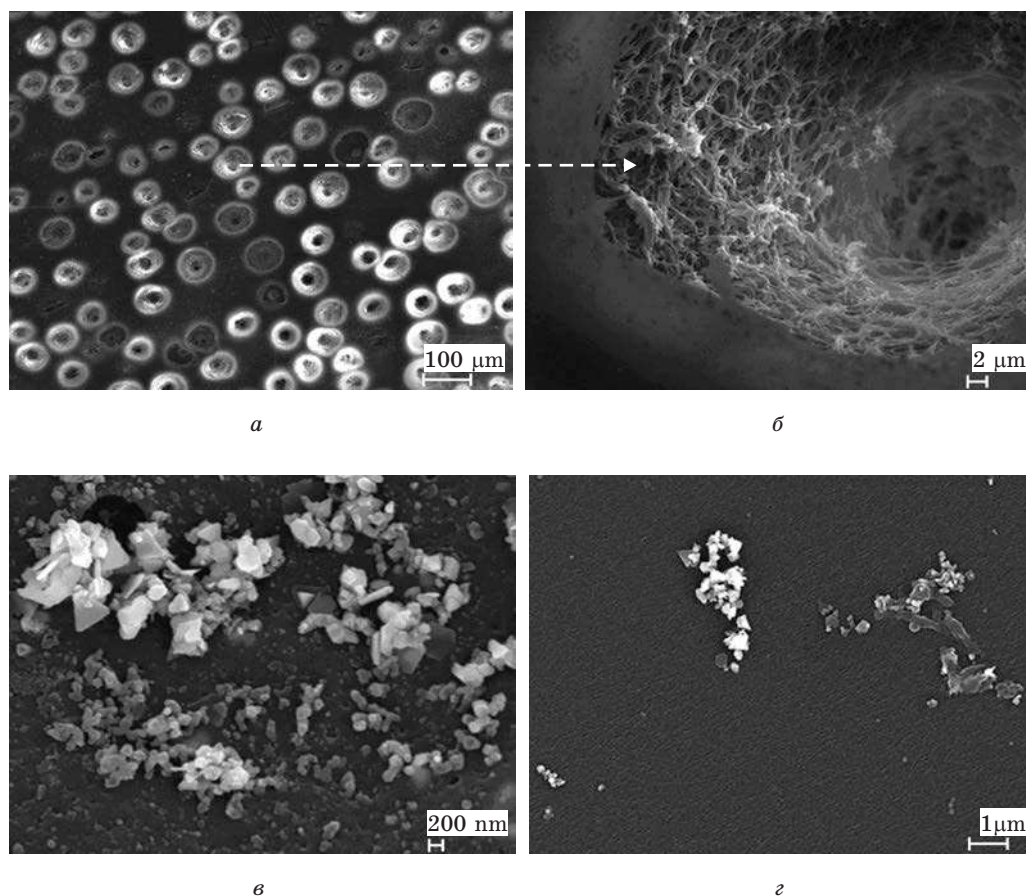


Рис. 6. Структура осадков на поверхностях ПВ с бензоатом полигексаметиленгуанидина после длительного фотохимического восстановления ионов серебра:
а—в — наружная поверхность волокна; г — поверхность селективного слоя

В работе экспериментально доказано влияние добавок АС-300, Ag и БПГМГ в формовочные растворы на структуру и фильтрационные характеристики ПВ на основе полисульфона. Установлено, что действие объемной модификации ПВ (введение модифицирующих агентов в формовочный раствор) проявляется не только в изменении структуры поверхностных слоев волокна, но и в формировании морфологических особенностей, определяющих транспортные характеристики волокна.

Показана возможность использования поверхностной модификации ПВ Ag-содержащими модификаторами с целью придания бактерицидных свойств. Показана перспективность использования волокон, для получения которых в формовочный раствор вводились как АС-300, так и БПГМГ.

Установлено, что при всех исследованных способах формирования Ag-содержащих комплексов из растворов модифицирующих веществ задерживающая

способность ПВ возрастает, что связано со структурой формируемых осадков и их локализацией на селективном слое мембраны. При этом количество серебра, осажденного на поверхности мембранного слоя, не влияет на биоцидные свойства ПВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Koops G. H., Strathmann H. // J. Membr. Sci. 2003. Vol. 223. P. 187—199.
2. Перов А. Г., Андрианов А. П., Ефремов Р. В., Козлова Ю. В. // Мембраны. 2005. Т. 25, № 1. С. 18—34.
3. Варслова Е. С., Мовчанский М. А., Бильдюкевич А. В. // Мембраны. Технология. Инструменты. 2004. Т. 9, № 2. С. 86—90.
4. Bilydukevich A. V. Novel capillary membranes for surface water treatment // Membrane technologies in water and waste water treatment: Conf. proc. Moscow, Russia, 2—4 June 2008. М., 2008. P. 350—354.
5. Антоновская Л. И., Жих А. С., Петреня И. С., Беясова Н. А. Совершенствование методов оценки антимикробных свойств материалов и изделий // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология органических веществ. Минск, 2007. Вып. XV. С. 212—215.



Е. В. Гринюк, Т. Г. Данилович,
Т. А. Иванова, Л. П. Круль

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Одна из наиболее широких областей применения различных полимеров — получение клеев. Конкретное направление использования клея определяет выбор основного полимера и при необходимости — вспомогательных веществ.

Среди промышленных полимерных клеев наибольшее распространение получили водорастворимые и водоразбавляемые, которые наиболее безопасны для человека и окружающей среды [1—3].

Основной потребитель полимерных клеев на водной основе упаковочная отрасль промышленности развивается довольно интенсивно. В связи с этим потребность в различных клеях для упаковки с каждым годом возрастает. В общем объеме клеев, используемых при изготовлении упаковок, наибольшую долю составляют этикеточные, предназначенные в первую очередь для соединения бумаги со стеклянными поверхностями [4].

Клеи, применяемые для наклейки бумажных этикеток к стеклянной таре, должны удовлетворять ряду специфических требований, обусловленных природой и состоянием поверхности склеиваемых материалов, а также характером действующих на клеевое соединение нагрузок.

Характерной особенностью системы стекло — бумага является то, что поверхность одного из склеиваемых материалов — стекла — отличается низкой шероховатостью. Это снижает роль механического фактора, связанного с затеканием клея в поры склеиваемых материалов.

Следует учитывать также, что чаще всего этикетка крепится к стеклянной поверхности вертикально, в результате чего на нее сразу после приклеивания действует сила тяжести, которая может приводить к сползанию этикетки и вытеканию клея из-под нее. Кроме того, сползание этикетки может происходить под действием тангенциальных напряжений, возникающих при соприкосновении наклеенных этикеток в процессе этикетирования и транспортировки. Наконец, после приклеивания этикетки в клеевом соединении возникают внутренние напряжения, которые могут приводить к отклеиванию этикетки с ее краев. Эти напряжения тем больше, чем сильнее стеклянная поверхность отличается от плоской.

Способность клея удерживаться на склеиваемой поверхности определяется химической природой клея и его реологическими характеристиками, кото-

рые в свою очередь в значительной мере зависят от химического состава основных компонентов, входящих в клей. Указанная способность клея обычно характеризуется понятием липкости [5]. Очевидно, что липкость клея для приклеивания бумажных этикеток к стеклянным поверхностям должна быть достаточной для того, чтобы исключить вытекание клея из-под этикетки до завершения формирования клеевого соединения. Для обеспечения достаточной липкости желательны наличие у этикеточного клея таких аномалий вязкости, как псевдопластичность и (или) тиксотропия, приводящих к возрастанию вязкости при снижении сдвиговой нагрузки и при возрастании промежутка времени после снятия нагрузки, т. е. после приклеивания этикетки к поверхности стеклянной тары.

Наиболее важной адгезионной характеристикой этикеточного клея является, по-видимому, клейкость [5], которая, в отличие от липкости, характеризует способность клея с течением времени давать клеевое соединение с прочностью, достаточной для того, чтобы обеспечить существование системы этикетка — клей — стеклянная поверхность как единое целое при этикетировании, при транспортировке и хранении готовых изделий. Количественной мерой клейкости может быть скорость нарастания прочности клеевого соединения, т. е. производная прочности по времени. Чем выше клейкость, тем скорее клеевое соединение достигает прочности, отвечающей прочности расслоения наименее прочного из соединяемых материалов — бумаги.

Несмотря на определяющее влияние вышеуказанных характеристик на качество этикеточных клеев, их изучению уделялось недостаточно внимания. Лишь недавно коллективом авторов, работающих в Белорусском государственном университете и в НИИ ФХП БГУ, была предложена и успешно применена методика количественной оценки прочности клеевого соединения [6], позволяющая определять клеящую способность этикеточных клеев на начальной стадии формирования клеевого шва, которая предопределяет возможность нежелательного сползания этикеток при их нанесении на упаковку.

Целью данной работы является обобщение экспериментальных данных по изучению реологических свойств и клеящей способности водных растворов различных полимеров, выступающих в качестве основы водорастворимых клеев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Динамическая вязкость растворов μ определялась с помощью ротационного вискозиметра «Rheotest 2» с использованием цилиндрических измерительных устройств.

Измерения проводили в широком интервале градиентов скорости сдвига при 20 °С. Отклонение температуры в процессе измерения не превышало 0,1 °С.

Для определения клеящей способности в системе стекло — адгезив — бумага использовался способ определения прочности клеевого соединения при сдвиге, модифицированный с учетом особенностей склеиваемых объектов.

Для количественной оценки адгезионных характеристик применялась разрывная машина РМУ-0,05-1 с пределами измерения нагрузки $(0—10) \pm 0,02$ кгс и

скоростями движения направляющего штока машины от 0 до 100 мм/мин. К подвижному штоку машины с помощью алюминиевого кольцевого зажима прикрепляли фрагмент стандартной стеклянной бутылки высотой 130 мм. Для термостатирования стеклянной поверхности использовалась металлическая проточная ячейка, которая была изготовлена строго по размерам стеклянной оболочки — фрагмента бутылки. В качестве субстрата использовались образцы писчей бумаги «KYMULTRA COPY» — А4-80 г/м² — 500, из которой изготавливались полосы длиной 150 мм и шириной 10 мм. На каждую полосу вручную наносился клеевой слой длиной 100 мм. Подготовленный таким образом образец приклеивался затем к поверхности фрагмента бутылки, термостатированного при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Свободный конец полосы бумаги закрепляли в неподвижном зажиме разрывной машины.

После приклеивания перед началом механических испытаний образцы выдерживались при 20°C в течение различных промежутков времени. Испытания на сдвиг проводились в условиях отсутствия искривлений оси склеенного образца в плоскости клеевого шва. Обязательным условием являлось совпадение оси приклеенного образца с осью приложения нагрузки и осью крепежных устройств.

Испытания осуществлялись постепенным наращиванием нагрузки до разрушения клеевого соединения. Скорость движения штока машины составляла 10 мм/мин. Максимальная нагрузка разрушения образцов регистрировалась по шкале разрывной машины.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ КУКУРУЗНОГО ДЕКСТРИНА

Водные растворы природных полисахаридов широко используются как клеи. Наибольшее применение среди природных полисахаридов нашли крахмал и его производные, в частности декстрины [1]. Декстриновые клеи широко используются для склеивания бумаги, а также для приклеивания бумажных этикеток.

В качестве объекта исследований использовали водные растворы декстрина кукурузного кислотного по ГОСТ 6034—74. Приготовление растворов проводили при комнатной температуре и при $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании, продолжительность перемешивания составляла 30 мин. Концентрация растворов варьировалась от 15 до 70 %.

Представление о реологическом поведении исследованных растворов кукурузного декстрина (КД) дает рис. 1.

Из рис. 1, а видно, что водные растворы КД с концентрацией 15—70 %, приготовленные при комнатной температуре, являются неньютоновскими жидкостями. Наиболее выраженная псевдопластичность наблюдается для растворов с концентрациями 50—70 % (рис. 1, а, кривые 4—6). Из растворов, приготовленных при $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$, псевдопластичностью обладают лишь те, у которых концентрация составляет 50—70 %, в то время как растворы, содержащие 15—30 % декстрина, практически ньютоновские жидкости (рис. 1, б, кривые 4—6 и 1—3 соответственно).

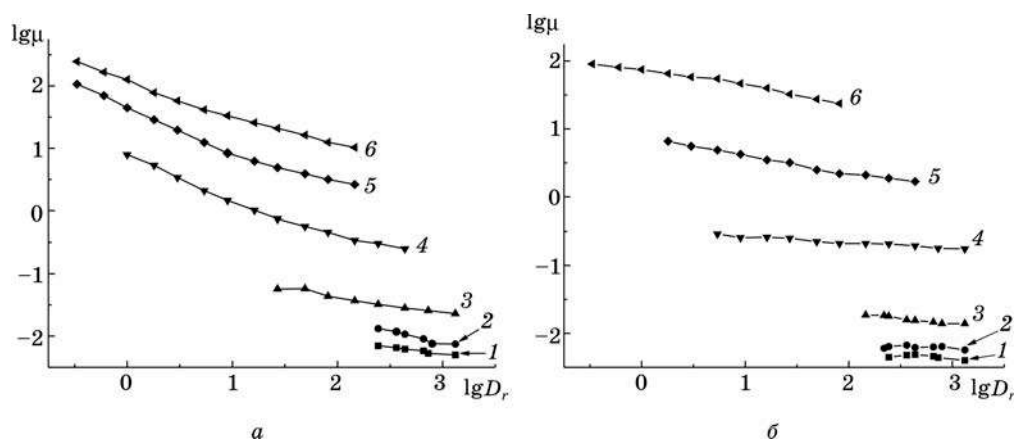


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости μ (Па · с) от скорости сдвига D_r (с^{-1}) в двойных логарифмических координатах для водных растворов КД, полученных смешением при 20 °С (а) и 65 ± 5 °С (б). Концентрация раствора, %: 1 — 15; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 50; 5 — 60; 6 — 70

Сравнение рис. 1, а и 1, б показывает, что при низких скоростях сдвига растворы КД, полученные при (65 ± 5) °С, имеют меньшую вязкость по сравнению с растворами, полученными при комнатной температуре, тогда как при высоких скоростях сдвига это различие сглаживается. Кроме того, нагревание приводит к получению менее псевдопластичных растворов.

Более высокие значения вязкости при низких скоростях сдвига и сильнее выраженная псевдопластичность водных растворов КД, полученных при комнатной температуре, свидетельствуют о повышенной, по сравнению с растворами, полученными при (65 ± 5) °С, концентрации узлов флуктуационной сетки зацеплений (ФСЗ) [7]. Аналогичное снижение концентрации узлов ФСЗ в водных растворах наблюдается и для многих других водорастворимых полимеров (полиакриламид, поливиниловый спирт и др.) [8].

Известно, что для крахмала, гидролизом которого получается декстрин, наблюдается увеличение концентрации узлов ФСЗ в водных растворах при повышении температуры, что связывают обычно с разрушением оболочек зерен природного полимера и соответствующим увеличением эффективной концентрации макромолекул в растворе [9]. По-видимому, процесс превращения крахмала в декстрин включает в себя и разрушение оболочек зерен. Поэтому повышение температуры смешения декстрина с водой от комнатной до (65 ± 5) °С сопровождается не повышением вязкости раствора и увеличением псевдопластичности, как у раствора крахмала, а, напротив, снижением вязкости и уменьшением псевдопластичности, как у растворов водорастворимых полярных синтетических полимеров.

Исследование клеящей способности водных растворов КД с концентрациями до 30 мас. % в системе стекло — адгезив — бумага показало, что эти растворы практически не в состоянии обеспечить соединение бумаги со стеклом. Водный раствор с концентрацией декстрина 50 % обеспечивает приклеивание бумаги к стеклу, однако прочность клеевого соединения настолько низка, что

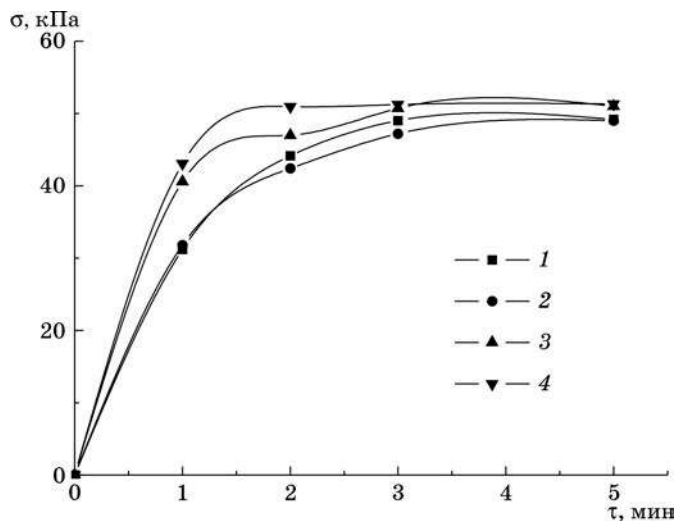


Рис. 2. Зависимость прочности клеевого соединения при сдвиге σ (кПа) от времени выдерживания τ (мин) для водных растворов КД различной концентрации. Концентрация раствора, %:
1, 2 — 60; 3, 4 — 70. Температура смешения, °C:
1, 3 — 20; 2, 4 — 65 ± 5

даже через 3 мин бумага отслаивается от стекла при попытке приложить нагрузку. На рис. 2 представлены данные по клеящей способности 60—70 % растворов КД.

Для 60—70 % растворов КД прочность клеевого шва σ возрастает с увеличением времени выдерживания и в пределе достигает величины, соответствующей прочности на разрыв сухой полоски бумаги. Время схватывания, как видно из рис. 2, составляет 2—3 мин, что ниже, чем у импортных этикеточных клеев, для которых оно составляет 4—7 мин. Температурный режим приготовления водных растворов КД мало сказывается на их адгезионных свойствах. По-видимому, отсутствие прямой связи между реологическими и адгезионными свойствами водных растворов КД, полученных при разных температурах, обусловлено особенностями механизма формирования клеевого шва. Более низкие значения вязкости водного раствора КД, полученного при $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$, обеспечивают ускоренное удаление воды из клеевого шва и, как следствие, увеличение вязкости раствора до величин, характерных для раствора декстрина, полученного при комнатной температуре.

Следует отметить, что водные растворы КД, полученные при $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$, могут дольше храниться. Особенно это характерно для концентрированных растворов. Например, для 50 % раствора, полученного при комнатной температуре, появление плесени наблюдалось уже после 3 недель хранения в сухом прохладном помещении, тогда как для раствора, полученного при $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$, — только после 2 месяцев хранения.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗАТА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО (ПАН) ВОЛОКНА НИТРОН

О принципиальной возможности получения этикеточных клеев на основе продуктов щелочного гидролиза ПАН-содержащих волокон впервые упоминается в работах [10, 11], описывающих результаты предварительных исследований.

В качестве объекта изучения был использован гидролизат ПАН волокна нитрон Д, представляющий собой водно-солевой раствор сополимера акриламида с акрилатом натрия (САА). Концентрация сополимера в исходном растворе составляла 20,9 %, мольное соотношение концентраций акриламидных и акрилатных звеньев равнялось 3,3 : 6,7, концентрация ацетата натрия в водном растворе — 3,0 %.

Известно, что водно-солевые растворы продуктов щелочного гидролиза ПАН волокон при концентрации полимера в растворе, достигающей 20 %, представляют собой ньютоновские жидкости, для которых величина динамической вязкости μ не зависит от скорости сдвига D_r , а зависимость напряжения сдвига τ от D_r линейна [12]. С увеличением концентрации полимера в растворе можно было ожидать усиления межцепного взаимодействия и, как следствие, перехода характера течения гидролизата из ньютоновского в неньютоновский. В связи с этим для исследуемого гидролизата было проведено определение его реологических свойств при 20 °С в широком диапазоне концентраций (от 20,9 до 32,6 %).

На рис. 3 представлены зависимости вязкости μ от скорости сдвига D_r для исследуемых растворов различной концентрации.

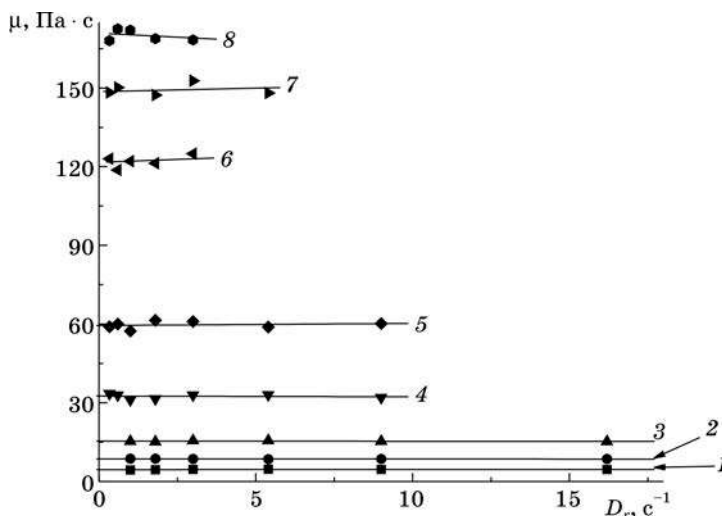


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости μ (Па · с) от скорости сдвига D_r (с^{-1}) для растворов гидролизата ПАН волокна.
Концентрация растворов, %:

1 — 20,9; 2 — 22,9; 3 — 25,1; 4 — 27,2; 5 — 29,6; 6 — 31,4;
7 — 32,2; 8 — 32,6

Почти во всех случаях эти зависимости представляют собой прямые, параллельные оси абсцисс. Только наиболее концентрированный из исследованных растворов (32,6 %) проявил слабую псевдопластичность. Для остальных растворов различной концентрации величины μ не зависят от D_r . Следовательно, растворы гидролизата, имеющие концентрацию до 32,6 %, представляют собой ньютоновские жидкости. Их вязкость однозначно описывается значением μ .

Несмотря на то что растворы гидролизата нитрона в широком диапазоне концентраций сополимера остаются ньютоновскими жидкостями, усиление межцепного взаимодействия в растворах с увеличением концентрации, о чем свидетельствовало повышение вязкости растворов с ростом их концентрации, позволяло надеяться на улучшение их клеящей способности.

На рис. 4 приведены кривые нарастания прочности клеевого соединения при сдвиге от продолжительности выдерживания его с момента приклеивания бумаги к стеклу до начала механического испытания для растворов указанного гидролизата различной концентрации. Концентрацию раствора гидролизата увеличивали от 22,9 до 32,6 % путем упаривания.

Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации раствора клеящая способность гидролизата возрастает, что находит отражение в увеличении значений σ при одинаковом времени выдерживания и в снижении времени схватывания. Однако полученные данные свидетельствуют также о том, что увеличение концентрации сополимера до значений, превышающих ~30 %, уже почти не сказывается на величине σ . По-видимому, при достижении такой концентрации гидролизата в растворе начинают сказываться эффекты, связанные с затруднением диффузии воды из концентрированных растворов полимеров.

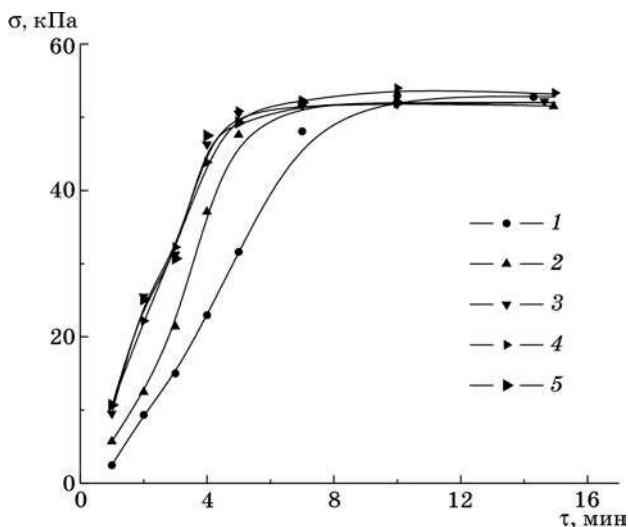


Рис. 4. Зависимость прочности клеевого соединения при сдвиге σ (кПа) от времени выдерживания τ (мин) для растворов гидролизатов нитрона Д.
Концентрация растворов, %:
1 — 22,9; 2 — 25,1; 3 — 29,6; 4 — 31,4; 5 — 32,6

Регулирование клеящей способности растворов гидролизатов ПАН волокна путем воздействия ионизирующего излучения

Как уже отмечалось ранее, заметные изменения клеящей способности растворов гидролизата нитрона Д реализуются лишь при изменении концентрации полимера. Однако все это справедливо только для растворов гидролизатов, содержащих макромолекулы с неразветвленной структурой.

Нами была исследована клеящая способность растворов гидролизата ПАН волокон, полученных на основе исходного раствора с концентрацией полимера 22,9 %, содержащего 67 % акрилатных звеньев, нейтрализованного уксусной кислотой, и дополнительно подвергнутых воздействию γ -излучения дозами, приводящими к увеличению разветвленности и молекулярной массы макромолекул, но не вызывающими образование гель-фракции. Дозы облучения составили 6, 8, 10 и 12 кГр.

На рис. 5 представлены кривые течения растворов гидролизата нитрона Д с мольной концентрацией акрилатных звеньев в макромолекулах 67 %, нейтрализованного уксусной кислотой, в зависимости от поглощенной дозы γ -излучения.

Из рис. 5 можно видеть, что уже при величине поглощенной дозы 6 кГр вязкость раствора гидролизата значительно повышается по сравнению с исходным раствором, причем меняется характер течения раствора, т. е. он становится псевдопластичной жидкостью. Такое значительное влияние облучения на реологические свойства связано, по-видимому, с изменением пространственной структуры макромолекул сополимера акриламида с акрилатом натрия за счет разветвления макромолекул, а также с повышением молекулярной массы.

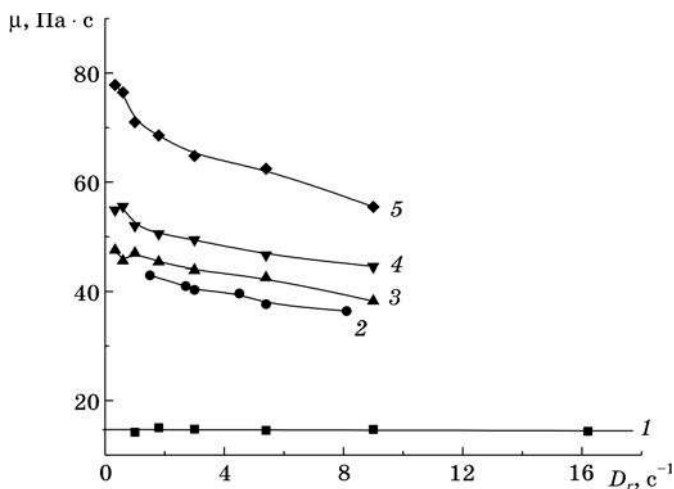


Рис. 5. Кривые течения растворов гидролизата нитрона Д после облучения дозой, кГр:
1 — необлученный; 2 — 6; 3 — 8; 4 — 10; 5 — 12

Изменение реологических свойств растворов гидролизатов по сравнению с исходным необлученным раствором должно было отразиться на их клеящей способности.

На рис. 6 представлена зависимость прочности клеевого соединения от времени выдерживания для растворов гидролизатов в зависимости от поглощенной дозы γ -излучения.

Из рис. 6 видно, что с увеличением дозы облучения закономерно улучшается клеящая способность растворов гидролизата. Такой эффект, возможно, связан с повышением вязкости и возникновением псевдопластичности.

Следует отметить, что во всех случаях при использовании в качестве клея гидролизата нитрона на участке кривой зависимости прочности клеевого соединения от времени выдерживания, соответствующего нарастанию прочности при возрастании времени выдерживания, разрушение клеевого соединения происходило когезионно по адгезиву. Спустя определенное время, соответствующее выходу кривой зависимости прочности клеевого соединения от продолжительности выдерживания на плато, характер разрушения принципиально изменяется, т. е. вместо разрушения по концентрированному водно-солевому раствору продукта щелочного гидролиза ПАН волокна наблюдается разрыв полоски бумаги.

Высокая клеящая способность облученных растворов гидролизатов ПАН волокна по отношению к целлюлозосодержащим субстратам, в том числе к семенам сельскохозяйственных культур и вегетирующим растениям, позволила разработать новое биотехническое средство для предпосевной обработки семян зерновых культур и льна, известное как препарат «Гисинар» [13]. В работах, выполненных сотрудниками лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров НИИ ФХП, кафедр высокомолекулярных соединений и

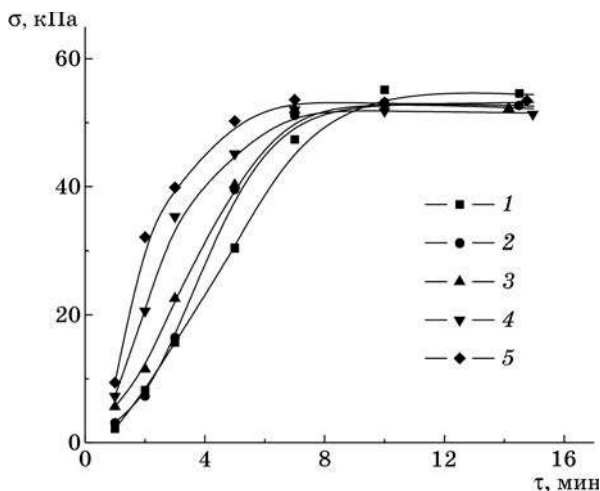


Рис. 6. Зависимость прочности клеевого соединения σ (кПа) от времени выдерживания τ (мин) для растворов гидролизатов нитрона Д после облучения дозой, кГр: 1 — необлученный; 2 — 6; 3 — 8; 4 — 10; 5 — 12

радиационной химии и химической технологии Белгосуниверситета, посвященных различным аспектам создания этого препарата [14—18], среди прочего, исследовано влияние ионизирующего облучения на удерживание на семенах защитных и защитно-стимулирующих композиций сельскохозяйственно-го назначения, включающих препарат «Гисинар».

Адгезионные свойства определяли на модельной системе твердый субстрат — адгезив — целлюлоза по методике, описанной в статье [6], а также по стандартной методике определения качества протравливания, применяемой в контрольно-токсикологической лаборатории ГУ «Главная государственная инспекция по семеноводству, карантину и защите растений» Минсельхозпрода Республики Беларусь, и специальной методике для инкрустированных семян, разработанной в НИИ ФХП БГУ. В соответствии с последней методикой образцы инкрустированных семян помещали в прибор СИТАН ПК 2, работающий в режиме вибрационного встряхивания, на сито, размер ячеек которого не превосходил их собственный размер. Об адгезионных свойствах препарата судили по степени осыпания протравителя. В таблице представлены результаты определения степени осыпания протравителя «Винцит» с поверхности семян ячменя и ржи, обработанных защитно-стимулирующими составами, включающими «Винцит», гидрогумат и препарат «Гисинар» на основе необлученного и облученного гидролизата ПАН волокна (доза облучения 34,2 кГр) в качестве пленкообразователя. Для сравнения представлены данные для защитного состава, не содержащего полимерного пленкообразователя и физиологически активного вещества (гидрогумат).

**Зависимость степени осыпания протравителя
с поверхности обработанных семян от состава композиции**

| Основные компоненты композиции | Степень осыпания, % | |
|--|---------------------|------|
| | ячмень | рожь |
| Препарат «Винцит» + вода | 20 | 16 |
| Препарат «Винцит» + необлученный гидролизат ПАН волокна + + гидрогумат + вода | 10 | 10 |
| Препарат «Винцит» + облученный гидролизат ПАН волокна + + гидрогумат + вода | — | 8 |

Видно, что степень осыпания препарата «Винцит» при введении в защитно-стимулирующий состав полимерного пленкообразователя снижается в 1,6—2 раза, причем более высокими адгезионными свойствами обладает препарат «Гисинар» на основе облученного гидролизата ПАН волокна.

Регулирование клеящей способности растворов гидролизатов ПАН волокна за счет применения добавок кукурузного декстрина

Как известно, макромолекулы декстрина, являющегося производным крахмала, содержат большое количество свободных гидроксильных групп. Можно было ожидать, что использование декстрина в композиции с растворами гидролизата ПАН волокна приведет к усилению межмолекулярного взаимодействия

за счет образования водородных и других связей (по типу ван-дер-ваальсовых) между функциональными группами декстрина и САА, образующегося при щелочном гидролизе ПАН волокна. Такое усиление межцепного взаимодействия должно было бы привести и к улучшению клеящей способности композиции раствора гидролизата с декстрином по сравнению с исходным гидролизатом.

При исследовании влияния добавок декстрина на реологические и адгезионные свойства гидролизатов ПАН волокна в качестве исходного использовался раствор с концентрацией полимера 22,2 %. Исследовались реологические свойства и клеящая способность растворов гидролизата, содержащих 10, 15 и 20 % декстрина по отношению к общей массе раствора.

На рис. 7 представлены кривые течения исходного раствора гидролизата нитрона Д и растворов, содержащих добавки декстрина.

Из рис. 7 можно видеть, что добавление декстрина в исходный раствор гидролизата вызывает повышение вязкости и придает растворам псевдопластичность. Следует отметить, что вязкость 20 % водного раствора кукурузного декстрина составляет 16,2 мПа · с.

Такое изменение реологических свойств должно было отразиться и на клеящей способности.

На рис. 8 представлена зависимость прочности клеевого соединения от времени выдерживания для исходного раствора гидролизата нитрона Д и растворов, содержащих добавки декстрина.

Из рис. 8 видно, что растворы, содержащие добавку декстрина, имеют лучшую клеящую способность, чем исходный раствор гидролизата, причем с увеличением концентрации декстрина в композиции улучшается и клеящая спо-

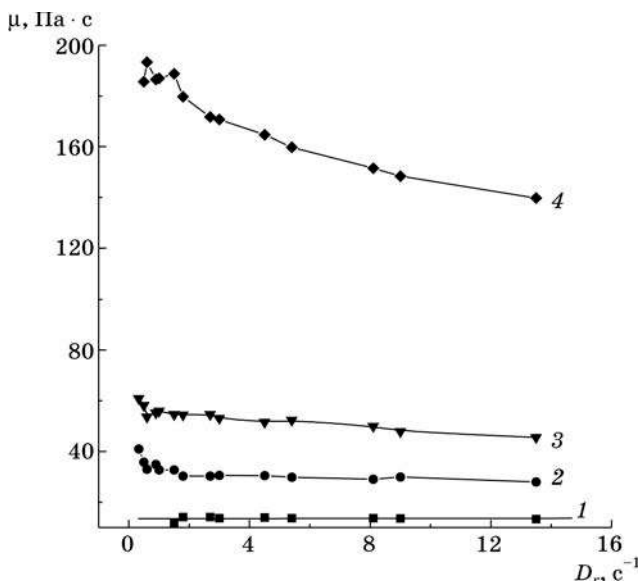


Рис. 7. Кривые течения растворов гидролизатов ПАН волокна нитрон Д, содержащих добавки декстрина. Концентрация декстрина, %:
1 — 0; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20

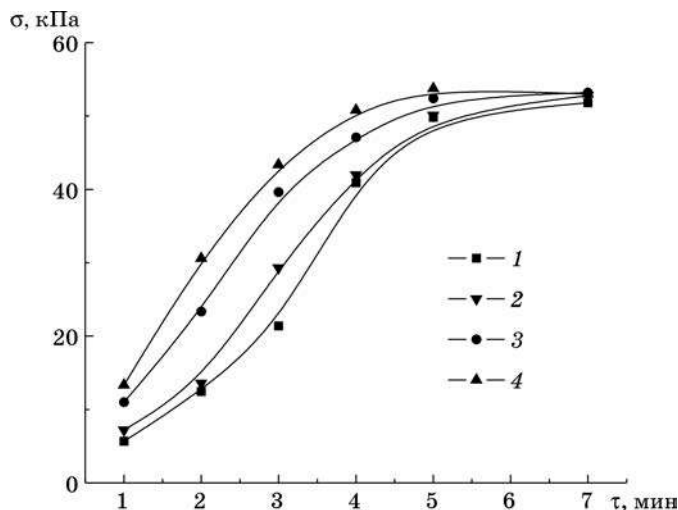


Рис. 8. Зависимость прочности клеевого соединения σ (кПа) от времени выдерживания τ (мин) для растворов гидролизата ПАН волокна, содержащих добавки декстрина.

Концентрация декстрина, %:

1 — 0; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20

способность. Наилучшими адгезионными свойствами обладает раствор, содержащий 20 % декстрина, однако его вязкость настолько высока (см. рис. 7), что это затрудняет его практическое применение в качестве клея. Оптимальным соотношением реологических свойств и клеящей способности обладает раствор, содержащий 15 % декстрина.

КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА (ПАА)

Известно, что водные растворы ПАА используются при проклейке бумаги [19]. Исследовалась также возможность использования ПАА и в качестве клея для приклеивания бумажных этикеток к стеклу [20].

В настоящей работе в качестве исходного полимера применяли ПАА, синтезированный в лабораторных условиях из акриламида производства АО «REANAL» (Венгрия) с использованием окислительно-восстановительной иницирующей системы — персульфат аммония и сульфит натрия. Были получены образцы низкомолекулярного ПАА (ПАА НМ) с $M_n 9,6 \cdot 10^3$ и высокомолекулярного ПАА (ПАА ВМ) с $M_n 7,6 \cdot 10^5$ (ПАА ВМ I) и $2,9 \cdot 10^6$ (ПАА ВМ II). Гидролизаты ПАА (ГПАА) получали щелочным гидролизом раствора ПАА с добавлением рассчитанного количества NaOH. Степень гидролиза β варьировалась в пределах 7—46 %. Концентрации растворов изменялись от 1 до 7 %.

Общее представление о характере течения водных растворов ПАА и ГПАА дают полученные при 20 °С кривые течения (рис. 9).

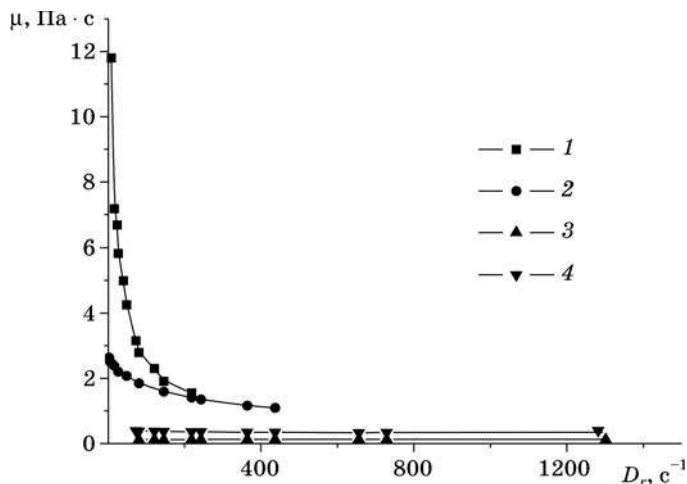


Рис. 9. Зависимость динамической вязкости 7 % водных растворов ПАА от скорости сдвига при 20 °С:
1 — ПАА ВМ I; 2 — ГПАА ВМ I ($\beta = 0,36$);
3 — ПАА НМ; 4 — ГПАА НМ ($\beta = 0,07$)

Видно, что динамическая вязкость водных растворов ПАА ВМ I и ГПАА ВМ существенно зависит от скорости сдвига, в то время как вязкость растворов ПАА НМ и ГПАА НМ практически не зависит от скорости сдвига. Таким образом, водные растворы ПАА ВМ I и ГПАА ВМ I являются псевдопластическими жидкостями, тогда как растворы ПАА НМ и ГПАА НМ — ньютоновскими.

Щелочной гидролиз ПАА НМ приводит к увеличению динамической вязкости растворов. Подобное изменение вязкости, типичное для превращений неионогенного ПАА в ионогенный, характерно для разбавленных растворов. Следовательно, даже 7 % растворы ПАА НМ могут рассматриваться как разбавленные.

Характер изменения динамической вязкости растворов ПАА ВМ I при гидролизе зависит от скорости сдвига, при которой определялась динамическая вязкость. При низких скоростях сдвига щелочной гидролиз ПАА ВМ I сопровождается снижением динамической вязкости растворов любой концентрации, в отличие от того, что наблюдалось для ПАА НМ. Наблюдаемый эффект может быть объяснен следующим образом. При гидролизе ПАА любой молекулярной массы появление в макромолекулах одноименно заряженных $-\text{COO}^-$ -групп должно приводить к распрямлению цепей и соответствующему увеличению вязкости, что наблюдалось для 7 % растворов ГПАА НМ. В случае ГПАА ВМ расстояние между макромолекулярными клубками значительно меньше, чем в случае ГПАА НМ. Поэтому цепи не могут распрямляться с образованием новых водородных связей с макромолекулами гидролизата. Напротив, поскольку часть групп $-\text{CONH}_2$ превратилась в $-\text{COO}^-$ -группы, концентрация водородных связей между макромолекулами ПАА ВМ I в результате гидролиза снижается, что и приводит к уменьшению вязкости.

Подобные эффекты проявляются и на зависимостях величин вязкости от скорости сдвига для ПАА ВМ I и ПАА ВМ II с разной степенью гидролиза (рис. 10, 11).

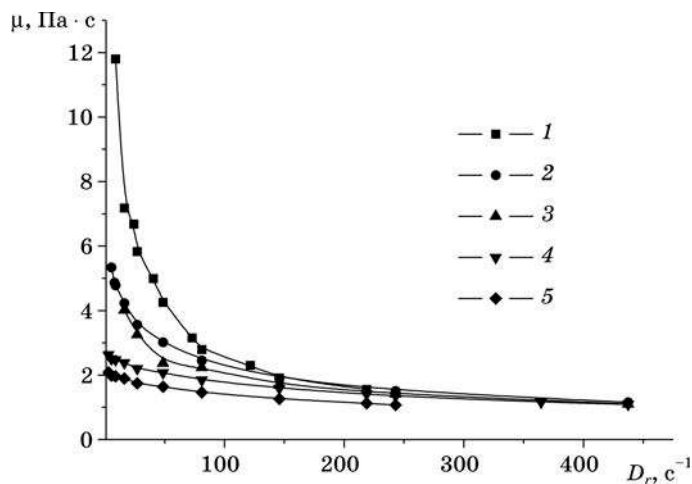


Рис. 10. Зависимость динамической вязкости 7 % водных растворов ПАА ВМ I и его гидролизатов от скорости сдвига при 20 °С:

1 — ПАА ВМ; 2 — GPAА ВМ ($\beta = 0,08$); 3 — GPAА ВМ ($\beta = 0,17$);
4 — GPAА ВМ ($\beta = 0,36$); 5 — GPAА ВМ ($\beta = 0,46$)

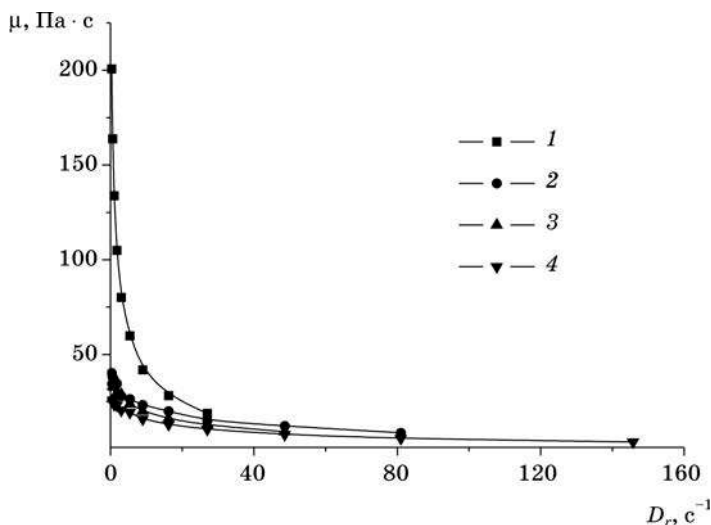


Рис. 11. Зависимость динамической вязкости 7 % водных растворов ПАА ВМ II и его гидролизатов от скорости сдвига при 20 °С:

1 — ПАА ВМ; 2 — GPAА ВМ ($\beta = 0,17$); 3 — GPAА ВМ ($\beta = 0,36$);
4 — GPAА ВМ ($\beta = 0,46$)

Растворы более гидролизованного ПАА ВМ I и ПАА ВМ II в меньшей степени склонны к уменьшению вязкости при увеличении скорости сдвига, т. е. их псевдопластичность выражена слабее, чем растворов негидролизованного ПАА ВМ I и ПАА ВМ II.

При высоких скоростях сдвига вязкость гидролизатов ПАА ВМ I и ПАА ВМ II может быть равной или даже более низкой, чем негидролизованных полимеров. Это обусловлено, по-видимому, тем, что дополнительное механическое воздействие на раствор, которое проявляется при высоких скоростях сдвига, оказывает на межмолекулярные водородные связи между $-\text{CONH}_2$ -группами исходного ПАА ВМ такое же действие, как и превращение части $-\text{CONH}_2$ -групп в $-\text{COO}^-$ при гидролизе.

При исследовании клеящих свойств растворов ПАА НМ и ГПАА НМ было обнаружено, что при любом времени выдерживания склеенного образца разрушение клеевого соединения происходит адгезионно, по границе раздела стекла с клеем. Отсутствие стадии разрушения клеевого соединения по жидкому клею затрудняет использование ПАА НМ и ГПАА НМ в качестве этикеточных клеев, поскольку этикетки легко отслаиваются от стеклянной тары при этикетировании, особенно при использовании высокоскоростных автоматов.

При использовании в качестве этикеточных клеев ГПАА ВМ II соотношение акриламидных и акрилатных звеньев в макромолекуле сказывается в первую очередь на величине промежутка времени от формирования клеевого соединения до приложения сдвиговой нагрузки, при котором происходит изменение характера его разрушения. Для негидролизованного ПАА ВМ это время составляет менее 1 мин (примерно 15 с), для ГПАА ВМ с β , равным 0,17 и 0,36, — примерно 1—2 мин, для ГПАА ВМ с β , равным 0,46, — примерно 2—3 мин. Таким образом, с увеличением степени гидролиза время схватывания клея увеличивается.

Прочность клеевого соединения бумаги со стеклом во всех случаях возрастает по мере увеличения промежутка времени между формированием клеевого соединения и испытанием его на сдвиг, достигая через 10—20 мин предельного значения, которое для ПАА ВМ II и ГПАА ВМ II отвечает прочности сухой бумаги (рис. 12 а, б).

Для ПАА НМ и ГПАА НМ предельное значение прочности оказывается более низким в 2 раза. Однако наблюдаемые значения прочности для разных клеев отвечают разным механизмам разрушения. Для исходного негидролизованного ПАА ВМ II даже через 1 мин после склеивания при сдвиге разрушается бумага. Низкие значения прочности обусловлены высоким содержанием воды в бумаге. По мере увеличения времени с момента приклеивания бумаги к стеклу до начала испытания вода из клеевого соединения через капиллярно-пористую систему бумаги испаряется, и прочность бумаги, определяющая прочность клеевого соединения, возрастает. Для гидролизатов ПАА ВМ за то время, когда реализуется когезионный механизм разрушения клеевого соединения по жидкому клею, наблюдаемые значения прочности на сдвиг отвечают прочности клея. При увеличении времени с момента приклеивания бумаги к стеклу до начала испытания разрушается бумага, вначале мокрая, а затем высохшая.

Значительный интерес представляют величины прочности при сдвиге для клеев, разрушающихся по жидкому адгезиву. Среди изученных в настоящей

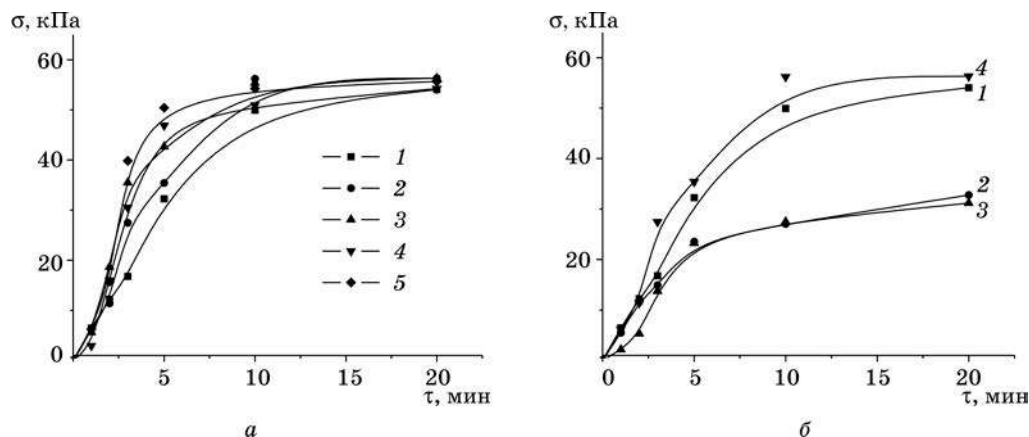


Рис. 12. Зависимость прочности клеевого соединения при сдвиге σ (кПа) от времени выдерживания τ (мин):

a — полимер: 1 — ПАА ВМ II; 2—5 — ГПАА ВМ II; степень гидролиза (β): 2 — 0,17; 3 — 0,36; 4, 5 — 0,46; концентрация раствора, %: 1—4 — 7; 5 — 16; *б* — полимер: 1 — ПАА ВМ II; 2 — ПАА НМ; 3 — ГПАА НМ; 4 — ГПАА ВМ II; степень гидролиза (β): 3, 4 — 0,36; концентрация раствора, %: 1—4 — 7

работе клеев к таким относятся только ГПАА ВМ II. Значения прочности клеевого соединения при сдвиге для ГПАА ВМ II, отличающихся соотношением акриламидных и акрилатных групп в макромолекулах, определенные спустя 1 мин после формирования клеевого соединения, когда разрушение происходит когезионно по жидкому клею, составляют 6,2, 5,6 и 2,9 кПа с β , равным 0,17, 0,36, 0,46 соответственно. Следовательно, с увеличением степени гидролиза клеящие свойства ГПАА ВМ II ухудшаются.

Снижение показателей клеящих свойств ГПАА ВМ II по мере увеличения степени гидролиза обусловлено уменьшением вязкости раствора. Представленные на рис. 13 данные по зависимости динамической вязкости ГПАА ВМ II от скорости сдвига свидетельствуют о том, что при малых скоростях сдвига, сопоставимых с существующими при испытаниях клеевого соединения на сдвиг, значения динамической вязкости резко уменьшаются по мере увеличения степени гидролиза. С увеличением степени гидролиза возрастает содержание карбоксилатных групп в макромолекулах, что приводит к усилению их взаимного отталкивания и снижению эффективной концентрации узлов флуктуационной сетки зацеплений. В результате в жидком клее снижается межмолекулярное взаимодействие и прочность клеевого соединения, разрушающегося по жидкому клею, снижается.

Для улучшения клеящих свойств ГПАА ВМ II с высоким содержанием акрилатных групп можно увеличить концентрацию раствора полимера. Например, для ГПАА с $\beta = 0,46$ увеличение концентрации раствора с 7 до 16 % приводит к существенному возрастанию вязкости раствора, усилению межмолекулярного взаимодействия, в результате чего прочность клеевого соединения на начальной стадии его формирования значительно возрастает — от 2,9 до 6,3 кПа.

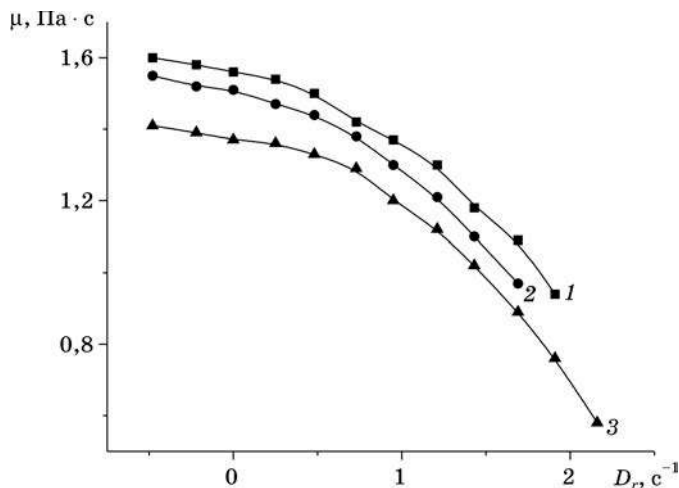


Рис. 13. Зависимость вязкости μ (Па · с) 7 % водных растворов ГПАА ВМ от скорости сдвига D_r (с⁻¹). Степень гидролиза (β):
1 — 0,17; 2 — 0,36; 3 — 0,46

Представлялось интересным изучить свойства клеевых композиций полимеров АА и их гидролизатов в смеси с КД. Изучение клеящей способности ПАА и ГПАА с КД показало, что разрушение клеевого соединения при добавлении КД к ПАА ВМ II не изменяется и остается когезионным по фактуре бумаги. Для клеевых композиций ГПАА ВМ II с КД разрушение клеевого соединения зависит от соотношения акриламидных и акрилатных звеньев. Так, для смеси КД с ГПАА ВМ II с $\beta = 0,17$ клеевое соединение разрушается когезионно по фактуре бумаги, для остальных гидролизатов характер разрушения клеевого соединения остается прежним. Добавление КД к гидролизатам уменьшает промежуток времени от формирования клеевого соединения до приложения сдвиговой нагрузки, при котором происходит изменение характера его разрушения. Для смеси КД с ПАА ВМ II и ГПАА ВМ II с $\beta = 0,17$ это время составляет менее 1 мин (примерно 15 с), для ГПАА ВМ II с $\beta = 0,36$ и 0,46 — примерно 1—2 мин. Таким образом, добавление КД к гидролизатам позволяет уменьшить влияние их природы на время схватывания клея.

Для ПАА НМ и его гидролизата добавление КД не приводит к изменению характера разрушения клеевого соединения.

Из рис. 14, на котором представлены зависимости прочности клеевого соединения при сдвиге от времени выдерживания, видно, что при добавлении полисахарида к исследуемым образцам прочность клеевого соединения бумаги со стеклом во всех случаях возрастает и достигает через 10—20 мин предельного значения.

Значительный интерес представляет сравнение величин прочности при сдвиге для клеевых композиций ГПАА ВМ с полисахаридом и без него, разрушающихся по жидкому клею. Значения прочности клеевого соединения при сдвиге для смеси ГПАА ВМ с КД, определенные спустя 1 мин после формиро-

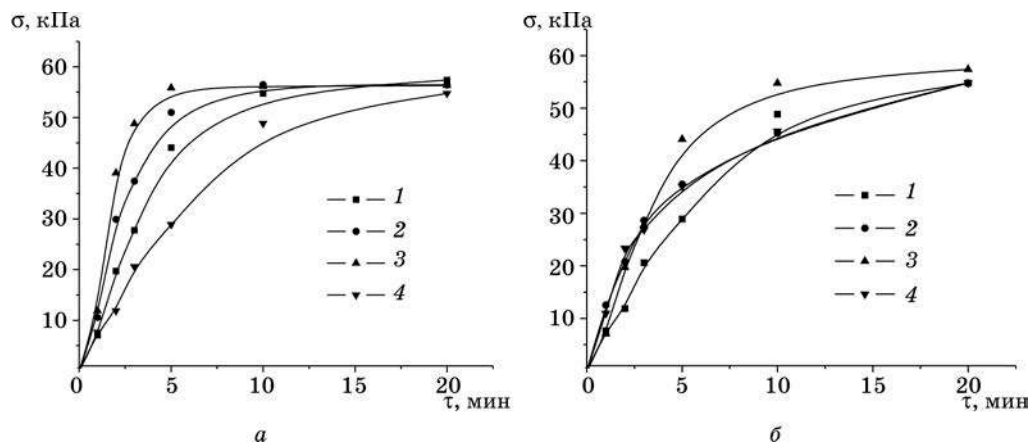


Рис. 14. Зависимость прочности клеевого соединения при сдвиге σ (кПа) от времени выдерживания τ (мин) для смеси 7 % водных растворов ПАА и ГПАА с КД:
а — полимер: 1 — ГПАА ВМ II; 2, 3 — ГПАА ВМ II; 4 — ПАА ВМ II; степень гидролиза (β): 1 — 0,17; 2 — 0,36; 3 — 0,46; концентрация КД 20 %; б — полимер: 1 — ПАА ВМ II; 2 — ПАА НМ; 3 — ГПАА ВМ II; 4 — ГПАА НМ; степень гидролиза (β): 3 — 0,17; 4 — 0,16; концентрация КД 20 %

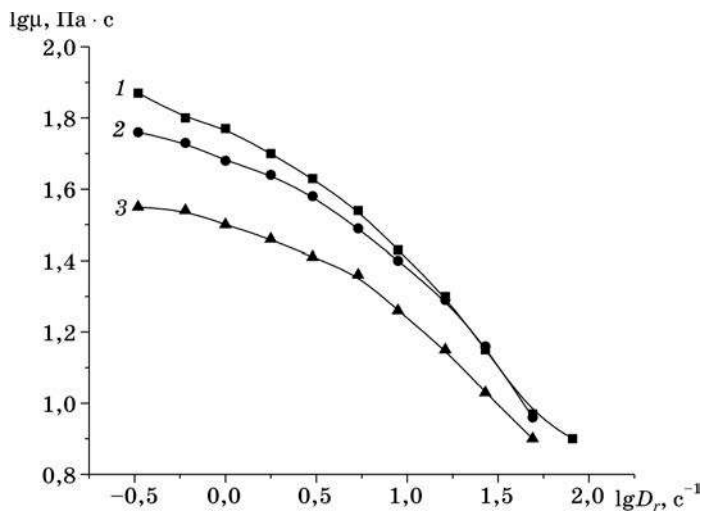


Рис. 15. Зависимость вязкости μ (Па · с) от скорости сдвига D_r (с⁻¹) для смеси КД с водными растворами ГПАА ВМ II с $\beta = 0,17$ (1), 0,36 (2) и 0,46 (3). Концентрация КД 20 %

вания клеевого соединения, когда разрушение происходит по жидкому клею, составляют 10,6 и 11,9 кПа с β , равным 0,36 и 0,46 соответственно, что в 2—5 раз выше прочности этих растворов без полисахарида. Следовательно, добавление КД к ГПАА ВМ позволяет улучшить их клеящие свойства с увеличением степени гидролиза.

Увеличение показателей клеящих свойств клеевых композиций ГПАА ВМ с КД по мере увеличения степени гидролиза обусловлено увеличением вязкости раствора. Данные, представленные на рис. 13 и 15 по зависимости динамической вязкости ГПАА ВМ и ГПАА ВМ в смеси с полисахаридом, свидетельствуют о том, что при малых скоростях сдвига значения динамической вязкости при добавлении КД увеличиваются в сравнении с исходными образцами ГПАА ВМ.

Это, вероятно, обусловлено тем, что добавление КД приводит к снижению взаимного отталкивания карбоксилатных групп. В результате в жидком клее возрастает межмолекулярное взаимодействие и прочность клеевого соединения, разрушающегося по жидкому клею, увеличивается.

Таким образом, проведенные исследования по изучению реологических свойств и клеящей способности различных водорастворимых полимеров позволили сделать следующие выводы.

1. Показано, что водные растворы КД с концентрацией не менее 60 % могут использоваться в качестве этикеточных клеев в системе стекло — бумага. Такие клеи обладают выраженными псевдопластическими свойствами, что придает им хорошую клейкость. Кроме того, клеи на основе КД обладают достаточно низким временем схватывания.

2. Водно-солевые растворы гидролизата ПАН волокна нитрон с концентрацией полимера не ниже 22,9 % также проявляют хорошие клеящие свойства, несмотря на то, что у них практически отсутствует псевдопластичность. Показана возможность улучшения клеящей способности клеев на основе гидролизата нитрона за счет применения γ -облучения и добавок КД, придающих клеям псевдопластические свойства и увеличивающих их вязкость.

3. Высокая адгезионная способность растворов гидролизатов ПАН волокна нитрон по отношению к целлюлозосодержащим субстратам позволяет использовать их в качестве прилипателя при обработке семян сельскохозяйственных культур защитными и защитно-стимулирующими составами.

4. Установлено, что водные растворы ПАА ВМ и его гидролизатов имеют хорошую клеящую способность, которая снижается с увеличением степени гидролиза. Это ухудшение клеящей способности связано со снижением вязкости растворов ГПАА с увеличением степени гидролиза и уменьшением выраженности псевдопластических свойств. Растворы ПАА НМ не представляют интереса в качестве этикеточных клеев. Показана целесообразность применения добавок декстрина для улучшения клеящей способности растворов ПАА НМ и ГПАА НМ, а также растворов ПАА ВМ и ГПАА ВМ низких концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрейдин А. С. Полимерные водные клеи. М., 1985.
2. Бражникова М. М. // Упаковка и этикетка в Белоруссии. 2001. № 1-2. С. 32—33.
3. The water margin // Adhes. Technol. 2000. Vol. 17, № 5. P. 19—20.
4. Круль Л. П., Бражникова М. М., Бражникова Л. Ю., Гринюк Е. В. // Технологии переработки и упаковки. 2002. № 2. С. 28—30.
5. Москвитин Н. И. Физико-химические основы склеивания и прилипания. М., 1974.

6. Бражников М. М., Гринюк Е. В., Бражникова Л. Ю., Круль Л. П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2002. № 2. С. 91—93.
7. Бресткин Ю. В., Френкель С. Я., Зоолошев З. В. и др. // Высокомол. соедин. 1994. Т. 36А, № 8. С. 1281—1286.
8. Николаев А. Ф., Охрименко Т. И. Водорастворимые полимеры. Л., 1979.
9. Химия и технология крахмала. Промышленные вопросы / Пер. с англ. Н. Н. Трегубова. М., 1975.
10. Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Бражников М. М. и др. // Материалы, технологии, инструменты. 1998. Т. 3, № 2. С. 93.
11. Бражников М. М., Круль Л. П., Матусевич Ю. И. и др. // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности. Материалы конф.: Сб. ст. Минск, 1999. С. 159—161.
12. Круль Л. П., Бражников М. М., Гринюк Е. В. и др. // Высокомол. соедин. Сер. Б. 2003. Т. 45, № 4. С. 678—682.
13. Каталог пестицидов и удобрений, разрешенных для применения в Республике Беларусь (справ. изд.) / Авт.-сост. А. В. Масеенко, Л. В. Барыбкина, Н. В. Галякевич и др. Минск, 2002. С. 26.
14. Рыбак А. С., Гринюк Е. В., Климец Т. Г. и др. // Химия высок. энергий. 2003. Т. 37, № 4. С. 265—267.
15. Круль Л. П., Якимцова Л. Б., Гринюк Е. В. и др. // Прикладные аспекты химии высоких энергий: Тез. докл., Москва, 26—28 окт. 2004 г. М., 2004. С. 54—55.
16. Бутовская Г. В., Матусевич Ю. И., Жук А. В. и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2006. Т. 11, № 2. С. 74—78.
17. Круль Л. П., Мамаев О. И. // Белорусское сельское хозяйство. 2006. № 4(48). С. 42—44.
18. Круль Л. П., Мамаев О. И., Фомина Е. К., Бражникова Л. Ю. // Белорусское сельское хозяйство. 2007. № 3(59). С. 40—42.
19. Абрамова Л. И., Байбурдов Т. А., Григорян Э. П. и др. Полиакриламид. М., 1992.
20. Якимцова Л. Б., Иванова Т. А., Бражников М. М., Круль Л. П. // Сб. докл. междунар. науч.-техн. конф. «Полимерные композиты-2000». Гомель, 2000. С. 197—201.



Л. П. Круль, Ю. И. Матусевич,
Л. Б. Якимцова, Г. В. Бутовская

СОПОЛИМЕРЫ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ОПТИЧЕСКИХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

Разработка новых и совершенствование известных оптических информационных технологий относятся к числу наиболее интенсивно развивающихся направлений в науке и технике. Это связано с тем, что их возможности по скорости и объему передачи информации, а также по быстродействию отдельных элементов значительно шире возможностей микроэлектроники [1].

В ряду материалов для оптических регистрирующих сред, обладающих высокой прозрачностью в видимой области и относительной стабильностью записанной в них информации в широком диапазоне температур, значительное место занимают полимерные материалы, в частности полиметилметакрилат (ПММА) [2—4]. Из него можно формировать оптически прозрачные пластины и пленки, пригодные для записи, хранения и воспроизведения информации. Недостатками материалов на основе ПММА являются низкие показатели термических и адгезионных свойств, которые затрудняют их использование в оптических регистрирующих средах, работающих в контакте с силикатным стеклом в условиях повышенных температур.

Одним из путей устранения указанных недостатков может быть модифицирование ПММА сополимеризацией метилметакрилата (ММА) с полярными мономерами, образующими при гомополимеризации более теплостойкие по сравнению с ПММА полимеры. К таким мономерам относится акриловая кислота (АК), метакриловая кислота (МАК), метакриламид (МАО) и другие. Однако имеющиеся в литературе данные о применении в качестве оптически активных полимерных материалов сополимеров (СП) ММА ограничены [5—10]. В опубликованных работах по сополимеризации ММА с полярными мономерами не приводятся многие важные детали эксперимента, без которых невозможно получить СП определенного химического состава с заданной молекулярной структурой. Сопоставительные данные по синтезу и свойствам СП ММА с полярными мономерами различной природы отсутствуют.

Целью настоящей работы является обобщение полученных нами данных, касающихся особенностей радикальной сополимеризации ММА с АК, МАК и МАО, а также анализ зависимостей растворимости поли(метилметакрилат-со-акриловой кислоты) (СП ММА с АК), поли(метилметакрилат-со-метакриловой кислоты) (СП ММА с МАК) и поли(метилметакрилат-со-метакриламида)

(СП ММА с МАА), их устойчивости к действию повышенных температур, адгезии к силикатному стеклу и оптических свойств от химической природы сомомера и его содержания в СП.

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Получению СП ММА с АК, МАК и МАА посвящено большое количество работ и отечественных и зарубежных исследователей [11—22]. Как правило, сополимеризацию ММА с другими мономерами проводят по свободно-радикальному механизму. Основной целью модифицирования является улучшение термических свойств получаемых органических стекол. Описаны различные способы проведения сополимеризации с участием ММА, среди которых наиболее простым, предполагающим использование только мономеров и инициатора, является блочная сополимеризация [7—9, 20].

Выбор конкретного способа проведения процесса синтеза СП определяется способностью сомомера растворяться в ММА. Например, АК и МАК растворимы в ММА, поэтому сополимеризация в системах ММА—АК и ММА—МАК может быть осуществлена в блоке [7, 13, 14, 20]. МАА из-за сильного межмолекулярного взаимодействия, вызванного наличием водородных связей между карбонильной и амидной функциональными группами молекулы, не растворим в ММА. Поэтому сополимеризацию МАА с ММА приходится проводить в присутствии растворителей, общих для ММА и МАА, например, в 1,4-диоксане [5], этаноле [19] или в ацетоне [22].

При изучении сополимеризации ММА с АК и МАК нами установлено, что в отличие от гомополимеризации ММА получение СП легко протекает не только в инертной атмосфере, но и в присутствии воздуха в реакционной системе. При этом увеличивается индукционный период ($t_{\text{ин}}$) реакции сополимеризации, однако состав СП по сравнению с проведением реакции в инертной атмосфере не изменяется. Величина $t_{\text{ин}}$ зависит от соотношения компонентов в мономерной смеси. Так, с уменьшением содержания АК в реакционной смеси ММА—АК от 50 до 20 мол. % величина $t_{\text{ин}}$ увеличивается от 25—30 до 110—130 мин. При синтезе СП ММА с МАК также наблюдается тенденция к возрастанию продолжительности индукционного периода сополимеризации с уменьшением мольной доли МАК в реакционной смеси, однако она выражена слабее, чем при синтезе СП ММА с АК.

При определении зависимости состава СП от состава мономерной смеси, позволяющей оценить относительную активность мономеров в реакции сополимеризации, важнейшее значение имеет степень очистки продукта полимеризации от остатков исходных мономеров и гомополимеров, которые могли образоваться в процессе сополимеризации. Как правило, такую очистку проводят, используя различие в растворимости гомополимеров и сополимеров в разных растворителях. К сожалению, в литературе в большинстве случаев подробные сведения о методике очистки продуктов, образующихся при сополимеризации ММА с другими мономерами, отсутствуют. Нами с учетом литературных и экспериментально полученных данных по растворимости продуктов реакции предложены способы выделения СП из смесей, содержащих также остатки мономеров и образующиеся в качестве побочных продуктов гомополимеры. Так, в системе ММА—АК [20] после завершения полимеризации продукт реакции рекоменду-

ется вначале промыть большим количеством дистиллированной воды для удаления остатков растворимой в воде АК, а затем этанолом, растворяющим ММА и гомополимер АК. К оставшемуся продукту, содержащему СП ММА с АК, ПММА и окклюдированный гомополимер АК, добавляют диметилформамид, раствор пропускают через фильтр Шотта, после чего осаждают в воду. На фильтре остается небольшое количество ПММА, почти не растворимого в диметилформамиде. Основная часть гомополимера АК после осаждения растворяется в воде. В осадке остается СП ММА с АК, очищенный не только от мономеров, но и от гомополимеров ММА и АК. В системе ММА—МАК продукт реакции растворяли в этанольно-ацетоновой смеси и после фильтрования осаждали водой. Выбор растворителя обусловлен тем, что ПММА растворяется в ацетоне, полиметакриловая кислота (ПМАК) — в этаноле, а СП ММА с МАК — в смеси ацетона с этанолом с тем же мольным соотношением компонентов, что и мольная доля ММА в исходной мономерной смеси. При фильтровании растворов СП ММА с МАК на фильтре Шотта осадка не наблюдалось. В системе ММА—ММА продукт реакции, в отличие от работы [5], выпадал в осадок. Его отделяли, сушили при температуре 60—70 °С, взвешивали и экстрагировали в течение двух суток последовательно водой и 1,2-дихлорэтаном, высушивая и взвешивая после каждой экстракции. Анализ состава продукта реакции, выпадающего в осадок, показал, что он представляет собой смесь СП ММА с МАА и гомополимера МАА. Полимер, растворившийся в воде, осаждали ацетоном. Количество растворившегося в воде полимера оценивали по разнице масс продуктов сополимеризации до и после экстракции водой. Фильтрат, оставшийся после экстракции осадка 1,2-дихлорэтаном, выливали в избыток этилового спирта. Отфильтрованный от осадка раствор выливали в 10-кратный избыток изопропанола. Методом ИК-спектроскопии установлено, что при экстракции осадка водой, которая является хорошим растворителем для полиметакриламида (ПМАА), но не растворяет ПММА и СП ММА с МАА, в раствор переходит гомополимер МАА. Последующая экстракция 1,2-дихлорэтаном, являющимся хорошим растворителем для ПММА, не приводит к изменению массы осадка, а при добавлении экстрагента к осадителю ПММА (этанолу) не наблюдается фазовое разделение системы. Из этого следует, что гомополимеризации ММА при синтезе в данных условиях не происходит. Смесь СП ММА с МАА и ПМАА может быть легко разделена путем экстракции ПМАА водой. Раствор, который после синтеза оставался над осадком, мог содержать непрореагировавшие мономеры, а также растворимые в 1,4-диоксане СП и гомополимеры. Однако при добавлении этого раствора к изопропанолу, который является осадителем для гомополимера МАА и СП ММА с МАА, выпадения осадка не наблюдалось. В большинстве случаев отмечалось только легкое помутнение раствора. Следовательно, высокомолекулярные продукты сополимеризации были в основном локализованы в осадке, который образовывался в растворе смеси мономеров в 1,4-диоксане при синтезе СП.

Экспериментальные данные по зависимостям состава сополимера от состава мономерной смеси в системах ММА—АК, ММА—МАК и ММА—МАА представлены на рис. 1, где α — мольная доля полярного сомономера в смеси мономеров, β — мольная доля звеньев полярного сомономера в СП.

В системе ММА—АК, начиная с мольной доли АК в смеси, равной 0,3, происходит обогащение СП звеньями ММА и обеднение звеньями АК (рис. 1, а). В системе ММА—МАК при значениях α от 0,2 до 0,4 состав сополимера практически совпадает с составом смеси мономеров, т. е. имеет место азеотропная сополимери-

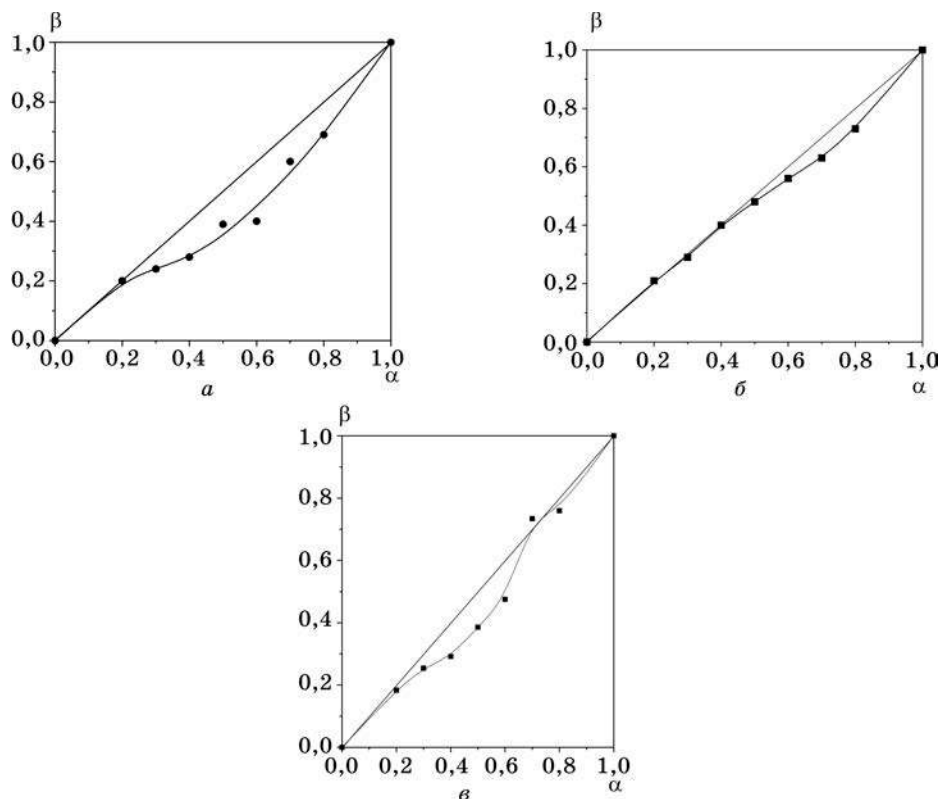


Рис. 1. Зависимость мольной доли звеньев полярного сомономера (β) в составе сополимеров ММА с АК (а), МАК (б) и МАА (в) от мольной доли полярного сомономера (α) в смеси с ММА

зация. При дальнейшем увеличении содержания МАК в мономерной смеси от 0,4 до 0,8 наблюдается отклонение состава СП от азеотропного и его обеднение звеньями МАК (рис. 1, б). Для системы ММА—МАА (рис. 1, в) при α до 0,2 соотношения звеньев ММА и МАА в исходной мономерной смеси и в СП практически одинаковы. В интервале значений α от 0,2 до 0,6 наблюдается обеднение СП метакриламидными звеньями. При более высоком содержании МАА состав СП близок к составу смеси сомономеров.

По величинам α и β в диапазоне α от 0,2 до 0,8 были рассчитаны значения F и f в уравнении Файнемана — Росса и определены значения констант сополимеризации. Однако в системе ММА—АК при попытке оценки констант сополимеризации на основании графической зависимости величин $\left(\frac{f-1}{F}\right)$ от $\left(\frac{f}{F^2}\right)$ было обнару-

жено, что экспериментальные данные во всем изученном диапазоне состава СП не аппроксимируются одной линейной зависимостью, что определенно свидетельствует о различии констант сополимеризации при разных соотношениях количеств сополимеризующихся мономеров. Поэтому весь диапазон мольных соот-

ношений был разбит на два участка — от $\alpha = 0,2$ до $\alpha = 0,4$ и от $\alpha = 0,5$ до $\alpha = 0,8$, в которых и были построены зависимости $\left(\frac{f-1}{F}\right)$ от $\left(\frac{f}{F^2}\right)$. Такой подход к определению констант сополимеризации в широком диапазоне мольных соотношений мономеров позволил более точно охарактеризовать изменение микроструктуры СП в зависимости от доли второго мономера. Полученные значения констант сополимеризации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы сополимеризации MMA с АК, МАК и МАА

| α | r_{MMA} | $r_{\text{АК}}$ | $r_{\text{МАК}}$ | $r_{\text{МАА}}$ |
|----------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
| MMA—АК | | | | |
| 0,2—0,4 | $0,70 \pm 0,07$ | $0,32 \pm 0,09$ | — | — |
| 0,5—0,8 | $1,91 \pm 0,03$ | $0,57 \pm 0,01$ | — | — |
| MMA—МАК | | | | |
| 0,2—0,8 | $0,84 \pm 0,03$ | — | $0,62 \pm 0,06$ | — |
| MMA—МАА | | | | |
| 0,2—0,8 | $0,99 \pm 0,09$ | — | — | $0,35 \pm 0,16$ |

Для системы MMA—АК в соответствии с теорией сополимеризации [23, 24] по произведению величин констант сополимеризации можно сделать вывод о статистическом распределении звеньев в СП MMA с АК на первом участке и случайном распределении на втором. Полученные нами значения констант сополимеризации несколько отличаются от значений $r_{\text{MMA}} = 0,96$ и $r_{\text{АК}} = 0,5$, приведенных в работе [12]. Причиной наблюдаемого различия является, по-видимому, то, что в [12] не учитывалось наблюдаемое в широком диапазоне изменений концентраций АК и MMA отклонение зависимости $\left(\frac{f-1}{F}\right) - \left(\frac{f}{F^2}\right)$

от линейной. Тем не менее и на основании полученных нами данных, и на основании данных работы [12] можно утверждать, что относительная активность MMA выше, чем АК, и в процессе сополимеризации происходит обеднение СП звеньями АК.

Значения констант сополимеризации в системе MMA—МАК свидетельствуют об образовании СП со статистическим распределением звеньев и подтверждают обеднение СП звеньями МАК при $\alpha > 0,4$. При этом полученные нами константы хорошо согласуются с константами сополимеризации, приведенными в работе [15] ($r_{\text{МАК}} = 0,73$ и $r_{\text{MMA}} = 0,82$).

В системе MMA—МАА также полученные нами константы хорошо согласуются с константами сополимеризации, приведенными в работе [5] ($r_{\text{МАА}} = 0,24$, $r_{\text{MMA}} = 1,38$). Некоторое различие обусловлено, по-видимому, тем, что в нашей работе константы сополимеризации рассчитаны по уравнению Файнмана — Росса, а в [5] — с использованием метода Келена и Тьюдоша. Тем не менее в обоих случаях $r_{\text{МАА}} < 1$, а произведения констант сополимеризации $r_{\text{МАА}} \cdot r_{\text{MMA}}$ близки (0,33 и 0,35 соответственно) и также меньше 1, что характерно для сополимеризации, в результате которой образуются статистические СП [10], и ИК-спектроскопическое исследование СП подтверждает это. По сравнению со спектрами гомополимеров ИК-спектры СП MMA с МАА не содержат каких-либо новых полос поглощения, по которым можно было бы судить о преобладании определенного типа конфигурации или конформации звеньев.

Поскольку свойства СП ММА зависят не только от природы сомономера, но и от молекулярно-массовых характеристик, важно знать длину цепей СП и характер молекулярно-массового распределения. Однако имеющиеся в литературе экспериментальные данные немногочисленны. Так, в работе [5] методом гель-проникающей хроматографии показано, что в системе ММА—ММА молекулярная масса СП сопоставима с молекулярной массой гомополимеров ММА и МАА, получаемых в тех же условиях, что и СП, и составляет примерно 10^4 . В большинстве случаев данные по молекулярно-массовым характеристикам СП ММА не приводятся и свойства СП увязываются только с их составом без учета длины макромолекул и характеристик молекулярно-массового распределения. Нами была предпринята попытка оценить длину цепей СП ММА с АК, МАК и МАА разного состава путем измерения удельной вязкости растворов СП. Полученные данные приведены в табл. 2.

Для всех изученных систем зависимость удельной вязкости СП от соотношения мономеров в исходной смеси оказалась экстремальной. Максимальные значения удельной вязкости соответствуют мольной доле полярного сомономера $\beta = 0,3—0,4$. Для гомополимеров, полученных в тех же условиях, что и СП, или в близких к ним, молекулярная масса была определена также и вискозиметрически. Значения средневязкостной молекулярной массы для ПММА составили $3,85 \cdot 10^5$ (блочный ПММА) и $2,75 \cdot 10^5$ (эмульсионный ПММА), для ПАК, ПМАК и ПМАА — $1,62 \cdot 10^6$; $0,67 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^2$ соответственно. Можно заключить, что длина цепи ПММА близка к длине цепи ПАК и ПМАК и существенно выше, чем длина цепи ПМАА. Цепи СП ММА с АК и МАК, как видно из табл. 2, высокомолекулярны, тогда как СП ММА с МАА олигомерны.

Таблица 2

Зависимость удельной вязкости 0,5 % растворов гомополимеров и СП ММА с АК, ММА и МАА в уксусной кислоте и СП ММА с МАК в диметилформамиде от мольной доли (α) АК, МАК и МАА в исходной смеси мономеров при температуре 20 °С

| α | $\eta_{\text{уд}}$ | | |
|----------|--------------------|--------------|--------------|
| | СП ММА с АК | СП ММА с МАК | СП ММА с МАА |
| 0 | 0,64* | 0,73* | 0,46** |
| 0,2 | 0,70 | 0,79 | — |
| 0,3 | 0,83 | 2,24 | 0,12 |
| 0,4 | 1,34 | 4,08 | — |
| 0,5 | 1,11 | 2,66 | 0,16 |
| 0,6 | 0,96 | 1,90 | — |
| 0,7 | 0,53 | 1,45 | — |
| 0,8 | 0,37 | 0,97 | — |
| 1,0 | 0,38 | 0,58 | 0,11 |

*ПММА получен блочной полимеризацией.

**ПММА получен эмульсионной полимеризацией.

РАСТВОРИМОСТЬ

Экспериментальные данные по растворимости гомополимеров, образуемых ММА, АК, МАК и МАА, широко представлены в литературе, например в [25, 26]. В то же время данные по растворимости СП ММА с АК, МАК и МАА, отличающихся составом и характеристиками молекулярно-массового распределения, практически отсутствуют. Предсказать растворимость СП на основании известной растворимости гомополимеров, образуемых индивидуальными сомономерами, в общем случае затруднительно, поэтому большую ценность представляют экспериментальные данные по растворимости СП ММА, полученных в определенных условиях. Эти данные позволяют выбрать растворители, подходящие не только для исследования свойств растворов СП, но и для формования изделий, предназначенных для использования в качестве оптически активных материалов. В последнем случае важно, чтобы растворитель СП был способен растворить и органический краситель, который обычно применяется в качестве активной добавки к полимерному стеклу. Для того чтобы иметь возможность сравнивать свойства оптически активных полимерных композиций на основе гомополимера ММА и его СП, необходимо иметь общий растворитель, который хорошо удалялся бы из полимера при сушке. В связи с этим нами экспериментально в одинаковых условиях была определена растворимость ПММА и СП ММА с АК, МАК и МАА, а также гомополимеров АК, МАК и МАА в наиболее доступных органических растворителях.

Для определения растворимости навеску высушенного образца помещали в коническую колбу с обратным холодильником, приливали 10-кратный избыток растворителя и оставляли на несколько суток при комнатной температуре, периодически перемешивая. Если полимер при комнатной температуре только набухал, его дополнительно нагревали при температуре кипения растворителя в течение 2—3 ч. Принимали, что полимер растворяется (Р) в данном растворителе, если он образует концентрированные (~10 %) или умеренно концентрированные растворы при комнатной температуре или при температуре кипения растворителя. Если в этих условиях полимер не переходил в раствор, его считали нерастворимым (НР). За малорастворимый (МР) принимали полимер, способный образовывать только разбавленные полимерные растворы с концентрацией ниже 1 % при температуре кипения растворителя.

Данные по растворимости сополимеров ММА и соответствующих гомополимеров в различных растворителях представлены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что ПММА образует концентрированные растворы в ацетоне, 1,2-дихлорэтано, диметилсульфоксиде и этилацетате, разбавленные растворы — в уксусной кислоте, тетрагидрофуране, трихлорметане, тетрахлорметане и диметилформамиде. Гомополимеры АК, МАК и МАА хорошо растворимы в воде, несколько хуже — в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. ПМАК хорошо растворима в этиловом спирте, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Растворимость СП ММА, синтезированных при эквимольном соотношении мономеров (табл. 3), зависит от химической природы сомономера. В определенной степени она коррелирует с растворимостью образуемого сомономером гомополимера. Так, худшей растворимостью по сравнению с растворимостью

Таблица 3

**Растворимость СП ММА с АК, МАК и МАА ($\alpha = 0,5$)
и соответствующих гомополимеров**

| Растворитель | Полимер | | | | | | |
|-------------------|---------|-----|------|------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | ПММА | ПАК | ПМАК | ПМАА | СП ММА с АК, $\beta = 0,39$ | СП ММА с МАК, $\beta = 0,48$ | СП ММА с МАА, $\beta = 0,38$ |
| Вода | НР | Р | Р | Р | НР | НР | НР |
| Ацетон | Р | НР | МР | НР | НР | Р | НР |
| Этиловый спирт | НР | Р | Р | НР | МР | Р | НР |
| Толуол | МР | НР | — | НР | НР | — | МР |
| Бензол | МР | НР | — | НР | НР | — | МР |
| Ксилол | НР | НР | — | НР | НР | — | МР |
| 1,4-Диоксан | МР | Р | МР | НР | МР | МР | НР |
| Тетрагидрофуран | МР | — | МР | НР | НР | МР | МР |
| Диэтиловый эфир | НР | НР | НР | НР | НР | НР | НР |
| 1,2-Дихлорэтан | Р | НР | НР | НР | НР | НР | НР |
| Трихлорметан | МР | НР | НР | НР | МР | НР | МР |
| Тетрахлорметан | МР | НР | — | НР | МР | НР | НР |
| Диметилформамид | МР | Р | Р | МР | Р | Р | МР |
| Диметилсульфоксид | Р | — | Р | НР | — | Р | Р |
| Этилацетат | Р | НР | НР | — | — | НР | — |
| Уксусная кислота | МР | — | НР | Р | Р | МР | Р |
| Уксусный ангидрид | НР | — | — | НР | МР | — | НР |

ПММА обладают СП ММА с АК и МАА. В частности, эти СП, в отличие от ПММА, не растворимы в ацетоне и 1,2-дихлорэтано. Для формования полимерных образцов из их растворов пригодны только уксусная кислота и диметилформамид или диметилсульфоксид. Однако уксусная кислота обладает сильным раздражающим действием, поэтому более удобным для получения изделий из СП ММА с АК и МАА является использование соответственно диметилформамида и диметилсульфоксида. Недостатком диметилформамида является способность к образованию комплексных соединений с кислотными группами макромолекул, в частности макромолекул СП ММА с АК. В результате диметилформамид не может быть полностью удален из полимера посредством сушки, и его необходимо экстрагировать из пленки другим летучим растворителем, не растворяющим полимер. Общим растворителем для СП ММА с МАА, ПММА и ПМАА является только ледяная уксусная кислота, образующая концентрированные растворы, пригодные для получения оптически активных полимерных композиций.

Для СП ММА с МАК хорошими растворителями могут быть ацетон, этанол, а также диметилформамид и диметилсульфоксид. При этом растворимость СП ММА зависит от их состава, что отчетливо показывают данные табл. 4.

Таблица 4

Влияние состава СП ММА с МАК на их растворимость

| Растворитель | β | | | | | | |
|-------------------|---------|------|------|------|------|------|------|
| | 0,21 | 0,29 | 0,40 | 0,48 | 0,56 | 0,63 | 0,73 |
| Вода | НР | НР | НР | НР | МР | МР | МР |
| Ацетон | Р | Р | Р | Р | МР | МР | МР |
| Этиловый спирт | МР | МР | МР | Р | Р | Р | Р |
| 1,4-Диоксан | Р | Р | Р | МР | НР | НР | МР |
| Тетрагидрофуран | Р | Р | Р | МР | НР | НР | НР |
| Диэтиловый эфир | НР | НР | НР | НР | НР | НР | НР |
| 1,2-Дихлорэтан | МР | НР | НР | НР | НР | НР | НР |
| Трихлорметан | НР | НР | НР | НР | НР | НР | НР |
| Диметилформамид | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р |
| Диметилсульфоксид | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р |
| Этилацетат | НР | НР | НР | НР | НР | НР | НР |
| Уксусная кислота | Р | Р | МР | МР | НР | НР | НР |

Так, при увеличении содержания звеньев МАК растворимость СП в ацетоне, 1,4-диоксане, тетрагидрофуране, уксусной кислоте снижается, а в этиловом спирте, наоборот, увеличивается. СП ММА с МАК с $\beta = 0,21—0,73$ хорошо растворяются в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, а также в смесях этанола с ацетоном. Таким образом, СП ММА с МАК растворяется в более широком круге доступных органических растворителей по сравнению с СП ММА с АК и МАА.

АДГЕЗИОННЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Использование СП ММА в качестве основы оптических полимерных материалов возможно при условии формования из смеси СП с оптически активной добавкой изделий в виде пластин или пленок. Такие изделия могут быть получены из раствора СП или из СП, переведенного путем нагревания в текучее состояние. Существенно также, чтобы адгезия СП к неорганическому стеклу была более высокой, чем у гомополимера ММА.

Оценку адгезионной способности гомополимера ММА и его СП к неорганическому стеклу проводили качественно, определяя легкость, с которой полимерное тело отделяется от поверхности силикатного стекла. Такая оценка могла быть проведена как на стадии синтеза СП, который проводили в стеклянных ампулах, так и на стадии высушивания СП в стеклянных чашках Петри и формирования на поверхности стеклянных пластин пленок для изучения оптических свойств. Во всех случаях было обнаружено, что СП по сравнению с гомополимером ММА обладают значительно лучшими адгезионными свойствами по отношению к силикатному стеклу. Так, синтезированный в блоке гомополимер ММА легко отделялся от стенок реакционного сосуда, тогда как в случае блочной сополимеризации ММА с АК или МАК из-за высокой адгезии к стеклу было невозможно отделить СП от стенок ампулы без его растворения. Пленки, образующиеся на поверхности силикатного стекла после нанесения

раствора СП ММА с АК, МАК и МАА с последующим испарением растворителя, не отделялись от его поверхности, тогда как пленки из гомополимера ММА отделялись при легком прикосновении.

Не меньшее значение для возможности практического применения СП ММА в качестве основы оптически активных полимерных материалов имеют их термические свойства, которые определяют способность материалов переходить в вязкотекучее состояние при более высоких температурах, чем ПММА, а также быть более устойчивыми к термической и термоокислительной деструкции.

Наиболее детально была изучена термическая деструкция СП ММА с МАА. В работе [19] исследование проводилось в инертной атмосфере методом термогравиметрии (ТГ) в сочетании с анализом летучих продуктов деструкции. В нашем исследовании использовался метод совмещенного термического анализа, включающий дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и ТГ. Совмещенный ДСК—ТГ анализ проводили на термоанализаторе NETZSH STA 449С в диапазоне температур 30—500 °С в токе азота. Скорость нагревания составляла 5 К/мин, навеска образца — 2—3 мг. Из кривых ДСК определяли температуры T_{\min} , соответствующие положениям минимумов основных эндотермических пиков, а также тепловые эффекты ΔH , пропорциональные площади этих пиков. Из дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) находили температуры $T_{\text{ДТГ}}$, соответствующие положению точек перегиба на кривых ТГ.

Исследуемые образцы представляли собой СП с различным содержанием ММА и МАА звеньев, а также гомополимеры — ПММА и ПМАА. Кривые ДСК, ТГ и ДТГ СП с $\beta = 0,31$, которые типичны для всех изученных сополимеров с $\beta = 0,31$ —0,73, представлены на рис. 2.

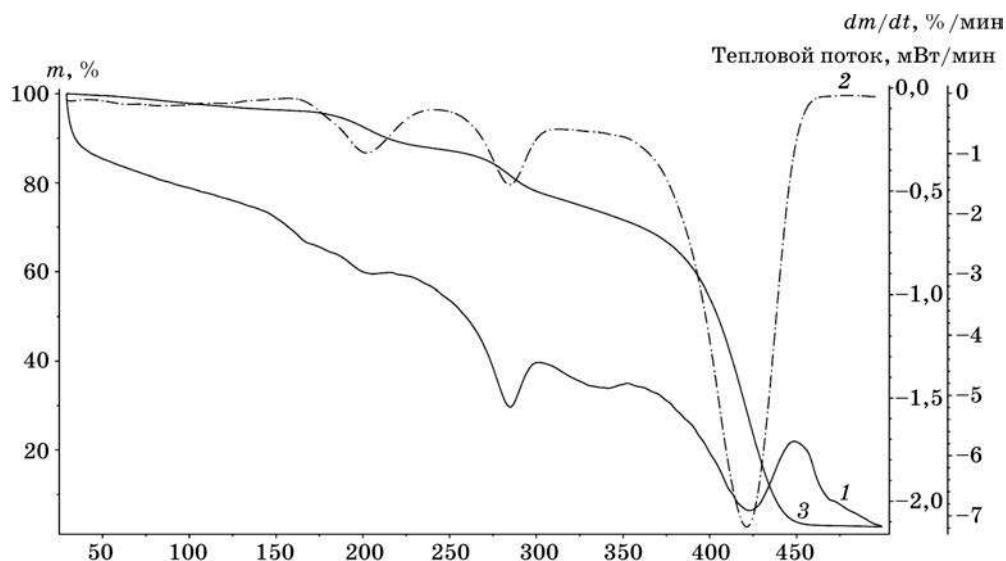


Рис. 2. Кривые ДСК (1), ДТГ (2) и ТГ (3) СП ММА с МАА ($\beta = 0,31$)

На кривой ДСК в области температур 190—500 °С, при которых происходит уменьшение массы исследуемого образца за счет выделения летучих продуктов деструкции, наблюдаются три ярко выраженных эндотермических пика с минимумами при температурах $T_{\min} = 201,0$; 283,9 и 421,3 °С. Положение

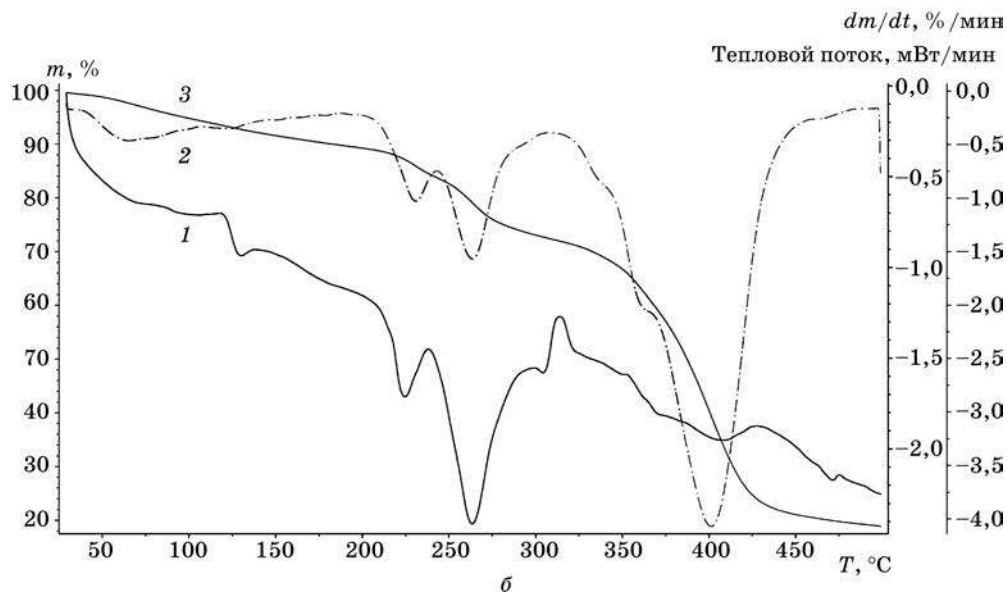
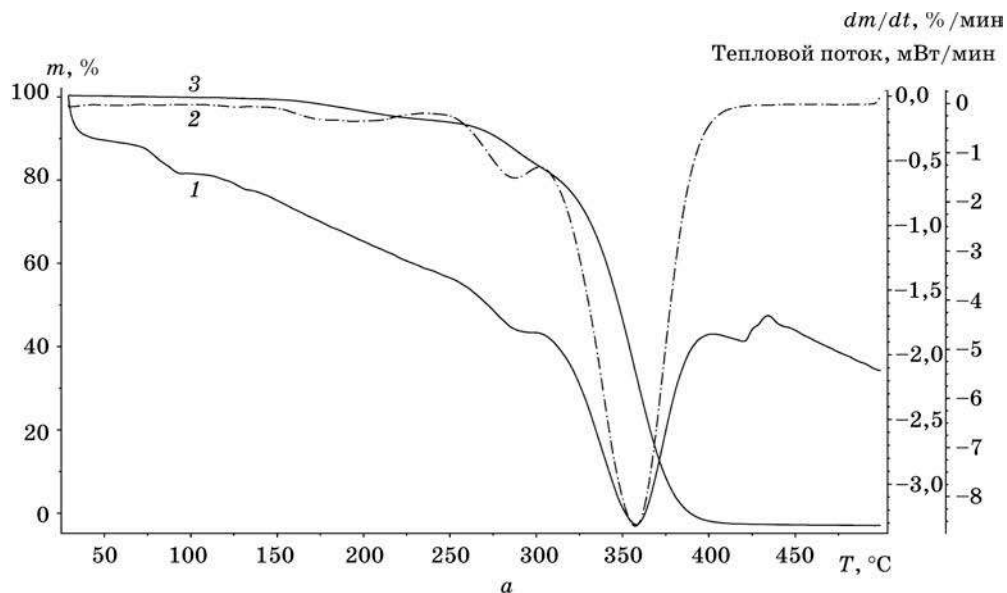


Рис. 3. Кривые ДСК (1), ДТГ (2) и ТГ (3) ПММА (а) и ПМАА (б)

этих пиков на температурной шкале практически совпадает с положением точек перегиба на кривых ТГ, т. е. с положением пиков на кривых ДТГ ($T_{\text{ДТГ}} = 202,3; 284,8$ и $421,3$ °С), а ΔH увеличивается от 8,4 Дж/г для наиболее низкотемпературного пика до 65,7 и 179,7 Дж/г для более высокотемпературных пиков. Можно заключить, что термическое разложение СП ММА с МАА протекает в три стадии, причем максимальный выход летучих продуктов термодеструкции наблюдается на третьей стадии процесса, когда потеря массы увеличивается с 62 до 100 %.

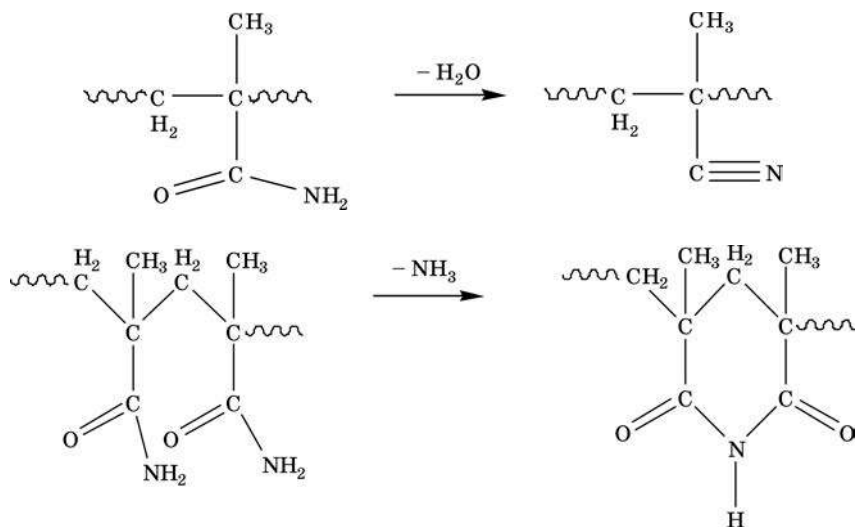
На рис. 3 представлены кривые ДСК, ТГ и ДТГ гомополимеров ММА и МАА.

Для ПММА на кривой ДСК (рис. 3, а) наблюдаются два эндотермических пика, связанные с разложением полимера: основной пик при 357,7 °С, положение которого совпадает с положением пика на кривой ДТГ в области температур, отвечающих наиболее интенсивному разложению (357,4 °С), и пик при $T_{\text{min}} = 285,7$ °С, практически совпадающий с пиком на кривой ДТГ на начальной стадии выделения летучих продуктов деструкции (287,8 °С). Тепловой эффект основной стадии разложения ПММА $\Delta H = 709,1$ Дж/г значительно выше величины $\Delta H = 25,4$ Дж/г, полученной для начальной стадии разложения ПММА, и $\Delta H = 24,5$ Дж/г, соответствующей основному пику разложения на кривой ДСК СП ММА с МАА с $\beta = 0,31$ (см. рис. 3, б).

Для ПМАА на кривой ДСК в области температур 210—450 °С наблюдаются три эндотермических пика с минимумами при 223,8; 263,0 и 406,9 °С. Положение этих пиков на температурной шкале практически совпадает с положением пиков на кривой ДТГ (231,0; 263,6 и 401,4 °С соответственно). Однако максимальную площадь имеет средний пик разложения при $T_{\text{min}} = 263,0$ °С ($\Delta H = 246,4$ Дж/г), тогда как площадь пика ДСК, отвечающая основной стадии разложения полимера, минимальна $\Delta H = 24,5$ Дж/г для пика с $T_{\text{min}} = 406,9$ °С. Можно отметить также, что на кривой ТГ ПМАА, в области температур от комнатной до 190 °С, потери массы достаточно заметны (около 11 %), тогда как для ПММА они не превышают 3 %, а для СП ММА с МАА с $\beta = 0,31$ не выше 5,5 %.

Известно, что термодеструкция ПММА протекает по механизму деполимеризации и единственным летучим продуктом термодеструкции является ММА [1, 2]. Поэтому основные пики на кривых ДТГ и ДСК при 357—358 °С следует отнести к стадии интенсивной деполимеризации гомополимера ММА. Высокое значение теплоты деполимеризации (709,1 Дж/г) обусловлено большой длиной цепи макромолекул ПММА ($M_n \approx 10^5$) и соответственно большим числом разрывов С—С связи главной цепи макромолекулы в процессе деполимеризации. Низкотемпературные пики на кривых ДТГ и ДСК при 286—288 °С можно отнести к деполимеризации ПММА на начальных стадиях термодеструкции.

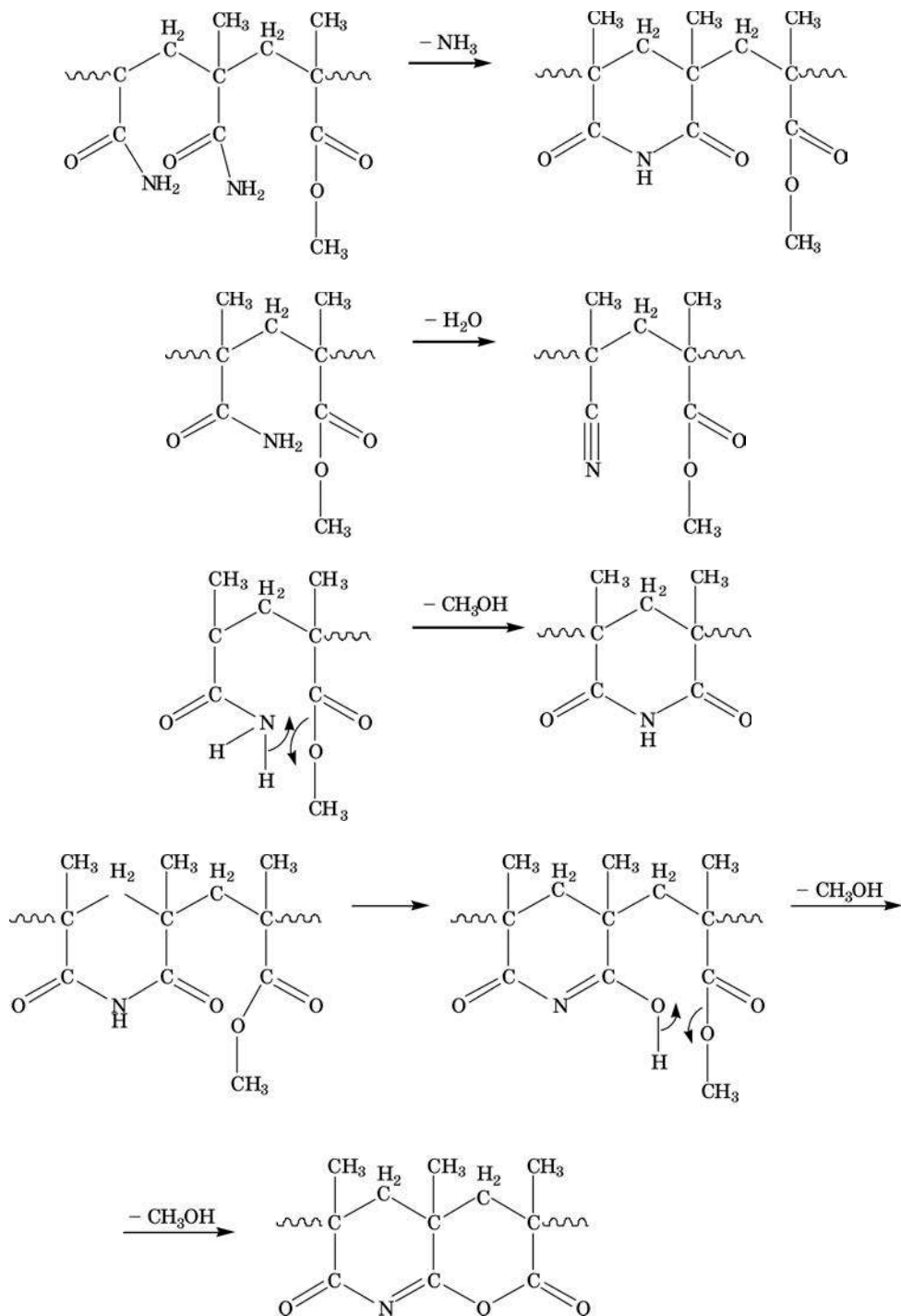
Известно также, что термодеструкция ПМАА на начальных стадиях процесса сопровождается выделением летучих продуктов (воды и аммиака), которые образуются в результате химических реакций акриламидных групп, и формированием циклических структур (в случае выделения аммиака):



На глубокой стадии идет разложение основной цепи макромолекулы с образованием летучих осколочных продуктов, состоящих из нескольких мономерных звеньев [7]. Очевидно, что пики на кривых ДТГ и ДСК ПМАА при температурах 201—202 и 283—285 °С связаны с выделением воды и аммиака, а пики в интервале 401—407 °С — с образованием летучих продуктов деструкции в результате распада химических связей основной цепи макромолекулы.

При переходе от ПММА к ПМАА механизм деструкции изменяется от деполимеризации, для которой характерно инициирование на конце цепи и отсутствие передачи цепи, к распаду макромолекул с образованием длинноцепочечных летучих продуктов, для которого характерно случайное инициирование и наличие передачи цепи. В результате изменения механизма деструкции термостойкость ПМАА по сравнению с ПММА, оцениваемая по температуре максимальной скорости термодеструкции, повышается. В условиях, в которых в настоящей работе были получены СП ММА с МАА, длина цепи гомополимера МАА была небольшой ($M_n = 5 \cdot 10^2$), поэтому образующиеся продукты не могли быть длинноцепочечными. Тем не менее температура максимальной скорости термодеструкции ПМАА оказалась почти на 50 °С выше по сравнению с ПММА.

Для СП ММА с МАА с $\beta = 0,31$ температуры T_{\min} и $T_{\text{ДТГ}}$ на стадии интенсивного разложения составляют 421,3 °С, что на 63 °С выше по сравнению с ПММА и на 15 °С выше по сравнению с ПМАА. Следовательно, при термодеструкции СП ММА с МАА, как и при деструкции ПМАА, в отличие от термодеструкции ПММА образуется не мономер, а относительно длинноцепочечные летучие продукты. Это приводит к достижению более высокой по сравнению с ПММА и ПМАА термостойкости СП за счет формирования циклических продуктов в основной цепи на более ранних стадиях разложения, сопровождающихся выделением воды и аммиака, а также и метанола:



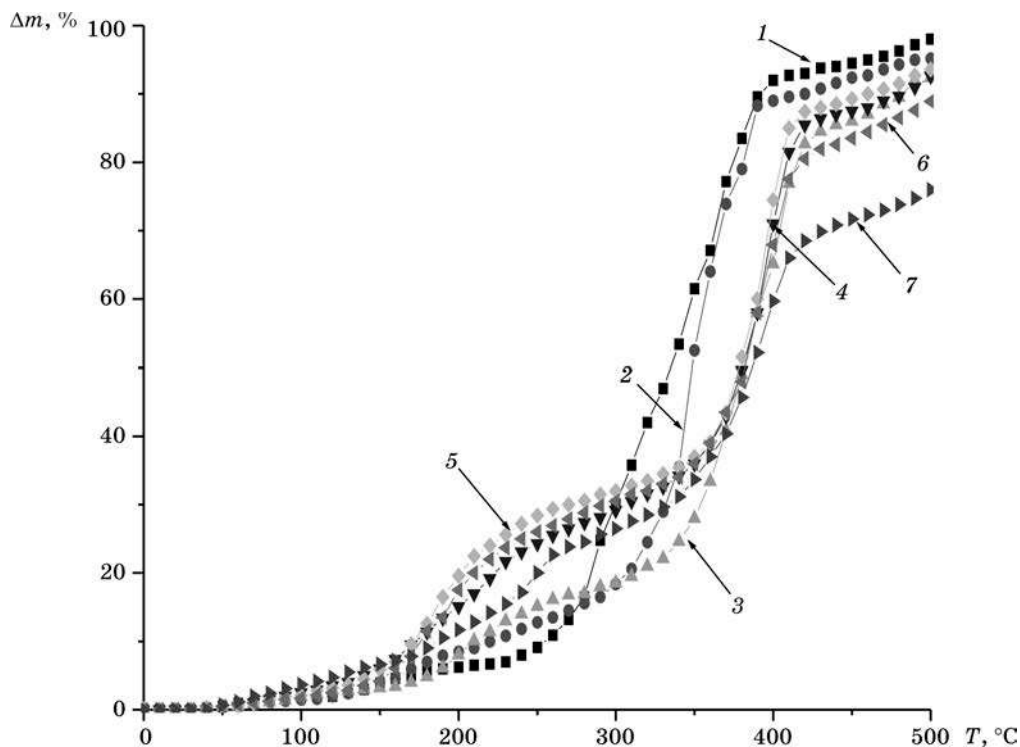


Рис. 4. Зависимость потерь массы от температуры при термогравиметрическом анализе ПММА (1), ПМАА (7) и продуктов сополимеризации ММА с МАА (2—6).
 $\beta = 0,2$ (2); $\beta = 0,35$ (3); $\beta = 0,65$ (4); $\beta = 0,67$ (5); $\beta = 0,78$ (6)

Эффект повышения термостойкости при переходе от ПММА к СП ММА с МАА слабо зависит от содержания звеньев МАА в макромолекуле СП.

Результаты исследования термоокислительной деструкции СП ММА с МАА, проведенного методом ТГ, также свидетельствуют об их более высокой термостойкости по сравнению с соответствующими гомополимерами [22]. Из графической зависимости потери массы Δm ПММА и СП ММА с МАА от температуры (рис. 4) видно, что при температурах выше 300°C значения Δm для продуктов сополимеризации оказываются более низкими, чем для ПММА, что свидетельствует о более высокой их термостойкости по сравнению с исходным ПММА. Температура начала интенсивной деструкции T_n для продуктов сополимеризации (рис. 5) увеличивается от 320 до 360°C при увеличении β от $0,2$ до $0,65$ — $0,78$.

Похожие результаты получены и для СП ММА с АК и ММА с МАК. Например, для СП ММА с АК [27] температура максимальной скорости деструкции T_m при изменении мольной доли звеньев АК в СП от $0,20$ до $0,69$ колеблется в пределах 375 — 390°C , тогда как для ПММА она составляет 283°C , а для ПАК — 255°C , т. е. СП ММА с АК имеют более высокую по сравнению с соответствующими гомополимерами термоокислительную стойкость при температурах, отвечающих интенсивному разрушению химических связей главной цепи макромолекул.

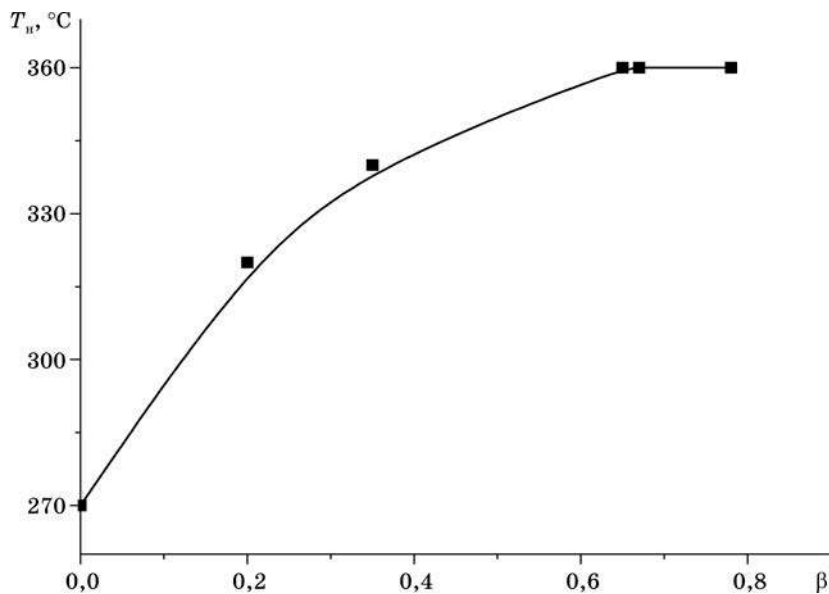


Рис. 5. Зависимость температуры начала интенсивной деструкции продуктов сополимеризации ММА и МАА от содержания звеньев МАА

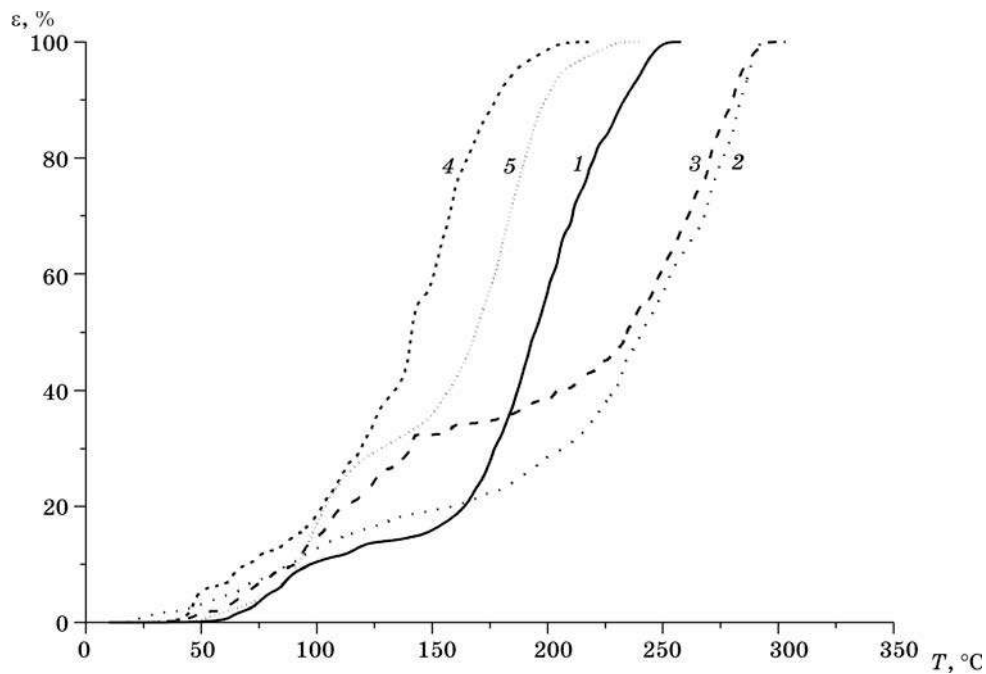


Рис. 6. Термомеханические кривые ПММА (1), СП ММА с АК с мольной долей звеньев АК в СП 0,28 (2), 0,34 (3), 0,40 (4) и ПАК (5)

Таблица 5

**Зависимость температур стеклования
и течения СП ММА с АК от их состава**

| Мольная доля звеньев АК в СП | T_c , °C | T_t , °C |
|---------------------------------|------------|------------|
| 0 | 76 | 168 |
| 0,28 | 72 | 212 |
| 0,34 | 93 | 230 |
| 0,40 | 64 | 130 |
| 1,00 | 85 | 160 |

Результаты термомеханического анализа свидетельствуют о возможности повышения температуры течения при переходе от ПММА к СП ММА с АК, МАК и МАА. Как видно из рис. 6, термомеханическая кривая ПММА имеет вид, типичный для аморфного полимера. На ней можно выделить температурные области, которые соответствуют стеклообразному, высокоэластическому и вязкотекучему состоянию.

Температуры переходов из стеклообразного в высокоэластическое состояние (температура стеклования T_c) и из высокоэластического в вязкотекучее (температура течения T_t) для исходного ПММА составляют 76 и 168 °C соответственно (табл. 5). Термомеханическая кривая ПАК также типична для аморфного полимера и характеризуется температурами T_c и T_t , близкими к соответствующим температурам на термомеханической кривой ПММА (85 и 160 °C соответственно). Термомеханические кривые СП ММА с АК принципиально не отличаются от кривых исходных ПММА и ПАК. Однако их расположение на температурной шкале по отношению к кривым гомополимеров существенно зависит от их химического состава. Термомеханические кривые образцов СП с мольной долей АК, равной 0,28 и 0,34, располагаются в более высокотемпературной области по сравнению с кривыми гомополимеров. Значения величин T_c СП такого состава близки к значениям T_c гомополимеров ММА и АК, а значения величин T_t — выше более чем на 40 °C. В то же время термомеханическая кривая образца СП с мольной долей АК, равной 0,40, лежит в низкотемпературной области, а величины T_c и T_t оказываются более низкими по сравнению с соответствующими величинами гомополимеров. По-видимому, такое резкое снижение температуры течения СП с мольной долей АК, равной 0,40, обусловлено уменьшением длины цепи по мере обогащения СП звеньями АК (см. табл. 2).

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В качестве материалов для регистрации и воспроизведения оптической информации используются композиции на основе термопластичных полимеров, оптически прозрачных в видимой области спектра (органических стекол), с добавками органических соединений, молекулы которых способны взаимодействовать с молекулами полимера под действием лазерного излучения с образованием дифракционных голографических решеток [2—4, 6]. Такие материалы

могут применяться, например, в качестве микродисплея (Head-Up-Display) в виде голографического экрана, расположенного между стеклянными пластинами ветрового стекла автомобиля. Производство ветровых стекол осуществляется, как правило, при температурах выше 160°C , т. е. превышающих температуру стеклования ПММА.

СП ММА с АК ($\alpha = 0,5$ и $0,4$) получены блочной сополимеризацией. Пленки наносили на стекло из растворов ПММА в 1,2-дихлорэтано и растворов СП ММА с АК в ледяной уксусной кислоте с последующим удалением растворителя путем высушивания при 70°C на воздухе. Пленки сополимера оставались оптически прозрачными в видимой области спектра.

В качестве фоточувствительной системы для регистрации голографических решеток использовали образцы ПММА и СП ММА с АК, содержащие 9,10-фенантренхинон (ФАХ). Последний вводили в полимер перед отливанием пленок в концентрации до 6 мол. %. Размер образцов составлял $10\text{ мм} \times 15\text{ мм} \times 90\text{ мкм}$ [7–9].

Схема записи и воспроизведения голографических решеток приведена на рис. 7.

В каждом образце записывали по две решетки, которые затем исследовали в одинаковых условиях для получения двух сопоставимых результатов для каждого измеряемого параметра. Апертура решеток была ограничена размером отверстия в экране, расположенном перед образцом, и составляла 5 мм.

В качестве монохроматического источника света использовали Ar лазер с длиной волны $514,5\text{ нм}$, что соответствует максимуму длинноволнового поглощения ФАХ, с когерентным участком примерно 30 см. Временная и пространственная когерентность источника тестировалась с использованием интерферометров Михельсона и Юнга соответственно. Интенсивность обоих падающих пучков составляла 30 мВт/см^2 . Выходящий лазерный пучок расширяли двухлинзовым телескопом (20 см), а затем вырезали с помощью отверстия в экране, находящегося в общем фокусе обоих пучков, до 5 мм. Угол между интерферирующими лучами составлял 53° в воздухе и 32° в полимере, что соответствовало периоду решетки 576 нм .

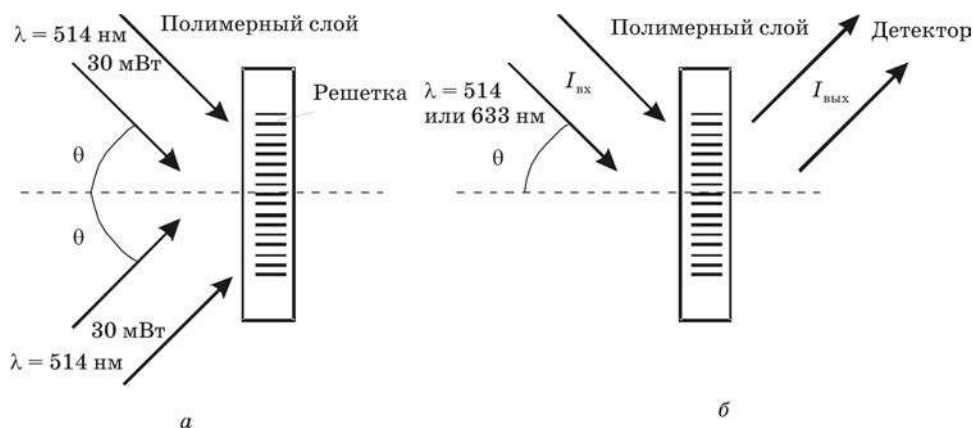


Рис. 7. Схема записи (а) и воспроизведения (б) голографической решетки в пленке полимера

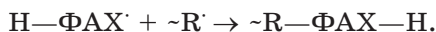
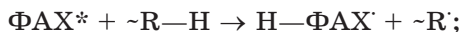
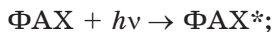
Для воспроизведения решеток использовали He—Ne лазер с длиной волны 633 нм, при которой ни сам ФАХ, ни продукты его фотохимического превращения не поглощают свет. Мощность пучка составляла 6,5 мВт/см², а угол освещенности решетки соответствовал максимальной эффективности дифракции (угол Брэгга).

За кинетикой формирования решетки следили с помощью детектора, причем более слабый пучок временно блокировали, а детектор регистрировал дифракционную составляющую более сильного пучка (рис. 8). Эффективность дифракции (ЭД) измеряли каждые 15 с как отношение интенсивности дифракционной составляющей выходящего пучка ($I_{\text{вых}}$) к интенсивности падающего пучка ($I_{\text{вх}}$):

$$\text{ЭД} = (I_{\text{вых}} / I_{\text{вх}}) \cdot 100 \text{ \%}.$$

Запись решеток проводилась до достижения максимального значения ЭД.

В соответствии с механизмом образования решетки в системе ПММА—ФАХ [2—4, 28] под воздействием падающего света молекулы ФАХ возбуждаются и отрывают атом Н от молекулы полимера, образуя семихиноновый радикал, который может присоединяться к макромолекулярному радикалу:



При 410—420 нм ФАХ имеет длинноволновой максимум поглощения, а спектр продукта рекомбинации радикалов полимера и радикалов ФАХ ($\sim\text{R}-\text{ФАХ}-\text{H}$) отличается исчезновением длинноволнового максимума [4]. Этим отличием и обусловлена разница показателей преломления в видимой области спектра, что определяет эффективность регистрируемой голограммы.

В результате образуются две противофазные решетки: одна из них формируется исходным ФАХ в неэкспонированных областях, а другая — продуктом $\sim\text{R}-\text{ФАХ}-\text{H}$, образовавшимся после экспозиции. Экспериментально измеряемая величина ЭД голографической решетки представляет собой суперпозицию ЭД решеток обоих типов.

Фазовая решетка первого типа нестабильна, ее ЭД существенно зависит от способности молекул ФАХ свободно перемещаться между макромолекулами полимерной матрицы. Решетка второго типа более стабильна, поскольку подвижность $\sim\text{R}-\text{ФАХ}-\text{H}$ определяется подвижностью макромолекул полимера.

Следует отметить, что в большинстве работ по изучению голографических решеток в системе ПММА—ФАХ последний вводили в реакционную смесь вместе с инициатором до начала полимеризации, что нередко приводило к получению невоспроизводимых результатов [4, 28—33]. Поскольку мы вводили ФАХ в раствор полимера перед формированием пленок, то для сравнения параллельно с использованием СП проведены эксперименты с ПММА в аналогичных условиях.

Изменение величин экспериментально измеряемой ЭД голографической решетки в процессе записи при комнатной температуре в системах ПММА—ФАХ и СП—ФАХ представлено на рис. 8.

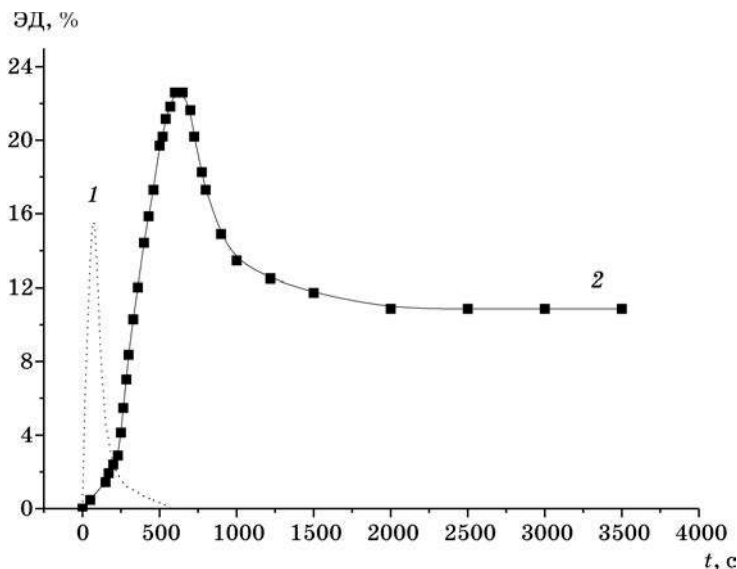


Рис. 8. Зависимость эффективности дифракции голографических решеток, записанных в ПММА (1) и в СП ММА с АК ($\alpha = 0,5$) (2), от времени записи

Дифракционная решетка в ПММА появляется с момента начала записи, а максимум ЭД достигается через 60 с за счет формирования решетки второго типа (левая сторона кривой 1 на рис. 8). Такой характер изменения ЭД присущ дифракционным решеткам, записанным при температурах ниже T_c [4]. С увеличением времени записи решетка величина ЭД экспоненциально снижается и примерно через 600 с выходит на насыщение (правая сторона кривой 1 на рис. 8), в котором величина ЭД близка к нулю, т. е. экспериментально фиксируемая решетка практически разрушается. Причиной этого может быть диффузионное перемещение сегментов макромолекул $\sim R-FAH-N$ из засвеченных в неэкспонированные области, постепенно приводящее к выравниванию концентрации $\sim R-FAH-N$ в полимере. Ранее в работах [29, 30] отмечалось, что диффузия макромолекул ПММА с присоединенными к ним фенантренхиноновыми группами делает дифракционную решетку медленно распадающейся даже в стеклообразном состоянии полимера.

При воздействии лазерного излучения на систему СП—ФАХ наблюдается индукционный период (рис. 8, кривая 2), причиной которого может быть замедление диффузии ФАХ в СП за счет образования водородных связей звеньями АК. При этом снижается и подвижность макромолекул, уменьшая вероятность химического взаимодействия ФАХ с СП. В результате решетка второго типа формируется с меньшей скоростью, а решетка первого типа более стабильна.

В системе с меньшей скоростью диффузии на начальных стадиях формирования голограммы преобладает решетка первого типа, а затем за время, необходимое для формирования решетки второго типа, ФАХ успевает диффундировать в объеме полимера и решетка первого типа разрушается. Решетка первого типа вносит отрицательный вклад в результирующее значение ЭД голо-

граммы, а второго типа — положительный. Следовательно, в случае СП можно ожидать диффузионное усиление решетки уже на стадии ее записи, а не отжига, как для ПММА [4].

Действительно, максимальное значение ЭД в системе СП—ФАХ достигается за время на порядок большее, чем в случае ПММА—ФАХ, а ее величина примерно в 1,5 раза выше. Затем ЭД экспоненциально падает до стационарного значения, которое составляет примерно 50 % от максимального и в 15 раз выше, чем в случае ПММА (см. рис. 8).

Для исследования термических свойств дифракционных решеток полимерные пленки, в которых они были записаны, прогревали в термошкафу. Температуру отжига варьировали от 100 до 200 °С с шагом 20 °С. Предварительно было показано, что ФАХ термически устойчив в пленках как ПММА, так и СП (рис. 9, а, б).

Поскольку при записи решеток максимальная эффективность дифракции в системе СП—ФАХ в 1,5 раза выше, чем в ПММА—ФАХ, то при сравнении термического поведения обеих изученных систем (рис. 10) использовали нормализованные величины эффективности дифракции ($\text{ЭД}/\text{ЭД}_{\text{max}}$).

Как видно из рис. 10 (а и б, кривая 1), при 100 и 120 °С в системе ПММА—ФАХ в течение 15 мин происходит резкий рост $\text{ЭД}/\text{ЭД}_{\text{max}}$, т. е. типичное диффузионное усиление голографической решетки [4], а затем эта величина экспоненциально падает во времени, что свидетельствует о разрушении решетки.

Совершенно противоположная картина наблюдается в системе СП ММА с АК—ФАХ. Значение $\text{ЭД}/\text{ЭД}_{\text{max}}$ как для СП с $\alpha = 0,4$, так и $\alpha = 0,5$ (см. рис. 10, а, б, в, кривые 2 и 3) резко снижается, а затем увеличивается. Отмеченное различие в поведении решеток на начальных стадиях отжига при 100—120 °С, по-видимому, объясняется различным вкладом в образование голографической решетки в ПММА и СП двух конкурирующих реакций:

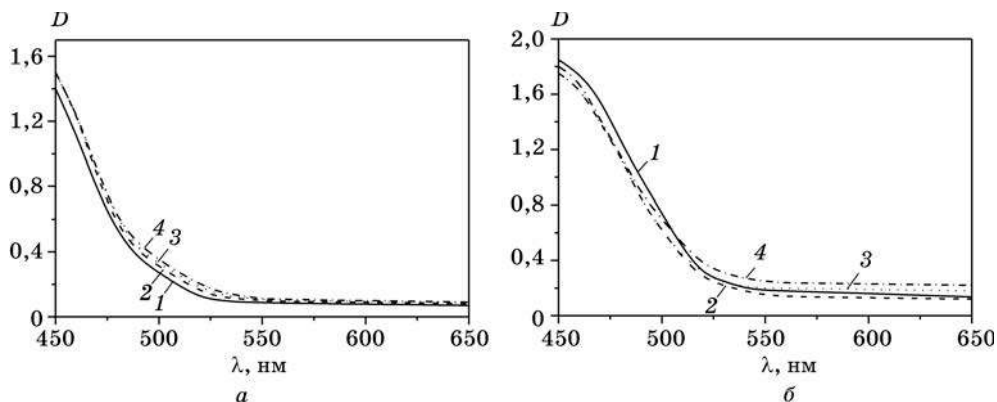
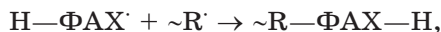


Рис. 9. Спектры поглощения систем ПММА—ФАХ (а) и СП ММА с АК ($\alpha = 0,5$) (б) в зависимости от времени отжига при температуре 120 °С :
1 — до отжига; 2 — отжиг в течение 15 мин; 3 — 60 мин; 4 — 840 мин

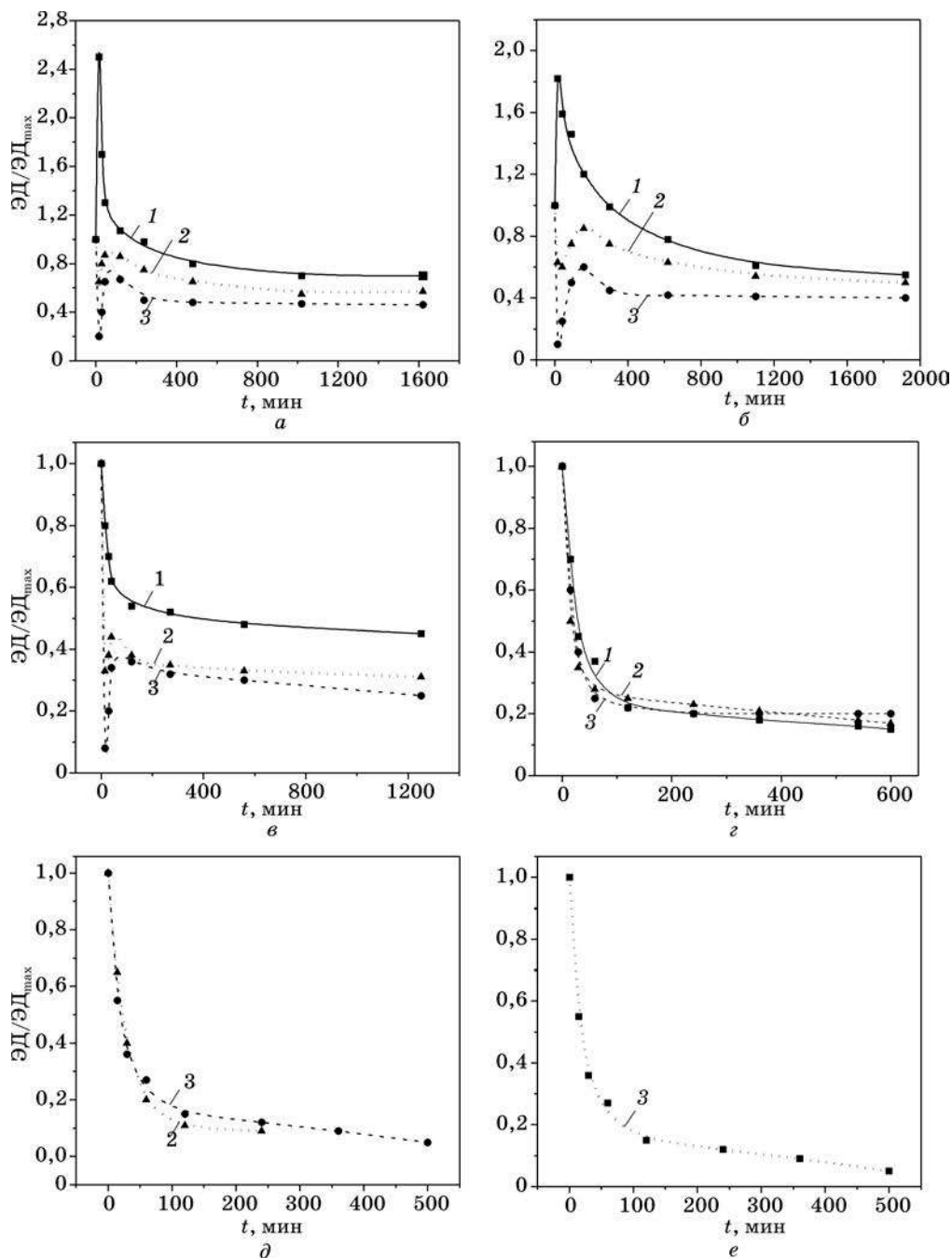


Рис. 10. Нормализованная эффективность дифракции в системах ПММА—ФАХ (1) и СП ММА с АК—ФАХ ($\alpha = 0,4$ (2) и $\alpha = 0,5$ (3)) в зависимости от времени отжига при температурах, °С: 100 (*a*); 120 (*б*); 140 (*в*); 160 (*г*); 180 (*д*) и 200 (*е*)

В случае СП после отжига значения $\text{ЭД}/\text{ЭД}_{\text{max}}$ не превышают 0,8—0,6, т. е. не имеет место усиление решетки, поскольку диффузия ФАХ в данной системе произошла на стадии записи решетки.

Следует отметить, что кривая для СП с меньшим содержанием АК ($\alpha = 0,4$) расположена выше, чем для СП с $\alpha = 0,5$, что может свидетельствовать о большем вкладе межмолекулярного взаимодействия в последнем случае. Отжиг при 160—200 °С (рис. 10, z — e , кривые 1—3), как и следовало ожидать, приводит к разрушению решетки, причем раньше разрушается решетка в ПММА, как в менее термостойкой матрице.

Полученные данные позволяют утверждать, что реализация простой схемы формирования и разрушения дифракционной решетки, принятой для ПММА—ФАХ, в системе СП—ФАХ может быть осложнена как существованием межмолекулярных водородных связей, так и некоторыми другими процессами, в частности вкладом конкурирующих реакций перекрестной и квадратичной рекомбинации полимерных радикалов.

Таким образом, использование СП ММА с АК позволяет получить более термостойкую голографическую решетку, а пленки, в которых она записана, имеют лучшую адгезию к стеклу, чем в случае ПММА.

Результаты систематического исследования сополимеризации ММА с полярными мономерами (АК, МАК и МАА) позволили выявить особенности процесса получения СП и зависимость их основных физико-химических свойств от химической природы полярного сомономера и содержания его звеньев в макромолекуле.

Показано, что удобным способом получения высокомолекулярных СП ММА с АК и МАК, в которых мольная доля звеньев полярного сомономера изменяется в пределах от 0,2 до 0,7, является радикальная сополимеризация смеси жидких мономеров, причем присутствие кислорода воздуха в реакционной системе лишь несколько увеличивает индукционный период сополимеризации, но не сказывается на составе СП. Сополимеризация ММА с МАА по радикальному механизму может быть осуществлена лишь в растворителе, общем для ММА и МАА. При использовании в качестве растворителя 1,4-диоксана, который, вероятно, играет роль передатчика цепи, сополимеризация ММА с МАА приводит к получению олигомерных продуктов. Состав СП ММА с АК и ММА с МАК соответствует составу исходной смеси мономеров при мольной доле полярного мономера, не превышающей 0,2. При более высоком содержании АК и МАК в исходной смеси СП обогащается звеньями ММА. В системе ММА—МАА состав СП соответствует составу исходной смеси мономеров при мольной доле полярного мономера, не превышающей 0,2 и равной или превышающей 0,7, а в интервале содержания МАА в смеси от 0,2 до 0,7 также наблюдается обогащение СП звеньями ММА. Константы сополимеризации ММА с АК, МАК и МАА, рассчитанные по уравнению Файнемана — Росса, также свидетельствуют об обогащении СП звеньями ММА и, кроме того, указывают на статистический характер распределения звеньев сомономеров в СП. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при синтезе СП ММА с АК, МАК и МАА с заданным соотношением различных мономерных звеньев.

Введение звеньев полярных сомономеров в макромолекулу ПММА при сополимеризации приводит, с одной стороны, к усилению межцепного взаимодействия в системе, а с другой — к нарушению регулярности в расположении звеньев макромолекулы. Возрастание межмолекулярного взаимодействия обеспечивает практически полезный эффект повышения теплостойкости материала, т. е. способности сохранять форму в условиях воздействия механических сил и повышенных температур. Одновременно достигается и повышение устойчивости к тепловому воздействию голографических решеток, записанных в оптически активных материалах на основе данных СП. Однако в результате усиления межцепного взаимодействия снижается и растворимость СП по сравнению с растворимостью гомополимера ММА, что осложняет получение оптически активных материалов из растворов полимерных композиций с добавками органических красителей. Степень усиления межцепного взаимодействия и соответственно снижения растворимости определяется в первую очередь химической природой сомономера, используемого при сополимеризации с ММА. В порядке увеличения степени усиления межцепного взаимодействия в СП сомомеры, применяемые в процессах сополимеризации с ММА, располагаются в ряд: МАК < АК < МАА, причем порядок расположения мономеров в этом ряду коррелирует с эффективностью образования водородных связей между соседними макромолекулами СП. Высокая полярность звеньев, образуемых МАК, АК и МАА, обеспечивает повышение адгезии СП к силикатному стеклу.

Основной задачей при разработке оптических систем хранения информации является поиск эффективной полимерной среды для записи голографических решеток, которая должна обеспечить голограмме механо- и термостойкость, а также устойчивость к старению [34]. К настоящему времени нами детально изучены оптические свойства лишь материалов на основе СП ММА с АК с добавками фенантренина. Формирование голографических решеток в других системах требует дальнейшего изучения. Вместе с тем данные по эффективности дифракции в системе СП ММА с АК—ФАХ однозначно свидетельствуют о том, что введение в макромолекулу ПММА чужеродных звеньев не препятствует записи и воспроизведению голографических решеток в органических стеклах на основе СП ММА. Более того, повышенная тепло- и термостойкость СП ММА по сравнению с ПММА, а также более высокая адгезия к силикатному стеклу делает оптически активные материалы на основе СП ММА перспективными для использования в изделиях, которые получают при спекании полимерного материала с силикатным стеклом, например, в качестве голографических экранов в ветровых стеклах автомобилей. С учетом относительно хорошей растворимости наиболее перспективными для дальнейшего исследования представляются СП ММА с МАК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kar Ajoy K. // Polym. Adv. Technol. 2000. Vol. 11, № 8-12. P. 553.
2. Вениаминов А. В., Седунов Ю. Ю. // Высокомогл. соед. А. 1996. Т. 38, № 1. С. 71.
3. Steckman G. J., Solomatine I. O., Zhou G., Psaltis D. // Opt. Lett. 1998. Vol. 23, № 16. P. 1310.

4. Андреева О. В. // Проблемы когерентной и нелинейной оптики: Сб. ст. СПб., 2004. С. 58.
5. Kuo S.-W., Kao H.-Ch., Chang F.-Ch. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 6873—6882.
6. Won Sun Kim, Yong-Cheol Jeong, Jung-Ki Park et al. // Optical Materials. 2007. № 29. P. 1736.
7. Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Матусевич В. Ю. и др. // Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности: материалы докл. Междунар. конф. по орган. химии. Санкт-Петербург, 26—27 июня 2006 г. СПб., 2006. С. 192.
8. Бутовская Г. В., Матусевич Ю. И., Матусевич В. Ю. и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2006. Т. 11, № 1. С. 56—59.
9. Krul L. P., Matusевич V., Hoff D. et al. // Optics express. 2007. Vol. 15, № 14. P. 8543.
10. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. М., 2003.
11. Nzihou A., Ricard A. // Ind. and Engin. Chem. Res. 1997. Vol. 36, № 11. P. 4815.
12. Zhang H.-T., Yuan X.-Y., Huang J.-X. // React. Func. Polym. 2004. Vol. 59, № 1. P. 23.
13. Мягченков В. А., Кузнецов Е. В., Доминова Н. И. // Высокомол. соед. 1964. Т. 6, № 9. С. 1612.
14. Рабинович И. Б., Павлинов Л. И. // Высокомол. соед. 1968. Т. 10, № 2. С. 416.
15. Klesper E., Johnsen A., Gronski W., Wehrli F. W. // Makromol. Chem. 1975. Vol. 176. P. 1071.
16. Huang Ch.-F., Chang F.-Ch. // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 2965.
17. Strandman S., Nietala S., Aseev V. et al. // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 6524.
18. Chen J.-K., Kuo S.-W., Kao H.-Ch., Chang F.-Ch. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 2354.
19. Grassie N., Mc Neill I. C., Samson N. R. // Eur. Polym. J. 1978. Vol. 14. P. 931.
20. Егорова Е. Л., Якимцова Л. Б., Матусевич Ю. И., Круль Л. П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 1. С. 121.
21. Якимцова Л. Б., Егорова Е. Л., Федорук С. Л. и др. // Современные проблемы физической химии: материалы докл. III Междунар. конф., посвящ. 70-летию Донец. нац. ун-та. Донецк, 31 авг. — 3 сент. 2007 г. / Под ред. О. М. Шендрик. Донецк, 2007. С. 135.
22. Казюка Е. О., Поликарпов А. П., Поплевка И. Г. и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, вып. 11. С. 1874.
23. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В. А. Кабанова. М., 1985.
24. Аввакумова Н. И., Бударина Л. А., Дивгун С. М. и др. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В. Ф. Куренкова. М., 1990.
25. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972; Т. 2. 1974; Т. 3. 1977.
26. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971.
27. Якимцова Л. Б., Егорова Е. Л., Мурашко Е. А. и др. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, вып. 4. С. 632—635.
28. Steckman G. J., Solomatine I. O., Zhou G., Psaltis D. // Opt. Lett. 1998. Vol. 23. P. 1310.
29. Veniaminov A. V., Sillescu H. // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 303. P. 499.
30. Mumburu J., Solomatine I., Psaltis D. et al. // Opt. Comm. 2001. Vol. 194. P. 103.
31. Veniaminov A. V., Bartsch E. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2002. Vol. 4. P. 387.
32. Hsiao Y.-N., Whang W.-T., Lin Sh. H. // Opt. Eng. 2004. Vol. 43. P. 1993.
33. Veniaminov A. V., Sillescu H. // Macromolecules. 1999. Vol. 32. P. 1828.
34. Samui A. B. // Recent Patents on Materials Science. 2008. Vol. 1, № 1. P. 74.



Е. В. Павлечко

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Низкотемпературные ионные жидкости (room-temperature ionic liquids, ИЖ) — соли с температурой плавления ниже 373 К [1]. Большинство современных ИЖ остаются жидкими при $T = 298$ К. Интервал нахождения этих веществ в жидком состоянии (от температуры плавления до температуры разложения или кипения при атмосферном давлении) может достигать нескольких сот градусов, что значительно больше, чем у традиционных молекулярных растворителей и водных растворов солей.

Как правило, ИЖ состоят из объемных асимметричных органических катионов и неорганических или органических анионов (рис. 1).

Считается, что первая ИЖ — нитрат 1-этилимидазолия ($t_{пл} = 12$ °С) — была синтезирована в 1914 г. П. Вальденом [2]. В последующие 80 лет были син-

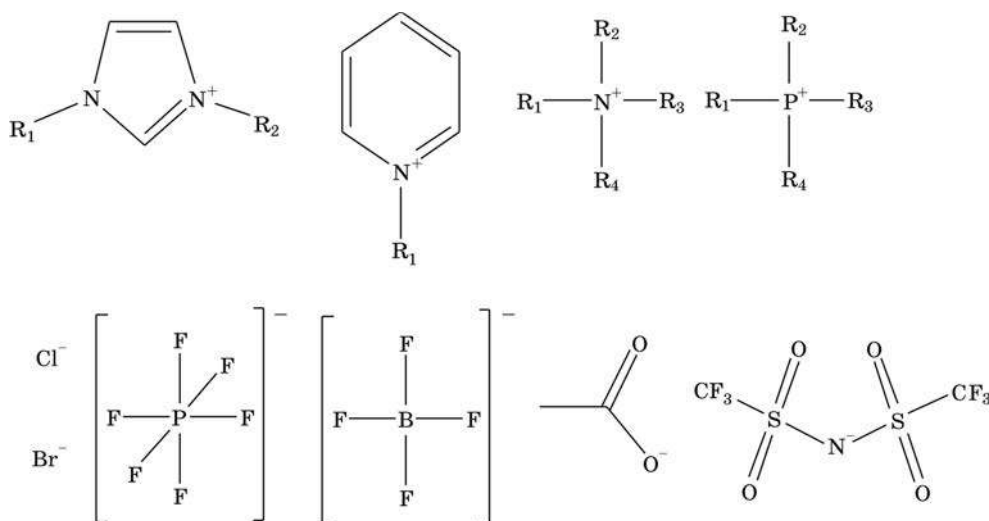


Рис. 1. Некоторые катионы и анионы ионных жидкостей, R_1 — R_4 -заместители

тезированы ИЖ с галогенид-ионами, комплексными металл-галогенидными анионами (главным образом, AlCl_4^-). Основным недостатком таких жидкостей была их чувствительность даже к следовым количествам влаги. К 1980-м гг. наиболее исследуемыми стали ИЖ с имидазольевыми и пиридиниевыми катионами. С середины 1990-х гг. интерес к этим веществам стал расти, что было связано в первую очередь с появлением в 1992 г. сообщения о синтезе ИЖ, устойчивых к влаге [3]. В 2007 г. было опубликовано свыше 900 статей, посвященных исследованию соединений этого класса.

Характерными особенностями ИЖ являются [4]:

- широкий интервал существования в жидком состоянии;
- очень низкое давление насыщенного пара;
- низкая воспламеняемость;
- высокая электропроводность;
- высокая сольватирующая способность по отношению к органическим и неорганическим веществам и, как следствие, возможность использования в качестве среды для проведения химических реакций, растворителя и в некоторых случаях — катализатора.

К основным направлениям возможного практического использования ИЖ относятся:

1. Применение ИЖ как реакционных сред в каталитических и некаталитических реакциях, при этом сама ИЖ может обладать каталитической активностью.

2. Использование в качестве электролитов в аккумуляторах, конденсаторах, топливных элементах, солнечных батареях, а также для проведения электрохимических процессов (электролитическое нанесение покрытий, электрополировка).

3. Разделение систем жидкость — жидкость, жидкость — газ, жидкость — сверхкритические среды.

4. Растворение полимеров и биополимеров, в том числе целлюлозы, а также синтез полимеров в ИЖ.

5. Технические приложения — теплоносители, аккумуляторы тепла, смазки, антикоррозионные покрытия.

Для создания процессов с участием ИЖ необходимо знание их физико-химических свойств, в первую очередь, термодинамических и транспортных. Среди термодинамических свойств можно выделить температуры плавления и стеклования, энтальпию плавления, теплоемкость, энтальпию, энтропию и энергию Гиббса. Температуры плавления и стеклования определяют нижний температурный предел возможного использования ИЖ. Знание величин энтальпии и температуры плавления необходимо для создания аккумуляторов тепла, определения коэффициентов активности в смесях с ИЖ и построения фазовых диаграмм «кристалл — жидкость» [5, 6]. Данные по теплоемкости применяют для составления энергетического баланса процессов с участием ИЖ, учета влияния температуры на фазовые и химические равновесия с их участием. Кроме того, на основании величин теплоемкости в различных фазах и параметров фазовых переходов проводится расчет термодинамических свойств веществ. Термодинамические свойства в свою очередь могут быть использованы для анализа химических процессов с участием ИЖ, проверки гипотез о структуре ионов и ионных пар этих веществ, разработки методов компьютерного моделирования и прогнозирования физико-химических свойств ИЖ.

С целью получения комплекса взаимно согласованных физико-химических данных для одной ИЖ, бис(трифторметилсульфонил)имида 1-гексил-3-метилимидазолия, был выполнен проект ИЮПАК [7]. В проекте принимали участие более 15 исследовательских групп из разных стран, в том числе лаборатория термодинамики органических веществ (ЛТОВ) НИИ ФХП БГУ.

В ЛТОВ НИИ ФХП изучение ИЖ проводится по следующим направлениям:

- измерение теплоемкости и энтальпий фазовых переходов этих веществ в интервале температур 5—370 К методом адиабатической калориметрии;
- изучение термической устойчивости и давления насыщенного пара ИЖ;
- исследование фазовых равновесий бинарных систем;
- разработка методов прогнозирования и расчета физико-химических свойств ИЖ.

В настоящей работе представлены основные результаты, полученные в ЛТОВ при калориметрических исследованиях ИЖ и разработке методов прогнозирования и расчета их термодинамических свойств.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Адиабатическая калориметрия является наиболее точным экспериментальным методом определения теплоемкости, температур и энтальпий фазовых переходов при температурах от 5 до 300—370 К. Лаборатория термодинамики органических веществ является лидером в исследовании ИЖ этим методом. Так, к настоящему времени измерения методом адиабатической калориметрии выполнены примерно для 20 ИЖ, из них для 15 результаты были получены в ЛТОВ (табл. 1) [8—19]. Общее количество ИЖ, для которых выполнены измерения теплоемкости, не превышает 60.

Измерения выполнены в адиабатическом калориметре ТАУ-10, описанном в работе [11]. Погрешность измерений не превышает 2 % при 5 К и 0,4 % выше 40 К.

Таблица 1
ИЖ, исследованные методом адиабатической калориметрии в ЛТОВ

| Катионы | Анионы | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------|-------------------------------|
| | Br ⁻ | AcO ⁻ | CF ₃ COO ⁻ | BF ₄ ⁻ | EtSO ₄ ⁻ | NO ₃ ⁻ | PF ₆ ⁻ | Tos ⁻ | NTf ₂ ⁻ |
| [C ₂ mim] ⁺ | + | | | | + | | | | + |
| [C ₃ mim] ⁺ | + | | | | | | | | |
| [C ₄ mim] ⁺ | + | + | + | | | + | + | + | + |
| [C ₆ mim] ⁺ | | | | | | | | | + |
| [C ₈ mim] ⁺ | | | | + | | | | | + |
| [C ₁₄ mim] ⁺ | | | | | | | | | + |

Примечание. [C_nmim]⁺ обозначает катион 1-*n*-алкил-3-метилимидазолия, где *n* — число атомов углерода в алкильном заместителе. Обозначения анионов: AcO⁻ — ацетат (CH₃COO⁻); EtSO₄⁻ — этилсульфат (C₂H₅OSO₃⁻); Tos⁻ — тозилат (*n*-CH₃C₆H₄SO₃⁻); NTf₂⁻ — бис(трифторметилсульфонил)имид (CF₃SO₂)N⁻.

В калориметре можно поддерживать заданную температуру в интервале 80—370 К с погрешностью $\pm 0,1$ К в течение десятков часов, а также осуществлять ее изменение с заданной скоростью в пределах от 0 до ~ 5 К \cdot мин $^{-1}$. Благодаря этому появляется возможность закристиллизовать медленно кристаллизующиеся вещества, к которым относятся многие ИЖ. Более того, поскольку температурная программа при получении кристаллов ИЖ хорошо воспроизводима, в калориметре удастся получать различные кристаллические модификации указанных веществ.

Еще одним преимуществом адиабатической калориметрии является возможность определения общего содержания примесей в образце методом фракционного плавления. Чистота лучших образцов ИЖ составляет величину порядка 99 мол. %, поэтому для ее калориметрического определения необходимо использовать не традиционное в адиабатической калориметрии линейное уравнение $T - T_{\text{пл}} = -RT_{\text{пл}}^2 x_{\text{примеси}} / \Delta_{\text{пл}} H$, а его более полную форму

$$\ln\left(\frac{\nu}{f} + 1\right) = \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{RT_{\text{пл}}^2} \Delta T \left(1 + \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{\Delta C_p}{2\Delta_{\text{пл}} H}\right) \Delta T\right), \quad (1)$$

где $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$; T — равновесная температура, соответствующая доле расплава f ; $T_{\text{пл}}$ — температура тройной точки вещества; $\Delta_{\text{пл}} H(T_{\text{пл}})$ — энтальпия плавления чистого вещества; ΔC_p — скачок теплоемкости при плавлении чистого вещества; ν — химическое количество примесей в образце, моль/моль основного вещества.

Наибольшее внимание было уделено двум рядам ИЖ: производным 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ и ИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом NTf_2^- . Наиболее исследуемыми веществами данного класса являются ИЖ с катионом $[\text{C}_4\text{mim}]^+$. Бистрифлиламидные ИЖ обладают высокой термической и химической устойчивостью, могут быть легко синтезированы и очищены. Не случайно именно для этих жидкостей впервые было измерено давление насыщенного пара [20, 21].

Термодинамические свойства ИЖ $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$ представлены в табл. 2. Температуры плавления веществ изменяются от 270 до 351 К в зависимости от аниона. Энтальпии и энтропии плавления также изменяются значительно.

Твердофазные переходы наблюдаются только в $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NO}_3$ [16] и $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tos}$ [13]. В первом случае имеют место три фазовых перехода с $\Delta_{\text{крIV}}^{\text{крIII}} H^\circ$ (278,2 К) = 2,08 кДж \cdot моль $^{-1}$, $\Delta_{\text{крIII}}^{\text{крII}} H^\circ$ (288,1 К) = 0,36 кДж \cdot моль $^{-1}$, $\Delta_{\text{крII}}^{\text{крI}} H^\circ$ (292,2 К) = 0,15 кДж \cdot моль $^{-1}$. Как отмечено в работе [16], аналогичные твердофазные переходы имеют место в RbNO_3 , TlNO_3 , AgNO_3 и NH_4NO_3 . Полиморфизм также свойственен NaNO_3 , KNO_3 , CsNO_3 . Все эти факты дают основание предположить, что твердофазные переходы в $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NO}_3$ связаны с присутствием в нем нитрат-иона.

Энтальпия твердофазного перехода в $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tos}$ равна $\Delta_{\text{крII}}^{\text{крI}} H^\circ$ (152,77 К) = 0,19 кДж \cdot моль $^{-1}$. Природа данного фазового перехода не известна.

Таблица 2

Термодинамические свойства ИЖ состава $[C_4mim]X$

| X | Br ⁻ | AcO ⁻ | CF ₃ COO ⁻ | NO ₃ ⁻ | PF ₆ ⁻ | Tos ⁻ | NTf ₂ ⁻ |
|---|-----------------|------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------|-------------------------------|
| $T_{пл} / K$ | 351,35 | 305* | 296,42 | 309,14 | 283,51 | 343,89 | 270,22 |
| $\Delta_{пл}H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 22,88 | | 19,14 | 17,99 | 19,59 | 21,57 | 23,78 |
| $\Delta_{пл}S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 65,12 | | 64,57 | 58,19 | 69,10 | 62,72 | 88,00 |
| $\Sigma \Delta_{пер}S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 65,12 | | 64,57 | 67,43 | 69,10 | 64,10 | 88,00 |
| $T_{ст} / K$ | 218,9 | 203,6 | 187,1 | | 190,6 | | 181,5 |
| $\Delta_{ст}C_p^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 84,2 | 110 | 107 | | 81,6 | | 155 |
| $S^\circ_0 / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 16,6 | | 17,6 | | 14,6 | | 19,3 |
| $T = 298 \text{ K}$ | | | | | | | |
| Фаза | кр | ж** | ж | крI | ж | крI | ж |
| $C_p^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 241,6 | 383,2 | 408,8 | 306,6 | 408,7 | 412,7 | 565,1 |
| $S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 300,3 | | 498,9 | 365,8 | 493,1 | 486,5 | 688,6 |
| $\Delta_0^{298}H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 41,39 | | 80,83 | 53,74 | 80,32 | 68,69 | 108,3 |

* Оценка по правилу $T_{ст} / T_{пл} = 2/3$.

** Переохлажденная жидкость.

Сумма энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии $\Sigma \Delta_{пер}S^\circ$ для всех рассматриваемых соединений, кроме $[C_4mim]NTf_2$, находится в пределах 64—69 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ (табл. 2). Конформационный вклад в $\Sigma \Delta_{пер}S^\circ$, равный энтропии смешения конформеров $[C_4mim]^+$, был вычислен по результатам работы [22]: он составляет 20—22 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ для всех указанных соединений.

Величина $\Sigma \Delta_{пер}S^\circ = \Delta_{пл}S^\circ$ для $[C_4mim]NTf_2$ значительно выше, чем для других изученных веществ ряда $[C_4mim]An$. Анион NTf_2^- имеет два существенных отличия от других анионов исследованных соединений. Во-первых, он больше по размеру, а во-вторых, только NTf_2^- образует различные конформеры в жидкости (рис. 2). Для изолированного аниона устойчивыми являются только *цис*- и *транс*-конформеры, а *цис**-конформер является переходным состоянием. Однако в ионной паре *цис**-конформер может быть стабилизирован за счет межионных взаимодействий. По данным квантово-химических расчетов на уровне теории B3LYP/6-31+G(2df), полная энергия *транс*-конформера примерно на 3,5 кДж · моль⁻¹ ниже полной энергии двух других конформеров.

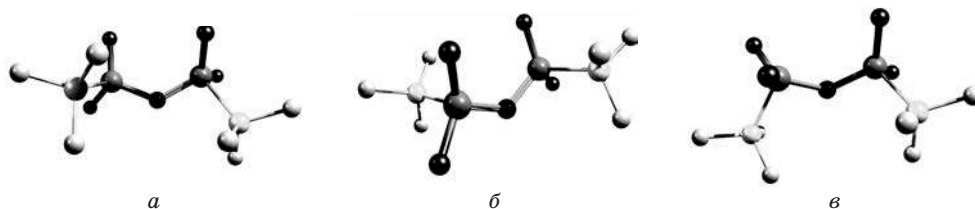


Рис. 2. Конформеры аниона NTf_2^- :

a — *цис*-, б — *транс*; в — *цис**

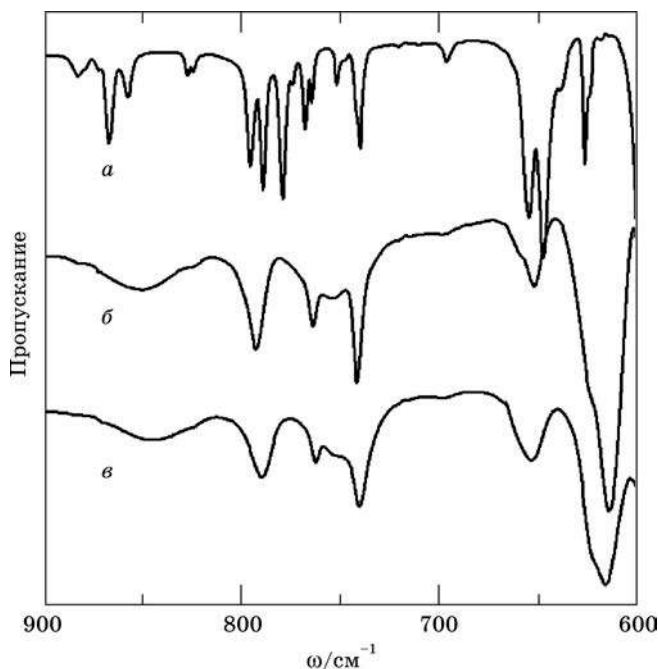


Рис. 3. ИК-спектры $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$:
 а — кристалл при 112 К; б — стекло при 109 К;
 в — жидкость при 305 К

В кристалле $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$ анион присутствует в *цис*-конформации, как было установлено методом ИК-спектроскопии (рис. 3) [23]. Характеристическими частотами *цис*-конформера являются 603 (600 в кристалле) и 654 (649) см^{-1} , а *транс*-конформера — 616 см^{-1} . Конформационный вклад в изменение энтропии при переходе «кристалл → жидкость» составляет примерно 5 $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Остаточная энтропия стеклообразных ИЖ относительно невелика (15—19 $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и сопоставима с аналогичной величиной для типичных молекулярных жидкостей [24]. Основной вклад в остаточную энтропию связан с энтропией смешения различных конформеров катиона $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ (17—19 $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \times \times \text{моль}^{-1}$ в зависимости от $T_{\text{ст}}$). Скачки теплоемкости при стекловании $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$ также сравнимы с аналогичными величинами для молекулярных жидкостей [24].

В отличие от ИЖ с другими анионами, для производных NTf_2^- характерно образование большого числа кристаллических модификаций (рис. 4, табл. 3). Так, например, $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$ образует четыре кристаллических модификации с различными температурами плавления. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в крI и крIII анион находится в *транс*-конформации, а в крIV — в *цис*-конформации (рис. 5) [23]. На основании этих результатов доказано, что кристаллическая модификация, исследованная рентгеноструктурным анализом в работе [25], — это крIV.

Модификация крI является наиболее термодинамически устойчивой выше 140 К (рис. 6). Ее энтропия в этом температурном интервале также максимальна.

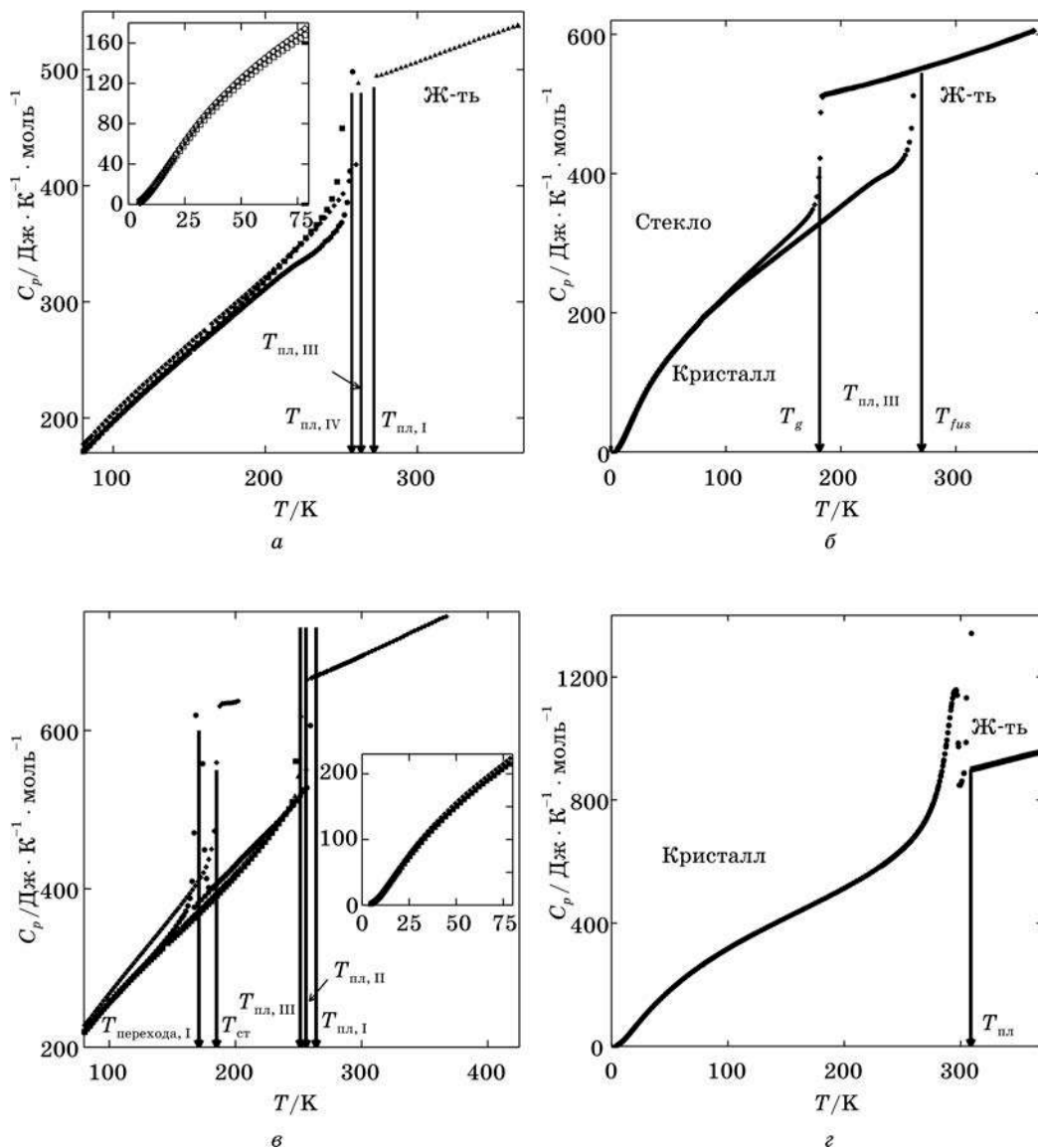


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости для ИЖ с анионом NTf_2^- :
 а — $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$; б — $[\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$; в — $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$; г — $[\text{C}_{14}\text{mim}]\text{NTf}_2$

$[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$ и $[\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ образуют по одной кристаллической модификации.

У $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$ нами установлено наличие трех последовательностей кристаллических модификаций. Твердофазные переходы имеют место во всех последовательных фазах $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$: неизотермический переход в последовательности I и изотермические переходы в последовательностях II и III. Появление данных фазовых переходов при удлинении углеродной цепи можно бы-

ло ожидать, поскольку аналогичные фазовые переходы наблюдаются в гомологических рядах *n*-алканов и *n*-алканолов (см. напр. [26, 27]). Высокотемпературные кристаллы являются ротационно-разупорядоченными фазами, в которых возможны конформационные превращения в алкильных цепях. Значительно более высокая энтропия крI_1 по сравнению с другими фазами подтверждает наличие разупорядоченности в ней. Тем не менее следует отметить, что величины $(\Delta_{\text{перехода}}H + \Delta_{\text{пл}}H)$ и $(\Delta_{\text{перехода}}S + \Delta_{\text{пл}}S)$ в 1,5—3 раза ниже, чем соответствующие величины в рядах *n*-алканов и *n*-алканолов C_{12} — C_{20} [28].

Таблица 3

Термодинамические свойства ИЖ с анионом NTf_2^-

| Катион | $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ | $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ | $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ | $[\text{C}_8\text{mim}]^+$ | $[\text{C}_{14}\text{mim}]^+$ |
|--|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|---|
| Тип перехода | $\text{крIV} \rightarrow \text{ж}$ | $\text{кр} \rightarrow \text{ж}$ | $\text{кр} \rightarrow \text{ж}$ | $\text{крIII}_2 \rightarrow \text{крIII}_1 \rightarrow \text{ж}$ | $\text{крIII} \rightarrow \text{крII}$ |
| $T_{\text{перехода}} / \text{К}$ | 256,91 | 270,22 | 272,03 | 250,09/251,42* | 295,9** |
| $\Delta_{\text{перехода}}H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 21,76 | 23,78 | 28,09 | 28,48 | |
| $\Delta_{\text{перехода}}S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 84,70 | 88,00 | 103,3 | 113,3 | |
| Тип перехода | $\text{крIII} \rightarrow \text{ж}$ | | | $\text{крII}_2 \rightarrow \text{крII}_1 \rightarrow \text{ж}^*$ | $\text{крII} \rightarrow \text{крI} \rightarrow \text{ж}^*$ |
| $T_{\text{перехода}} / \text{К}$ | 263,0 | | | 253,2/255,9 | 307,8/308,72 |
| $\Delta_{\text{перехода}}H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 22,54 | | | 31,75 | 45,41 |
| $\Delta_{\text{перехода}}S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 85,70 | | | 124,1 | 147,1 |
| Тип перехода | $\text{крII} \rightarrow \text{ж}$ | | | $\text{крI}_2 \rightarrow \text{крI}_1$ | |
| $T_{\text{перехода}} / \text{К}$ | 264,9 | | | 171** | |
| $\Delta_{\text{перехода}}H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | | | | 3,38 | |
| $\Delta_{\text{перехода}}S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | | | | 19,8 | |
| Тип перехода | $\text{крI} \rightarrow \text{ж}$ | | | $\text{крI}_1 \rightarrow \text{ж}$ | |
| $T_{\text{перехода}} / \text{К}$ | 271,44 | | | 263,96 | |
| $\Delta_{\text{перехода}}H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 21,89 | | | 25,18 | |
| $\Delta_{\text{перехода}}S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 80,64 | | | 95,39 | |
| $T_{\text{ст}} / \text{К}$ | | 181,5 | 184,3 | 185,0 | |
| $\Delta_{\text{ст}}C_p^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | | 155 | 171 | 198 | |
| $S^\circ_0 / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | | 19,3 | 24,1 | 20,4 | |
| $T = 298 \text{ К}$ | | | | | |
| Фаза | ж | ж | ж | ж | кр^{***} |
| $C_p^\circ / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 505,7 | 565,1 | 629,2 | 692,7 | 969,5 |
| $S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 628,7 | 688,6 | 755,8 | 816,2 | 860,3 |
| $\Delta_0^{298}H^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 98,95 | 108,3 | 120,8 | 130,8 | 126,7 |

* Первое значение соответствует температуре твердофазного перехода, а второе — температуре плавления.

** Неизотермический фазовый переход.

*** Область фазового перехода.

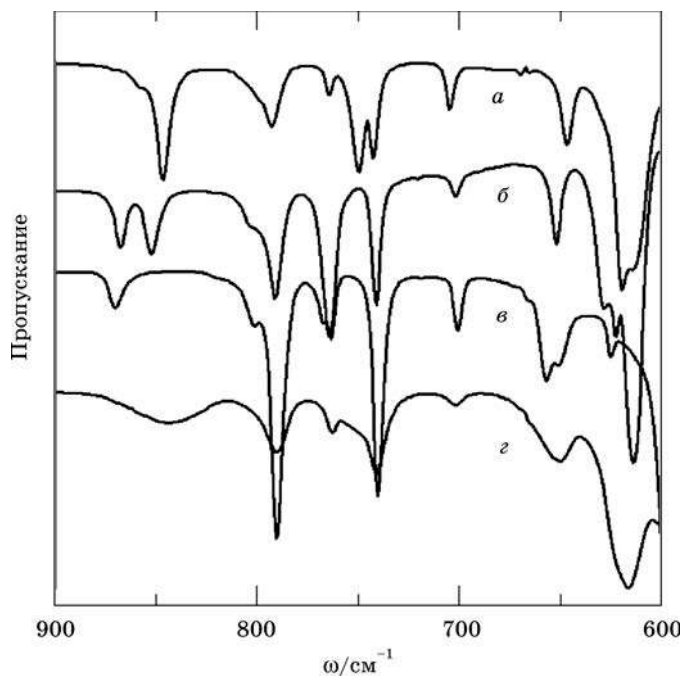


Рис. 5. ИК-спектры $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$ в различных фазах:
 а — крI при 266 К; б — крII при 243 К;
 в — крIV при 243 К; г — жидкость при 300 К

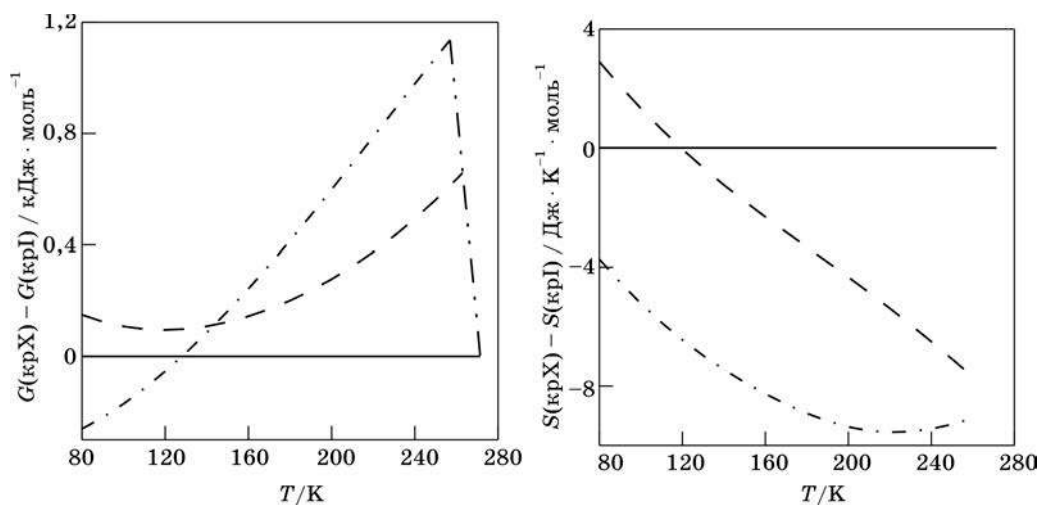


Рис. 6. Разность энергий Гиббса и энтропий различных фаз $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$,
 где — — крI; — — — — крII; — · — — крIV; — · · — — — жидкость

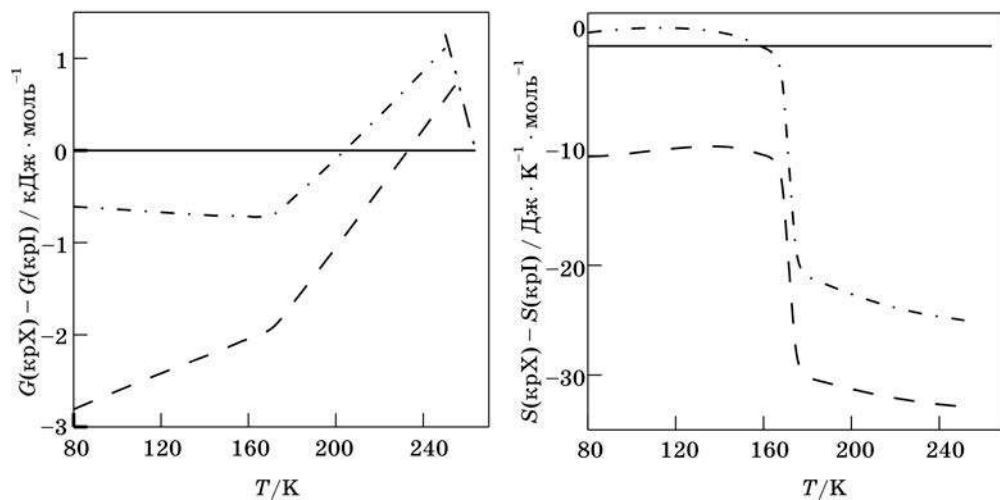


Рис. 7. Разность энергий Гиббса и энтропий различных фаз $[C_8mim]NTf_2$,
 где — — последовательность I; — — — — — последовательность II;
 — · — — — — последовательность III; ··· — — — — — жидкость

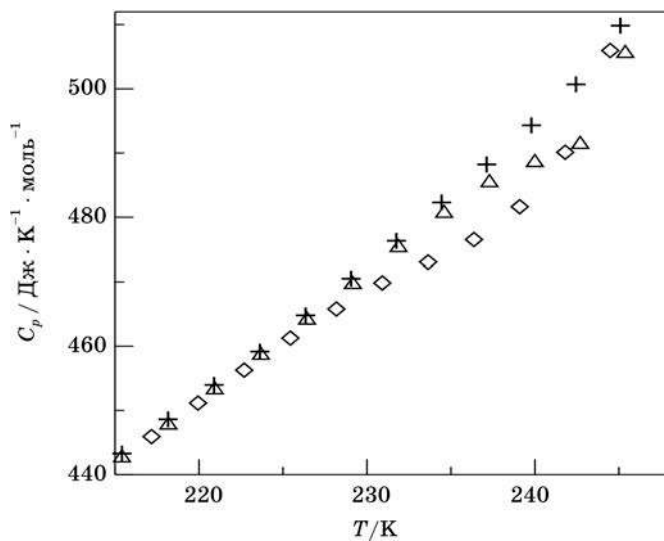


Рис. 8. Аномалии теплоемкости
 для кристалла $III_2 [C_8mim]NTf_2$,
 где + — серия с $T_{\text{выд}} = 246 \text{ K}$; ◇ — кристалл,
 охлажденный от 250 K без выдерживания;
 △ — серия с $T_{\text{выд}} = 244 \text{ K}$

Как следует из рис. 7, выше 235 К крI_1 термодинамически более устойчив, чем крII_2 и крIII_2 . Разности энергии Гиббса различных кристаллических модификаций не превышают $3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энтропия крI_1 на $20\text{—}35 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше, чем у крII_2 и крIII_2 . Величины $(\Delta_{\text{перехода}}H + \Delta_{\text{пл}}H)$ для последовательностей I и III $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$ сопоставимы с величиной $\Delta_{\text{пл}}H$ для $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$, а $(\Delta_{\text{перехода}}H + \Delta_{\text{пл}}H)$ для последовательности II примерно на 10 % выше.

У $[\text{C}_{14}\text{mim}]\text{NTf}_2$ нами были обнаружены два твердофазных перехода — не-изотермический с максимумом на 13 К ниже $T_{\text{пл}}$ и изотермический на 0,9 К ниже $T_{\text{пл}}$. Как и в случае $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$, можно предположить, что эти фазовые переходы связаны с образованием ротационно-разупорядоченных фаз.

Было установлено, что в некоторых кристаллических фазах $[\text{C}_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ теплоемкость кристалла выше 210 К зависит от способа его получения (рис. 8). Наличие этих аномалий впоследствии было подтверждено в работе [17]. Поскольку данное явление не наблюдалось для ИЖ с другими анионами, есть основание полагать, что оно связано со свойствами аниона NTf_2^- . Температурную область данной аномалии теплоемкости можно изменять, изменяя температуру выдерживания кристалла перед измерениями ($T_{\text{выд}}$). Если при этой температуре доля расплавленного кристалла не превышает нескольких процентов, то точка перегиба на кривой теплоемкости будет совпадать с $T_{\text{выд}}$ в пределах $\pm 3 \text{ К}$.

Повторное выдерживание кристаллов $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$ и $[\text{C}_8\text{mim}]\text{NTf}_2$ при $T > T_{\text{выд}}$ приводит к переходу в кристалл с большей теплоемкостью, а обратного перехода при охлаждении не происходит. Для $[\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ такой переход имеет место, если температура выдерживания превышает 265 К. Если же $T_{\text{выд}}$ достаточно высока, то образуется кристалл без перегиба на кривой теплоемкости в данной области.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Температуры плавления

Основными факторами, влияющими на температуры плавления ИЖ, являются распределение зарядов в ионах, их симметрия, способность образовывать водородные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия [29]. Во многих работах существует неопределенность со значениями $T_{\text{пл}}$, которая связана с медленной кристаллизацией данных жидкостей, а также с тем, что за температуру плавления принимают температуру стеклования образца.

Как правило, при переходе от метильного заместителя в катионе к этильному температура плавления вещества понижается, что обусловлено понижением симметрии иона. При дальнейшем увеличении алкильной цепи температуры плавления изменяются мало до C_8 , а при дальнейшем увеличении длины алкильной цепи $T_{\text{пл}}$ вновь увеличивается (рис. 9) из-за увеличения энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

В случае ИЖ, как и молекулярных жидкостей, выполняется эмпирическое соотношение $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}} = 2/3$ (табл. 4). Для гидрофильных ИЖ ($[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br}$, $[\text{C}_4\text{mim}]$

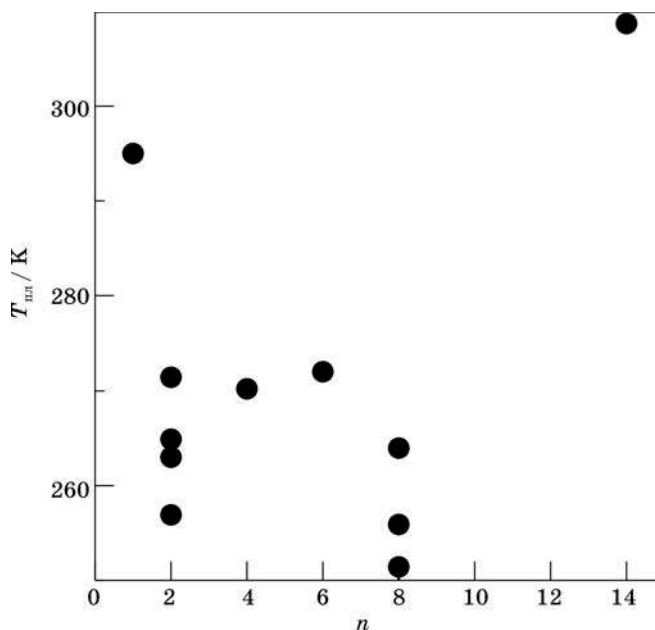


Рис. 9. Изменение температур плавления в ряду $[\text{C}_n\text{mim}]\text{NTf}_2$. $T_{\text{пл}} [\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$ взята из работы [30]

CF_3COO) оно несколько ниже (0,62—0,66), а для гидрофобных ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$, $[\text{C}_n\text{mim}]\text{NTf}_2$) — выше (0,67—0,70). Если вещество образовывало несколько кристаллических модификаций, то отношение вычисляли для кристаллической модификации с наибольшей температурой плавления. Единственная жидкость, которая отклоняется от данного правила, — $[\text{C}_8\text{mim}]\text{BF}_4$.

Для прогнозирования $T_{\text{пл}}$ ИЖ также используются методы QSPR (quantitative structure-property relationships) ([31] и ссылки в ней). В работе [32] температуры плавления ИЖ были оценены на основании величин энергии Гиббса кристаллической решетки, найденной из корреляции с объемом ионов, и энергии Гиббса сольватации ионов в ИЖ по данным квантово-химических расчетов в рамках модели COSMO.

Таблица 4

Отношение $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}}$ для ИЖ, исследованных методом адиабатической калориметрии

| Катионы | Анионы | | | | |
|----------------------------|---------------|---------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | Br^- | CF_3COO^- | BF_4^- | PF_6^- | NTf_2^- |
| $[\text{C}_3\text{mim}]^+$ | 0,66* | | | | |
| $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ | 0,62 | 0,63 | | 0,67 | 0,67 |
| $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ | | | | | 0,68 |
| $[\text{C}_8\text{mim}]^+$ | | | 0,78 | | 0,70* |

* Для кристаллической модификации с максимальной $T_{\text{пл}}$.

Энтропия и энтальпия фазовых переходов

Как видно из данных табл. 5, сумма энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии растет при увеличении длины алкильной цепи заместителя в катионе. Инкремент на группу CH_2 , определенный по данным для $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br}$ и $[\text{C}_n\text{mim}]\text{NTf}_2$, составляет $5,9 \pm 1,6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Ранее было отмечено, что $\sum \Delta_{\text{пер}} S^\circ$ остается в пределах $66 \pm 3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для всех $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$, кроме $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$. Комбинация двух указанных соотношений может быть использована для прогнозирования $\sum \Delta_{\text{пер}} S^\circ$ производных 1-алкил-3-метилимидазолия. Если в веществе нет твердофазных переходов и известна его температура плавления, то энтальпию плавления можно оценить по соотношению $\Delta_{\text{пл}} H^\circ = T_{\text{пл}} \sum \Delta_{\text{пер}} S^\circ = T_{\text{пл}} \Delta_{\text{пл}} S^\circ$.

Таблица 5

Сумма энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии для ИЖ

| Катионы | Анионы | | | | | | |
|-------------------------------|---------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|
| | Br^- | CF_3COO^- | BF_4^- | NO_3^- | PF_6^- | Tos^- | NTf_2^- |
| $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ | 52,62 | | | | | | 80,64* |
| $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ | 65,12 | 64,57 | | 67,43 | 69,10 | 64,10 | 88,00 |
| $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ | | | | | | | 103,3 |
| $[\text{C}_8\text{mim}]^+$ | | | 59,83 | | | | 115,2* |
| $[\text{C}_{14}\text{mim}]^+$ | | | | | | | >147 |

* Для последовательности с максимальной $T_{\text{пл}}$.

$[\text{C}_8\text{mim}]\text{BF}_4$ обладает аномально низкой энтропией плавления. Причины этого не известны.

Корреляции теплоемкости

Ряд корреляций был предложен для оценки теплоемкости имидазолиевых ИЖ [14, 16]. Теплоемкость $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$ предложено вычислять по соотношению

$$C_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = \left[-2,12 \cdot 10^{-2} T - 1,17 \cdot 10^{-2} M + 2,27 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,11 \cdot 10^{-5} TM + \right. \\ \left. + 9,77 \cdot 10^{-6} M^2 + 7,71 \right] \cdot C_{\text{кол}}, \quad (2)$$

где T — температура в К, M — молярная масса в $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $C_{\text{кол}}$ — внутримолекулярный колебательный вклад ионов в теплоемкость, вычисленный на уровне теории B3LYP/6-31G(d). Температурный интервал применения корреляции — 190—370 К. Коэффициент корреляции равен 0,995, среднее квадратичное отклонение составляет 0,9 %, а максимальное отклонение — 4,0 %.

Теплоемкость имидазолиевых ИЖ при 298 К можно оценить по соотношению

$$C_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = A \cdot [(V_m / \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) - 2,56 \cdot 10^{-4}] + B, \quad (3)$$

где $A = (1,75 \pm 0,05) \cdot 10^6$ и $B = (4,85 \pm 0,04) \cdot 10^2$. Коэффициент корреляции уравнения (3) равен 0,989. Среднеквадратичное отклонение расчетных величин от экспериментальных не превышает 3,4 %. Максимальное отклонение составляет 7,6 %.

Аддитивность термодинамических свойств

Разработка аддитивных методов прогнозирования термодинамических свойств ИЖ в настоящее время не может быть реализована в полной мере. Для определения параметров инкрементных схем необходимы экспериментальные данные по теплоемкости и энтальпиям фазовых переходов с погрешностью менее 1 %, которые могут быть получены либо адиабатической калориметрией, либо прецизионной ДСК. Такие данные доступны только для $[C_n\text{mim}]\text{X}$.

Особенностью ИЖ, как и других ионных соединений, является невозможность определить вклад в свойства каждого иона только на основании термодинамических данных. Это предполагает использование некоторого соединения в качестве базового в аддитивной схеме и определение инкрементов при замещении одних функциональных групп и ионов на другие.

Аддитивность термодинамических свойств при увеличении длины алкильной цепи была исследована в рядах $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ [10] и $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ [12]. Показано, что теплоемкость и энтропия $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ в жидком состоянии являются аддитивными. В интервале температур 200—370 К они связаны уравнениями

$$C_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (b_0 + b_1 n) + 10^{-2} (c_0 + c_1 n)(T/\text{К}) + 10^{-4} (d_0 + d_1 n)(T/\text{К})^2, \quad (4)$$

$$S / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (a_0 + a_1 n) + (b_0 + b_1 n) \ln(T/298,15 \text{ К}) + 10^{-2} (c_0 + c_1 n)((T/\text{К}) - 298,15) + 10^{-4} (d_0 + d_1 n)((T/\text{К})^2 - 298,15^2)/2, \quad (5)$$

$$a_0 = 564,1; a_1 = 31,61; b_0 = 311,8; b_1 = 34,19;$$

$$c_0 = 48,348; c_1 = -5,8374; d_0 = -1,5539; d_1 = 1,6178.$$

Стандартная ошибка регрессии составляет $1,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а максимальная относительная ошибка — $-0,41 \%$.

Инкременты в теплоемкость и энтропию на CH_2 -группу при температуре T могут быть найдены по соотношениям

$$\Delta C_p / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = b_1 + 10^{-2} c_1 (T/\text{К}) + 10^{-4} d_1 (T/\text{К})^2, \quad (6)$$

$$\Delta S / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = a_1 + b_1 \ln(T/298,15 \text{ К}) + 10^{-2} c_1 ((T/\text{К}) - 298,15) + 10^{-4} d_1 ((T/\text{К})^2 - 298,15^2)/2. \quad (7)$$

При 298 К инкременты составляют $31,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для C_p и $31,6 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для S , что близко к соответствующим значениям для четных n -алканов $C_{12}-C_{18}$ [28]: $\Delta C_p(H \rightarrow CH_3) = 31,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S(H \rightarrow CH_3) = 32,3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Данный факт свидетельствует о том, что в ИЖ существуют микрогетерогенные области, структура которых сходна со структурой жидких алканов. Образование такого рода неоднородностей прогнозировалось ранее по результатам молекулярного моделирования [33, 34].

Если предположить, что соотношение (6) выполняется для всех ИЖ состава $[C_n\text{mim}]X$, то по доступным экспериментальным данным можно найти инкременты замещения анионов $C_p(NTf_2 \rightarrow X)$ (табл. 6). Параметры b'_0 , c'_0 , d'_0 аналогичны параметрам b_0 , c_0 , d_0 уравнения (6).

Таблица 6

Инкременты замещения $C_p(NTf_2 \rightarrow X)$

| X | Br | BF ₄ | CF ₃ SO ₃ | EtSO ₄ | PF ₆ | AcO | CF ₃ CO ₂ | Tos | NO ₃ |
|------------|---------|-----------------|---------------------------------|-------------------|-----------------|---------|---------------------------------|---------|-----------------|
| b'_0 | -189,0 | -170,0 | -49,2 | 304,5 | -157,8 | -62,9 | -117,0 | -73,5 | -145,6 |
| c'_0 | -26,913 | -3,431 | -27,871 | -81,118 | -4,945 | -76,776 | -18,736 | 1,909 | -27,324 |
| d'_0 | 1,5539 | -1,4332 | 1,5539 | 13,762 | 1,5539 | 12,172 | 1,5539 | 1,5539 | 1,5539 |
| Интервал/К | 230—370 | 250—370 | 315—425 | 200—370 | 200—330 | 210—370 | 190—370 | 350—370 | 310—370 |

Термодинамические свойства ИЖ в состоянии идеального газа

Расчеты термодинамических функций ИЖ в состоянии идеального газа позволяют оценить возможность их испарения, получить информацию о составе пара веществ, проверить взаимную согласованность термодинамических экспериментальных данных из различных методов, вычислить конфигурационный вклад в термодинамические свойства веществ в жидком состоянии. К настоящему времени такого рода расчеты выполнены для $[C_4\text{mim}]PF_6$ [35], $[C_4\text{mim}]N(CN)_2$ [36] и ряда $[C_n\text{mim}]NTf_2$ [22].

На основании расчетов методом статистической термодинамики для $[C_4\text{mim}]PF_6$ [35] было оценено давление насыщенного пара этого вещества, которое составило $\sim 10^{-10}$ Па при 298 К и $\sim 0,5$ Па при 500 К. Несмотря на то, что давление насыщенного пара $[C_4\text{mim}]PF_6$ измерить не удалось из-за его разложения, было установлено, что в случае увеличения термической устойчивости ИЖ ее $P_{\text{нас}}$ может быть определено. Впоследствии это подтвердилось для $[C_n\text{mim}]NTf_2$ [20, 21].

Расчет методом статистической термодинамики включает следующие этапы:

- поиск возможных конформеров (конфигураций) частиц, определение их относительной энергии и геометрии;
- нахождение полного набора частот нормальных колебаний;
- собственно вычисление термодинамических функций.

Ниже подробно описаны расчеты термодинамических свойств $[C_n\text{mim}]NTf_2$ в состоянии идеального газа.

В анионе NTf_2^- возможно внутреннее вращение волчков CF_3- и CF_3SO_2- . По данным расчетов, барьер внутреннего вращения в первом случае составляет

9,4 кДж · моль⁻¹, а соответствующая статистическая сумма может быть найдена по уровням энергии заторможенного ротатора, если известен приведенный момент инерции волчка. Как было указано выше, внутреннее вращение волчков CF₃SO₂— приводит к образованию конформеров, указанных на рис. 2. Вследствие сложной формы поверхности потенциальной энергии совместного вращения данных волчков и сложностей с расчетом приведенных моментов инерции при этом движении, вклад внутреннего вращения волчков CF₃SO₂— рассчитывался как колебательный с поправкой на существование равновесной смеси конформеров.

В катионах [C_nmim]⁺ возможно внутреннее вращение в алкильной цепи, а также внутреннее вращение метильной группы CH₃—(N). Не известно, насколько сильно взаимодействуют волчки при внутреннем вращении в алкильной цепи и как в этом случае рассчитывать приведенные моменты инерции. Втором была предложена процедура для расчета вклада этого вида движения в термодинамические функции.

Если известны потенциальная функция V(φ) и приведенный момент инерции I_r для волчка, то уровни его энергии могут быть найдены решением уравнения Шредингера. По этим уровням может быть вычислен вклад внутреннего вращения данного волчка в термодинамические функции. С другой стороны, если известна энергия перехода между двумя нижними энергетическими уровнями такой системы ΔE, то ее термодинамические функции могут быть найдены в приближении гармонического осциллятора с $\nu_0 = \Delta E/h$. Было установлено, что разность термодинамических функций заторможенного ротатора и гармонического осциллятора для алкильных волчков зависит только от температуры, но не зависит от I_r. Таким образом, если частота торсионного колебания волчка известна, например, из квантово-химических расчетов, то вклад внутреннего вращения в термодинамические функции может быть рассчитан по V(φ). Данный подход был использован при расчете методом статистической термодинамики для катионов [C_nmim]⁺ и ионных пар [C_nmim]NTf₂.

Можно ожидать, что ионные пары [C_nmim]NTf₂ имеют большое число конфигураций, однако в наиболее низких по энергии конфигурациях *транс*-конформер аниона будет расположен вблизи атома C(2) катиона. Был предпринят систематический поиск таких конфигураций на уровне теории B3LYP/6-31+G(d), его результаты представлены на рис. 10. Следует отметить, что на более высоком уровне теории B3LYP/6-31+G(2df, p) наиболее устойчивой является конфигурация 5, а не 3.

Потенциальный барьер внутреннего вращения аниона NTf₂ относительно оси N_{ан} — C(2) был найден на уровне теории B3LYP/6-31+G(2df, p) и составил 11 кДж · моль⁻¹.

Вращательные вклады в термодинамические функции были найдены по геометрическим параметрам, найденным на уровне теории B3LYP/6-31+G(2df, p).

Основной вклад в термодинамические свойства вносят внутримолекулярные колебания. Однако расчеты с большими базисами отличаются большими затратами машинного времени. Были проведены расчеты колебательных спектров [C₂mim]⁺ и NTf₂⁻ при использовании функционала B3LYP с различными поплоскими базисами. Показано, что результаты, полученные в базисе 6-31+G(2df, p), близки к результатам в базисе 6-311++(3df, 3dp).

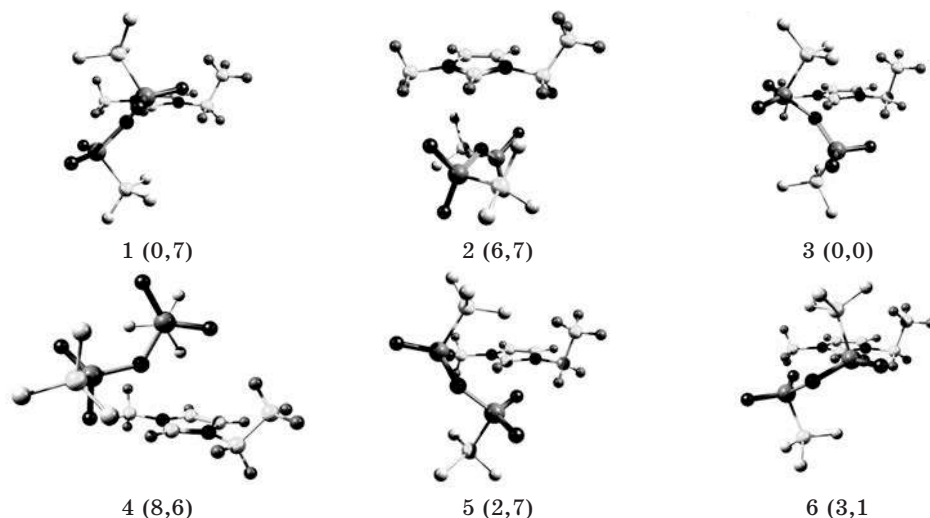


Рис. 10. Конфигурации ионной пары $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$ и их относительные энергии (кДж · моль⁻¹) на уровне теории B3LYP/6-31+G(d)

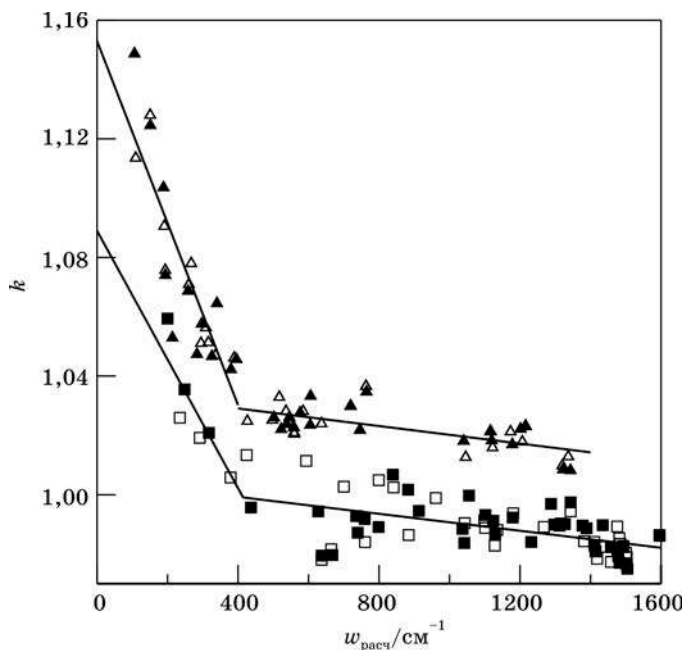


Рис. 11. Зависимость масштабирующих множителей $k = w_{\text{эксп}}/w_{\text{расч}}$ для ионов, где \blacktriangle — *транс*-конформер NTf_2^- , \triangle — *цис*-конформер NTf_2^- , \square — $[\text{C}_2\text{mim}]^+$, \blacksquare — $[\text{C}_4\text{mim}]^+$.

Прямыми показаны расчетные зависимости

С использованием расчетных колебательных частот были определены полные наборы колебательных частот для катионов $[C_n\text{mim}]^+$, аниона NTf_2^- и ионных пар $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$. Установлено, что масштабирующие множители k для расчетных значений частот нормальных колебаний отличаются в катионах и анионе. Кроме того, следует применять различные зависимости $k(w_{\text{расч}})$ в интервалах $0\text{--}400\text{ см}^{-1}$, $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и $\sim 3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 11). В последнем интервале значение масштабирующего множителя для катионов равно 0,950, в отличие от 0,957 для алкилимидазолов.

Используя результаты адиабатической калориметрии для $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$, результаты по исследованию $\Delta_{\text{исп}}H$ [21, 37, 38] и $p_{\text{нас}}$ [21, 36], можно вычислить энтропию газообразных веществ по соотношению

$$S_{\text{г}}^{\circ}(T) = S_{\text{ж}}^{\circ}(T) + \Delta_{\text{исп}}H^{\circ}(T)/T + R \ln(p_{\text{нас}}(T)/p^{\circ}). \quad (8)$$

Экспериментальные данные позволяют провести такие вычисления для температур, близких к 470 К (табл. 7, рис. 12). Значения $S_{\text{г}}^{\circ}(470\text{ К})$ $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$, найденные по [21] и [37], согласуются в пределах $11\text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Инкремент на CH_2 -группу составляет $(51,7 \pm 3,5)$ и $(51,9 \pm 4,0)\text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Величины $S_{\text{г}}^{\circ}(470\text{ К})$ $[C_4\text{mim}]\text{NTf}_2$, $[C_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ и $[C_8\text{mim}]\text{NTf}_2$, найденные с использованием величин $\Delta_{\text{исп}}H$, определенных калориметрически [38], значительно их превышают, а инкремент на CH_2 -группу в этом случае составляет $(66,5 \pm 2,8)\text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

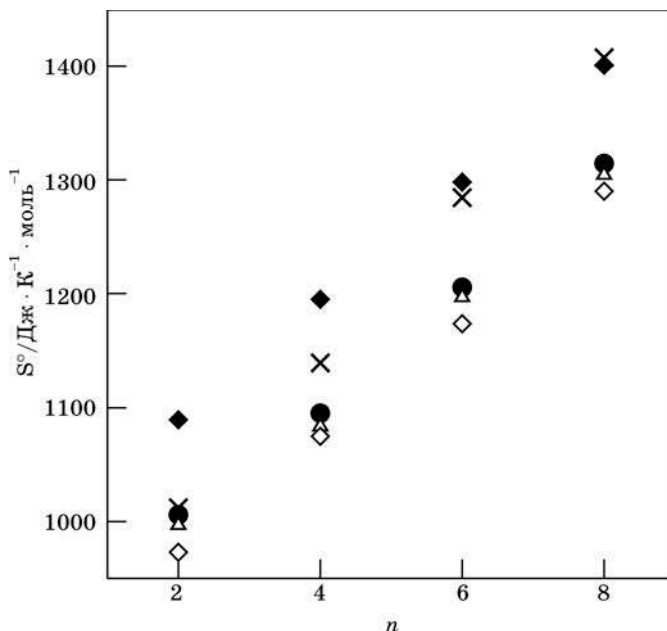


Рис. 12. Энтропия $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ в газообразном состоянии при 470 К, где Δ — с использованием [37]; | — [21]; \times — [38]; \diamond — расчет для ионных пар; \blacklozenge — расчет для смеси ионов $[C_n\text{mim}]^+ + \text{NTf}_2^-$

Таблица 7

Значения энтропии $[C_{p,mim}]NTf_2$ в газообразном состоянии, полученные из эксперимента и рассчитанные методом статистической термодинамики ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$)

| n | 2 | 4 | 6 | 8 |
|---|------|------|------|------|
| $S^\circ(470 \text{ К})$ по данным [21] | 1006 | 1095 | 1205 | 1314 |
| $S^\circ(470 \text{ К})$ по данным [37] | 997 | 1084 | 1197 | 1305 |
| $S^\circ(470 \text{ К})$ по данным [38] | 1012 | 1140 | 1284 | 1407 |
| $S^\circ(470 \text{ К})$, расчет | 973 | 1075 | 1174 | 1290 |

Как следует из проведенных расчетов методом статистической термодинамики, в газовой фазе ионные пары ИЖ диссоциируют незначительно. При давлениях ниже 1 Па вещество находится в виде ионных пар. При повышении давления следует ожидать образования ди-, три-, ... n -меров ионных пар.

Результаты [21, 38] были получены на основании предположения о том, что пар состоит из ионных пар. Хорошее согласование значений энтропии, полученных из эксперимента и расчетов, подтверждает данное допущение. Если бы пар представлял собой смесь отдельных ионов, энтропия была бы на $100 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше (рис. 12).

Автор благодарен профессору Г. Я. Кабо за постоянное внимание к данной работе, а также доктору химических наук А. В. Блохину и А. А. Стреченю за сотрудничество в проведении измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welton T. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 2071.
2. Вальден П. // Изв. Импер. акад. наук. 1914. № 8. С. 405.
3. Wilkes J. S., Zaworotko M. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. P. 965.
4. Holbrey J. D. // Chemistry Today. 2004. № 6. P. 35–37.
5. Павлечко Е. В., Кабо Г. Я. // Журн. физ. хим. 2008. Т. 82, № 8. С. 1586.
6. Shevelyova M. P., Zaitsau Dz. H., Paulechka Y. U. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2007. Vol. 52. P. 1360.
7. <http://www.iupac.org/objID/Institution/2002-005-1-100>.
8. Kabo G. J., Blokhin A. V., Paulechka Y. U. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2004. Vol. 49. P. 453–461.
9. Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Kabo G. J. // Thermochim. Acta. 2006. Vol. 445. P. 75.
10. Paulechka Y. U., Kabo G. J., Blokhin A. V. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2007. Vol. 39. P. 158.
11. Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Kabo, G. J. // J. Chem. Eng. Data. 2006. Vol. 51. P. 1377.
12. Paulechka Y. U., Blokhin A. V., Kabo G. J., Strechan A. A. // J. Chem. Thermodyn. 2007. Vol. 39. P. 866.
13. Strechan A. A., Paulechka Y. U., Kabo A. G. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2007. Vol. 52. P. 1791.
14. Strechan A. A., Paulechka Y. U., Blokhin A. V., Kabo G. J. // J. Chem. Thermodyn. 2008. Vol. 40. P. 632.
15. Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Strechan A. A., Kabo, G. J. // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 4357.

16. *Strechan A. A., Kabo A. G., Paulechka Y. U. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2008. Vol. 474. P. 25.
17. *Shimizu Y., Ohte Y., Yamamura Y., Saito K.* // *Chem. Lett.* 2007. Vol. 36. P. 1484.
18. *Yamamuro O., Minamimoto Y., Inamura Y. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 423. P. 371.
19. *Zhang Z.-H., Tan Z.-C., Sun L.-X. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2006. Vol. 447. P. 141.
20. *Paulechka Y. U., Zaitsau Dz. H., Kabo G. J., Strechan A. A.* // *Thermochim. Acta.* 2005. Vol. 439. P. 158.
21. *Zaitsau Dz. H., Kabo G. J., Strechan A. A. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. Vol. 110. P. 7303.
22. *Paulechka Y. U., Kabo G. J., Emel'yanenko V. N.* // *J. Phys. Chem. B.* 2008 (in press).
23. *Paulechka Y. U., Strechan A. A., Shaplov A. S. et al.* *IR and X-ray study of polymorphism in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides)* // 2nd International Congress on Ionic Liquids: Book of Abstracts/ Yokohama, Japan, Aug. 5–10, 2007. Yokohama, 2007. P. 131.
24. *Kozyro A. A., Blokhin A. V., Kabo G. J., Paulechka Y. U.* // *J. Chem. Therm.* 2001. Vol. 33. P. 305.
25. *Choudhury A. R., Winterton N., Steiner A. et al.* // *Cryst. Eng. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 742.
26. *Sirota E. B., King H. E. Jr., Singer D. M., Shao H. H.* // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5809.
27. *Sirota E. B., Wu X. Z.* // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105. P. 7763.
28. *TRC/NIST Thermodynamic Tables. Hydrocarbons and Non-Hydrocarbons.* 2008.
29. *Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenthaler R.* // *Fluid Phase Equilib.* 2004. Vol. 219. P. 93–98.
30. *Bonhote P., Dias A.-P., Papageorgiou N. et al.* // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 1168–1178.
31. *Varnek A., Kireeva N., Tetko I. V. et al.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Vol. 47. P. 1111–1122.
32. *Krossing I., Slattery J. M., Daguenet C. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 13427.
33. *Wang Y., Voth G. A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 12192.
34. *Canonglia Lopes J. N. A., Padua A. A. H.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 3330.
35. *Paulechka Y. U., Kabo G. J., Blokhin A. V. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2003. Vol. 48. P. 457.
36. *Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 3930.
37. *Armstrong J. P., Hurst C., Jones R. G. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 982.
38. *Santos L. M. N. B. F., Canonglia Lopes J. N., Coutinho J. A. P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 284.



**В. П. Прокопович, И. А. Климовцова,
Н. Р. Прокопчук, С. Е. Кравченко, Н. В. Радьков**

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ИСХОДНЫХ И СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ РАЗЛИЧНОГО ГРУППОВОГО СОСТАВА

Прочность и долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий в значительной степени зависит от качества применяемых битумов, которое в первую очередь определяется их устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции, что обусловлено наличием легкоокисляющихся групп в молекулах тяжелых фракций переработки углеводородного сырья.

Проведенные ранее исследования с использованием различных методов физико-химического анализа (ЭПР, ЯМР, ИК-спектроскопия) не всегда позволяют сделать однозначный вывод о характере зависимости между химическим составом битумов и характером их деструкции при различных условиях эксперимента и эксплуатации дорожных покрытий [1, 2].

В ранее проведенных исследованиях стабилизации полиолефинов, поликапроамида и резиновых смесей для оценки эффективности стабилизаторов был успешно применен метод термогравиметрического анализа (ТГА) [3, 4]. В отличие от полимеров с известным химическим строением и составом, стабильными физико-химическими показателями и прогнозируемой деструкцией, нефтяные битумы и их композиции представляют собой сложную смесь олигомерных продуктов переработки нефти: органические масла, нефтяные смолы, асфальтены и т. д. [1]. Поэтому метод ТГА расширяет возможность оценки долговечности нефтяных битумов различного состава традиционными методами [5, 6].

В данной работе определяется влияние различных факторов (инертной атмосферы, кислорода воздуха, температуры, стабилизаторов) на процессы деструкции нефтяных битумов различного группового состава и оценка их долговечности с использованием метода термогравиметрии.

ДЕСТРУКЦИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

В качестве критерия оценки долговечности битумов использовали энергию активации их термической и термоокислительной деструкции и коэффициенты устойчивости, широко применяемые как универсальные параметры для прогнозирования долговечности полимеров [7, 8]. Значения эффективной

энергии активации (E_d , кДж/моль) были рассчитаны по кривым потери массы термогравиметрического анализа путем их математической обработки методом Бройдо [9].

Термогравиметрический анализ битумов проводили в проточной воздушной или инертной (азот) среде в динамическом режиме на термоанализаторе «Mettler» ТА-3000 с подключенной ячейкой ТГ. Исследовали навески 9—11 мг. Разложение проводили в интервале температур 50—600 °С при скорости нагрева 5 град/мин. Были исследованы образцы четырех битумов различного группового состава: Shell 70/100, Esso 70/100, битум ОАО «Нафтан» (далее — Новополоцкий битум) и битум производства ОАО «Мозырский НПЗ» (далее Мозырский битум).

Кривые потери массы (ТГ) битумов Shell 70/100, Esso 70/100, Новополоцкий, Мозырский в инертной атмосфере представлены на рис. 1. Как следует из ТГ (рис. 1), основная потеря массы для битумов Shell 70/100, Esso 70/100 и Новополоцкого битума происходит в один этап при температуре 230—450 °С с образованием при 450 °С 18—16 % термостабильного в инертной атмосфере остатка.

Термическая стабильность Мозырского битума существенно ниже. Данный битум начинает разлагаться при более низкой температуре со 150 °С. Однако аналогично битумам Shell 70/100, Esso 70/100 и Новополоцкому основная потеря массы осуществляется в один этап и заканчивается при 450 °С, образуя 16 % твердого остатка. Как видно из рис. 1, термическая стабильность составов исследуемых битумов существенно различается. Наиболее термостабильным является битум Shell 70/100, наименее термостабильным — Мозырский битум. По данным потери массы ТГ кривых были рассчитаны энергии актива-

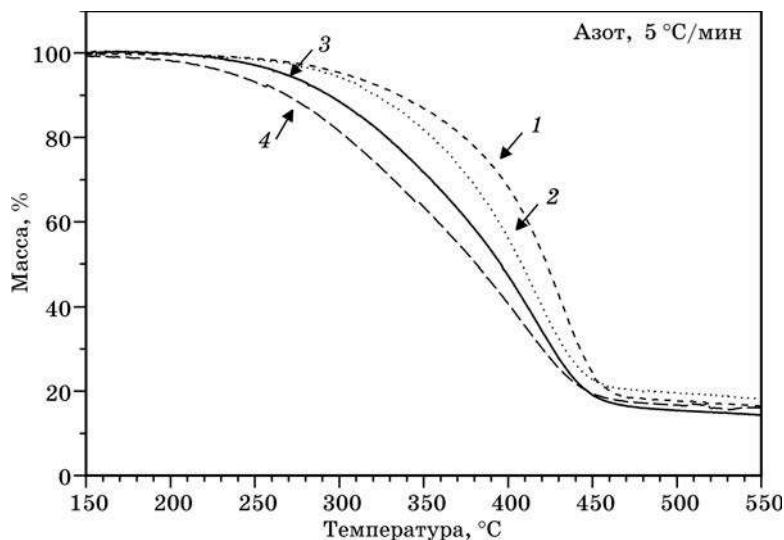


Рис. 1. Термогравиметрия нефтяных битумов:
1 — Shell 70/100; 2 — Esso 70/100; 3 — Новополоцкий; 4 — Мозырский;
в инертной атмосфере (азот). Скорость нагрева 5 °C/мин

ции термической деструкции в области 260—420 °С. Исходя из рассчитанных значений энергии термической деструкции и ТГ кривых, исследуемые битумы в порядке уменьшения термической стабильности можно расположить следующим образом:

- Shell 70/100 — $E_d = 87$ кДж/моль;
- Esso 70/100 — $E_d = 81$ кДж/моль;
- Новополюцкий битум — $E_d = 70$ кДж/моль;
- Мозырский битум — $E_d = 57$ кДж/моль.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕКТРУКЦИИ БИТУМОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА

В целях определения термоокислительной деструкции битумов и ее влияния на долговечность проведены термогравиметрические исследования исходных образцов битумов и термообработанных при 163 °С в течение 5 ч в присутствии кислорода воздуха.

Термогравиметрический анализ показал, что образцы исходных битумов в проточной воздушной атмосфере разлагаются полностью в температурном интервале 200—525 °С (рис. 2). Разложение образцов происходит в три стадии: первая стадия — 200—360 °С (Esso 70/100, Shell 70/100) и 200—320 °С (Новополюцкий, Мозырский битумы), вторая стадия — 360—450 °С (для всех исследуемых битумов), третья стадия 450—525 °С.

Как видно из рис. 2, существенное различие потери массы наблюдается на первом этапе. Так, образцы битума Esso 70/100 и Shell 70/100 теряют соответ-

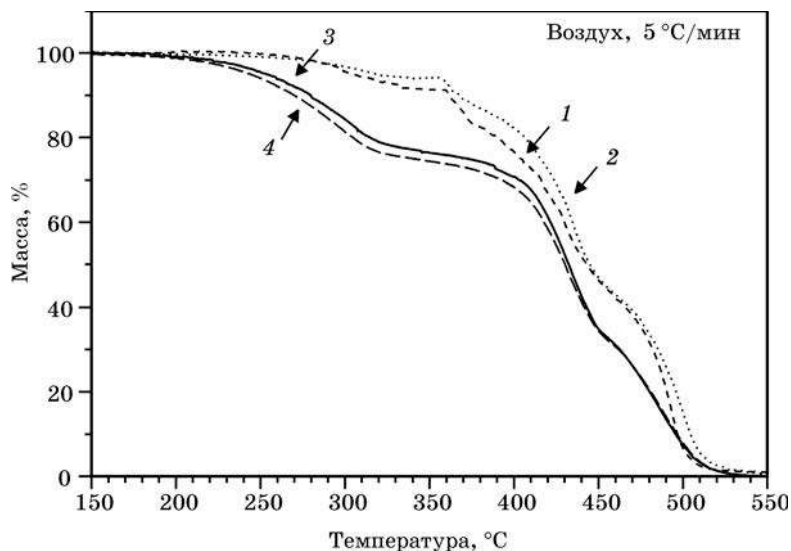


Рис. 2. Термогравиметрия нефтяных битумов:
1 — Shell 70/100; 2 — Esso 70/100; 3 — Новополюцкий; 4 — Мозырский;
в проточной воздушной атмосфере. Скорость нагрева 5 °С/мин

ственно 5 % и 8 % массы при 360 °С, тогда как более существенная потеря массы установлена для Новополюцкого (23 %) и Мозырского (26 %) битумов при 320 °С. Сравнительный анализ кривых термического разложения образцов битумов на воздухе показал, что наиболее высокая стабильность к термоокислительной деструкции характерна для битумов Esso 70/100 и Shell 70/100 (см. рис. 2), наименее стабильным является Мозырский битум.

Кривые потери массы (ТГ) старенных образцов битумов (при температуре 163 °С в течение 5 ч) в проточной воздушной атмосфере представлены на рис. 3. Из сравнительного анализа ТГ видно, что наименее термостойкий из исследуемого ряда после теплового старения оказался Мозырский битум.

По данным термогравиметрического анализа образцов битумов до и после теплового старения были рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции исходных и старенных образцов ($E_{д. \text{исх}}$, $E_{д. \text{стар}}$) (табл. 1).

Таблица 1

| Исследуемый образец | $E_{д. \text{исх}}$, кДж/моль | $E_{д. \text{терм}}$, кДж/моль | $\Delta E_{д.}$, кДж/моль | K_{E_d} , % |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------|
| Мозырский битум | 236 | 113 | 123 | 47,9 |
| Новополюцкий битум | 224 | 175 | 49 | 78,1 |
| Esso 70/100 | 181 | 148 | 33 | 81,8 |
| Shell 70/100 | 158 | 143 | 15 | 90,5 |

Исходя из значений эффективной энергии активации исходных и старенных образцов, были вычислены коэффициенты устойчивости

$$K_{E_d} = (E_{д. \text{стар}} / E_{д. \text{исх}}) \times 100 \, \%. \quad$$

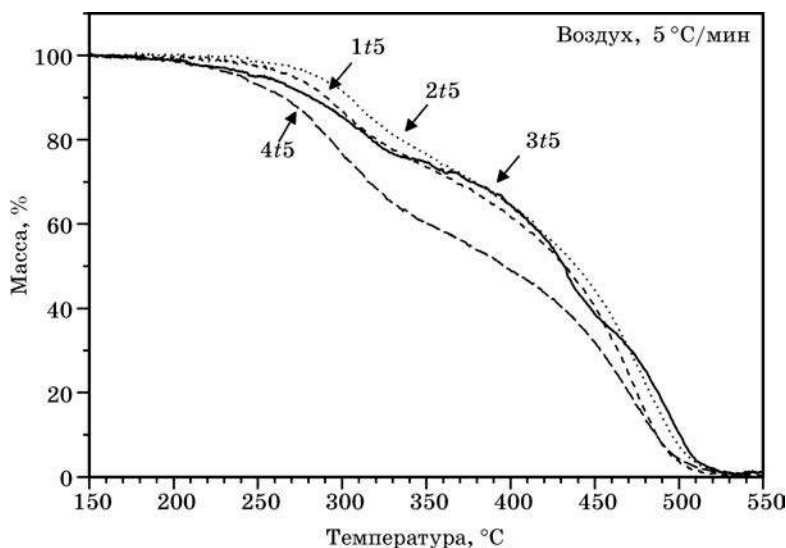


Рис. 3. Термогравиметрия старенных образцов нефтяных битумов: 1t5 — Shell 70/100; 2t5 — Esso 70/100; 3t5 — Новополюцкий; 4t5 — Мозырский; в проточной воздушной атмосфере. Скорость нагрева 5 °С/мин

Как видно из табл. 1, наибольшее значение исходной энергии активации термоокислительной деструкции ($E_{д. исх} = 236$ кДж/моль) у образца Мозырского битума, наименьшее ($E_{д. исх} = 158$ кДж/моль) у Shell 70/100, однако для данного битума характерно наименьшее изменение энергии активации в процессе старения ($\Delta E_{д.} = 15,0$ кДж/моль). Следовательно, битум Shell 70/100 имеет самый высокий коэффициент устойчивости (90,5 %) и является наиболее долговечным. Исходя из коэффициентов устойчивости, исследуемые битумы в порядке понижения термоокислительной стабильности располагаются в ряд: Shell 70/100 > Esso 70/100 > Новополоцкий битум > Мозырский битум, что коррелирует с изменением термической стабильности в инертной атмосфере, как было показано выше.

Полученные результаты находят подтверждение при сравнении данных термогравиметрического анализа исходных битумов в воздушной и инертной среде (рис. 4—7). Как следует из рис. 4, ТГ кривые на воздухе и в азоте наиболее стабильного битума Shell 70/100 совпадают в температурном интервале до 320 °С, что свидетельствует об отсутствии влияния кислорода воздуха на данном этапе, и только при 330 °С начинается незначительное повышение термоокислительной стабильности битума, что связано с процессами окисления, приводящими к изменению химического состава битума.

Установлено (рис. 5), что начало термоокислительной деструкции менее стабильного битума Esso 70/100 сдвигается в более низкотемпературную область к 250 °С, причем на начальном этапе (250—355 °С) на воздухе происходит существенная стабилизация битума Esso 70/100 по сравнению с Shell 70/100, что свидетельствует о более глубоком изменении химического состава битума с образованием новых конденсированных, высокомолекулярных и термостабильных соединений и о более раннем старении битума.

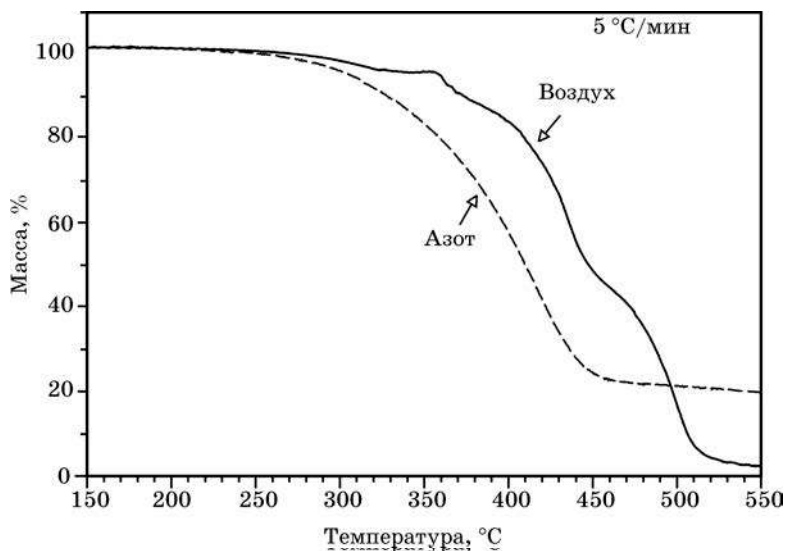


Рис. 4. Термогравиметрия битума Shell 70/100 в токе воздуха и азота. Скорость нагрева 5 °С/мин

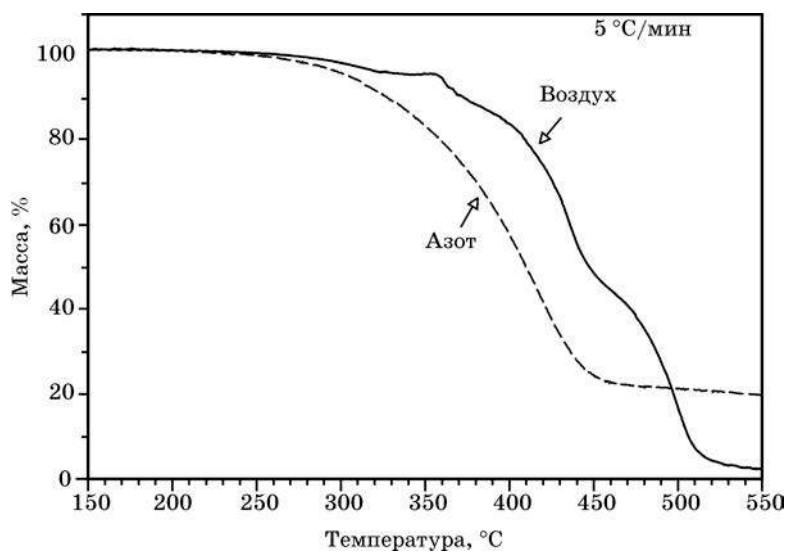


Рис. 5. Термогравиметрия битума Esso 70/100 в токе воздуха и азота. Скорость нагрева 5 °С/мин

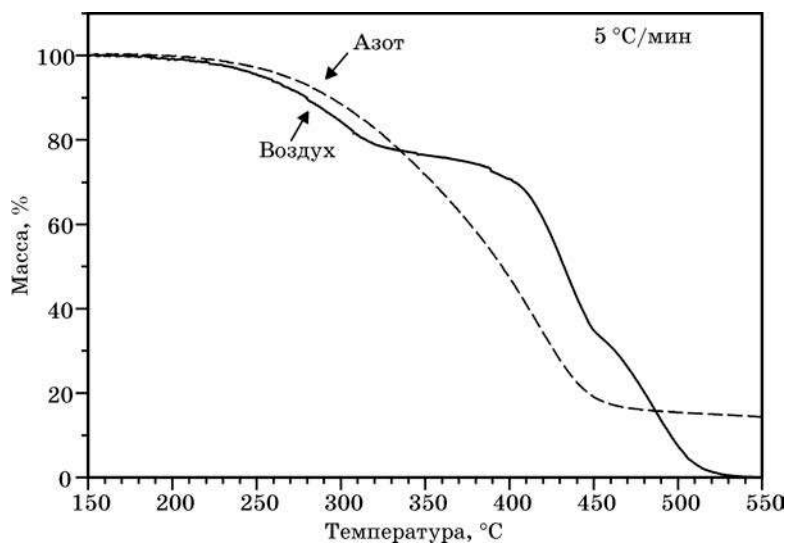


Рис. 6. Термогравиметрия Новополоцкого битума в токе воздуха и азота. Скорость нагрева 5 °С/мин

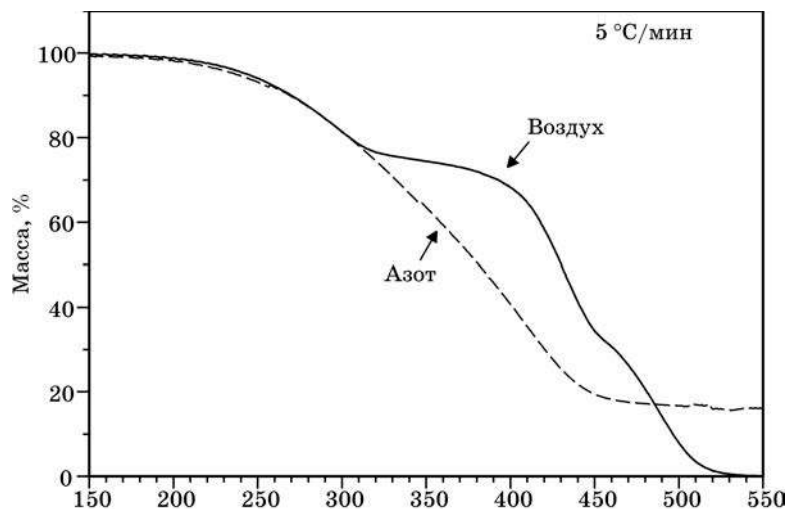


Рис. 7. Термогравиметрия Мозырского битума в токе воздуха и азота.
Скорость нагрева 5 °C/мин

Для Новополоцкого битума влияние кислорода воздуха отмечено при 220 °C, причем на ранней стадии термодеструкции (220—340 °C) кислород воздуха дестабилизирует, а на более глубокой стадии (340—400 °C) значительно стабилизирует исходный состав битума (рис. 6).

Как видно из рис. 7, ТГ термоокислительной и термической деструкции Мозырского битума совпадают до температуры 310 °C, однако необходимо заметить, что исходный состав данного битума имеет самую низкую термическую стабильность из всех исследуемых битумов. Кроме того, с повышением температуры от 320 °C кислород воздуха обуславливает очень сильное по сравнению с другими битумами повышение термической стабильности, что можно объяснить существенным изменением химического состава битума с образованием термостойких соединений.

Таким образом, сравнительный анализ термогравиметрических данных потери массы на воздухе и в инертной атмосфере показал, что из всех исследуемых битумов Новополоцкий и Мозырский в большей степени подвержены влиянию кислорода воздуха и температуры.

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕКТРУКЦИИ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ РАЗЛИЧНОГО ГРУППОВОГО СОСТАВА

Для установления влияния стабилизаторов на процессы термоокислительной деструкции дорожных битумов различного группового состава были проведены термогравиметрические исследования импортных битумов: Shell 70/100, Total 70/100, Total 160/220, Esso 70/100, Nynas 70/100, Compound, Венесуэла.

Как видно из рис. 8, на воздухе образцы исходных битумов разлагаются полностью в температурном интервале 200—525 °С в три стадии: 200—360 °С; 360—450 °С; 450—525 °С. Необходимо отметить, что наиболее существенное различие потери массы наблюдается на первом этапе в температурном интервале 200—360 °С. Так, незначительная потеря массы (5—8 %) при 360 °С установлена для битумов Esso 70/100, Total 70/100, Shell 70/100, тогда как для Total 160/220 потеря массы составляет 30 %, для венесуэльского битума — 25 %, для Nynas 70/100 и компаунда примерно 20 %. Сравнительный анализ кривых термического разложения исследуемых битумов показал, что чем меньше потеря массы на первом этапе разложения, тем выше термическая стабильность образца (рис. 8). Следовательно, наиболее термостабильным является Esso 70/100. В порядке уменьшения термостойкости исследуемые битумы можно расположить в ряд: Esso 70/100 > Total 70/100 ≥ Shell 70/100 > Compound > Nynas 70/100 > Венесуэла > Total 160/220.

Следует отметить, что кривые потери массы Total 70/100 и Shell 70/100 практически совпадают, т. е. различие в термостойкости данных битумов очень мало.

В целях определения долговечности исследуемые битумы были термообработаны при температуре 163 °С в течение 5 ч по СТБ 1062—92. Термогравиметрия старенных битумов (Shell 70/100, Total 70/100, Total 160/220, Esso 70/100, Nynas 70/100, Compound, Венесуэла) представлена на рис. 9. Установлено, что наиболее термостойкими после термостарения являются битумы Total 70/100, Total 160/220, Compound, менее термостойкими стали Shell 70/100, Esso 70/100.

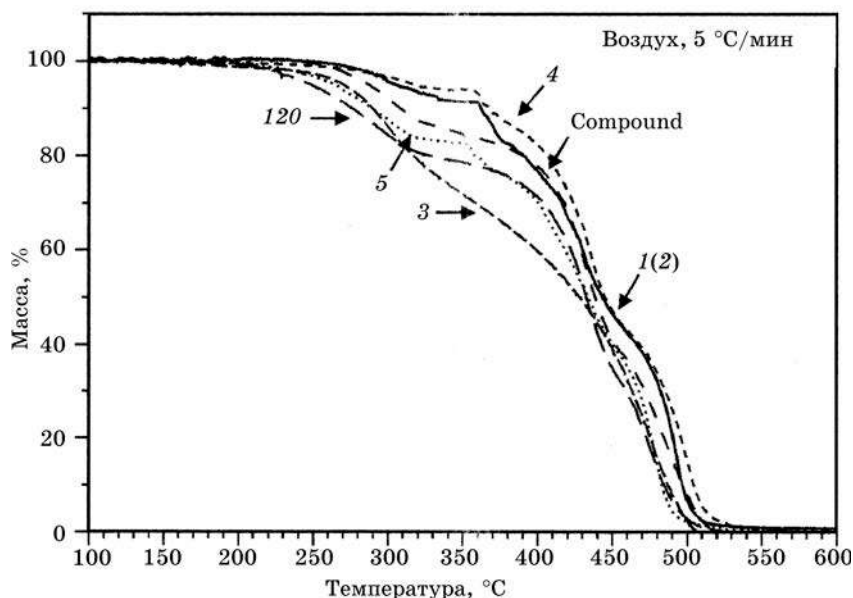


Рис. 8. Термогравиметрия битумов различного состава: Shell 70/100 (1); Total 70/100 (2); Total 160/220 (3); Esso 70/100 (4); Nynas 70/100 (5); Compound, Венесуэла (120)

Для увеличения срока эксплуатации исследуемых битумов в образцы битумов были введены стабилизаторы различного действия: технический углерод и стабилизатор ТС-66, синтезированный в НИИ ФХП БГУ. Стабилизатор в количестве 1 масс. % вводили при тщательном перемешивании в разогретые образцы битумов. Полученные композиции термообработывали в течение 5 ч при температуре 163 °С.

Был проведен сравнительный анализ кривых термического разложения термообработанных битумов без стабилизаторов и со стабилизаторами (рис. 10—16). Как видно из рис. 10, существенное повышение термостойкости Esso 70/100 наблюдается при введении как ТС-66, так и технического углерода. Причем кривые потери массы композиций Esso 70/100 + 1 % ТС-66 и Esso 70/100 + 1 % технический углерод практически совпадают.

Установлено, что термическая стабильность битума Shell 70/100 также повышается при введении ТС-66 или технического углерода (рис. 11). Необходимо отметить, что влияние технического углерода на термостойкость Shell 70/100 несколько выше по сравнению с ТС-66. В то же время данные стабилизаторы в одинаковой степени дестабилизируют Compound (рис. 12). Аналогичная тенденция наблюдается в случае композиций на основе венесуэльского битума (рис. 13). Однако технический углерод значительно сильнее дестабилизирует данный битум по сравнению с ТС-66, введение которого приводит к понижению термостойкости только в интервале 320—430 °С.

Как следует из кривых потери массы на рис. 14, ТС-66 и технический углерод практически не влияют на термостойкость битума Nynas 70/100.

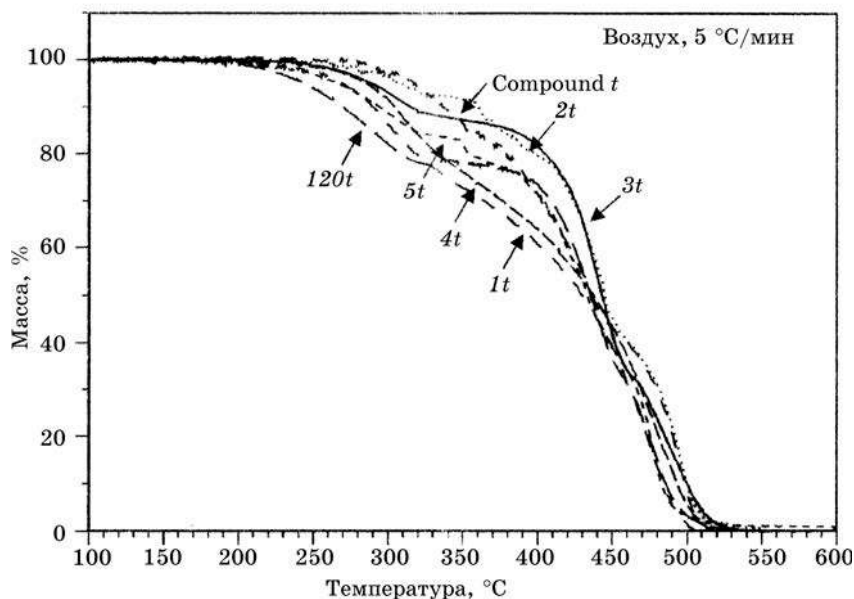


Рис. 9. Термогравиметрия термообработанных битумов различного состава: Shell 70/100 (1t); Total 70/100 (2t); Total 160/220 (3t); Esso 70/100 (4t); Nynas 70/100 (5t); Compound, Венесуэла (120t)

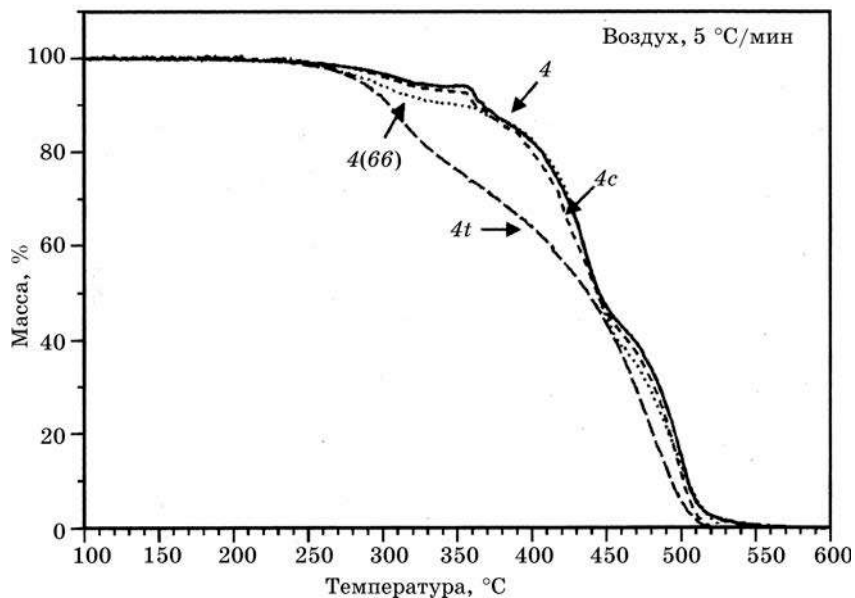


Рис. 10. Термогравиметрия битума Esso 70/100 (4); термообработанного битума Esso 70/100 (4t) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 4c; 4(66)

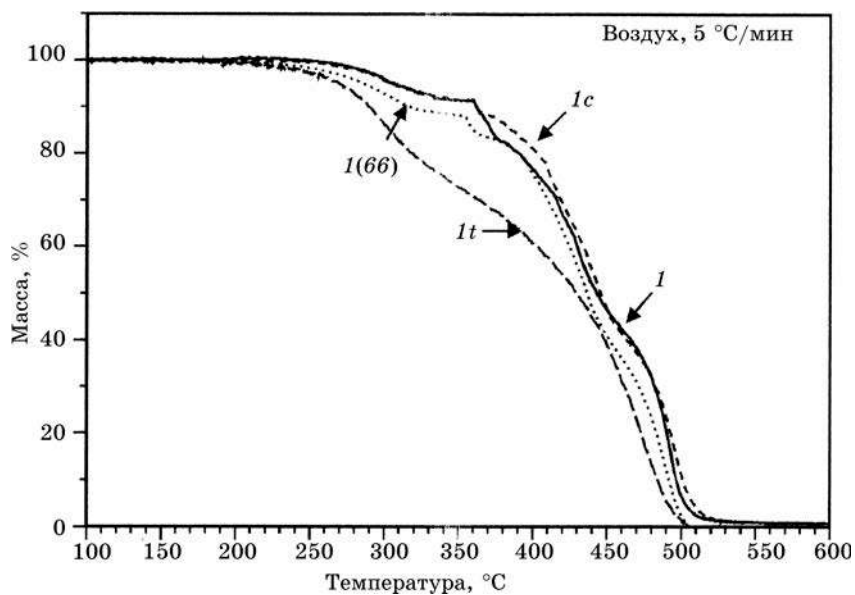


Рис. 11. Термогравиметрия битума Shell 70/100 (I); термообработанного битума Shell 70/100 (It) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: Ic; I(66)

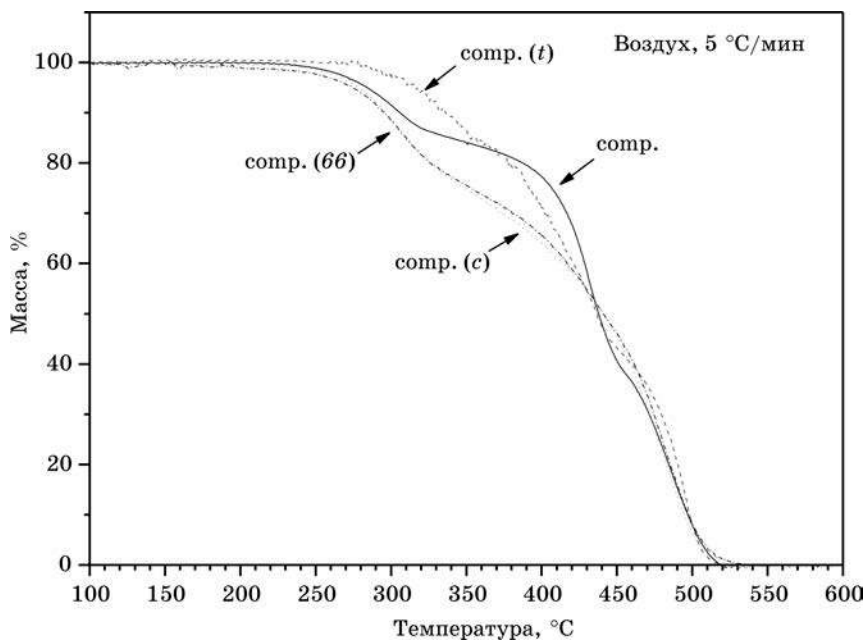


Рис. 12. Термогравиметрия компаунда (comp.); термообработанного компаунда (comp. *t*) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: comp. (*c*); comp. (*66*)

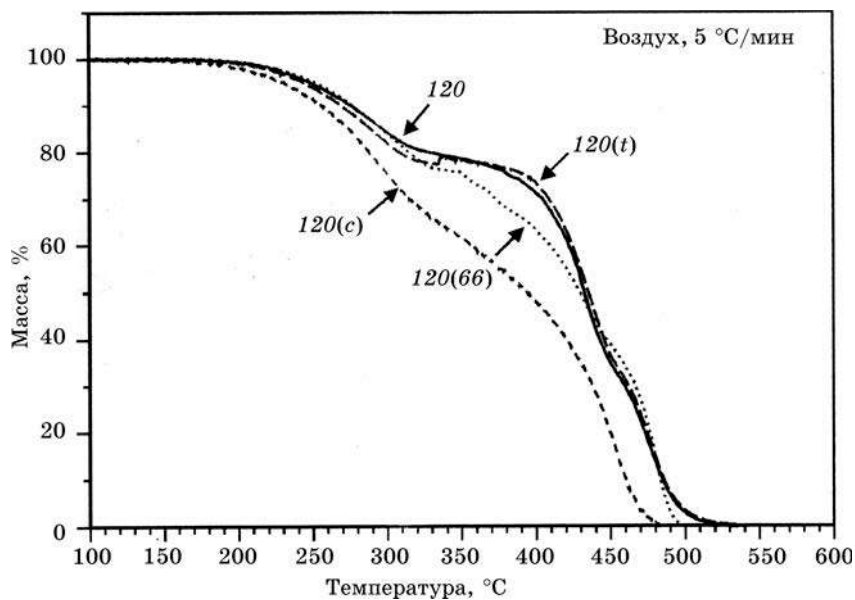


Рис. 13. Термогравиметрия битума Венесуэла (120); термообработанного битума (120(*t*)) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 120(*c*); 120(*66*)

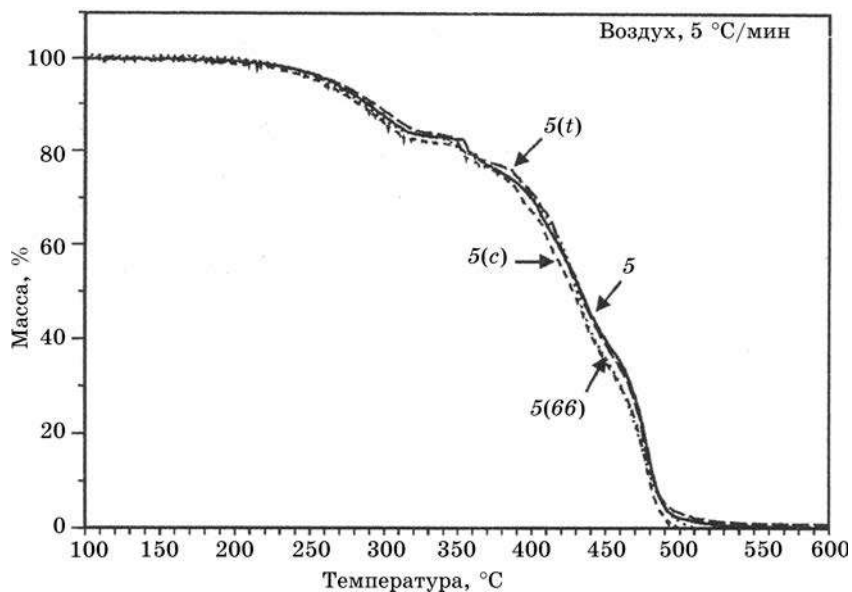


Рис. 14. Термогравиметрия битума Nynas 70/100 (5); термообработанного битума (5t) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 5(c); 5(66)

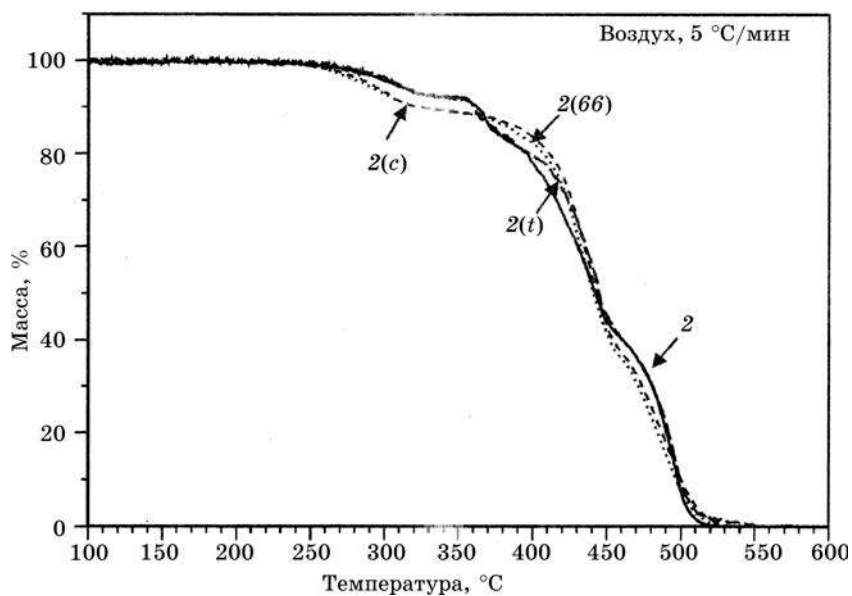


Рис. 15. Термогравиметрия битума Total 70/100 (2); термообработанного битума 2(t) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 2(c); 2(66)

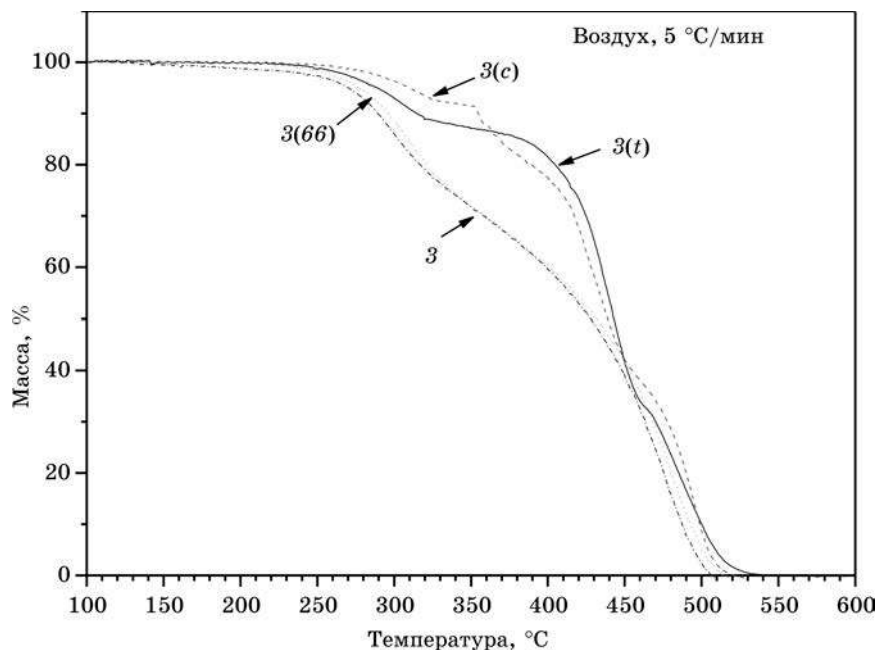


Рис. 16. Термогравиметрия битума Total 160/200 (3); термообработанного битума (3t) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 3(c); 3(66)

Незначительное понижение температуры первого этапа разложения до 360 °C и третьего (выше 450 °C), а также слабое повышение термостойкости в интервале 360—450 °C установлено при введении стабилизаторов (1 % технического углерода, 1 % ТС-66) в битум Total 70/100 (рис. 15).

Влияние стабилизаторов на термическое разложение Total 160/220 показано на рис. 16. Введение технического углерода повышает термостойкость битума до 360 °C и понижает в интервале 360—450 °C, тогда как ТС-66 существенно дестабилизирует старенный Total 160/220. Однако, как следует из ТГ кривых потери массы на рис. 15, введение ТС-66 позволяет сохранить термостойкость битума Total 160/220 после старения на уровне исходного. Необходимо отметить, что термостойкость данного битума возрастает после термообработки. Как известно из литературных данных [10—14], в состав битумов входят различные составляющие: нефтяные масла, нейтральные смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты, карбены, карбоиды, каждая из которых претерпевает свои изменения при старении битумов. Под воздействием температуры возможны не только процессы деструкции, но и поликонденсации, что приводит к увеличению количества конденсированных циклов, молекулярной массы, образованию соединений с высокой степенью ароматичности и в конечном счете — к изменению состава битума. Как видно из ТГ на рис. 16, сохранение уровня термостабильности старенного битума Total 160/220 на уровне исходного при введении стабилизатора ТС-66 можно объяснить тем, что данный стабилизатор в битумной композиции при термообработке препятствует изменению исходного состава битума, т. е. как процессам деструкции, так и поликонденсации.

Для сравнения активности исследуемых стабилизаторов (ТС-66, технический углерод) в битумах различного группового состава (Shell 70/100, Total 70/100, Total 160/220, Esso 70/100, Nynas 70/100, Compound, Венесуэла) проведена оценка коэффициента эффективности стабилизатора ($K_{эф}$) на основании рассчитанных значений энергии активации термоокислительной деструкции образцов битумов без стабилизатора и содержащих 1 масс. % технического углерода, а также 1 % ТС-66 после 5 ч старения при 163 °С. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

| Марка битума | Коэффициент эффективности стабилизаторов, $K_{эф}^*$ | |
|---------------|--|-----------|
| | 1 % технического углерода | 1 % ТС-66 |
| Shell 70/100 | 1,32 | 1,12 |
| Total 70/100 | 0,92 | 1,04 |
| Total 160/220 | 1,07 | 0,99 |
| Esso 70/100 | 1,14 | 1,16 |
| Nynas 70/100 | 0,94 | 0,91 |
| Венесуэла | 0,97 | 1,06 |
| Compound | 0,82 | 0,80 |

Примечание. $*K_{эф}$ — представляет собой отношение E_d старенного стабилизированного образца битума к E_d старенного образца битума без стабилизатора.

Как видно из табл. 2, наибольший стабилизирующий эффект проявляет технический углерод при термостарении битума Shell 70/100 ($K_{эф}$ — 1,32), т. е. образец битума Shell 70/100, содержащий 1 % технического углерода, после термостарения имеет значение энергии активации (E_d) на 32 % выше, чем нестабилизированный старенный битум. В меньшей степени стабилизирует при термостарении битума Shell 70/100 стабилизатор ТС-66, коэффициент эффективности которого составляет 1,12. В то же время введение 1 % ТС-66 перед термостарением Esso 70/100 позволяет замедлить падение E_d на 16 % ($K_{эф}$ — 1,16); меньшее стабилизирующее действие на данный битум оказывает технический углерод ($K_{эф}$ — 1,14).

Для повышения долговечности отечественных битумов: Новополюцкого и Мозырского, были использованы стабилизаторы (ТС-11, ТС-66, HSM, HSA, HSE), синтезированные в НИИ ФХП БГУ [4], и промышленная добавка Азол 1001. Термогравиметрия старенных образцов битумов и композиционных составов с исследуемыми стабилизаторами представлена на рис. 17, 18. Для старения образцов была проведена термообработка исходных битумов и композиций на их основе со стабилизаторами в условиях, описанных выше. На основании данных потери массы термогравиметрического анализа методом Бройдо сделан расчет эффективных энергий активации термоокислительной деструкции образцов битумов и коэффициентов эффективности исследуемых стабилизаторов, представленных в табл. 3.

Как следует из ТГ кривых потери массы (рис. 17), все исследуемые стабилизаторы за исключением промышленного Азола повышают термостабильность Новополюцкого битума. Установлено, что наиболее термостойкими являются старенные композиции Новополюцкого битума с ТС-66 (1 %) или HSA, коэффициент эффективности данных стабилизаторов соответственно равен 1,16 и 1,09 (см. табл. 3).

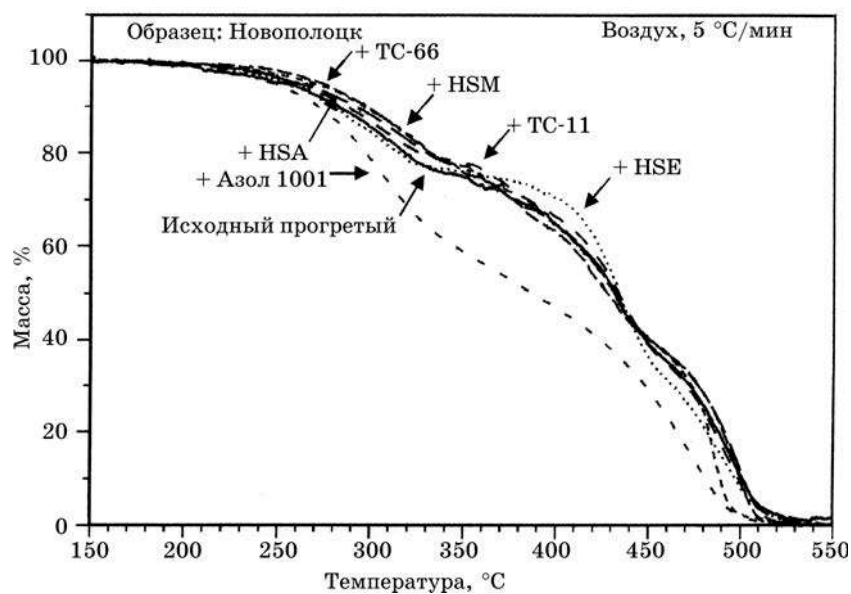


Рис. 17. Термогравиметрия термообработанных Новополюцкого битума и композиционных составов на его основе с 1 % стабилизаторов: TC-11, TC-66, HSA, HSM, HSE, азол 1001

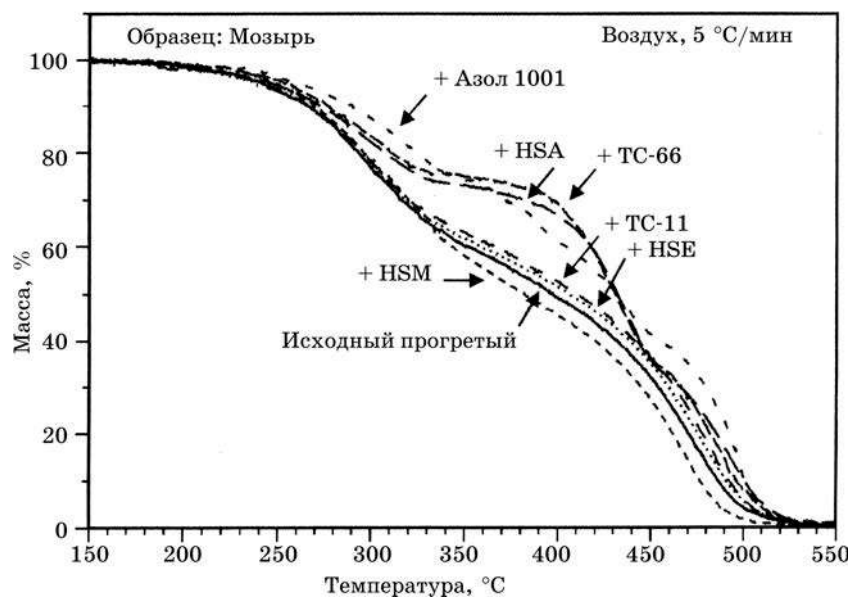


Рис. 18. Термогравиметрия термообработанных Мозырского битума и композиционных составов на его основе с 1 % стабилизаторов: TC-11, TC-66, HSA, HSM, HSE, азол 1001

Таблица 3

| Композиционный состав битума | Коэффициент эффективности стабилизатора, $K_{эф}$ |
|--|---|
| Новополоцкий битум, терм. | 1,0 |
| (Новополоцкий битум + 1 % HSA) терм. | 1,09 |
| (Новополоцкий битум + 1 % HSE) терм. | 0,89 |
| (Новополоцкий битум + 1 % TC-11) терм. | 1,0 |
| (Новополоцкий битум + 1 % Азол) терм. | 0,95 |
| (Новополоцкий битум + 1 % TC-66) терм. | 1,16 |
| (Новополоцкий битум + 1 % HSM) терм. | 1,01 |
| Мозырский битум, терм. | 1,0 |
| (Мозырский битум + 1 % HSA) терм. | 1,10 |
| (Мозырский битум + 1 % HSE) терм. | 1,02 |
| (Мозырский битум + 1 % TC-11) терм. | 1,04 |
| (Мозырский битум + 1 % Азол) терм. | 1,18 |
| (Мозырский битум + 1 % TC-66) терм. | 1,16 |
| (Мозырский битум + 1 % HSM) терм. | 0,99 |

Из сравнения данных термограмм (рис. 18) следует, что термостойкость старенного Мозырского битума повышается при введении исследуемых стабилизаторов, причем наиболее эффективными являются Азол 1001 ($K_{эф} = 1,18$), TC-66 ($K_{эф} = 1,16$) и HSA ($K_{эф} = 1,10$).

Таким образом, проведенные термогравиметрические исследования показали, что в исследуемом ряду импортных битумов как TC-66, так и технический углерод повышают термостойкость следующих битумов: Shell 70/100, Esso 70/100. TC-66 проявляет эффективность также в битуме Total 70/100.

Синтезированные нами стабилизаторы TC-11, TC-66, HSM, HSA, HSE в различной степени повышают термостойкость как Новополоцкого, так и Мозырского битумов. Наиболее эффективными для данных битумов являются TC-66 и HSA, введение которых повышает энергию активации термоокислительной деструкции Новополоцкого и Мозырского битумов на 16 % и 9—10 % соответственно. Однако необходимо отметить, что Мозырский битум оказался наиболее термостойким при введении промышленной добавки Азол 1001 ($K_{эф} = 1,18$).

Методом термогравиметрического анализа изучено влияние различных факторов (инертной атмосферы, кислорода воздуха, температуры) на процессы деструкции нефтяных битумов различного группового состава: Shell 70/100, Esso 70/100, Новополоцкий, Мозырский.

При анализе термической деструкции в атмосфере азота исследуемых битумов (данные кривых потери массы (ТГ) и значения эффективной энергии активации термической деструкции) установлено, что термостабильность понижается в ряду: Shell 70/100 ($E_d = 87$ кДж/моль), Esso 70/100 ($E_d = 81$ кДж/моль), Новополоцкий ($E_d = 70$ кДж/моль), Мозырский ($E_d = 57$ кДж/моль).

Анализом термоокислительной деструкции исходных и старенных при температуре 163 °С в течение 5 ч образцов битумов установлено, что коэффициент устойчивости, а следовательно, и долговечность битума понижается в

ряду: Shell 70/100 ($K_{E_d} = 90,5 \%$), Esso 70/100 ($K_{E_d} = 81,8 \%$), Новополоцкий ($K_{E_d} = 78,1 \%$), Мозырский ($K_{E_d} = 47,9 \%$). Полученные результаты коррелируют с данными по изменению термостабильности.

Сравнительный анализ термогравиметрических данных потери массы на воздухе и в инертной атмосфере показал, что из всех исследуемых битумов Новополоцкий и Мозырский битумы в большей степени подвержены влиянию кислорода воздуха и температуры.

Для повышения долговечности отечественных битумов Новополоцкого и Мозырского были использованы стабилизаторы (ТС-11, ТС-66, HSM, HSA, HSE), синтезированные в НИИ ФХП БГУ, и промышленная добавка Азол 1001. Установлено, что исследуемые стабилизаторы в различной степени повышают термостойкость как Новополоцкого, так и Мозырского битумов. Наибольшую эффективность в Новополоцком битуме проявляют ТС-66 ($K_{эф} = 1,16$) и HSA ($K_{эф} = 1,09$), тогда как в Мозырском — Азол 1001 ($K_{эф} = 1,18$), ТС-66 ($K_{эф} = 1,16$) и HSA ($K_{эф} = 1,10$).

В импортных битумах различного группового состава (Shell 70/100, Total 70/100, Total 160/220, Esso 70/100, Nynas 70/100, Compound, Венесуэла) были исследованы стабилизатор ТС-66 и технический углерод. Термогравиметрические исследования показали, что как ТС-66, так и технический углерод повышают термостойкость битумов Shell 70/100 и Esso 70/100. Установлено, что ТС-66 эффективен также в битуме Total 70/100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печеный Б. Г. Битумы и битумные композиции. М., 1990. С. 7—8.
2. Печеный Б. Г. Долговечность битумных и битумоминеральных покрытий. М., 1981. С. 123.
3. Прокопович В. П., Прокопчук Н. Р., Свилович И. Н., Климовцова И. А. Стабилизация эластомерных композиций пространственно-затрудненными аминами // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Минск, 2003. Вып. 2. С. 323—343.
4. Прокопович В. П., Климовцова И. А., Прокопчук Н. Р. Стабилизация полимеров различных классов пространственно-затрудненными аминами // Выбранные научные работы БДУ. Минск, 2001. Т. 5. С. 487—498.
5. Sonibare O. O., Egashira R., Adedosu T. A. Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen // J. Thermochim. Acta. 2003. Vol. 405/2. P. 195—205.
6. Yoshiki Karen S., Philips Colin R. // J. Fuel. 1985. Vol. 64/11. P. 1591—1598.
7. Уэндланд У. Термические методы анализа. М., 1978. С. 54—70.
8. Толкач О. Я., Прокопчук Н. Р., Шостак Л. М. Изменение энергии активации термоокислительной деструкции и структуры ПЭВД под действием УФ-света // Химия и химическая технология: Тр. Белорус. госуд. технол. ун-та. Сер. 3. Минск, 1998. Вып. 6. С. 41—47.
9. Broido A. A Simple. // J. Polym. Sci. 1969. Pt A-2. Vol. 7, № 10. P. 1761—1773.
10. Lu X., Redelius P. // Energy and Fuels. 2006. Vol. 20. Iss. 2. P. 653—660.
11. Herrington H. R. // Petroleum science and technology. 2005. Vol. 23. Iss. 3-4. P. 409—421.
12. Carbognani L., Delima L., Orea M., Ehrmann U. // Petroleum Science and Technology. 2000. Vol. 18. Iss. 5. P. 607—634.
13. Calemma V., Iwanski P., Nali M. et al. // Energy and Fuels. 1995. Vol. 9. Iss. 2. P. 225—230.
14. Strausz O. P., Lown E. M. // Fuel Science and Technology International. 1991. Vol. 9. Iss. 3. P. 269—281.



В. С. Крук, З. А. Антонова,
Ю. В. Максимук, В. В. Смирский

ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ И ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАПСА

Основным источником дизельного биотоплива из возобновляемого сырья являются растительные масла. Полученные в результате переэтерификации масел их метиловые или этиловые эфиры жирных кислот (ЭЖК) могут использоваться в качестве топлива для двигателей и котлов как в чистом виде, так и в смеси с нефтяным дизельным топливом [1, 2]. Преимущества использования такого топлива в экологической сфере обусловлены высокой биоразлагаемостью, практическим отсутствием в продуктах сгорания оксидов серы, а также снижением эмиссии парниковых газов по сравнению с топливом нефтяного происхождения. При сжигании биотоплива выделяется количество диоксида углерода, равное поглощенному растением в процессе роста.

Внедрение новых технологий требует проведения оценок, определяющих экономический, энергетический и экологический эффекты. Главным показателем при производстве нового вида энергетического сырья является энергоэффективность, представляющая собой соотношение энергии и химической эксергии в сырье и получаемых продуктах. При любом преобразовании энергии она не исчезает, а лишь переходит в другие виды, но при этом необратимо теряется ее качество. Эти потери качества энергии характеризует эксергия. По сравнению с энергией, эксергия расходуется во всех реальных процессах, протекающих с увеличением энтропии. Таким образом, в эксергетическом анализе учитываются свойства энергии. Эксергия веществ — это максимальное количество полезной работы, которое может быть получено при достижении системой состояния равновесия с окружающей средой [3]. Методы эксергетического анализа широко используются для оценки потенциальных возможностей энергетических ресурсов.

Энергетические и экономические аспекты производства и использования ЭЖК на основе рапсового масла, а также расход энергии на производство сельскохозяйственного сырья рассмотрены в работах [4—8]. Энергетическая оценка производства биотоплива выражена в значениях энергетического коэффициента полезного действия (отношение полезной энергии, полученной из переэтерифицированного рапсового масла, к энергии, затраченной на его производство и переработку в энергоноситель): 1,8 [7]; 2,7 [6]; 2,5—3,5 и 5 с учетом энергетической составляющей, обусловленной использованием рапсовой соломы в качестве топлива [8].

В работе [9] выполнен эксергетический анализ культивации шведского озимого рапса. Показано, что эффективность использования эксергии этого процесса в 1,16 раза выше эффективности использования энергии. С целью увеличения эффективности производства метиловых ЭЖК этими же авторами [10] выполнен эксергетический анализ и исследовано влияние изменений основных входных параметров процесса на величину эксергии процесса. Потери эксергии для двухстадийного процесса производства метиловых ЭЖК переклассификацией отработанных пищевых масел с использованием на 1-й стадии кислотного, а на 2-й щелочного катализаторов рассчитаны в работе [11]. Эксергетический анализ получения биомассы рапса выполнен в [12, 17] на основании значений стандартных химических эксергий компонентов биомассы, полученных для «термохимической модели окружающей среды».

Для оценки эффективности получения ЭЖК в Республике Беларусь нами выполнен эксергетический анализ их производства, включая все этапы от посева семян рапса до получения товарного продукта. Расчеты базировались на классической модели окружающей среды, предложенной Шаргудом [3]. Методика выполнения такого анализа достаточно подробно описана в литературе [13—15].

По Шаргуду эксергия (E) — «максимально полезная работа, которая может быть получена, когда некоторое вещество переходит в состояние полного термодинамического равновесия с компонентами окружающей среды в результате обратимых процессов, в которых участвуют упомянутые компоненты окружающей среды» [3]. Она может быть выражена следующим общим уравнением:

$$E = U - U_{eq} + p_0(V - V_{eq}) - T_0(S - S_{eq}) + \sum n_i(\mu_{ieq} - \mu_{i0}),$$

где индекс eq соответствует равновесному состоянию с окружающей средой; U , V , S и n_i — экстенсивные параметры системы (внутренняя энергия, объем, энтропия, количество моль различных химических элементов); T_0 , p_0 и μ_{i0} — интенсивные параметры системы (температура, давление, химический потенциал компонента i в обычном состоянии, т. е. в равновесии с окружающей средой).

Различают механическую, термическую и химическую составляющие эксергии. Механическая эксергия газа представляет собой работу расширения от давления P до давления окружающей среды: $A = RT_0 \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$. Эксергия тела, температура которого отличается от температуры окружающей среды, выражается уравнением $E = \int_{T_0}^T C_p(T) \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT$.

Химическая эксергия вещества при постоянных давлении и температуре может быть рассчитана следующим образом:

$$E = n \left[\mu^0 - \mu_0^0 + RT_0 \ln \frac{c}{c_0} \right],$$

где μ^0 — химический потенциал элемента в начальном состоянии; μ_0^0 — химический потенциал элемента в окружающей среде в начальном состоянии; R —

универсальная газовая постоянная; T_0 — температура окружающей среды; c — концентрация элемента; c_0 — концентрация этого элемента в окружающей среде.

Для выполнения эксергетического анализа использовались значения стандартных химических эксергий, рассчитанные на основании наших экспериментальных калориметрических измерений: нефтяное дизельное топливо — 47 790 кДж/кг; рапсовая солома с влажностью 15 % — 16 410 кДж/кг; маслосемена рапса с масличностью 38,6 % и влажностью 7,5 % — 27 450 кДж/кг, а с влажностью 14 % — 25 530 кДж/кг; рапсовый жмых с остаточным содержанием масла 13 % и влажностью 10 % — 20 300 кДж/кг; рапсовое масло — 39 900 кДж/кг; смесь метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла — 39 770 кДж/кг, смесь этиловых эфиров жирных кислот рапсового масла — 40 020 кДж/кг (для расчетов принято значение энтропии, полученное из величины энтропии метиловых эфиров и вклада в энтропию на CH_2 -группу, $32,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, рассчитанного из экспериментальных значений энтропий сложных эфиров в гомологических рядах с алкильным радикалом $\text{C}_4\text{—C}_{12}$).

Для проведения эксергетического анализа весь процесс получения ЭЖК был разделен на пять составных частей: 1) культивация рапса — содержит сведения по затратам эксергии на посадку, выращивание и сбор урожая маслосемян; 2) сушка собранных маслосемян; 3) прессование маслосемян; 4) перееэтерификация масла в ЭЖК; 5) переработка основного побочного продукта перееэтерификации — глицериновой фракции. В отдельную часть выделены затраты эксергии на транспортные нужды. Постройка и техническое обслуживание установок, аппаратов и техники в эксергетическом балансе не учитывались. Схема получения ЭЖК представлена на рис. 1.

При выполнении расчетов было принято, что производство ЭЖК базируется на яровом рапсе, культивируемом при среднестатистических погодных условиях в центральной части Беларуси (Минская область). Почва дерново-подзолистая супесчаная, развивающаяся на пылевато-песчаной супеси и подстилаемая с глубины более 1 м песками. Мощность пахотного горизонта 20—25 см. Агрохимическая характеристика почвы: содержание гумуса — 1,6—1,7 %; P_2O_5 — 128—189 и K_2O — 172—210 мг/кг почвы; pH — 6,5—6,8. По многолетним наблюдениям сотрудников лаборатории крестоцветных культур под руководством Я. Э. Пилук (Республиканский научно-практический центр по земледелию НАН Беларуси, г. Жодино) было установлено, что для засева 1 га рапсового поля необходимо следующее:

| | |
|---|------------|
| маслосемена | — 8,5 кг; |
| удобрения | — 497 кг; |
| химикаты (гербициды, инсектициды и т. п.) | — 3,25 кг; |
| топливо | — 98,2 кг. |

В результате с 1 га получается:

маслосемян — 2200 кг;
соломы — 4700 кг.

1. Затраты эксергии на культивацию ярового рапса.

Эксергетические затраты на культивацию ярового рапса на 1 га приведены в табл. 1.

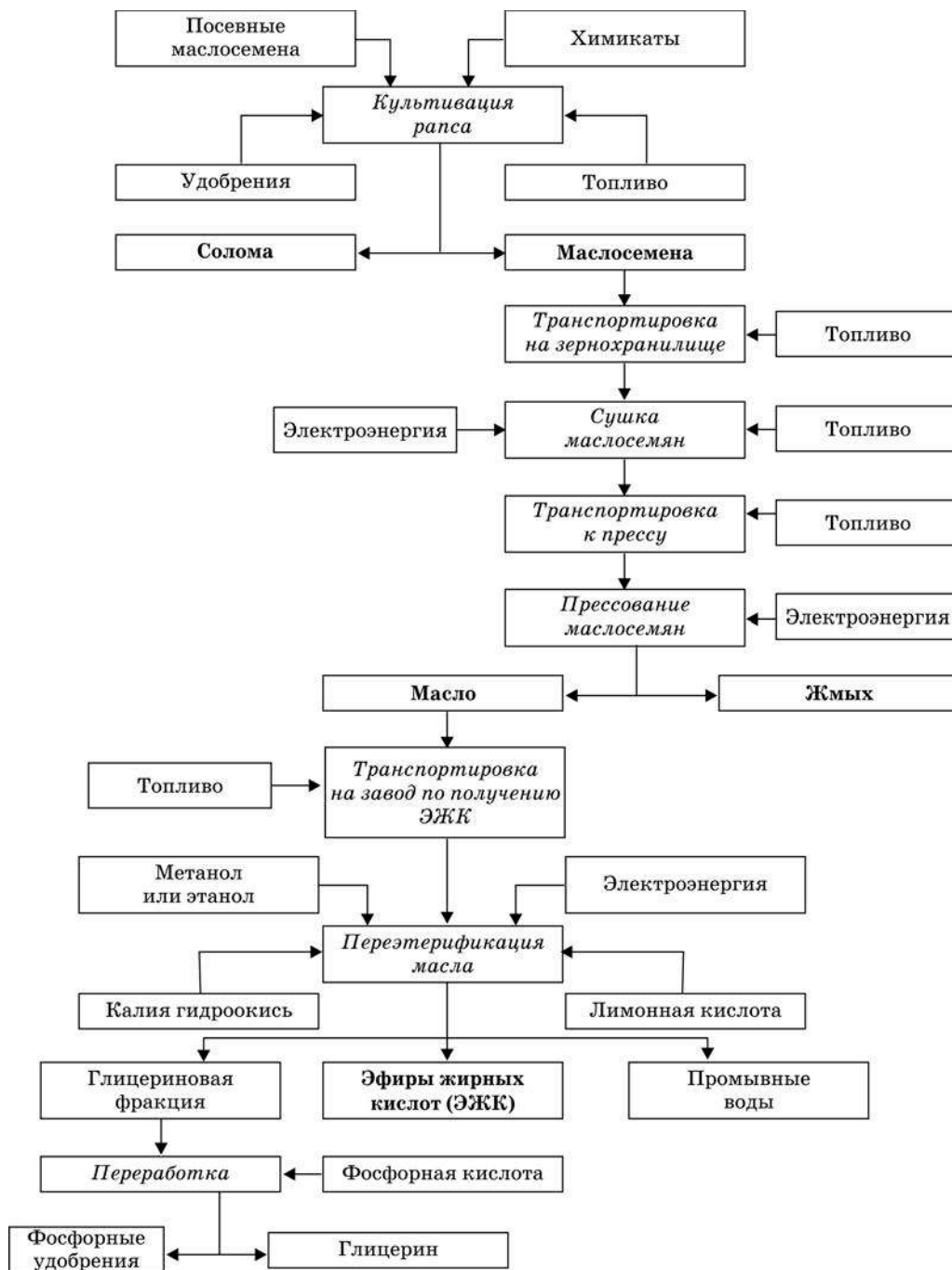


Рис. 1. Блок-схема производства эфиров жирных кислот из рапса

Таблица 1

Затраты эксергии на культивацию ярового рапса

| Наименование затрат | Расход на 1 га, кг | Стандартная химическая эксергия, кДж/кг | Общее количество эксергии на 1 га, МДж |
|--|--------------------|---|--|
| Семена | 8,5 | 27 450 | 233,3 |
| Удобрения: | | | |
| азотные (в пересчете на мочевины) | 257 | 11 424 | 2936,0 |
| фосфорные (в пересчете на дигидрофосфат аммония) | 97 | 3108,8 | 301,6 |
| калийные (в пересчете на хлорид калия) | 143 | 258,36 | 36,9 |
| Гербициды (бутизан 400, трофи 90, трефлан) | 2,7 | 25 000* | 67,5 |
| Инсектициды (карате, фастак, децис) | 0,55 | 25 000* | 13,8 |
| Топливо | 98,2 | 47 790 | 4693 |
| Электроэнергия | 21,18 кВт · ч | — | 76,2 |
| Всего затрат | | | 8358 |

* Оценочное значение по известным термодинамическим данным для структурных аналогов.

Общий урожай рапса составляет 2200 кг маслосемян с влажностью 14 % и 4700 кг соломы с влажностью 15 %. Затраты топлива на культивацию рапса составляют 98,2 кг, согласно нормам расхода топлива [16], электроэнергии — 21,18 кВт · ч. В результате культивации ярового рапса с 1 га земли получается 56 170 МДж химической эксергии с маслосеменами и 77 130 МДж — с соломой.

2. Затраты эксергии на транспортировку маслосемян в зернохранилище и сушку.

Расходы эксергии на транспортировку оценивались по расходу топлива для перевозки семян с поля в зернохранилище, исходя из средней удаленности зернохранилища 30 км, и составили 42,0 МДж.

Маслосемена высушивают от естественной влажности 14 % до 7,5 %. По данным, приведенным в [18], на сушку 1 т зерна необходимо 8 кг печного топлива и 5 кВт · ч электроэнергии. Таким образом, затраты эксергии на сушку 2200 кг маслосемян составят 880,7 МДж.

3. Затраты эксергии на извлечение масла из маслосемян методом холодного прессования.

Затраты эксергии на доставку высушенных маслосемян на маслозавод для извлечения масла при средней удаленности зернохранилища 30 км составили 39,3 МДж.

Отжим масла производится холодным прессованием маслосемян. Затраты эксергии включают в себя только расходы электроэнергии на привод механизмов. При использовании прессы мощностью 15 кВт и производительностью 1000 кг/ч потребляется 30,855 кВт · ч электроэнергии. Общие затраты эксергии в этом случае составляют 111,1 МДж.

В результате прессования маслосемян получаем 770 кг рапсового масла, что составляет 28 730 МДж химической эксергии и 1337 кг рапсового жмыха с химической эксергией 27 140 МДж. Рапсовый жмых является ценной кормовой продукцией, поэтому значение его химической эксергии учитывается при составлении эксергетического баланса.

4. Затраты эксергии на переэтерификацию масла.

Для расчета затрат эксергии на транспортировку масла принято, что средняя удаленность маслозавода от предприятия по получению ЭЖК (на примере Гродненской области) составляет 30 км. В этом случае для перевозки 720 кг рапсового масла потребуется 0,3 кг топлива или 13,8 МДж эксергии.

Для эксергетического расчета синтеза ЭЖК весь технологический цикл был разделен на ряд условных операционных потоков, которые характеризуются составом, весовым количеством компонентов, температурой.

Синтез ЭЖК представляет собой реакцию переэтерификации триглицеридов жирных кислот растительного масла метиловым или этиловым спиртом в присутствии катализатора (гидроокиси калия). Реакция с метанолом протекает при температурах 30—40 °С, с этанолом — при 75—80 °С.

Производственный узел синтеза ЭЖК представляет собой компактную автоматизированную установку. На первом этапе проводится переэтерификация масла в две ступени, далее смесь отстаивается и отделяется глицериновая фракция. Затем рабочая смесь нейтрализуется лимонной или уксусной кислотой для удаления щелочи, после чего дважды промывается водой и сушится при 80 °С и небольшом разрежении.

5. Затраты эксергии на переработку глицериновой фракции.

Основным отходом синтеза ЭЖК является глицериновая фракция. Она представляет собой, в зависимости от условий получения, 30—50 % водный раствор глицерина с незначительным содержанием других органических и неорганических примесей.

Процесс извлечения глицерина осуществляется в пять последовательных стадий: нейтрализация глицериновой фракции, фильтрование смеси, отстаивание глицерина, выделение глицерина вакуумной ректификацией. Для эксергетических расчетов принимаем, что переработка глицериновой фракции проводится в одном условном аппарате, на вход которого подается глицериновая фракция и необходимые реагенты, теплоноситель, а на выходе получается товарный глицерин. При составлении эксергетического баланса учитывались образующиеся в результате нейтрализации фосфаты калия, которые могут быть использованы в качестве минеральных удобрений.

Результаты эксергетического баланса стадии переэтерификации представлены в табл. 2—4.

Обсуждение результатов.

Полученные нами значения стандартных химических эксергий компонентов значительно отличаются от приведенных в работе [10]. Различия в значениях E_0 для рапсового масла составляют ~10 %, для метиловых эфиров рапсового масла ~25 %. Возможная причина таких расхождений состоит в том, что для расчетов E_0 в работе [10] использовались некорректные данные по элементному составу (С, Н, О и N). Например, содержание водорода в рапсовом масле, согласно данным [18], составляет 12,2 %, в [10] — 8,2 %. Различие в содержании водорода в растительных маслах и в полученных из них метиловых эфирах незначительно (0,4 % по данным [19]), в то время как в работе [10] оно

Таблица 2

Эксергетический баланс стадии синтеза метиловых эфиров жирных кислот

| Наименование | Количество | Стандартная химическая эксергия, кДж/кг | Общее количество эксергии, МДж |
|--------------------------|------------|---|--------------------------------|
| Рапсовое масло, кг | 720,0 | 39 900 | 28 730 |
| Метиловый спирт, кг | 78,2* | 22 340 | 1747 |
| Калия гидроокись, кг | 5,66 | 1911,7 | 10,8 |
| Лимонная кислота, кг | 0,78 | 11 323 | 8,3 |
| Электроэнергия, кВт · ч | 80,7 | — | 290,5 |
| Пар (6 бар, 155 °С) | 202,2 | 796,9 | 161,1 |
| Промывные воды, кг | 231,4 | 3600 | 833,0 |
| Глицериновая фракция, кг | 98,0 | 18 644 | 1827 |
| Метиловые ЭЖК, кг | 670,0 | 39 770 | 26 650 |

* С учетом рециркуляции метилового спирта.

Таблица 3

Эксергетический баланс стадии синтеза этиловых эфиров жирных кислот

| Наименование | Количество | Стандартная химическая эксергия, кДж/кг | Общее количество эксергии, МДж |
|--------------------------|------------|---|--------------------------------|
| Рапсовое масло, кг | 720 | 39 900 | 28 730 |
| Этиловый спирт, кг | 134,8* | 29 413 | 3965 |
| Калия гидроокись, кг | 5,66 | 1911,7 | 10,8 |
| Лимонная кислота, кг | 0,73 | 11 323 | 8,3 |
| Электроэнергия, кВт · ч | 90,5 | — | 325,8 |
| Пар (6 бар, 155 °С) | 265,7 | 796,9 | 211,7 |
| Промывные воды, кг | 231,4 | 3600 | 833,0 |
| Глицериновая фракция, кг | 98,0 | 18 644 | 1827 |
| Этиловые ЭЖК, кг | 700 | 40 020 | 28 010 |

* С учетом рециркуляции этилового спирта.

Таблица 4

Эксергетический баланс стадии переработки глицериновой фракции

| Наименование | Количество | Стандартная химическая эксергия, кДж/кг | Общее количество эксергии, МДж |
|------------------------------|------------|---|--------------------------------|
| Глицериновая фракция, кг | 98,0 | 18 644 | 1827 |
| Фосфорная кислота (85 %), кг | 13,9 | 681,6 | 9,5 |
| Масляная фракция, кг | 1,3 | 38 700 | 50,3 |
| Глицерин, кг | 62,7 | 18 444 | 1156 |
| Дигидрофосфат калия, кг | 12,2 | 254,3 | 3,1 |
| Электроэнергия, кВт · ч | 2,5 | — | 9,0 |
| Пар (6 бар, 155 °С) | 26,5 | 796,9 | 21,1 |

составляет ~30 % отн. Содержание азота в рапсовом масле и соответствующих метиловых эфирах (по данным [10] — 2,76 и 2,65 % соответственно) не может превышать его количества в исходных маслосеменах — 2,55 %. Такое количество азота в растительных маслах и соответствующих метиловых эфирах может быть обусловлено только присутствием азотсодержащих примесей. Приведенное в [10] значение низшей теплоты сгорания метиловых эфиров рапсового масла, равное 43 500 кДж/кг, является, на наш взгляд, ошибочным, поскольку соответствует аналогичному значению для нефтяного дизельного топлива. Для метиловых эфиров высших жирных кислот рапсового масла низшая теплота сгорания, полученная в результате экспериментальных калориметрических измерений [19, 20], составляет 37 500 кДж/кг. Кроме того, согласно литературным данным [21, 22], расхождения в величинах теплоты сгорания растительных масел и соответствующих метиловых эфиров не превышают ~2 %. В работе [10] это расхождение составляет ~15 % отн.

Обобщенные результаты выполненного в данной работе эксергетического анализа полного цикла получения ЭЖК представлены на рис. 2.

Как следует из диаграммы, самое большое потребление эксергии (71 % всей эксергии) происходит при культивировании рапса. При этом основные расходы приходится на удобрения, химические средства защиты растений и топливо. Они почти в 35 раз превосходят эксергию посевных маслосемян. На подготовку маслосемян и их прессование затрачивается 8,5 % эксергии. Для переэтерификации полученного масла необходимо около 19,5 % эксергии. А затраты эксергии на транспортные нужды составляют менее 1 %, причем они могут быть скомпенсированы за счет получаемого биотоплива.

Обобщенная схема затрат эксергии процесса получения метиловых ЭЖК представлена на диаграмме Грассмана (рис. 3), иллюстрирующей потери эксергии в системе, места их появления и перераспределения между технологическими составляющими. Следует отметить значительную долю химической эксергии соломы, которая может перерабатываться в твердое топливо. Также велико количество эксергии, уходящее с рапсовым жмыхом, используемым для получения комбикормов.

Значительные затраты эксергии при культивировании рапса связаны с вносимыми минеральными удобрениями. Из них на долю азотных удобрений приходится 89,7 %, фосфорных — 9,2 % и калийных — 1,1 %. Высокие затраты эксергии, связанные с азотными удобрениями, обусловлены высокой нулевой химической эксергией последних, что в свою очередь определяется искусственной природой их происхождения. Так, химическая эксергия хлорида калия значительно ниже, чем связано с его природным происхождением. Но простая замена высококонцентрированных синтетических удобрений природными минералами не приведет к существенному изменению эксергетического баланса культивирования рапса. Например, кальциевая селитра имеет нулевую химическую эксергию, равную 4563 кДж/кг, а мочевины — 11 424 кДж/кг, т. е. в 3 раза меньшую, но расход ее будет в 3 раза выше, поскольку содержание азота в ней примерно вдвое меньше.

Общие затраты эксергии при синтезе метиловых ЭЖК составляют 30 990 МДж, а этиловых — 33 290 МДж. Выход химической эксергии с целевыми продуктами (эфиры, глицерин и дигидрофосфат калия) равен в первом случае 27 810 МДж, во втором — 29 170 МДж. Затраты эксергии на получение

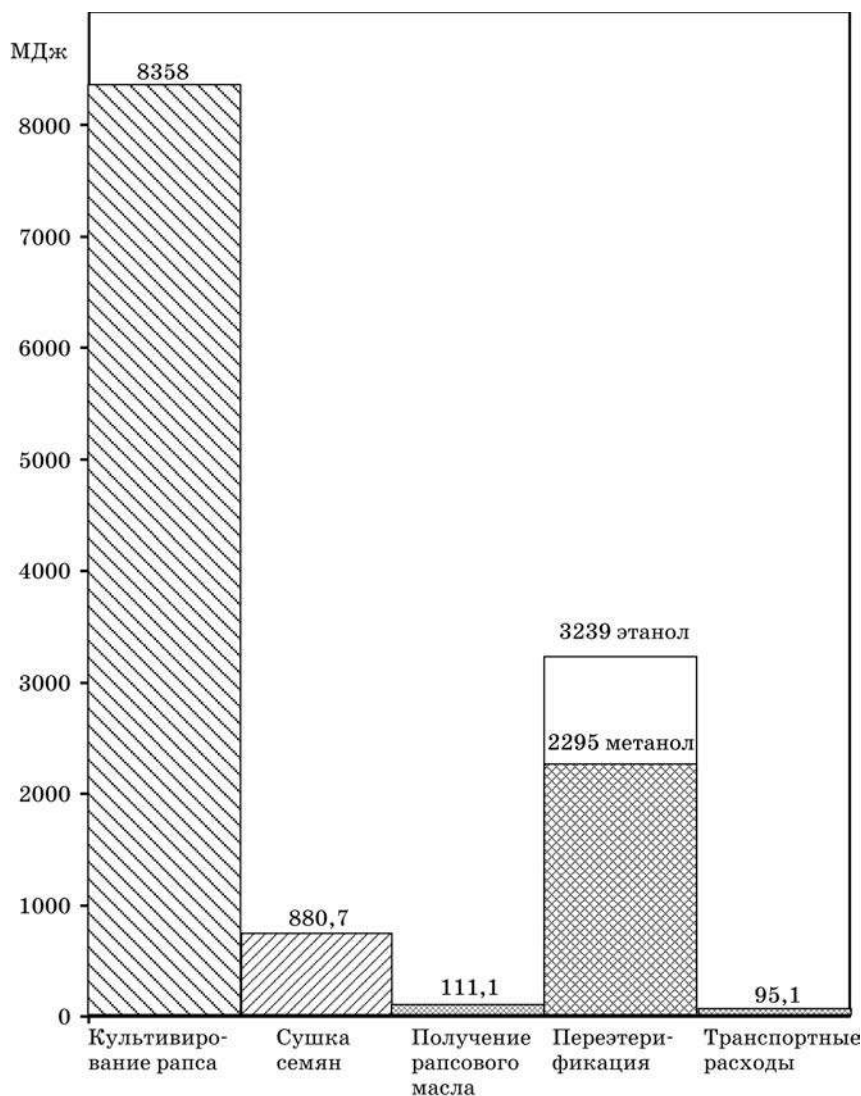


Рис. 2. Диаграмма распределения затрат эксергии при получении эфиров жирных кислот из рапса

ние этиловых ЭЖК выше на 7,4 %, а получаемая общая химическая эксергия выше на 5 %, т. е. дополнительные затраты при производстве этиловых эфиров, связанные с необходимостью вести процесс при более высокой температуре, не компенсируются в полной мере. Также следует отметить незначительные потери эксергии с побочными продуктами (промывные воды, масляная фракция) 833,3 МДж, что составляет около 3 % от общих затрат.

В целом результаты проведенного анализа свидетельствуют о высокой эксергетической эффективности производства ЭЖК из рапса.

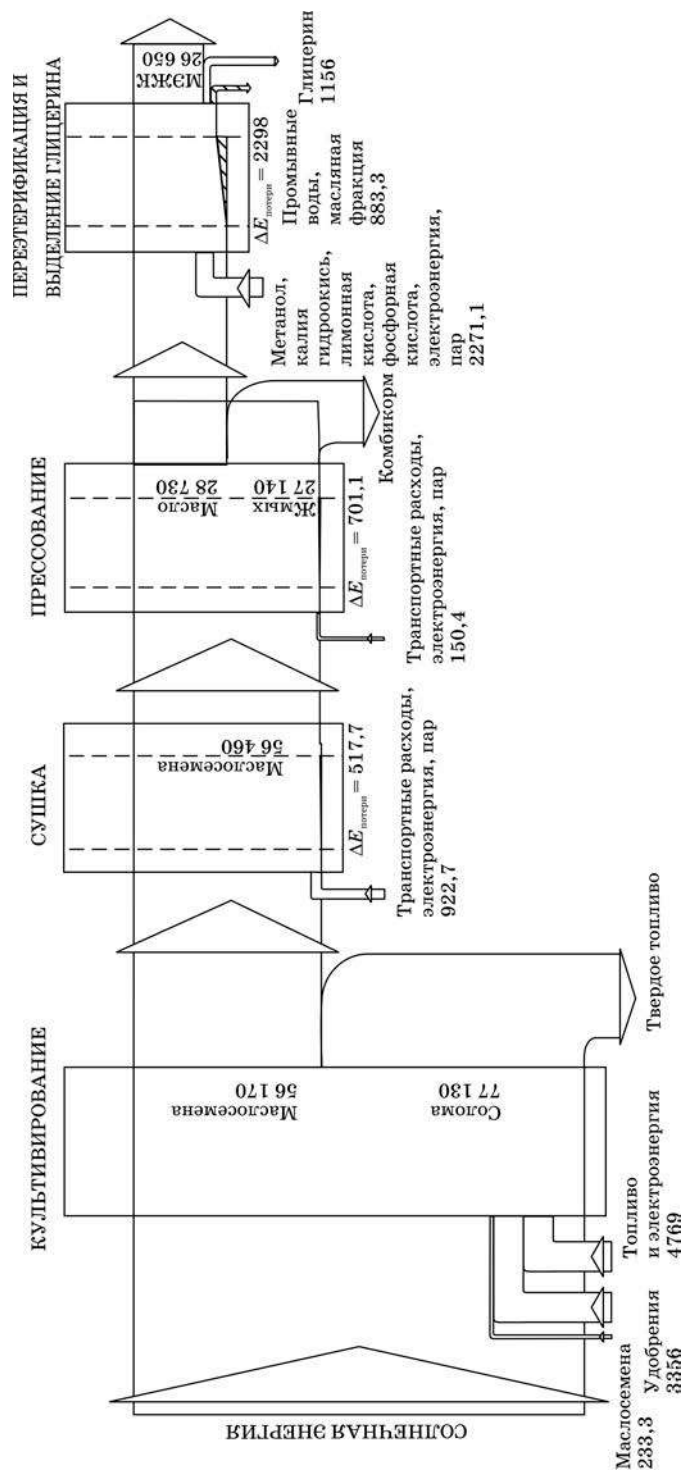


Рис. 3. Диаграмма Грассмана поэтапного получения метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), начиная с посадки маслосемян рапса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Технические требования и методы испытаний: СТБ 1657-2006 (EN 14214:2003). Введ. 01.02.2007; Топливо для отопления. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Требования и методы испытаний: EN 14213:2003. Введ. 01.12.2003.
2. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Топливо дизельное. Технические требования и методы испытаний: СТБ 1658-2006 (EN 590:2004). Введ. 01.02.2007.
3. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М., 1968.
4. Sturmer H. Biomass energy // Ind. Proc. Int. Conf. Orlean, 11—15 May, 1987. L.; N. Y., 1987. P. 1279—1283.
5. Gaya J. C. A., Patel M. K. Biodiesel from rapeseed oil and used frying oil in European Union / Universiteit Utrecht: Rep. Utrecht, 2002—2003; Austmeyer K. E. // VDI-Ber. 1988. № 675. P. 13—34.
6. Гжыбек А., Рогульска М., Висневский Г. Энергетическая оценка производства этерифицированного рапсового масла // Межведомственный тематический сборник. Вып. 35. Минск, 1996. С. 363—368.
7. Arnas P. O., Blinge M., Backstrom S. et al. Life cycle assessment on motor fuels / Chalmers University of Technology Department Transportation and Logistics: Rep. № 95. Gothenbourg, 1997.
8. Cvengros J., Povanzanec F. // Bioresource Technol. 1996. Vol. 55. P. 145—150.
9. Hovelius K. Energy, exergy and exergy analysis of biomass production // Swedish University of Agricultural Science: Eng. Rep. № 222. Oslo, 1997.
10. Hovelius K., Hansson P. A. // Biomass and Bioenergy. 1999. Vol. 17, Is. 4. P. 279—290.
11. Talens L., Villalba G., Gabarrell X. // Resources Conservation and Recycling. 2007. Vol. 51. P. 397—407.
12. Ивашкевич О. А., Кабо Г. Я., Блохин А. В. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 4. С. 37—40.
13. Бродянский В. М., Фратшер В., Михалек К. Эксергетический метод и его приложения. М., 1988.
14. Кабо Г. Я., Govin O. V., Kozyro A. A. // Energy. 1998. Vol. 23, № 5. P. 383—391.
15. Лейтес И. Л., Сосна М. Х., Семенов В. П. Теория и практика химической энерготехнологии. М., 1988.
16. Нормы расхода топлива: Сб. актов законодательства / Ин-т экономики НАН Беларуси. Минск, 2003.
17. Кабо Г. Я., Карпушенкова Л. С., Блохин А. В. Химическая эксергия компонентов биомассы рапса // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Материалы VI Междунар. науч.-техн. конф.: В 2 ч. Ч. 1 / ГрГУ. Гродно, 2006. С. 106—108.
18. Левданский Э. И., Левданский А. Э. // Энергоэффективность. 2006. № 1. С. 19—20.
19. Schmidt A., Heger F., Kefer K. // Erdol Erdgas Kohle. 1992. Vol. 108. P. 318—321.
20. Семенов В. Г., Петик П. Ф., Федякина З. П. // Масложировая промышленность. 2005. № 6. С. 22—23.
21. Семенов В. Г., Семенова Д. У., Слипущенко В. П. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 46—49.
22. Maksimuk Y. V., Kursevich V. N., Syschenko A. F. Thermochemistry diesel biofuels // Abstr. of XVI Int. Conf. Chem. Thermodyn. In Russia. Suzdal, 1—6 July, 2007. Ivanovo, 2007. P. 4/S-477.



В. В. Егоров, А. Л. Гулевич,
С. М. Лещев, Е. М. Рахманько

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ И ИОНОМЕТРИИ В НИИ ФХП БГУ И НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Процессы жидкостной экстракции играют огромную роль в современных технологиях разделения, выделения, концентрирования и очистки веществ (гидрометаллургия, ядерная энергетика, химическая технология, биотехнология и др.), лежат в основе процессов межфазового катализа, переноса веществ через биологические и искусственные мембраны. В аналитической химии экстракционные процессы используются в многочисленных экстракционно-фотометрических методиках, являются основой разнообразных вариантов распределительной, в том числе высокоэффективной жидкостной хроматографии, обуславливают закономерности функционирования мембранных ионоселективных электродов, широко используются как простой и эффективный метод пробоподготовки различных объектов анализа.

Круг применяемых, а тем более потенциально реализуемых экстракционных систем чрезвычайно широк, что обуславливает необходимость проведения систематических фундаментальных исследований, целью которых является получение количественных характеристик экстракционных равновесий, выяснение механизмов и основных движущих сил процессов экстракции. Решение указанных задач позволяет в свою очередь определять стратегию поиска новых высокоэффективных экстрагентов, обосновывать выбор растворителей и дизайн экстракционного процесса в целом (включая аппаратное оформление), открывая новые возможности технологических и других приложений.

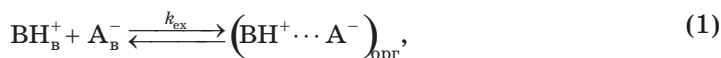
Исследования экстракционных равновесий были начаты на кафедре аналитической химии БГУ в конце 60-х гг. прошлого века под руководством заведующего кафедрой член-корреспондента АН БССР Г. Л. Старобинца. Первоначально они были сосредоточены в области экстракции физиологически активных аминов и основных красителей в виде ионных ассоциатов с анионами кислот (И. П. Кока, Д. Э. Пешко, С. Ф. Петрашкевич, Е. М. Рахманько, Доан Зуй Лук, Л. А. Брезовская, В. В. Егоров). Примерно в это же время начинаются исследования экстракции роданидных комплексов металлов (В. Л. Ломако, Е. Р. Мазовка). В середине 1970-х гг. на кафедре одновременно развиваются два новых направления: экстракция гидрофобных органических веществ из водно-органических и неводных сред неполярными и малополярными раство-

рителями (Е. М. Рахманько, С. М. Лещев) и анионообменная экстракция аминами и четвертичными аммониевыми солями (Е. М. Рахманько, Ж. С. Сорока, с конца 1970-х гг. — А. Р. Цыганов, А. Л. Гулевич). В это же время начинаются исследования в области ионоселективных электродов (Е. М. Рахманько, А. Л. Гулевич; несколько позже в эту тематику включились В. В. Егоров, Я. Ф. Лущик, В. Л. Ломако).

К началу 1980-х гг. на кафедре аналитической химии БГУ и в созданной на ее основе лаборатории экстракционных и сорбционных процессов НИИ ФХП БГУ сформировались три основных направления исследований: 1) анионообменная экстракция высшими четвертичными аммониевыми солями; 2) экстракция органических веществ из смешанных водно-органических и неводных растворов; 3) разработка жидкостных ионоселективных электродов и исследование закономерностей их функционирования. Итоги исследований по этим направлениям обобщены в многочисленных статьях, описаниях авторских свидетельств, обзорах [1—8], монографии [9], а также в 38 кандидатских диссертациях: И. П. Кока (1970), Д. Э. Сатарова (1971), С. Ф. Петрашкевич (1972), Л. А. Брезовская (1974), В. Л. Ломако (1974), Доан Зуй Лук (1974), Е. М. Рахманько (1975), Е. Р. Мазовка (1976), В. В. Егоров (1976), С. М. Лещев (1980), Рубен дель Торо Денис (1980), А. Р. Цыганов (1981), А. Л. Гулевич (1982), Г. Н. Воронова (1983), Е. С. Боровский (1983), Т. К. Халецкая (1987), Я. Ф. Лущик (1988), И. Ю. Румянцев (1989), С. В. Полищук (1990), В. А. Репин (1992), Падрон Идонель Гонсалес (1992), Г. А. Цвирко (1993), И. В. Мельситова (1993), С. Ф. Фурс (1993), В. И. Онищук (1995), А. П. Подтероб (1997), Т. В. Булак (1998), С. В. Ломако (2002), Т. Н. Кийко (2002), А. А. Ратько (2002), Н. П. Новик (2002), А. В. Синькевич (2003), Т. М. Якименко (2004), Е. В. Помеленок (2004), М. Я. Таразевич (2006), В. А. Назаров (2007), А. А. Болотин (2007), М. Ф. Заяц (2008), и в четырех докторских диссертациях: Е. М. Рахманько (1994), С. М. Лещев (1995), В. В. Егоров (1999), А. Л. Гулевич (2002). Основные этапы развития исследований и наиболее существенные достижения кратко рассмотрены ниже.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ ТИПА КИСЛОТА — ОСНОВАНИЕ

Многие вещества ионного характера, растворимые в воде и не экстрагирующиеся органическими растворителями в обычных условиях, способны экстрагироваться в присутствии достаточно гидрофобных ионов противоположного знака заряда, образуя в органической фазе ионные пары или ассоциаты более сложного состава:



где BH^+ — протонированное органическое основание; A^- — анион, индексы «в» и «орг» обозначают водную и органическую фазы соответственно. Если один из ионов окрашен, это открывает возможность экстракционно-фотометрических определений. Процессы такого типа лежат в основе огромного коли-

чества экстракционно-фотометрических методик определения разнообразных катионов и анионов (прежде всего органических, но не только) и широко используются в анализе объектов окружающей среды, фармацевтическом анализе и др. Основными проблемами являются обеспечение достаточной экстрагируемости (если определяемый ион сравнительно гидрофилен) и повышение селективности, что достигается за счет соответствующего выбора иона красителя, органического растворителя и условий проведения экстракции (рН, солевой фон, соотношение объемов фаз, концентрации компонентов и т. д.).

Отличительной чертой исследований, начатых на кафедре аналитической химии БГУ в 1960-е гг., явилось то, что Г. Л. Старобинец, будучи физико-химиком по образованию, ставил во главу угла задачу получения количественных характеристик экстракционных процессов — констант и термодинамических функций экстракции и выявления взаимосвязей этих величин с фундаментальными характеристиками экстрагируемых веществ и растворителя. Это позволило отойти от господствовавшего в то время эмпирического поиска аналитически пригодных экстракционных систем и заложить основы стиля белорусской школы экстракции. Г. Л. Старобинец был одним из первых, кто понял определяющую роль уникальной структуры воды в процессах экстракции и инициировал количественные исследования эффекта гидрофобного взаимодействия. Первоначально предпринимались попытки установления связи между константами экстракции и размерами (площадью поверхности) экстрагируемых ионов. Влияние особенностей строения ионов интерпретировалось в терминах гидрофобной и гидрофильной гидратации, а влияние природы растворителя связывалось с его диэлектрической проницаемостью и величиной межфазового поверхностного натяжения.

Существенный прогресс в понимании и количественном описании экстракции ионных ассоциатов был достигнут в начале 1970-х гг., когда Е. М. Рахманько рассмотрел этот процесс как сумму более простых процессов: протонирования аниона кислоты и депротонирования катиона основания в водной фазе, распределения их молекулярных форм между фазами и образования ионного ассоциата из молекулярных форм кислоты и оснований в фазе органического растворителя. Он разработал методики количественного определения констант образования ионных ассоциатов ($K_{\text{обр}} = [\text{BH}^+ \dots \text{A}^-]_{\text{орг}} / [\text{B}]_{\text{орг}} \cdot [\text{HA}]_{\text{орг}}$, констант ионной ассоциации $K_{\text{асс}} = [\text{BH}^+ \dots \text{A}^-]_{\text{орг}} / [\text{BH}^+]_{\text{орг}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{орг}}$) и изучил зависимость этих величин от природы кислоты, основания и растворителя; начал активно применять и развивать новый тогда инкрементный метод для прогнозирования констант распределения молекулярных форм органических кислот и оснований между фазами и обосновал важность учета специфической сольватации распределяемых веществ растворителем (прежде всего по механизму образования водородных связей); получил аналитическое выражение для оптимального значения рН экстракции ионных ассоциатов как функции констант распределения кислоты, основания и констант их диссоциации и протонирования; разработал ряд титриметрических (индикаторных и безындикаторных) методик определения органических оснований, основанных на особенностях кислотно-основных взаимодействий в органической фазе [10—12].

Цикл работ в этом направлении был завершен диссертацией В. В. Егорова, который на примере экстракции ионных ассоциатов ряда физиологически активных аминов различного строения с сульфокрасителями трифенилметаново-

го ряда количественно оценил вклады распределения и кислотно-основных взаимодействий в свободную энергию суммарного процесса; обосновал возможность применения инкрементного метода для прогнозирования констант экстракции ионных ассоциатов:

$$\lg K_{\text{ex}}(\text{BH}_i^+ \cdots \text{A}_j^-) = \lg K_{\text{ex}}(\text{BH}_0^+ \cdots \text{A}_0^-) + I_{\text{BH}_i^+} + I_{\text{A}_j^-}, \quad (2)$$

разработал ряд методик разделения и экстракционно-фотометрического определения физиологически активных аминов в смесях сложного состава в вариантах экстракции ионных ассоциатов и диссоциативной экстракции [13—16].

Таким образом, к середине 1970-х гг. был накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по экстракции ионных ассоциатов, распределению молекулярных форм и кислотно-основным взаимодействиям для большого числа органических оснований (хинина, дионина, димедрола, пахикарпина, папаверина, сальсолина, сальсолидина, новокаина, эфедрина, алифатических и ароматических аминов) с пикриновой, бензойной, нитробензойной кислотами, 2,4-динитрофенолом, метиловым оранжевым, тропеолином-00, сульфокрасителями трифенилметанового ряда: феноловым красным, крезоловым красным, мета-крезоловым пурпурным, тимоловым синим, бромфеноловым синим, бромкрезоловым пурпурным, бромкрезоловым зеленым, бромтимоловым синим. Полученные результаты дали возможность не только разработать ряд практически важных методик разделения и определения веществ, но и, что более важно, позволили установить основные закономерности и выявить факторы, ответственные за эффективность протекания экстракционного процесса, что послужило основой для развития исследований в области анионообменной экстракции.

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ВЫСШИМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Исследования в области анионообменной экстракции на кафедре аналитической химии БГУ начались в середине 1970-х гг. К этому времени усилиями Е. М. Рахманько и С. М. Лещева были разработаны методы синтеза и очистки высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) и запатентованы составы экстрагентов для очистки высших ЧАС от примесей аминного характера [17]. В последующие годы были наработаны значительные количества (несколько килограммов) высокочистых ЧАС разнообразного строения: симметричные $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}^+\text{A}^-$ — для использования в качестве электродноактивных веществ пленочных ионоселективных электродов (ИСЭ) при их серийном производстве на заводе «Тбилприбор», а также ЧАС несимметричного строения, бис-четвертичные и аминокеттертичные соли — производные этлендиамина, отличающиеся высокой растворимостью в алифатических и ароматических углеводородах и пригодные для проведения экстракционных исследований. Наиболее обстоятельно была изучена экстракция солями тринионлоктадециламмония, сочетающего высокую гидрофобность и хорошую растворимость в большинстве органических растворителей с простотой синтеза и низкой стоимостью (в качестве исходного соединения использовали технический октаде-

циламин). С 1978 г. исследования в этом направлении стали проводиться также в лаборатории экстракционных и сорбционных процессов НИИ ФХП БГУ (А. Л. Гулевич, Г. А. Цвирко, Н. А. Слобода, С. В. Полищук, А. А. Обметко).

В настоящее время накоплен большой фактический материал по анионообменной экстракции. Была исследована анионообменная экстракция неорганических (Е. М. Рахманько, Н. А. Слобода, Ж. С. Прилуцкая), органических (А. Л. Гулевич, Н. М. Косенкова, Т. В. Булак, А. П. Подтероб, В. В. Егоров, Л. В. Колешко), а также металлокомплексных анионов (А. Р. Цыганов, Е. С. Боровский, Г. А. Цвирко, С. В. Полищук, И. В. Качанович, Т. М. Якименко). Результаты этих исследований обобщены в докторских диссертациях Е. М. Рахманько [18] и А. Л. Гулевича [19], а также в многочисленных кандидатских диссертациях их учеников и в монографии [9].

Успешному выполнению исследований предшествовала разработка А. Л. Гулевичем и Е. М. Рахманько простого, удобного и точного метода определения констант обмена — метода промежуточного аниона [20, 21], который позволил определять значения констант обмена в диапазоне 16 десятичных порядков: от $5 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{12}$ (относительно выбранного в качестве «стандарта» хлорид-иона). К настоящему времени исследована экстракция более 200 анионов различной природы. С учетом же того, что исследования проводились для различных ЧАС и в различных органических растворителях, общий банк данных по константам обмена составляет несколько тысяч значений.

Проведенные исследования позволили выявить ряд закономерностей анионообменной экстракции, главными из которых являются следующие:

1. Для простых неорганических анионов, состоящих из одного атома или нескольких атомов с близкой электроотрицательностью, например NO_3^- , ClO_4^- , установлена прямолинейная корреляция между логарифмами концентрационных констант обмена и энергиями гидратации экстрагируемых анионов $\lg K - \Delta G_r$ [18].

2. Дифильные анионы, у которых отрицательный заряд локализован на нескольких атомах полярной группы (например, карбоксилаты, алкилсульфаты и др.), не подчиняются корреляции $\lg K - \Delta G_r$, и для описания закономерностей экстракции такого рода анионов был предложен принцип аддитивности энергии Гиббса экстракции [22, 23]:

$$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{An}^-} = n \cdot I_{\text{CH}_3} + m \cdot I_{\text{CH}_2} + I_{\text{обм}},$$

где I — инкременты (вклады) различных групп в логарифм константы обмена.

Предложен способ оценки свободных энергий гидратации анионов-гомологов по их экстрагируемости, основанный на раздельном применении уравнений линейной корреляции, описывающих свободные энергии переноса и гидратации ионогенного и гидрофобного участков дифильного аниона.

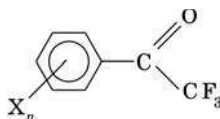
3. Изучено влияние растворителей ЧАС различной природы («кислых», «основных», апротонных) на анионообменную экстракцию различных анионов и установлены корреляции между логарифмами констант обмена и молярным содержанием активного растворителя в органической фазе [19].

4. Исследовано влияние природы катиона ЧАС на селективность анионообменной экстракции (В. В. Егоров, Е. В. Помеленок) [24—26]. Эксперименталь-

но установлено и теоретически обосновано, что улучшение стерической доступности обменного центра приводит к нивелированию констант обмена однозарядных анионов на однозарядные и к очень сильному (до 8 десятичных порядков) возрастанию констант обмена однозарядных анионов на двухзарядные сопоставимого или меньшего размера. Показано, что вклад фактора ионной ассоциации в анионообменную селективность в ряде случаев сопоставим с вкладом сольватационных процессов, что открывает широкие возможности управления анионообменной селективностью за счет рационального выбора анионообменника.

5. Для ряда органических карбоксилсодержащих анионов (2,4-Д, 2,4,5-Т и др.) установлено резкое возрастание (на 2—2,5 порядка) их обменной экстрагируемости в кислых средах. Наблюдаемый эффект объяснен явлением гомосопряжения — сольватацией карбоксилат-анионов молекулярной формой карбоновой кислоты [27]. Разработана теория гомосопряжения (А. Л. Гулевич) [19], позволившая описать максимумы на кривых $\lg K_{\text{обм}} - \text{pH}$ и рассчитать соответствующие константы гомосопряжения и средние сольватные числа.

6. Обнаружено, что эффективным путем повышения экстрагируемости дифильных анионов является модифицирование органической фазы так называемыми сольватирующими добавками — производными трифторацетофенона:



Синтезировано более двух десятков подобных веществ и исследовано их влияние на анионообменную экстракцию органических анионов различной природы. Установлено, что наибольший эффект при экстракции карбоксилатов (до 3—4 порядков) наблюдается для нитро- и хлорпроизводных (А. Л. Гулевич, Т. Н. Кийко). Показано, что экстракционная эффективность сольватирующих добавок определяется суммой σ -констант заместителей в бензольном кольце и описывается уравнением Гаммета. Для наиболее эффективных сольватирующих добавок рассчитаны константы сольватации и средние сольватные числа [9, 28] образующихся сольватов.

Полученные данные явились фундаментом для разработки многочисленных экстракционно-фотометрических методик определения анионов различной природы. В частности, разработаны высокоселективные и чувствительные экстракционно-фотометрические методики определения анионных комплексов металлов: цинка, кадмия, свинца, ртути, висмута, кобальта в различных объектах; гербицидов: 2,4-Д, 2М-4Х, 2М-4ХМ, 4Х-ФУК, 4,6-динитро-орто-крезола, а также нафталиндисульфонов, алкилсульфатов, высших карбоновых кислот и их солей (стеаратов металлов), галоидацетатов в технических препаратах гербицидов (тропотокс, буталон, октапон), в концентратах, растворах синтетических моющих средств, солях, почвах, воздухе рабочей зоны, в медицинских диагностикумах (А. Л. Гулевич, Т. В. Булак, А. П. Подтероб, Т. Н. Кийко) [29, 30]. Методики характеризуются хорошей воспроизводимостью ($S_r = 3—5\%$) и правильностью. Использование селективных экстракционных систем на основе жидких анионообменников — моно- и бис-ЧАС, солей

вторичных аминов с кислотными красителями в присутствии сольватирующих добавок, а также использование реакции гомосопряжения позволило увеличить факторы селективности определения органических анионов до 10 000 раз. Ряд экстракционно-фотометрических методик защищен авторскими свидетельствами [31—43].

ЖИДКОСТНЫЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

Ионометрия с использованием жидкостных электродов (как с полностью жидкими, так и с пластифицированными полимерными мембранами) представляет собой, пожалуй, наиболее удачный вариант приложения ионообменной экстракции, сочетающий компактность устройства и простоту эксперимента с очень хорошими метрологическими характеристиками. Мембрана жидкостного электрода, содержащая ионообменник в форме определяемого иона i , будучи погруженной в исследуемый раствор, содержащий эти же ионы, по существу представляет собой экстракционную систему, в которой ионы i , вследствие различия их химических потенциалов в фазах мембраны и раствора, начинают переходить из одной фазы в другую. В результате такого перераспределения ионов возникает межфазовый электрический потенциал, компенсирующий различие химических потенциалов иона i в фазах раствора и мембраны, которые в свою очередь зависят от концентраций иона i в мембранной и водной фазах и от специфики его взаимодействия с компонентами этих фаз. Если концентрация ионов i в фазе мембраны фиксирована, то возникающий потенциал является функцией концентрации (а точнее, активности) определяемого иона в растворе, на чем и основаны потенциометрические измерения. Важнейшие аналитические характеристики таких мембран — коэффициенты потенциометрической селективности и нижний предел обнаружения — тесно связаны с константами ионного обмена. Поэтому исследования в области жидкостных электродов, начатые во второй половине 1970-х гг. (Е. М. Рахманько, А. Л. Гулевич), явились естественным продолжением исследования закономерностей анионообменной экстракции. Существенный вклад в разработку и исследование закономерностей функционирования электродов на основе высших ЧАС внесли Е. С. Боровский, Рубен дель Торо Денис, В. Л. Ломако, А. А. Обметко, Падрон Идонель Гонсалес, С. В. Полищук, Г. А. Цвирко, С. В. Ломако, Т. М. Якименко, М. Я. Таразевич. Были изучены также мембраны ионоселективных электродов на основе композиций высших ЧАС с нейтральными переносчиками — производными трифторацетофенона (А. Л. Гулевич, Т. Н. Кийко, В. В. Егоров, В. А. Назаров), электроды на основе металлопорфиринов (В. В. Егоров, А. А. Ратько), а также катион-селективные электроды на основе высших сульфокислот, производных тетрафенилбората и их композиций с нейтральными переносчиками (В. В. Егоров, Я. Ф. Лущик, В. А. Репин, Т. А. Овсянникова, А. А. Болотин).

Ниже сформулированы основные фундаментальные и прикладные результаты выполненных исследований. Основным научным итогом явилось уста-

новление и количественное описание зависимостей между важнейшими характеристиками ионоселективных электродов (коэффициенты селективности, нижний и верхний пределы обнаружения, наклон электродной функции) и константами экстракционных равновесий различных типов, реализующихся на границе мембрана — исследуемый раствор, а также между характеристиками ионоселективных электродов и константами процессов ионной ассоциации и комплексообразования внутри мембраны.

1. Было установлено, что в случае жидкостных ионообменных мембран мешающее влияние посторонних ионов на потенциал ИСЭ имеет более сложный характер, чем это следует из уравнения Никольского, что связано с локальным изменением приэлектродного слоя раствора в результате ионообменной реакции. Предложено обобщенное уравнение, описывающее влияние ионообменных процессов на электродный потенциал (Е. М. Рахманько, А. Л. Гулевич) [44]. Следует отметить, что данная концепция, которая в настоящее время является общепринятой и широко эксплуатируется при обосновании путей снижения нижнего предела обнаружения и выбора условий измерения коэффициентов селективности, в свое время была неоднозначно воспринята научной общественностью и явилась предметом ожесточенных дискуссий.

2. Установлено, что нижней предел обнаружения жидкостных ИСЭ в большинстве случаев обусловлен вытеснением определяемых ионов из фазы мембраны в приэлектродный слой раствора ионами фона или примесей (Е. М. Рахманько, В. В. Егоров) [45]. Установлено также, что ионы с противоположным по отношению к определяемому иону знаком заряда способны вызывать изменение наклона электродной функции и приводить к появлению верхнего предела обнаружения вследствие перехода определяемого иона из исследуемого раствора в фазу мембраны по механизму коэкстракции (В. В. Егоров, В. А. Репин) [46, 47]. Предложены уравнения для количественного описания верхнего и нижнего пределов обнаружения.

3. Установлено, что ряд электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, способен проявлять лигандную функцию в растворах соответствующих анионов с наклоном, нередко превышающим Нернстовский, и более высокой, по сравнению с обычными электродами, селективностью. Сформулированы условия проявления электродами лигандных функций и дано их количественное описание (Е. М. Рахманько, В. Л. Ломако, Т. Е. Поклонская, С. В. Ломако) [48, 49]. Показано, что в случае электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, одной из причин возникновения нижнего предела обнаружения, а также ухудшения селективности и времени отклика является экстракция нейтральных комплексов соответствующих металлов в мембрану (Е. М. Рахманько) [50]. Получено уравнение, учитывающее влияние экстракции нейтральных комплексов металлов на потенциал таких ИСЭ, и продемонстрированы возможности существенного улучшения их характеристик.

4. Обнаружено, что процессы ионной ассоциации в мембранной фазе могут оказывать существенное влияние на селективность ИСЭ на основе жидких ионообменников, при этом значения коэффициентов селективности не совпадают с константами ионообменных равновесий. Впервые получены уравнения, в явном виде описывающие величины коэффициентов селективности в смешанных растворах для одно- и двухзарядных ионов как функцию констант ионного обмена и ионной ассоциации (В. В. Егоров) [51, 52]. Теоретически обоснова-

ны и экспериментально подтверждены возможности использования фактора ионной ассоциации для управления селективностью ИСЭ с ионообменными мембранами. Показано, что традиционно используемые представления о полной диссоциации ионогенных компонентов в мембранах на основе нейтральных переносчиков неправомерны для мембран с невысокой диэлектрической проницаемостью, и предложены уравнения, описывающие электродную функцию таких мембран, которые хорошо согласуются с результатами эксперимента (В. В. Егоров, Ю. В. Синькевич, В. А. Назаров) [53, 54].

На основе полученных закономерностей разработано большое количество ионоселективных электродов и методик их использования в анализе, многие из которых нашли практическое применение. К наиболее удачным в плане практической востребованности следует отнести ИСЭ для определения ионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ и $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (Е. М. Рахманько, Е. С. Боровский) [55, 56]. Обладая высокой селективностью, эти ИСЭ позволили напрямую, без длительной стадии разрушения цианидных комплексов, быстро (10 мин) и в то же время достаточно точно ($s_r = 2-4\%$) определять содержание драгметаллов в электролитических ваннах. В 1980-е гг. был налажен выпуск этих ИСЭ, проведена их аттестация и внедрение во многих заводских лабораториях предприятий электронной и радиопромышленности. Создатели этих электродов неоднократно награждались медалями ВДНХ СССР.

Разработан также целый ряд других электродов, обратимых к анионным комплексам металлов: HgI_3^- (Е. М. Рахманько, Рубен дель Торо Денис, С. В. Полищук) [57, 58]; BiI_4^- , CdBr_4^{2-} , CdI_4^{2-} (Е. М. Рахманько, Г. А. Цвирко) [59, 60]; PdBr_3^- (Е. М. Рахманько, А. Л. Гулевич, Ю. М. Седнев) [61]; $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ (Е. М. Рахманько, В. Л. Ломако, Т. Е. Поклонская, М. Я. Таразевич) [49, 62, 63]; PtCl_6^{2-} (Е. М. Рахманько, Т. М. Якименко) [64]. Электроды такого типа обладают высокой селективностью, низкими пределами обнаружения и представляют серьезную альтернативу электродам, обратимым к катионам металлов, применение которых связано с серьезными трудностями вследствие образования гидроксидных и других комплексов в водных растворах.

Разработан ряд ионоселективных электродов, обратимых к простым неорганическим катионам и анионам: H^+ , Ca^{2+} , K^+ и NH_4^+ (для потенциометрического титрования), SO_4^{2-} , $\sum \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} , (В. В. Егоров, Я. Ф. Лущик, Е. А. Павловская, Ю. В. Синькевич, В. А. Назаров) [53, 65–67], NO_3^- (Е. М. Рахманько, Падрон Идонель Гонсалес) [68]. Из указанных электродов особо стоит выделить электрод для определения жесткости воды, обладающий одинаковой селективностью к ионам кальция и магния, и сульфат-селективный электрод, позволяющий осуществлять прямое потенциометрическое определение этого (не имеющего удобных методов анализа) аниона в различных объектах.

Предложено большое количество электродов для определения органических катионов и анионов и методик их использования в анализе, в частности, электроды, обратимые к гербицидам (2,4-Д, 2М-4Х, лонтрелу, динитро-ортокрезолу (А. Л. Гулевич, А. Р. Цыганов)) [69–73]; алкил сульфатам (А. Л. Гулевич) [74]; бензоату и тригалоидацетату (А. Л. Гулевич, А. П. Подтероб, Т. Н. Кийко) [75–77]; ацетилсалицилату (В. В. Егоров, А. А. Ратько) [78]; катионам фи-

зиологически активных аминов — димедрола, папаверина, новокаина, прозерина, спазмолитина, ремантадина, поверхностно-активных антисептиков аминного характера и др. (В. В. Егоров, В. А. Репин, Т. А. Овсянникова, А. А. Болотин) [79—85]. Ряд разработанных электродов прошел метрологическую аттестацию и внесен в реестр средств измерений Республики Беларусь. На базе нитрат-селективного электрода был разработан прямопоказывающий нитратомер ПИАН-01 и выпущена промышленная партия этого прибора (5000 штук) на ПО «БелВАР».

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ СО СМЕШАННОЙ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ИЛИ НЕВОДНОЙ ПОЛЯРНОЙ ФАЗОЙ

Исследования экстракционных систем типа алифатический углеводород — полярные органические растворители, а также типа алифатический углеводород — водно-органические смеси были начаты в связи с остро стоящей проблемой получения высокочистых жидких анионитов — высших четвертичных аммониевых солей и аминов, а впоследствии проводились с целью разработки методов разделения и концентрирования различных классов промышленно важных гидрофобных органических веществ.

Отличительной особенностью подобных систем является пониженная по сравнению с классическими системами органический растворитель — вода величина инкремента метиленовой группы [7]. Эта величина характеризует прочность структуры полярной фазы, которая, как установлено, максимальна для воды и водных растворов солей. При замене воды на полярные органические растворители (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, метилцеллозольв и др.) или водно-органические смеси величина инкремента метиленовой группы снижается с 0,64 до 0,10—0,20, что приводит к падению констант распределения и экстракции гидрофобных органических веществ на 10—15 порядков. При этом высшие гомологи полярных органических веществ и высшие органические соли локализуются в полярной, а наименее полярные вещества — в углеводородной фазе [7].

У истоков этого направления стояли Г. Л. Старобинец, Е. М. Рахманько и С. М. Лещев (последний в 1995 г. защитил докторскую диссертацию по данной теме). Существенный вклад в исследование таких систем внес И. Ю. Румянцев, изучивший влияние взаимной растворимости компонентов фаз на величины экспериментально определяемых инкрементов групп и применивший метод химического моделирования для определения неискаженных значений инкрементов и выбора оптимальных экстракционных систем для практического разделения смесей высших аминов [86—88]. Распределение сераорганических соединений, а также ароматических и непредельных углеводородов в таких системах было изучено в работах И. В. Мельситовой [89, 90] и В. И. Онищука [91, 92], выполненных под руководством С. М. Лещева.

В начале 1980-х гг. было обнаружено (Г. Л. Старобинец, Е. М. Рахманько, С. М. Лещев, Т. К. Халецкая, Г. Н. Воронова, С. Ф. Фурс), что экстракционные системы с полярной фазой, представляющей собой концентрированные растворы галогенидов цинка в полярных органических растворителях (спиртах, эфирах), обладают уникальной способностью всаливать полярные и элек-

тронодонорные органические неэлектролиты, в первую очередь кислород- и серасодержащие. Было установлено, что механизм всаливания носит координационный характер [7]. Всаливание, в сочетании с пониженной величиной сольвофобного эффекта данных систем, может быть эффективно использовано для извлечения из углеводородных растворов высших гомологов полярных или электронодонорных веществ, в частности, меркаптанов, сульфидов и сульфоксидов из нефтепродуктов. Оказалось, что степень извлечения некоторых высших гомологов органических неэлектролитов из углеводородных растворов за одну ступень экстракции может превышать 99 % [7].

На основании полученного банка инкрементов групп для вышеперечисленных систем разработаны многочисленные экстракционные методики разделения, концентрирования, выделения и очистки гидрофобных органических веществ различных классов. В частности, разработаны новые эффективные экстракционные методики разделения и очистки высших моно-, ди- и триалкиламинов, высших аминов и четвертичных аммониевых солей, углеводородов и спиртов, спиртов и алкилгалогенидов, непредельных углеводородов, а также методики разделения различных классов сераорганических веществ и их выделения из углеводородного сырья [7]. Следует особо подчеркнуть, что для решения проблемы разделения и очистки вышеперечисленных веществ, имеющих важное народно-хозяйственное значение, малоэффективны или неприменимы классические методы органической химии, такие как дистилляция, перекристаллизация и экстракция из водных растворов. Разработанные методики нашли применение на кафедре аналитической химии БГУ и в лаборатории экстракционных и сорбционных процессов НИИ ФХП БГУ для получения высокочистых высших аминов, четвертичных аммониевых солей, пластификаторов и исходных веществ для органического синтеза. Ряд методик защищен авторскими свидетельствами [17, 88, 93—101].

В 1995 г. начинаются активные исследования сольвофобных эффектов в жидкостях различной природы, как расслаивающихся, так и смешивающихся с жидкими алифатическими углеводородами (С. М. Лещев, Н. П. Новик, А. В. Синькевич). С использованием специально разработанного универсального подхода, изложенного в работе [7], к настоящему времени определены величины критерия сольвофобного эффекта, представляющего собой значение инкремента переноса метиленовой группы из соответствующего растворителя в октан, для 300 индивидуальных органических, в том числе ионных, и неорганических жидкостей. Исследован также ряд смешанных растворителей. Обнаружено, что максимальная величина сольвофобного эффекта имеет место в тех случаях, когда растворитель способен образовывать структуру пространственного типа. Установлены основные закономерности образования такого рода структуры. Предложен способ раздельной оценки полостной и сольватационной составляющих энергии Гиббса сольватации молекул и групп органических неэлектролитов различными растворителями [7], позволяющий глубже понять природу движущих сил экстракционного процесса.

Впервые определены величины инкрементов метиленовой группы для жидкостей, смешивающихся с жидкими алифатическими углеводородами, относительно «стандартного» растворителя — *n*-октана. Установлено, что величина инкремента метиленовой группы для этих растворителей изменяется от $-0,016$ до $0,083$, иными словами, некоторые растворители проявляют значимо отличные от нуля отрицательные сольвофобные эффекты.

Величины инкрементов метиленовой группы для жидкостей, смешивающихся с алифатическими углеводородами и характеризующихся наименьшими величинами сольвофобного эффекта, использованы для разработки методик экстракционного разделения, очистки и фракционирования наиболее гидрофобных веществ, таких как твердые парафины и церезины [102], липиды и олигомеры. Ввиду очень большого количества гидрофобных групп в молекулах таких веществ, величина инкремента метиленовой группы оказывает исключительно сильное влияние на их растворимость. Поэтому для разделения и очистки такого рода веществ изученные ранее экстракционные системы типа углеводород — полярные органические растворители неприменимы из-за крайне малой растворимости этих веществ в полярной фазе.

Систематически исследована растворимость высокогидрофобных полиароматических углеводородов, содержащих до восьми колец в молекуле, в различных органических растворителях, а также их экстракция в системах алифатический углеводород — полярные растворители. Установлено, что величина сольвофобного эффекта растворителя нередко оказывает определяющее влияние на экстракцию и растворимость полиароматических углеводородов. Найдены наиболее эффективные и селективные растворители и экстрагенты полиароматических углеводородов для их разделения и выделения [103]. Предложена методика глубокой очистки карбазола от примесей полиароматических углеводородов [104].

В последнее время начаты исследования сольвофобных эффектов в водных растворах неорганических солей (С. М. Лещев, М. Ф. Заяц). При экстракции модельных спиртов, эфиров, кетонов, аминов обнаружено, что добавки всех без исключения минеральных солей к воде приводят к структурированию водных растворов, т. е. к увеличению инкремента метиленовой группы, однако это увеличение очень сильно зависит от природы соли. Наиболее сильно укрепляют структуру воды соли с многозарядными ионами, причем анионы характеризуются более интенсивным высаливающим действием, чем катионы. При этом рост инкрементов полярных функциональных групп часто выражен незначительно. Поэтому природа эффекта высаливания заключается в первую очередь в структурировании солевого раствора и лишь во вторую — в ослаблении сольватации полярных групп с ростом концентрации соли.

Явление структурирования водных растворов минеральными солями открывает возможность резкого дифференцирования экстракции гомологов и усиления эффективности их разделения [105], что использовано для разработки методик пробоподготовки алкогольной продукции при ее газохроматографическом анализе [106, 107].

Результаты исследований, рассмотренные в настоящей статье, внесли определенный вклад в развитие представлений о механизмах и движущих силах процессов экстракции, а также в теорию функционирования жидкостных ионоселективных электродов и позволили решить ряд практических задач, связанных с разработкой методов разделения, очистки и определения веществ.

Анализ полученных результатов позволяет наметить следующие перспективы дальнейших исследований. В плане разработки эффективных экстракционных систем для разделения высокогидрофобных веществ весьма актуальным представляется поиск селективных растворителей с низкими (относительно октана) значениями инкремента CH_2 -группы. Такие растворители могут найти применение для фракционирования полимеров по молекулярной массе, извлечения олигомеров, липидов и других практически важных веществ.

Весьма актуальным аспектом данного направления является также оценка влияния внутримолекулярных эффектов на распределение органических неэлектролитов и соответственно установление границ применимости инкрементного метода для описания и прогнозирования экстракционных процессов с участием веществ сложной молекулярной структуры. Исследования, начатые в данном направлении (С. М. Лещев, А. В. Зайдель) показывают, что для полифункциональных веществ, содержащих две и более функциональные группы, может наблюдаться как положительное, так и отрицательное отклонение экспериментально определенных констант распределения от рассчитанных в соответствии с методом инкрементов, при этом величина эффекта достигает 5 десятичных порядков. Выявление подобных эффектов представляется крайне важным для поиска экстракционных систем, пригодных для разделения и выделения практически значимых органических веществ сложного строения, прежде всего, обладающих биологической активностью.

Интересным представляется развитие исследований ионообменных экстракционных систем и ионоселективных электродов на их основе в следующих направлениях. Прежде всего, поиск новых структур ионообменников, сочетающих высокую стерическую доступность обменного центра с наличием одной или нескольких протоно-донорных (гидроксильной и др.) групп, что может оказаться перспективным для разработки электродов, обратимых к наиболее трудно определяемым гидрофильным анионам.

Не менее актуально противоположное направление — поиск структур с максимальной стерической затрудненностью обменного центра и высокой степенью делокализации заряда, как за счет природы солеобразующего атома (использование фосфониевых, сульфониевых солей), так и за счет введения электронодонорных заместителей. Подобные ионообменники представляются весьма перспективными в плане создания электродов с повышенной селективностью к крупным, слабо взаимодействующим с ионообменником ионам. Работы в данном направлении ведутся совместно с кафедрой органической химии БГУ (Л. С. Станишевский).

Существенный интерес представляет также модификация нейтральных переносчиков анионов (производных трифторацетофенона), как путем введения в бензольное кольцо электроноакцепторных заместителей, так и путем создания многоцентровых структур, содержащих два и более должным образом ориентированных трифторацетилбензольных фрагментов, обеспечивающих более высокую эффективность комплексообразования.

Безусловно заслуживает внимания поиск полимерной матрицы с более низкой, по сравнению с поливинилхлоридом, сольватирующей способностью по отношению к анионам, что позволило бы добиться более полного преобразования избирательности взаимодействий определяемых ионов с используемыми электроактивными веществами в потенциометрическую селективность.

Весьма важным представляется проведение работ, направленных на миниатюризацию электродов, прежде всего, за счет исключения раствора сравнения и реализации электродов в твердоконтактном варианте, с использованием электроосажденных на металлической подложке токопроводящих полимеров. Это направление представляется особо перспективным еще и в том плане, что оно открывает возможности создания на основе достижений планарных технологий компактных и недорогих мультисенсорных устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цыганов А. Р. и др. // Химия экстракции. Новосибирск, 1984. С. 236.
2. *Rakhman'ko E. M., Starobinets G. L., Egorov V. V., Gulevich A. L.* // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. Vol. 335, № 1. P. 104.
3. *Rakhman'ko E. M., Egorov V. V., Gulevich A. L., Lushchik Ya. F.* // Sel. Electrode Rev. 1991. Vol. 13, № 1. P. 5.
4. Егоров В. В., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л. и др. // Выбранные науковыя працы Беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта: У 7 т. Т. 5 / Адк. рэд. У. У. Свірыдаў. Минск, 2001. С. 515.
5. *Egorov V. V., Rakhman'ko E. M.* // Chemical problems of the development of new materials and technologies. Minsk, 2003. Iss. 1. P. 340.
6. Егоров В. В., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л. и др. // Корд. химия. 2002. Т. 28, № 10. С. 723.
7. *Leschev S. M.* // Ion exchange and solvent extraction. N. Y, 2001. Vol. 15. P. 295.
8. *Egorov V. V., Rakhman'ko E. M., Rat'ko A. A.* // Encyclopedia of Sensors. California, ASP, 2006. P. 211.
9. Гулевич А. Л. Анионообменная экстракция органических анионов. Минск, 2002.
10. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1972. № 4. С. 116.
11. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1972. № 6. С. 112.
12. Рахманько Е. М. Некоторые закономерности экстракции ионных ассоциатов, образованных органическими основаниями и кислотами, и их аналитическое применение: Автореф. дис. канд. хим. наук. Минск, 1974.
13. Егоров В. В. Некоторые закономерности экстракции органических оснований и выбор оптимальных условий их экстракционного разделения: Автореф. дис. канд. хим. наук. Минск, 1976.
14. Егоров В. В., Старобинец Г. Л. // Докл. АН БССР. 1977. Т. 21, № 5. С. 433.
15. Старобинец Г. Л., Егоров В. В. // Журн. анал. хим. 1978. Т. 33, № 9. С. 1817.
16. Егоров В. В., Старобинец Г. Л. // Журн. анал. хим. 1978. Т. 33, № 10. С. 2026.
17. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Лещев С. М. и др. // А. с. СССР № 702003. Оpubл. в БИ № 45, 1979.
18. Рахманько Е. М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: Дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 1994.
19. Гулевич А. Л. Анионообменная экстракция органических анионов высшими четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение: Дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 2002.
20. Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Старобинец Г. Л. // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24, № 11. С. 1015.
21. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55, № 2. С. 490.
22. Рахманько Е. М., Косенкова Н. М., Старобинец Г. Л., Гулевич А. Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28, № 10. С. 57.
23. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Снигирева Н. М. // Вестн. Белорус. ун-та. 1986. № 2. С. 12.
24. Рахманько Е. М., Егоров В. В., Окаев Е. Б., Помеленок Е. В. // Докл. НАН Беларуси, 2003. Т. 48, № 6. С. 50.
25. Егоров В. В., Помеленок Е. В., Рахманько Е. М., Окаев Е. Б. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, № 6. С. 1104.
26. *Egorov V. V., Rakhman'ko E. M., Okaev E. B. et al.* // Talanta. 2004. Vol. 63, № 1. P. 119.
27. Гулевич А. Л., Май Тхи Туэт Чинь, Рахманько Е. М. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1989. Т. 32, № 4. С. 79.

28. Кийко Т. Н. Анионообменная экстракция карбоксилат-анионов солями тринилок-тадециламмония и ее аналитическое применение: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2002.
29. Гулевич А. Л., Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Май Чинь // Журн. анал. химии. 1989. Т. 44, № 12. С. 2195.
30. Гулевич А. Л., Цыганов А. Р., Булак Т. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1990. Т. 33, № 4. С. 23.
31. Гулевич А. Л., Снигирева Н. М., Рахманько Е. М. // А. с. СССР № 1774236. Опубл. в БИ № 41, 1992.
32. Гулевич А. Л., Ефремова Л. В., Рахманько Е. М. и др. // А. с. СССР № 1057822. Опубл. в БИ № 44, 1983.
33. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Гунько В. И. // А. с. СССР № 1019299. Опубл. в БИ № 19, 1983.
34. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л. // А. с. СССР № 953539. Опубл. в БИ № 31, 1982.
35. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Май Тхи Туэт Чинь, Снигирева Н. М. // А. с. СССР № 1557495. Опубл. в БИ № 14, 1990.
36. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Егоров В. В. и др. // А. с. СССР № 876879. Опубл. в БИ № 36, 1981.
37. Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Егоров В. В. // А. с. СССР № 983056. Опубл. в БИ № 47, 1982.
38. Егоров В. В., Баскин В. Н., Рахманько Е. М. и др. // А. с. СССР № 960124. Опубл. в БИ № 35, 1982.
39. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цыганов А. Р., Судник В. В. // А. с. СССР № 940019. Опубл. в БИ № 24, 1982.
40. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. и др. // А. с. СССР № 1059510. Опубл. в БИ № 45, 1983.
41. Цыганова А. Б., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // А. с. СССР № 1057859. Опубл. в БИ № 44, 1983.
42. Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // А. с. СССР № 1183889. Опубл. в БИ № 37, 1985.
43. Егоров В. В., Овсянникова Т. А., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // А. с. СССР № 1185194. Опубл. в БИ № 38, 1985.
44. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Гулевич А. Л. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 3. С. 6.
45. Рахманько Е. М., Егоров В. В., Таразевич М. Я., Рубинова А. Д. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2004. № 1. С. 32.
46. Егоров В. В., Старобинец Г. Л., Репин В. А., Новак Л. Г. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 6. С. 12.
47. Егоров В. В., Старобинец Г. Л., Репин В. А. // Журн. анал. химии. 1987. Т. 42, № 1. С. 78.
48. Рахманько Е. М., Ломако С. В., Ломако В. Л. // Журн. анал. химии. 2001. Т. 56, № 10. С. 1091.
49. Рахманько Е. М., Ломако В. Л., Поклонская Т. Е. и др. // Журн. анал. химии. 1995. Т. 50, № 2. С. 200.
50. Полищук С. В., Рахманько Е. М. // Химические сенсоры: тез. докл. Всесоюз. конф. Ленинград, 1989. Т. 1. С. 64.
51. Егоров В. В., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 5. С. 42.
52. Egorov V. V., Borisenko N. D., Rakhman'ko E. M. et al. // Talanta. 1997. Vol. 44, № 10. P. 1735.
53. Egorov V. V., Sin'kevich Yu. V. // Talanta. 1999. Vol. 46, № 1. P. 23.
54. Егоров В. В., Назаров В. А., Окаев Е. Б. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2005. № 3. С. 9.
55. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Боровский Е. С. и др. // А. с. СССР № 1239580. Опубл. в БИ № 23, 1986.
56. Боровский Е. С., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // Журн. анал. химии. 1985. Т. 40, № 8. С. 1433.

57. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Лаевская Г. А. // Материалы XXVII Всесоюзного гидрохимического совещания. Л., 1979. С. 176.
58. Полищук С. В., Рахманько Е. М., Хуцишвили А. Н. и др. // А. с. СССР № 1562829. Оpubл. в БИ № 17, 1990.
59. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. // Журн. анал. химии. 1985. Т. 40, № 8. С. 1488.
60. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. // Журн. анал. химии. 1987. Т. 41, № 2. С. 277.
61. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Седнев Ю. М. и др. // А. с. СССР № 1223119. Оpubл. в БИ № 39, 1986.
62. Рахманько Е. М., Егоров В. В., Таразевич М. Я., Рубинова А. Д. // Журн. анал. химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 773.
63. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Ломако В. Л. // Журн. анал. химии. 1981. Т. 36, № 7. С. 1305.
64. Rakman'ko E. M., Yakimenka T. M. // 8th Intern. Meeting on Chem. Sensors: Abstr. Book. Basel, 2000. P. 416.
65. Луцкий Я. Ф., Егоров В. В., Ярошения Н. И. // Завод. лаб. 1992. Т. 58, № 4. С. 16.
66. Егоров В. В., Павловская Е. А., Луцкий Я. Ф. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 12. С. 2011.
67. Луцкий Я. Ф., Егоров В. В., Рахманько Е. М. и др. // Учен. зап. Тарт. гос. ун-та. 1986. Вып. 743. С. 68.
68. Кутас И. М., Рахманько Е. М., Гонсалес И. // Журн. анал. химии. 1991. Т. 46, № 11. С. 2193.
69. Гулевич А. Л., Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Боровский Е. С. // А. с. СССР № 1516934. Оpubл. в БИ № 39, 1989.
70. Денис Р. Т., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Старобинец Г. Л. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 6. С. 9.
71. Цыганов А. Р., Гулевич А. Л., Гурбан А. К., Рахманько Е. М. // Журн. анал. химии. 1989. Т. 44, № 6. С. 1142.
72. Гулевич А. Л., Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Май Тхи Туэт Чинь // Журн. анал. химии. 1989. Т. 44, № 12. С. 2195.
73. Цыганов А. Р., Гулевич А. Л., Булак Т. В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 6. С. 9.
74. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. и др. // Журн. анал. химии. 1985. Т. 40, № 9. С. 1715.
75. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Снигирева Н. М. // Патент № 2011986 РФ. Оpubл. в БИ № 8, 1994.
76. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Кийко Т. Н. // Журн. анал. химии. 2001. Т. 56, № 4. С. 1.
77. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Подтероб А. П. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 5. С. 846.
78. Егоров В. В., Рахманько Е. М., Ратько А. А., Пронина И. А. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2003. № 3. С. 24.
79. Репин В. А., Егоров В. В., Старобинец Г. Л. // Журн. анал. химии. 1988. Т. 43, № 7. С. 1318.
80. Егоров В. В., Репин В. А. // Журн. анал. химии. 1994. Т. 49, № 7. С. 670.
81. Погодина Л. И., Егоров В. В., Репин В. А., Овсянникова Т. А. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1996. № 2. С. 14.
82. Егоров В. В., Репин В. А., Капуцкий В. Е. // Журн. анал. химии. 1996. Т. 51, № 10. С. 1080.
83. Егоров В. В., Репин В. А. // Журн. анал. химии. 1995. Т. 50, № 4. С. 463.
84. Болотин А. А., Егоров В. В., Боярина Т. П. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 2. С. 23.
85. Егоров В. В., Репин В. А. // Журн. анал. химии. 1993. Т. 48, № 12. С. 1966.
86. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Лещев С. М., Румянцев И. Ю. // Докл. АН БССР, 1985. Т. 29, № 8. С. 724.

87. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Румянцев И. Ю., Лещев С. М. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1986. № 6. С. 28.
88. Лещев С. М., Румянцев И. Ю., Рахманько Е. М. и др. // А. с. СССР № 1353772. Оpubл. в БИ № 43, 1987.
89. Лещев С. М., Мельситова И. В., Фурс С. Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67, № 5. С. 962.
90. Лещев С. М., Мельситова И. В. // Нефтехимия. 1993. Т. 33, № 2. С. 185.
91. Лещев С. М., Онищук В. И. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 61, № 8. С. 1796.
92. Лещев С. М., Онищук В. И. // Нефтехимия. 1989. Т. 29, № 4. С. 356.
93. Лещев С. М., Фурс С. Ф., Мельситова И. В. // А. с. СССР № 1694625. Оpubл. в БИ № 44, 1991.
94. Лещев С. М., Фурс С. Ф., Мельситова И. В. и др. // А. с. СССР № 1729104. 1991.
95. Лещев С. М., Рахманько Е. М., Халецкая Т. К. и др. // А. с. СССР № 943221. Оpubл. в БИ № 26, 1982.
96. Рахманько Е. М., Матевосян Р. О., Лещев С. М. и др. // А. с. СССР № 1154279. Оpubл. в БИ № 17, 1985.
97. Фурс С. Ф., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. и др. // А. с. СССР № 1089082. Оpubл. в БИ № 16, 1984.
98. Лещев С. М., Онищук В. И., Фурс С. Ф. и др. // А. с. СССР № 1196365. Оpubл. в БИ № 45, 1985.
99. Лещев С. М., Фурс С. Ф., Рахманько Е. М. // А. с. СССР № 1482936. Оpubл. в БИ № 33, 1989.
100. Лещев С. М., Онищук В. И. // А. с. СССР № 1622361. Оpubл. в БИ № 3, 1991.
101. Лещев С. М., Онищук В. И., Рахманько Е. М. // А. с. СССР № 1525135. Оpubл. в БИ № 44, 1989.
102. Лещев С. М., Новик Н. П. // Нефтехимия. 2002. Т. 43, № 5. С. 395.
103. Лещев С. М., Новик Н. П., Онищук В. И., Синькевич А. В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 10. С. 1802.
104. Лещев С. М., Синькевич А. В., Фурс С. Ф. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол. 2003. Т. 46. С. 114.
105. Лещев С. М., Заяц М. Ф., Юрченко Р. А., Винарский В. А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 1. С. 21.
106. Заяц М. Ф., Юрченко З. Ф., Лещев С. М., Винарский В. А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 1. С. 30.
107. Лещев С. М., Заяц М. Ф., Юрченко Р. А., Винарский В. А. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2007. № 2. С. 26.



В. О. Шабловский, А. В. Тучковская, О. Г. Пап,
О. В. Ивашина, Т. В. Ховзун, А. Э. Высоцкий

НОВОЕ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩЕЕ СРЕДСТВО НА ОСНОВЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Современный дезинфектант должен отвечать нескольким основным требованиям, без осуществления которых ни один препарат не может быть рекомендован для применения:

- обладать широким спектром действия;
- иметь микробоцидный эффект;
- хорошо растворяться в воде или образовывать с ней или воздухом стойкие активные суспензии, эмульсии, туманы, аэрозоли;
- сохранять активность в обеззараживаемой среде;
- не повреждать обеззараживаемые объекты;
- обладать низкой токсичностью и аллергенностью.

При всем многообразии дезинфицирующих средств количество компонентов, входящих в их состав, весьма ограничено. Поиск новых дезинфицирующих средств ведется среди традиционных групп химических соединений, обладающих дезинфицирующими свойствами, — хлорсодержащих, поверхностно-активных веществ (ПАВ), перекисей, фенолов, альдегидов, спиртов и др.

В настоящее время особое внимание во всем мире уделяется разработке перекисных дезинфектантов. Это связано в первую очередь с решением одной из важнейших проблем современной дезинфектологии — необходимостью использования экологически безопасных дезинфицирующих средств. Перекись водорода, входящая в состав дезинфектанта в качестве дезинфицирующего составляющего, обладает рядом уникальных качеств:

1. Универсальное действие на биообъекты, т. е. перекись водорода имеет широкий спектр антимикробного действия (бактерицидные, вирулицидные, спороцидные и фунгицидные свойства).
2. Разнообразие форм, способов и условий применения.
3. Нетоксичность продуктов распада (вода и кислород), что является особо важным экологическим свойством перекиси водорода.
4. Принадлежность к умеренно- или малотоксичным веществам III—IV класса опасности, ГОСТ 12.1.007-76.
5. Отсутствие аллергенных и мутагенных свойств.
6. Невысокая стоимость (производится электрохимическим методом, сырье — 96 % серная кислота и вода).
7. Отсутствие запаха в отличие от других дезинфектантов.

Бактерицидный эффект дезинфектантов на основе перекиси водорода обусловлен своеобразным аутолитическим «взрывом» за счет реакций перекисно-го окисления липидов, что обеспечивает практический избирательный механизм бактерицидного действия с компонентами лизиса за счет деструкции соответствующих компонентов клеточной стенки. По мере увеличения времени воздействия дезинфектанта эти нарушения прогрессируют и в конечном итоге становятся причиной гибели (или приводят к необратимой потере жизнеспособности) микроорганизмов.

Повышение активности дезинфицирующих растворов перекиси водорода происходит при добавлении к ним кислот, как неорганических, так и органических [1, 2]. Это связано со снижением показателя кислотности среды и с увеличением выхода свободных радикалов, образующихся при разложении перекиси водорода в присутствии кислот, таким образом, оба эти фактора играют положительную роль в дезинфицирующей активности.

Характерно, что в случае введения кислот в раствор перекиси водорода их влияние, как правило, зависит не от природы аниона, а определяется исключительно влиянием константы диссоциации. Активация пероксида водорода обусловлена тем, что при его смешивании с органическими кислотами в реакционной смеси образуются надкислоты, которые проявляют более высокую биоцидную активность, чем исходные молекулы [1, 2, 3]. Например, бактерицидная и спороцидная концентрация надуксусной кислоты соответствует значениям 0,001 и 0,3 %, перекиси водорода — соответственно 1 и 3 % [2, 4].

Такие особенности взаимодействия перекиси водорода с органическими кислотами позволяют разрабатывать дезинфицирующие композиции с широким спектром бактерицидного действия.

На основе литературных данных [5, 6], а также собственных предварительных исследований нами было установлено, что наиболее сильными активаторами перекиси водорода являются муравьиная, уксусная, молочная и щавелевая кислоты (рис. 1).

В настоящее время на отечественном рынке предлагаются препараты на основе надуксусной кислоты: Lerasept, Криодез, Неосептал, Калгонит, Сандим и др. Данные препараты, характеризующиеся высокой биоцидной активностью, тем не менее, обладают рядом недостатков: вызывают раздражение верхних дыхательных путей и слизистых оболочек у человека, а также способствуют коррозии обрабатываемого оборудования.

В секторе неорганических сорбентов и антикоррозионных покрытий НИИ ФХП БГУ проводятся исследования по разработке составов новых дезинфектантов для пищевой промышленности на основе ингредиентов из числа химических соединений, разрешенных для применения на предприятиях данной отрасли.

Нами при разработке рецептур новых дезинфектантов в качестве компонентов были использованы перекись водорода и молочная кислота.

Молочную кислоту широко используют в производстве продуктов питания для людей с целью предотвращения микробиологической порчи и повышения срока годности. Ее добавляют в качестве консерванта во многие фармацевтические и пищевые продукты: детское питание, пиво, молочные продукты, мясо, корма для животных, косметические и табачные изделия. Молочная кис-

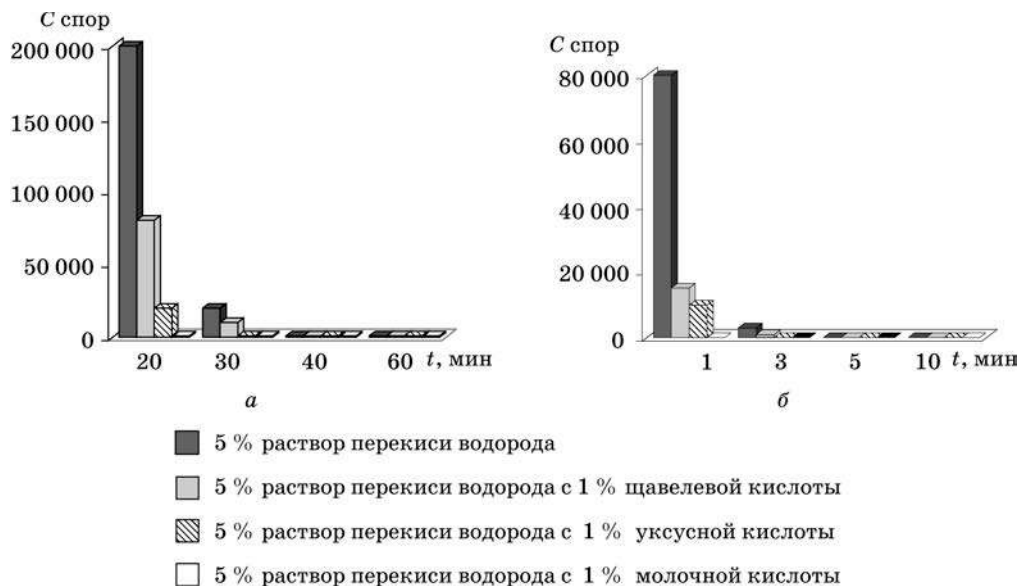


Рис. 1. Бицидная активность активированных растворов перекиси водорода в отношении:
а — *B. anthracis*, б — *S. enteritidis*

лота образуется при квашении и солении овощей, предохраняет их от гниения и придает хорошие питательные и вкусовые качества. При соблюдении дозировки и правил применения молочная кислота не оказывает никаких побочных влияний. Это слабая кислота, она обладает низкой токсичностью и практически безвредна, даже в дозах, в 8 раз превышающих рекомендуемые. Продукцию от животных и птицы, обработанную этим препаратом, можно использовать без каких-либо ограничений.

Исследования, проведенные совместно с сотрудниками РНИУП «Институт экспериментальной ветеринарии им. С. Н. Вышелесского НАН Беларуси», показали, что молочная кислота в концентрации 0,1–1,0 % достоверно инактивирует культуру *Micobacterium fortuitum* 342 в течение 90 мин.

Для проведения сравнительных испытаний, результаты которых представлены в табл. 1, были предложены следующие дезинфицирующие составы на основе молочной и уксусной кислот:

1. Молочная кислота — 10,0 %; H_2O_2 — 25,0 %; натрия дифосфат — 0,1 %.
2. Молочная кислота — 10,0 %; H_2O_2 — 25,0 %; натрия дифосфат — 0,1 %; ЧАС — 1,0 %.
3. Уксусная кислота — 10,0 %; H_2O_2 — 25,0 %; натрия дифосфат — 0,1 %.
4. Уксусная кислота — 10,0 %; H_2O_2 — 25,0 %; натрия дифосфат — 0,1 %; ЧАС — 1,0 %.

Антимикробная активность композиций на основе молочной кислоты в отношении *Staphylococcus aureus*, *Salmonella choleraesuis*, *Proteus mirabilis*, *Mikrococcus citreus*, *Bacillus subtilis*, *Candida rubrus*, *Escherichia coli* при равных условиях оказалась выше композиций на основе традиционно используемой уксусной кислоты.

Таблица 1

Антимикробная активность композиций в опытах на тест-культурах
(экспозиция 30 мин)

| Тест-культуры | Композиции дезинфектанта и разведения | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|-------|------------------|-------|-----|------------------|-----|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | | | | |
| | 1:10 | 1:100 | 1:10 | 1:100 | 1:10 | 1:100 | 1:10 | 1:100 | | | | |
| <i>Staphylococcus aureus</i> | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | + | (+) | | | |
| <i>Salmonella choleraesuis</i> | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | + | (+) | | | |
| <i>Proteus mirabilis</i> | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | + | (+) | – (–) | + | (+) | | |
| <i>Mikrococcus citreus</i> | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | + | (+) | | |
| <i>Bacillus subtilis</i> | – (–) | – (–) | – (–) | – (±) ² | + | (–) | + | (±) ² | – (–) | + | (±) ¹ | |
| <i>Candida rubrus</i> | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | + | (–) | + | (+) | + | (+) | + | (+) |
| <i>Escherichia coli</i> | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | – (–) | + | (+) | |

Примечание. «–» — роста микроорганизмов нет; «±» — сомнительный рост; «+» — отмечается рост микроорганизмов;

(+) или (–) — данные с белковой нагрузкой (20 % сыворотки крови); (±)¹⁽²⁾ — количество выросших колоний;

микробная нагрузка 0,5 млрд;

нейтрализовали бикарбонатом натрия (разведение 1 : 1000);

контроль культур — рост соответствующих микроорганизмов;

контроль МПА — рост микроорганизмов отсутствует.

По нашему мнению, это связано, вероятно, с тем, что при окислительном разрушении важнейших компонентов клеток и клеточных мембран под действием образующихся радикалов RCOO· и RCO· производные молочной кислоты являются более активными благодаря присутствию в алифатической цепи исходной молекулы гидроксильной группы наряду с карбоксильной. Такие радикалы более интенсивно взаимодействуют со структурными компонентами клеточных мембран, что в свою очередь приводит к нарушению их моделирующей и транспортной функции.

Химический анализ композиций на основе молочной кислоты и перекиси водорода показал, что с течением времени в результате взаимодействия молочной кислоты и перекиси водорода образуется надмолочная кислота, количество которой составляет 0,8—1,5 %. С целью увеличения выхода надмолочной кислоты необходимо было определить оптимальные условия ее получения.

Из литературных данных [1, 2, 5, 6] известно, что получение надкислот можно проводить двумя способами: методом окисления карбоновых кислот или их ангидридов перекисью водорода в присутствии катализаторов или методом гидролиза соответствующих перекисей ацилов при помощи алкоголята натрия. Наиболее подходящим, с нашей точки зрения, оказался первый способ — получение надмолочной кислоты путем окисления молочной кислоты перекисью водорода в присутствии катализатора фосфорной кислоты или серной кислоты. Так как надмолочная кислота не является товарным продуктом, целесообразно было изучить условия ее получения для применения на практике при получении дезинфицирующих составов на ее основе.

С этой целью были исследованы системы:

- 80 % молочная кислота — 50 % перекись водорода — катализатор;
- 80 % молочная кислота — 30 % перекись водорода — катализатор.

Изучение систем проводилось при следующих условиях: молярное соотношение молочная кислота/перекись водорода варьировалось в интервале 2 : 1, 3 : 1, температура процесса составляла 25—35 °С. В качестве катализатора использовались серная и фосфорная кислоты. На рис. 2 представлены зависимости содержания надмолочной кислоты и перекиси водорода от времени синтеза. Показано, что наибольшее количество надмолочной кислоты эффективно катализируется как серной, так и фосфорной кислотой. Максимальное содержание надкислоты при 35 °С достигается через 8 суток, при этом трехкратный избыток перекиси водорода, по сравнению с двукратным, незначительно влияет на конечный выход надкислоты, соответствующий 7,0—7,7 масс. %. Образование надмолочной кислоты существенно зависит от температуры процесса. Проведение синтеза при 35 °С приводило к достижению химического равновесия в течение 8 суток. Снижение температурного режима до 25 °С увеличило это же время до 14 суток. Количество надкислоты как компонента равновесной системы существенно зависит от концентрации исходной перекиси водорода. С участием 50 % H_2O_2 выход надмолочной кислоты соответствует 7,5 %, использование 30 % H_2O_2 снижает это количество до 6,5 %.

На основе полученных результатов был разработан состав и технология получения дезинфицирующего средства «НАВИСАН», предназначенного для использования в процессах комплексной дезинфекции оборудования и помещений пищевой промышленности, бытовых и жилых помещений, транспортных средств.

Бактерицидную активность дезинфицирующего раствора «НАВИСАН» изучали методом серийных разведений на культурах *E. coli* 1, *Mycobacterium fortuitum* 342 и *Mycobacterium bovis* 8.

В качестве примера в табл. 2 и 3 показано действие растворов «НАВИСАН» на указанные тест-культуры. Как видно, раствор «НАВИСАН» в 0,5 % концентрации при экспозиции 10 мин надежно инактивировал суспензию *Mycobacterium fortuitum* 342.

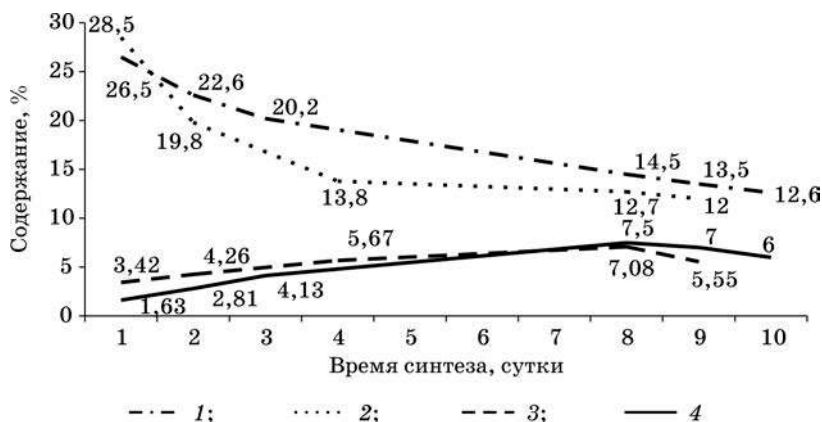


Рис. 2. Содержание надмолочной кислоты (кривые 1, 2) и перекиси водорода (кривые 3, 4) в системе молочная кислота/перекись водорода (молярное соотношение — 1/2) при 35 °С в присутствии серной кислоты (кривые 1, 3) и фосфорной кислоты (кривые 2, 4)

Таблица 2

**Эффективность действия растворов «НАВИСАН»
на суспензию *Mycobacterium fortuitum* 342 при прямом контакте**

| Экспозиция, мин | Концентрация раствора, % эффективность | | |
|-----------------|--|------|-----|
| | 0,5 | 0,75 | 1,0 |
| 2 | ±/± | +/+ | +/+ |
| 3 | ±/± | +/+ | +/+ |
| 5 | ±/± | +/+ | +/+ |
| 10 | +/+ | +/+ | +/+ |
| 15 | +/+ | +/+ | +/+ |

Примечание. В контроле — 347 ± 23 КОЕ;
в числителе — эффективность раствора при температуре +4 °С;
в знаменателе — эффективность раствора при температуре +8 °С;
«+» — рост микроорганизмов отсутствует (обеззаражено);
«±» — рост микроорганизмов подавляется (бактериостатический эффект);
«-» — отмечается рост колоний (не обеззаражено).

Таблица 3

**Эффективность действия растворов «НАВИСАН»
на суспензию *E. coli* при прямом контакте**

| Экспозиция, мин | Концентрация раствора, % эффективность | | | | |
|--------------------|--|-----|-----|-----|-----|
| | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| 1 | — | — | — | ± | ± |
| 5 | — | — | ± | ± | + |

Примечание. В контроле — сплошной рост колоний;
«+» — рост микроорганизмов отсутствует (обеззаражено);
«±» — рост микроорганизмов подавляется (бактериостатический эффект);
«-» — отмечается рост колоний (не обеззаражено).

Кроме того, из полученных результатов следует, что использование рабочих растворов дезинфектанта «НАВИСАН» с повышенным содержанием надкислоты привело к снижению рабочей концентрации препарата в 2—3 раза, при этом эффективность дезинфектанта оказалась на высоком уровне. Полное уничтожение колоний кишечной палочки происходит за 5 мин контакта с раствором дезинфектанта.

Вирулицидную активность определяли по способности к цитопатическому действию (ЦПД) на вирусы ЕСНО 6. Как показывают данные, представленные в табл. 4, во всех исследуемых режимах препарат проявляет достаточный уровень вирулицидного действия. При обработке вирусосодержащей суспензии дезинфицирующим средством, как при наличии, так и при отсутствии белковой нагрузки, снижение инфекционного титра вируса превышает величину $4,0 \lg \text{ТЦД}_{50} / \text{мл}$. Для сравнения приведены результаты исследования вирулицидного действия 0,7 % раствора формальдегида, который используется в испытаниях в качестве референс-препарата (группа 5).

Таблица 4

**Вирулицидная активность дезинфицирующего средства «НАВИСАН»
в отношении вируса ЕСНО 6**

| Концентрация дезсредства, % | № группы | Титр вируса в контроле, lg ТЦД ₅₀ /мл | Титр вируса после обработки препаратом, lg ТЦД ₅₀ /мл | | | |
|-----------------------------|----------|--|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | Без экспозиции | Экспозиция 10 мин | Экспозиция 30 мин | Экспозиция 60 мин |
| 0,5 | 1 | 11,41 | 11,30 | н. и.* | 6,64 | 4,19 |
| | 2 | 11,41 | 11,41 | н. и. | 6,93 | 4,30 |
| 1,0 | 3 | 11,41 | 11,45 | 6,23 | н. и. | н. и. |
| | 4 | 11,41 | 11,41 | 6,30 | н. и. | н. и. |
| Контрольные группы | 5 | 11,41 | 9,00 | < 4,0 | < 4,0 | < 3,0 |
| | 6 | 11,41 | 11,45 | н. и. | 11,30 | 11,30 |
| | 7 | 11,41 | 11,41 | н. и. | 11,50 | 11,41 |

* Н. и. — показатель не исследовался.

Таким образом, испытания в суспензионном тесте дезинфицирующего средства «НАВИСАН» показали, что препарат обладает выраженной вирулицидной активностью в отношении вируса ЕСНО 6 и соответствует требованиям, предъявляемым к продукции данного назначения.

Оценка антимикробной активности стабилизированного препарата была проведена в ЦНИЛ БГМУ. Согласно результатам, представленным в табл. 5, 1,0 % раствор дезинфицирующего средства «НАВИСАН» не уменьшает уровень антимикробной активности в отношении типовой культуры стафилококка при экспозиции 10 мин в течение 5 суток хранения в закрытой емкости при температуре 20 ± 2 °С. В отношении типовой культуры синегнойной палочки активность 1,0 % раствора «НАВИСАН» сохранялась в течение 16 суток хранения в испытанных режимах.

Таблица 5

Оценка стабильности антимикробной активности рабочего раствора дезинфицирующего средства в количественном суспензионном методе

| Длительность хранения раствора (сутки) | Экспозиция | Концентрация раствора 1,0 % | | | | | |
|--|------------|-----------------------------|------|------|----------------------|------|------|
| | | <i>S. aureus</i> | | | <i>P. aeruginosa</i> | | |
| | | КОЕ/мл | lg | RF | КОЕ/мл | lg | RF |
| Исходные данные | 5 мин | $2,7 \cdot 10^5$ | 5,43 | 4,42 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,58 |
| | 10 мин | $5,8 \cdot 10^3$ | 3,77 | 6,08 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,58 |
| | контроль | $7,1 \cdot 10^9$ | 9,85 | | $3,8 \cdot 10^9$ | 9,58 | |
| 2-е сутки | 5 мин | $2,5 \cdot 10^5$ | 5,4 | 4,4 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,62 |
| | 10 мин | $3,0 \cdot 10^3$ | 3,48 | 6,31 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,62 |
| | контроль | $6,3 \cdot 10^9$ | 9,8 | | $4,2 \cdot 10^9$ | 9,62 | |
| 4-е сутки | 5 мин | $2,7 \cdot 10^5$ | 5,43 | 4,38 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,72 |
| | 10 мин | $1,0 \cdot 10^4$ | 4,0 | 5,81 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,72 |
| | контроль | $6,5 \cdot 10^9$ | 9,81 | | $5,3 \cdot 10^9$ | 9,72 | |
| 5-е сутки | 5 мин | $3,4 \cdot 10^5$ | 5,53 | 4,2 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,68 |
| | 10 мин | $2,0 \cdot 10^4$ | 4,3 | 5,43 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,68 |
| | контроль | $5,4 \cdot 10^9$ | 9,73 | | $4,8 \cdot 10^9$ | 9,68 | |

Окончание табл. 5

| Длительность хранения раствора (сутки) | Экспозиция | Концентрация раствора 1,0 % | | | | | |
|--|------------|-----------------------------|------|------|----------------------|------|------|
| | | <i>S. aureus</i> | | | <i>P. aeruginosa</i> | | |
| | | КОЕ/мл | lg | RF | КОЕ/мл | lg | RF |
| 7-е сутки | 5 мин | $2,0 \cdot 10^7$ | 7,3 | 2,38 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,6 |
| | 10 мин | $4,0 \cdot 10^6$ | 6,6 | 3,08 | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,6 |
| | контроль | $4,8 \cdot 10^9$ | 9,68 | | $4,0 \cdot 10^9$ | 9,6 | |
| 9-е сутки | 5 мин | * | | | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,7 |
| | 10 мин | * | | | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,7 |
| | контроль | | | | $5,0 \cdot 10^9$ | 9,7 | |
| 14-е сутки | 5 мин | * | | | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,67 |
| | 10 мин | * | | | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,67 |
| | контроль | | | | $4,7 \cdot 10^9$ | 9,67 | |
| 16-е сутки | 5 мин | * | | | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,92 | 5,62 |
| | 10 мин | * | | | $< 1,0 \cdot 10^3$ | 3,0 | 6,62 |
| | контроль | | | | $4,2 \cdot 10^9$ | 9,62 | |

* Исследования не проводились.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что разработанный препарат по критерию стабильности рабочих растворов значительно превосходит аналогичные составы на основе надуксусной кислоты, время хранения рабочих растворов которых не превышает суток.

Опытно-промышленные партии дезинфектанта «НАВИСАН» были испытаны в производственных условиях ряда мясо-молочных предприятий: ОАО «Гродненский мясокомбинат», КУП «Минский мясокомбинат», ОУП «Лидский мясокомбинат», ОАО «Минская птицефабрика им. Крупской» и др.

Дезинфекция проводилась с помощью аэрозольного способа, при котором дезинфектант переводится в мелкодисперсное состояние и периодически вводится в воздушную среду производственных помещений. Аэрозоль заполняет весь объем и держится в воздухе 3—4 ч, что позволяет за счет адгезии и тепловой преципитации проникнуть во все мелкие дефекты поверхности и тем самым обеспечить равномерное и полное покрытие ее, обработать воздух, в котором за счет конвекционных потоков осуществляется миграция микроорганизмов.

Производственные испытания дезинфектанта «НАВИСАН» показали (табл. 6), что применение 0,5 % рабочего раствора при расходе 30 мл/м³, концентрации антииспарителя 1 % и экспозиции 60 мин обеспечивает стерилизующее бактерицидное действие на тест-культуры и эффективно снижает обсемененность микроорганизмами атмосферы и технологического окружения производственной среды.

Кроме того, немаловажным преимуществом разработанного препарата является его экологическая безопасность, так как он разлагается на воду, активный кислород и молочную кислоту, что позволяет, учитывая низкие концентрации рабочих растворов, исключить стадию промывки оборудования и производственных помещений после дезинфекции.

Таблица 6

Дифференцированные режимы использования дезинфектанта «НАВИСАН»
для метода объемной дезинфекции

| Концентрация рабочего раствора, % | Расход рабочего раствора, мл/м³ | Экспозиция, мин/ концен- трация анти- испарителя, % | Уровень | Объекты исследования | | | | | | | | | |
|---|--|--|---------|---------------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------|--|---|--|
| | | | | Воздух | | | | Тест-культуры | | | | | |
| | | | | До проведения объемной дезинфекции | | После проведения объемной дезинфекции | | Candida albicans ATCC 1023 | St. aureus ATCC 6538 | E. coli ATCC 11 229 | Proteus mirabilis ATCC 14 153 | | |
| | | | | КМАФАнМ, КОЕ | Дрожжи и плесени, КОЕ | КМАФАнМ, КОЕ | Дрожжи и плесени, КОЕ | | | | | | |
| 0,1 | 30 | 60/3 | 1 | 11,5 · 10¹ | | 1,2 · 10¹ | | ++ | + | ++ | ++ | | |
| | | | 2 | 10,4 · 10¹ | 4,5 · 10¹ | 7 | 1,4 · 10¹ | + | + | — | ++ | | |
| | | | 3 | 10,6 · 10¹ | 6,4 · 10¹ | 6 | 1,6 · 10¹ | ++ | | | | | |
| 0,2 | 30 | 60/3 | 1 | 9,8 · 10¹ | | 9 | | — | — | — | + | | |
| | | | 2 | 10,1 · 10¹ | 5,6 · 10¹ | 8 | 1,5 · 10¹ | — | — | + | + | | |
| | | | 3 | 10,3 · 10¹ | 3,2 · 10¹ | 7 | 1,6 · 10¹ | ++ | | | | | |
| 0,3 | 30 | 60/3 | 1 | 9,8 · 10¹ | | 1 | | | | — | + | — | |
| | | | 2 | 10,3 · 10¹ | спл. рост | 2 | 1,4 · 10¹ | — | — | — | — | | |
| | | | 3 | 8,2 · 10¹ | спл. рост | 2 | 1,8 · 10¹ | + | — | | | | |
| 0,4 | 30 | 60/2 | 1 | 10,8 · 10¹ | | 2 | | | | — | — | — | |
| | | | 2 | 8,2 · 10¹ | спл. рост | 1 | 1,4 · 10¹ | — | — | — | — | | |
| | | | 3 | 9,3 · 10¹ | спл. рост | 2 | 1,8 · 10¹ | — | — | | | | |
| 0,5 | 30 | 60/1 | 1 | 8,2 · 10¹ | | 2,2 · 10¹ | | | | — | — | — | |
| | | | 2 | 11,7 · 10¹ | 3,1 · 10¹ | 1,8 · 10¹ | 1 | — | — | — | — | | |
| | | | 3 | 10,4 · 10² | 3,2 · 10¹ | 2,8 · 10¹ | 2 | — | — | | | | |

Примечание. КМАФАнМ — количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов;
«++» — отмечается рост единичных колоний; «+++» — рост колоний 10—100 КОЕ; «-» — роста микроорганизмов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорова Л. И., Арефьева Л. С., Путинцева Н. А., Веремкович Н. А. Современные средства дезинфекции. Характеристика, назначение, перспективы. М., 1991.
2. Лярский П. П., Глейberman С. Е., Панкратова Г. Н., Ярославская Л. А. Химия и технология дезинфицирующих средств для медицины, пищевой промышленности и сельского хозяйства на основе перекиси водорода и ее производных. Горький, 1982.
3. Абрамова Н. М., Готье Т. Теория и практика дезинфекции и стерилизации. М., 1983.
4. Алексеева М. И., Цеткин В. М., Мальков О. С., Савельева А. Р. // Журн. микробиол. 1969. Вып. 9. С. 74—77.
5. Барсукова Э. М., Рубинов Г. Л., Соколова И. Ф. Актуальные вопросы дезинфекции и стерилизации. М., 1984.
6. Белова В. И., Арефьева Л. И., Личанов В. А. и др. Актуальные вопросы совершенствования дезинфекционных и стерилизационных мероприятий. М., 1990. Ч. 2.



Н. М. Бирюкова,
В. Г. Соколов

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И ПЕРОКСИДНО-КАТАЛИЗНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНТАКТНЫХ ЛИНЗ

В мире около одного миллиарда людей имеют ту или иную патологию зрения, а контингент близоруких среди таких пациентов в развитых странах Европы и Америки достигает 40—60 % [1]. Для коррекции зрения все большую популярность приобретают мягкие контактные линзы (МКЛ). Ношение линз приводит к загрязнению их поверхности компонентами слезной пленки, продуктами обмена веществ, микроорганизмами. Большая часть отложений на поверхности МКЛ имеет белковую природу. Основным белком, определяющим загрязнение МКЛ, является лизоцим, выполняющий в слезе бактерицидную роль. Кроме этого в загрязнения входят альбумин, лактоферин, специфические иммуноглобулины и др. Продукты загрязнения воздействуют на поверхность линзы, как правило, совместно и формируют сложные комплексные образования, включающие белки, жиры, соли (в основном кальция), гликопротеины, продукты распада клеток, которые часто выглядят как ровные пленки, пятна или наросты. Эти отложения на МКЛ снижают остроту зрения, вызывают дискомфорт и могут являться благоприятной средой для размножения микроорганизмов и тем самым причиной развития таких осложнений, как папиллярный конъюнктивит.

Максимальная безопасность и комфортность ношения МКЛ обеспечивается ежедневной очисткой и дезинфекцией. Для этих целей наиболее широко используются многофункциональные растворы (МФР), обеспечивающие выполнение нескольких или всех этапов в системе ухода за МКЛ: очистку, ополаскивание, антисептическую обработку (дезинфекцию), хранение, разбавление ферментного очистителя, смазывание/увлажнение. Все МФР, представленные на рынке Беларуси и России ведущими компаниями-производителями, обязательно содержат в своем составе дезинфицирующее вещество, ПАВ и хелатообразующие агенты. Кроме этого в составе МФР содержатся добавки, обеспечивающие изотоничность и необходимую кислотность растворов, близкую к $\text{pH} = 7,4$ (pH слезы глаза в норме) [2].

Основным требованием, предъявляемым к компонентам МФР, является высокая эффективность в отношении широкого спектра микроорганизмов (бактерий, вирусов, грибов, паразитов) при низкой степени токсичности по отношению к клеткам тканей глаза. Повышенная токсичность компонентов со-

става вызывает гиперемию и слезотечение, а при длительном воздействии и более серьезные осложнения и последствия.

Среди дезинфицирующих веществ и консервантов, в наиболее полной мере удовлетворяющих вышеперечисленным специфическим требованиям, предъявляемым к компонентам МФР, широкое применение нашли некоторые высокомолекулярные соли полигексаметиленгуанидина, зарегистрированные компанией «Alcon» (США) под торговой маркой «ПОЛИКВАД», и бигуаниды (хлоргексидин, полигексаметилен бигуанид, полиаминопропил бигуанид и др.). Считается, что эти вещества воздействуют на липидные мембраны бактериальных клеток и тем самым вызывают гибель микроорганизмов. Спектр активности указанных дезинфектантов по отношению к различным видам микроорганизмов зависит не только от их природы, концентрации, длительности воздействия, но и от природы других компонентов в составе МФР, а также материала гидрогеля линз и их влагосодержания [2].

Следует отметить, что специфической особенностью применяемых дезинфицирующих веществ является их достаточно высокая антимикробная активность при малой концентрации (0,0001—0,001 %) в МФР. Однако это не исключает возможность взаимодействия этих веществ с материалом МКЛ, приводящего к увеличению их концентрации на поверхности линзы и последующим аллергическим проявлениям и кератитам. Усилению антимикробной активности используемых высокомолекулярных солей полигексаметиленгуанидина и бигуанидов способствуют хелатообразующие агенты (этилендиаминтетрауксусная кислота и ее натриевая соль, соли лимонной, фосфоновой кислот и др.) за счет связывания в прочный комплекс ионов кальция, входящих в состав стенок микробных клеток, а также разрушения кальциевых мостиков как между денатурированными белками и поверхностью линзы, так и между самими денатурированными белками.

В сочетании с некоторыми неионогенными ПАВ (сополимеры полиоксиэтилена, полиоксипропилена и др.) хелатообразующие агенты делают ненужным использование в ряде случаев дополнительной ферментной обработки МКЛ для удаления белковых отложений [2].

К числу МФР относятся и универсальные средства серии «Мультирол» («Мультирол-I», «Мультирол-II»), разработанные в НИИ ФХП БГУ для пользователей, проживающих на территории с повышенным радиоактивным фоном [3].

Они наиболее близки по своим функциональным качествам к системам «ReNu» (Bausch&Lomb), «Opti-Free Express» (Alcon), «SOLOCare» (CIBA Vision), но полностью отличаются от зарубежных аналогов по составу, сохраняя все функциональные свойства средств ухода за МКЛ. Они не содержат соединения четвертичного аммония и бигуаниды, часто являющиеся причиной аллергических реакций. При длительном использовании импортных аналогов МФР, содержащих сложные органические азотсодержащие соединения, в условиях повышенного радиоактивного фона возможно значительное увеличение числа заболеваний глаз самого различного генеза.

Составы МФР серии «Мультирол» подобраны таким образом, что каждый из компонентов этих растворов выполняет сразу несколько функций и одновременно увеличивает эффективность действия других компонентов. Так, например, борная кислота и тетраборат натрия обеспечивают стабильность pH и со-

вместно с хлоридом натрия — изотоничность МФР, а также выполняют функцию консервирующего агента. Трилон Б за счет связывания катионов кальция и магния разрушает катионные мостики стенок микробных клеток и значительно усиливает эффект от применения действующих на клеточную мембрану микробов соединений борной кислоты. Трилон Б также ингибирует рост *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas alcaligenese* и грамотрицательных бактерий [2]. Полиэтиленгликоль взаимодействует с поверхностью МКЛ, препятствуя образованию белковых и жировых отложений, практически не поглощается материалом линзы, обладает увлажняющими/смазывающими свойствами и совместно с другими неионогенными ПАВ и трилоном Б обеспечивает высокую степень очистки, как при обычной обработке МКЛ с помощью ферментных таблеток раз в неделю.

Сохраняя все достоинства МФР «Мультирол-І», «Мультирол-ІІ» дополнительно содержит в своем составе антиоксидантную добавку, синтезированную в НИИ ФХП БГУ, которая наряду с комплексообразованием обладает биоантиоксидантными свойствами, сопоставимыми с эмоксипином [4]. При введении в состав МФР антиоксидантной добавки прежде всего учитывалась роль свободнорадикального окисления в механизме повреждения молекул, клеток, органов в процессе развития офтальмологических заболеваний самого различного генеза и потенциальное значение антиоксидантов в их профилактике.

На основе рецептур МФР «Мультирол-І», «Мультирол-ІІ» разработаны увлажняющие/смазывающие капли «Мультирол-К», которые предназначены для увеличения длительности комфортного ношения МКЛ пациентами со сниженным выделением слезной жидкости (с сухим конъюнктивитом или блефаритом, пожилым людям) или при нахождении в неблагоприятных условиях внешней среды (очень сухая атмосфера, сильный ветер), а также при симптомах усталости глаз и аллергических проявлениях [5]. Для уменьшения трения между линзой, веком и роговицей, а также увеличения вязкости используются водорастворимые эфиры целлюлозы. В некоторых случаях возникает потребность в дополнительной очистке МКЛ от белковых отложений, которые обычно накапливаются при использовании тепловой дезинфекции линз или нарушении инструкций по эксплуатации МФР. Для этих целей предназначены капли «Мультирол-Э», содержащие в качестве энзимного очистителя изотонический раствор комплекса протеолитических ферментов [6].

В целом МФР серии «Мультирол» обеспечивают весь комплекс услуг в системе ухода за МКЛ, но главным достоинством этих растворов является отсутствие компонентов, которые могут являться аллергенами (т. е. вызывать аллергические ответы конъюнктивы) и приводить при длительном использовании МФР в неблагоприятных условиях окружающей среды к серьезным необратимым последствиям.

Как отмечалось выше, среди средств ухода за МКЛ чаще используются МФР, которые, однако, могут применяться не во всех случаях и не всеми пациентами в силу ряда причин, прежде всего связанных с проявлением аллергических реакций. Более того, для пациентов, страдающих аллергическими реакциями на компоненты МФР, единственно приемлемыми являются системы очистки на основе пероксида водорода (H_2O_2).

Пероксидные системы включают раствор, содержащий, как правило, 3 % H_2O_2 , и нейтрализатор, позволяющий перевести H_2O_2 после дезинфекции в

безопасный для глаз нейтральный раствор. Трехпроцентный раствор пероксида водорода является очень эффективным дезинфицирующим средством, способным уничтожать широкий спектр микроорганизмов (микробы, вирусы, споры, дрожжи), повреждая и разрушая мембраны их клеток [7].

Пероксидные системы бывают одно- и двухстадийными. Системы «AOSept» и «Pure Eyes» (CIBA Vision) являются одностадийными, для нейтрализации H_2O_2 в них используется платиновый диск. Эти системы считаются стандартом среди пероксидных систем.

Системы «OXYSEPT» и «CONCEPT» (ALLERGAN) являются двухстадийными, использующими на второй стадии для нейтрализации H_2O_2 каталазу или 2,5 % раствор тиосульфата натрия. Существуют и другие, более сложные пероксидные системы дезинфекции и очистки МКЛ, например, «One Step» (Sauflon), «Even Clean» (Avizor), «Ultra Care» (Allergan), имеющие те или иные преимущества и недостатки. Однако общей особенностью практически всех пероксидных систем является то, что после завершения нейтрализации (разложения H_2O_2) растворов, не содержащих консервантов, они становятся легко подверженными заражению и при длительном хранении в них линз появляется риск размножения микроорганизмов.

Разработанный в НИИ ФХП БГУ «Комплект пероксидно-катализный» относится к одностадийным системам очистки и дезинфекции МКЛ. Он включает в себя пероксидно-солевой раствор (3 % H_2O_2 и 0,88 % хлорида натрия) и прокладку катализную [8].

Принцип действия системы основан на каталитическом разложении H_2O_2 с образованием изотонического раствора хлорида натрия. Уникальность системы заключается в каталитической прокладке, которая представляет собой пористый керамический носитель из смеси спеченных при 1000—1100 °С оксидов кремния, магния, алюминия, бария, титана и нанесенной на него химическим методом металлической платины. Выбранный способ разложения H_2O_2 является наиболее надежным и экономически выгодным в силу следующих причин:

- к моменту использования МКЛ на них нет каких-либо химических веществ, кроме физиологического раствора (0,9 % раствора хлорида натрия), что исключает возникновение деформации линз и аллергических реакций;
- к моменту использования МКЛ раствор и мягкие контактные линзы оказываются насыщенными молекулярным кислородом, что создает дополнительный комфорт для пользователей и продлевает срок службы МКЛ, особенно с большим влагосодержанием;
- способ обработки в пероксидно-солевой системе является одностадийным и максимально простым в употреблении;
- данная пероксидно-солевая система не требует механической очистки на ладони и обладает высокоэффективным действием без применения ферментной очистки.

Способ обработки состоит в помещении МКЛ на 5—6 ч в контейнер, содержащий каталитическую прокладку (керамический диск диаметром 18 мм и толщиной 1 мм) и заполненный свежей порцией пероксидно-солевого раствора. За указанный период времени происходит дезинфекция МКЛ, их очистка и практически полное разложение H_2O_2 (снижение концентрации H_2O_2 в растворе и на МКЛ в 300—500 раз). О разложении H_2O_2 в растворе свидетельствует отсутствие пузырьков молекулярного кислорода.

От лучших зарубежных аналогов («AOSept Clear Care» компании CIBA Vision) данная система отличается большей каталитической активностью платинового катализатора и его стабильностью при длительном непрерывном использовании (до 6—12 месяцев) [9].

К недостаткам «Комплекта пероксидно-катализного» можно отнести следующие:

- система не обеспечивает долгосрочной дезинфекции для тех пациентов, которые носят МКЛ периодически и подолгу хранят их в контейнере с отработанным пероксидно-солевым раствором;

- в некоторых случаях при температуре окружающей среды менее 15 °С требуется более длительное время нейтрализации (разложения) H_2O_2 .

Многолетний опыт практического использования указанной системы показал, что отмеченные недостатки легко могут быть устранены при правильном использовании «Комплекта пероксидно-катализного».

Результаты клинических испытаний, а также периодическое обследование у офтальмолога и анамнез пациентов показали, что при длительном использовании (в течение нескольких лет) пероксидно-катализной системы не наблюдалось ухудшения остроты зрения (у 100 % пациентов), помутнения хрусталика или отрицательной динамики ухудшения состояния глазного дна. В то же время наблюдалось значительное (1,5—2,0 раза) увеличение срока службы линз, а также срока непрерывного комфортного их ношения в течение более 10 ч.

Таким образом, «Комплект пероксидно-катализный» идеально очищает поверхность МКЛ и удаляет протеиновые отложения, не содержит консервантов, не раздражает глаза, идеально подходит для чувствительных глаз и для аллергиков, обеспечивая высочайший уровень дезинфекции, недоступный многоцелевым растворам. «Комплект пероксидно-катализный» — это уникальная одностадийная система для ухода без механической очистки и споласкивания, без ферментных очистителей, пригодная для ухода за МКЛ с любым влагосодержанием, жесткими контактными линзами любого производителя. Оригинальная катализная прокладка обеспечивает полную нейтрализацию H_2O_2 за 6 ч, насыщение линз кислородом и, соответственно, комфортность и отличное зрение на целый день.

С появлением в начале XXI в. на рынке нового поколения МКЛ (силикон-гидрогелевых), отличающихся большей кислородопроницаемостью и одновременно лучшими физико-механическими свойствами (большей жесткостью) по сравнению с гидрогелевыми линзами высокого влагосодержания (75 % и более), пациенты получили возможность значительно повысить комфортность ношения МКЛ и использовать их долгое время (носить не снимая МКЛ в течение двух недель и более), осуществляя плановую замену МКЛ один раз в месяц или квартал [10].

Однако с улучшением комфортности при ношении силикон-гидрогелевых МКЛ появились новые проблемы, в частности, прокрашивание роговицы, изменение характера белковых отложений на МКЛ и другие, что потребовало изменения подходов в выборе средств обработки и дезинфекции этих МКЛ [11].

Немногочисленные попытки решения появившихся проблем уже показали, что практический единственный на сегодняшний период средством для эффективной обработки таких линз при различных режимах ношения являются системы ухода на основе пероксида водорода.

При этом для ежедневной обработки и повышения комфортности ношения силикон-гидрогелевых МКЛ становится более значимой роль смазывающих/увлажняющих капель.

Рассмотренные выше материалы подтверждают возрастание роли в контактной коррекции пероксидно-катализной системы («Комплект пероксидно-катализный») и МФР серии «Мультирол», особенно «Мультирол-К», разработанных в НИИ ФХП БГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирюкова Н. М., Соколов В. Г. Малотоннажное производство средств ухода за контактными линзами с любым влагосодержанием // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XVIII Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 18—21 окт. 2005 г. Минск, 2005. С. 123.
2. Минаев Ю. Л. Основные свойства растворов для обработки и хранения контактных линз // Веко. Приложение к журн. «Глаз». М., 2007. № 6. С. 27.
3. Соколов В. Г., Бирюкова Н. М. Универсальный раствор для ухода за контактными линзами // Патент ВУ № 9166. 21.12.2004.
4. Лосев Ю. П., Федулов А. С., Олешкевич Ф. В. и др. Полидисульфид галловой кислоты как биоантиоксидант // Патент SU № 1452087. 15.09.1988.
5. «Глазные капли «Мультирол-К» // ТУ РБ 100050710.072-2004.
6. «Очиститель энзимный «Мультирол-Э» // ТУ РБ 100050710.071-2004.
7. Бирюкова Н. М., Завадский С. Л., Соколов В. Г., Макаед Е. Л. Особенности ухода за контактными линзами // Актуальные вопросы контактной коррекции зрения: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. Москва, 16 дек. 2005 г. М., 2005. С. 35.
8. «Комплект пероксидно-катализный» // ТУ РБ 100050710.074-2004.
9. Соколов В. Г., Бирюкова Н. М., Завадский С. Л. // Мед. панорама. Минск, 2008. № 1. С. 38.
10. Бреннан Н. А., Шантал Коулз М.-Л. Где можно использовать силикон-гидрогелевые линзы в повседневной практике // Вестн. оптометрии. 2003. № 5. С. 35.
11. Суини Д., Ки Л., Джелберт И. и др. Клинические свойства силикон-гидрогелевых контактных линз // Вестн. оптометрии. 2002. № 1. С. 43.



Ю. В. Нечепуренко

ИЗОБРЕТАТЕЛЬСКАЯ И ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

В настоящей работе обобщены результаты изобретательской и патентно-лицензионной деятельности Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ) за 30 лет его существования. Поскольку институт был создан на базе научных подразделений кафедр химического факультета Белорусского государственного университета (БГУ), а тематика его научных исследований совпадала с тематикой последних, сотрудники активно включились в изобретательскую деятельность с первого года его функционирования, однако значительная часть заявок на выдачу авторских свидетельств СССР на изобретения в течение 1978—1979 гг. подавалась совместно с кафедрами химического факультета через сектор изобретательской и патентной работы БГУ, в которых в качестве заявителя указывался Белорусский государственный университет. В декабре 1979 г. в штат института был зачислен старший инженер-патентовед, после чего изобретательская работа приобрела системный характер, что выразилось в увеличении количества заявок на изобретения, подаваемых от имени НИИ ФХП БГУ (табл. 1).

При проведении анализа изобретательской и патентно-лицензионной деятельности в институте необходимо весь период времени разделить на два этапа: до и после 1991 г., которые характеризуются принципиально разными формами правовой охраны объектов промышленной собственности.

ИЗОБРЕТАТЕЛЬСКАЯ И ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В ПЕРИОД СОВЕТСКОГО ИЗОБРЕТАТЕЛЬСКОГО ПРАВА (1978—1991 гг.)

В советский период законодательство об изобретательстве предусматривало две возможные формы охраны прав изобретателей (авторское свидетельство и патент); проверочную систему экспертизы заявок; разрешительный порядок патентования изобретений за границей; возможность принудительного выку-

па патента государством и т. д. Несмотря на то что формально изобретателю предоставлялась свобода выбора формы охраны его прав, государство поощряло и поддерживало прежде всего тех авторов, которые переуступали свое исключительное право на использование изобретения государству. Изобретения, за исключением секретных, относящихся к области обороны или особо важных для страны, поступали в общее пользование всех граждан и организаций. Автору изобретения и организации, в которой оно было создано, выдавался особый охранный документ — авторское свидетельство. Оно удостоверяло признание заявленного технического решения изобретением, подтверждало приоритет изобретателя и его авторство, а также служило основанием для предоставления изобретателю прав и льгот, установленных действовавшим законодательством. Поэтому, начиная с 1931 г., авторские свидетельства являлись практически единственной формой охраны изобретательских прав в СССР. Защита изобретений патентами осуществлялась, как правило, за рубежом. Для этого уполномоченными государством органами (Госкомизобретений СССР, В/О «Лицензинторг», В/О «Внештехника» и др.) совместно с отраслевыми министерствами проводился отбор наиболее эффективных изобретений и оформлялись соответствующие документы. Владелец патентов выступало также государство. Авторы были обязаны оказывать помощь в оформлении необхо-

Таблица 1

Изобретательская деятельность в НИИ ФХП БГУ в 1978—1991 гг.

| Годы | Количество поданных заявок на выдачу | | | Количество полученных охранных документов | | | Количество завер- шенных охраноспо- собных НИОК(Т)Р | | | Количе- ство изобре- тателей |
|-------|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------------------|-----|------------------------------|
| | автор- ских сви- дельств | патентов в даль- нем за- рубежье | свиде- тельств о регистра- ции ТЗ | автор- ских сви- дельств СССР | патентов в даль- нем за- рубежье | свиде- тельств о регистра- ции ТЗ | всего | в рамках которых созданы изобретения | % | |
| 1978 | 1 | — | — | — | — | — | 1 | 1 | 100 | 4 |
| 1979 | 16 | — | — | — | — | — | 5 | 5 | 100 | 22 |
| 1980 | 70 | — | — | 21 | — | — | 22 | 22 | 100 | 75 |
| 1981 | 81 | — | — | 49 | — | — | 4 | 4 | 100 | 72 |
| 1982 | 90 | — | — | 49 | — | — | 9 | 9 | 100 | 74 |
| 1983 | 118 | 1 (РСТ) | — | 57 | — | — | 9 | 9 | 100 | 75 |
| 1984 | 81 | — | — | 76 | — | — | 8 | 8 | 100 | 78 |
| 1985 | 84 | — | — | 54 | — | — | 31 | 29 | 93 | 72 |
| 1986 | 103 | — | — | 64 | 2 | — | 5 | 5 | 100 | 87 |
| 1987 | 101 | — | — | 84 | — | — | 13 | 13 | 100 | 108 |
| 1988 | 97 | — | — | 96 | — | — | 8 | 8 | 100 | 108 |
| 1989 | 62 | — | 1 | 69 | 1 | — | 1 | 1 | 100 | 72 |
| 1990 | 47* | — | — | 41 | 1 | 1 | 14 | 14 | 100 | 67 |
| 1991 | 15* | — | — | 48 | — | — | 3 | 3 | 100 | 29 |
| Всего | 966* | 1 | 1 | 708 | 4 | 1 | 133 | 131 | 98 | х |

Примечание. * Часть заявок на выдачу авторских свидетельств СССР впоследствии была переоформлена в заявки на патенты Российской Федерации.

димых документов. Основным законодательным актом, регулирующим изобретательскую деятельность в НИИ ФХП БГУ в период 1978—1991 гг., являлось Положение об открытиях, изобретениях и рационализаторских предложениях от 21 августа 1973 г. [1].

Результаты изобретательской деятельности в НИИ ФХП БГУ в 1978—1991 гг. представлены в табл. 1. Начиная с 1978 г., наряду с ростом объема выполняемых НИОК(Т)Р, сопровождавшимся увеличением численности принимавших в них участие научных и инженерно-технических работников, наблюдался закономерный рост изобретательской активности, пик которой пришелся на 1986—1988 гг., когда подразделения института ежегодно подавали порядка ста заявок на изобретения и получали от 64 до 96 авторских свидетельств СССР на изобретения.

За весь период существования советского изобретательского права сотрудниками института было получено 708 авторских свидетельств СССР на изобретения (21,9 % от общего числа изобретений, сделанных в БГУ) и зарегистрирован один товарный знак.

В 1983 г. была подана международная заявка на выдачу патентов на изобретения за рубежом по системе РСТ, на основе которой получены 4 патента на изобретение «Лекарственный препарат антиникотинового действия и способ его получения» в Великобритании, Швейцарии, Швеции и США. В 1978—1991 гг. проданных за рубеж лицензий не было.

Следует отметить, что практически все завершенные в 1978—1991 гг. НИОК(Т)Р (98,5 %) выполнялись на уровне изобретений. В изобретательской работе принимал участие каждый второй научный работник института.

В 1989 г. в научных подразделениях НИИ ФХП БГУ обозначилось снижение изобретательской активности, что было обусловлено происходящими в стране экономическими преобразованиями, а также подготовкой нового законодательства об изобретениях.

ИЗОБРЕТАТЕЛЬСКАЯ И ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В ПЕРИОД СТАНОВЛЕНИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ ПАТЕНТНОЙ СИСТЕМЫ (1992—2007 гг.)

Переход на патентную форму охраны изобретений в связи с введением с 1 июля 1991 г. нового Закона «Об изобретениях в СССР» [2] привел к резкому падению изобретательской активности. С одной стороны, изменились требования к представляемым заявочным материалам, что потребовало временной адаптации. С другой стороны, возникли трудности в связи с необходимостью оплаты пошлин за все процессуальные действия, связанные с подачей и экспертизой заявок, выдачей патентов и поддержанием их в силе. Этот процесс еще более усугубился после распада СССР. В течение длительного времени в Республике Беларусь не было Патентного ведомства. Решение о его создании было принято постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 9 апреля 1992 г. № 199 [3], однако заявки на изобретения стали приниматься только с 20 ноября 1992 г. Поэтому в течение 1992—1993 гг. изобретательская деятельность была связана, главным образом, с переоформлением заявок на выдачу охранных документов на изобретения (авторских свидетельств

и патентов СССР) в патенты Российской Федерации, а с 1993 г. патентование проводилось преимущественно в Республике Беларусь из-за отсутствия валютных средств у заявителей. Первые патенты Республики Беларусь по новым заявкам были получены институтом только в 1995 г. В табл. 2 представлены данные об изобретательской и патентно-лицензионной деятельности в НИИ ФХП БГУ в период 1992—2007 гг.

Таблица 2

**Изобретательская и патентно-лицензионная деятельность
в НИИ ФХП БГУ в 1992—2007 гг.**

| Годы | Количество поданных заявок на выдачу охранных документов на объекты промышленной собственности | | | Количество полученных патентов (свидетельств) на объекты промышленной собственности | | | Количество действующих охранных документов на объекты промышленной собственности (без авторских свидетельств СССР) | | | Количество изобретателей | Количество заключенных лицензионных договоров |
|-------|--|----|----|---|----|----|--|----|----|--------------------------|---|
| | И | ПМ | ТЗ | И | ПМ | ТЗ | И | ПМ | ТЗ | | |
| 1992 | 4 | — | — | — | — | — | — | — | — | 12 | — |
| 1993 | 3 | — | — | — | — | — | — | — | — | 9 | — |
| 1994 | 2 | — | — | 11 | — | — | — | — | — | 6 | — |
| 1995 | 6 | — | — | 2 | — | — | 1 | — | — | 12 | — |
| 1996 | 4 | — | — | 2 | — | — | 1 | — | — | 12 | — |
| 1997 | 4 | — | 1 | 3 | — | — | 4 | — | — | 4 | — |
| 1998 | 7 | — | — | 8 | — | — | 8 | — | — | 9 | — |
| 1999 | 6 | 1 | — | 1 | 1 | — | 10 | 1 | — | 16 | 1 |
| 2000 | 9 | — | — | 3 | — | 1 | 10 | 1 | 1 | 19 | — |
| 2001 | 3 | — | — | 3 | — | — | 11 | 1 | 1 | 7 | 1 |
| 2002 | 6 | — | — | 1 | — | — | 11 | 1 | 1 | 7 | — |
| 2003 | 3 | — | 4 | 9 | — | — | 18 | — | — | 13 | 1 |
| 2004 | 8 | — | 2 | 11 | — | — | 24 | — | 1 | 15 | — |
| 2005 | 3 | — | 1 | 7 | — | 4 | 27 | — | 5 | 8 | 2 |
| 2006 | 7 | — | 3 | 4 | — | 2 | 32 | — | 7 | 17 | 1 |
| 2007 | 13 | — | 2 | 5 | — | 1 | 33 | — | 8 | 19 | 1 |
| Всего | 88 | 1 | 13 | 70 | 1 | 8 | х | х | х | х | 7 |

Становление национальной патентной системы проходило на фоне ухудшающегося экономического положения в стране, что нашло прямое отражение и на патентно-лицензионной деятельности института. Количество изобретателей за этот период уменьшилось в среднем в 6 раз, а количество подаваемых заявок на выдачу патентов на изобретения — в 12,5 раза. За время существования национальной патентной системы подразделениями НИИ ФХП БГУ получено 70 патентов на изобретения (16,2 % от числа патентов на изобретения, полученных в БГУ), 1 патент на полезную модель и зарегистрировано 8 товарных знаков. По разным причинам (отсутствие валютных средств, экономическая целесообразность, более прогрессивные технические решения и др.) в настоящее время поддерживается в силе 47 % патентов на изобретения. После определенного индукционного периода, начиная с 1997 г., наблюдается устойчивая тенденция увеличения патентного портфеля института.

Распределение патентов на изобретения по разделам МПК представлено в табл. 3. Наибольшее количество изобретений приходится на разделы С (химия, металлургия) — 45,4 % и А (удовлетворение жизненных потребностей человека) — 28,6 %, большая часть которых относится к области создания новых лекарственных средств и технологий их получения.

Таблица 3

Распределение патентов на изобретения по разделам МПК

| Раздел МПК | Количество патентов на изобретения, % |
|------------|---------------------------------------|
| А | 28,6 |
| В | 6,5 |
| С | 45,4 |
| Д | 2,6 |
| Е | 16,9 |

За последние пять лет значительно активизировалась деятельность по регистрации товарных знаков на продукцию, выпускаемую на базе института. В 2005—2007 гг. зарегистрировано 6 товарных знаков в Республике Беларусь и один товарный знак в Российской Федерации (средства для криминалистической экспертизы, присадки для моторных масел, средства для очистки, дезинфекции и хранения мягких контактных линз и средства для тушения пожаров). В настоящее время действует 8 товарных знаков, еще 5 товарных знаков находятся на стадии регистрации в Республике Беларусь и в Украине, что свидетельствует о расширении географии рынков сбыта научно-технической продукции, созданной в институте.

Положительная тенденция наблюдается и в части передачи прав на использование результатов НИОК(Т)Р потенциальным потребителям на территории Республики Беларусь на лицензионной основе. В 1999—2007 гг. заключено 7 лицензионных договоров на право использования объектов промышленной собственности, из них 1 патентная лицензия и 6 неисключительных лицензий на право использования научно-технических достижений, содержащих нераскрытую информацию, в том числе секреты производства (ноу-хау). С предприятиями республики заключено 3 договора на право использования технических условий, владельцем которых является НИИ ФХП БГУ.

В конце 2003 г. в структуре института был создан научно-инновационный отдел, после чего изобретательская и патентно-лицензионная деятельность значительно активизировалась; кроме того, появились новые виды деятельности. За этот период подано 34 заявки на выдачу патентов на изобретения и 12 заявок на регистрацию товарных знаков. Получено 36 патентов на изобретения, зарегистрировано 7 товарных знаков и заключено 5 лицензионных договоров на передачу прав на использование объектов промышленной собственности. В 2007 г. в штат научно-инновационного отдела были зачислены два оценщика, аттестованных в Национальном центре интеллектуальной собственности, в результате чего институт получил возможность в соответствии с Указом Президента Республики Беларусь от 13 октября 2006 г. № 615 «Об оценочной деятельности в Республике Беларусь» [4] осуществлять на договорной основе все виды оценочных работ в области интеллектуальной собственности.

Наряду с указанными видами деятельности, в научно-инновационном отделе выполняются научные исследования в сфере управления интеллектуальной собственностью на национальном, отраслевом и корпоративном уровнях, результаты которых обобщены в работах [5—17]. Среди них наиболее значимыми являются следующие.

На основании проведенного анализа сформулированы и научно обоснованы главные направления государственной политики в сфере интеллектуальной собственности (ИС), предложены способы и механизмы ее реализации. Разработан проект Концепции государственной политики в сфере интеллектуальной собственности в Республике Беларусь на 2002—2010 гг. и перечень мероприятий по ее реализации, которые были положены в основу разработки Национальным центром интеллектуальной собственности Концепции развития системы охраны интеллектуальной собственности в Республике Беларусь (утверждена постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 26 апреля 2004 г. № 472 [18]) и Государственной программы защиты интеллектуальной собственности в Республике Беларусь на 2004—2006 гг. (утверждена постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 июля 2004 г. № 843 [19]).

Проведен комплексный анализ эффективности системы управления ИС в подведомственных Министерству образования научных организациях, учреждениях образования и научно-инновационных предприятиях по 14 основным показателям. Выявлены, систематизированы и проанализированы проблемы, возникающие при создании, правовой охране и введении в гражданский оборот объектов интеллектуальной собственности. Разработаны рекомендации по дальнейшему совершенствованию управления ИС в научно-образовательной и инновационной сфере в рамках реализации Концепции развития научно-инновационной деятельности в системе Министерства образования Республики Беларусь на 2007—2010 гг.

На примере научной организации разработана модель системы управления ИС на корпоративном уровне, которая рассматривается как совокупность мер организационно-методического, нормативно-правового и программного обеспечения, а также технических средств, направленных на повышение качества и эффективности интеллектуального труда в организации. Предложен алгоритм построения системы управления ИС в организации. Данный алгоритм включает последовательность действий на каждом из четырех основных этапов управления ИС, связанных с созданием, правовой охраной, введением в гражданский оборот объектов ИС, а также с защитой прав на эти объекты.

Проведены систематические исследования, базирующиеся на комплексном подходе к рассмотрению процессов мотивации и стимулирования интеллектуального труда в научно-образовательной сфере, что позволило научно обосновать практические рекомендации по внесению изменений в существующую систему стимулирования на макро- и микроуровнях и разработать методические рекомендации по построению мотивационной системы в вузах и научных организациях.

С целью методического обеспечения работников научно-образовательной и инновационной сферы по вопросам управления интеллектуальной собственностью в организации на портале Межвузовского центра маркетинга НИР Министерства образования Республики Беларусь (<http://www.icm.by>) создан раздел

«Интеллектуальная собственность», к которому открыт свободный доступ для всех потенциальных пользователей.

Проведено сравнительное исследование четырех базовых индикаторов изобретательской и патентной активности 26 стран мира в 2001—2005 гг., а также 9 важнейших индикаторов (коэффициент изобретательской активности; коэффициент самообеспеченности; количество патентов, зарегистрированных в стране на 10 тыс. жителей; коэффициент интеллектуальной зависимости; количество патентов, полученных национальными заявителями на 1 млн человек; количество патентов, выданных USPTO, EPO, JPO и Роспатентом на 1 млн населения), характеризующих уровень правовой охраны изобретений в Республике Беларусь в 1993—2006 гг., широко используемых при определении международных рейтингов и индексов в сравнительном анализе уровня развития разных государств. Сделан вывод, что по большинству из них Республика Беларусь является одним из лидеров среди стран бывшего СССР и Восточной Европы, однако существенно уступает индустриально развитым государствам Северной Америки, Европы и Азии.

Рассмотрены проблемы подготовки кадров в сфере менеджмента ИС и определены пути их решения. Совместно с РИВШ БГУ разработаны Концептуальные основы развития системы образования в сфере интеллектуальной собственности в Республике Беларусь.

Таким образом, созданная в институте система управления интеллектуальной собственностью позволяет решать весь комплекс задач, стоящих перед современной научной организацией в части создания и коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постановление Совета Министров СССР от 21 августа 1973 г. № 584 «Об утверждении Положения об открытиях, изобретениях и рационализаторских предложениях» // СП СССР, 1973. № 19. Ст. 109.
2. Закон СССР от 31 мая 1991 г. № 2213-I «Об изобретениях в СССР» // Ведомости Съезда народных депутатов СССР и Верховного Совета СССР. 1991. № 25. Ст. 703.
3. Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 9 апреля 1992 г. № 199 «Об образовании Государственного патентного ведомства Республики Беларусь при Совете Министров Республики Беларусь» // Собрание постановлений Правительства Республики Беларусь. 1992. № 10. Ст. 181.
4. Указ Президента Республики Беларусь от 13 октября 2006 г. № 615 «Об оценочной деятельности в Республике Беларусь» (с изменениями и дополнениями) // Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь, 2006. № 168, 1/7999; 2007. № 83, 1/8471.
5. Нечепуренко Ю. В. // Интеллектуальная собственность в Беларуси. 2005. № 1. С. 10—13.
6. Нечепуренко Ю. В. // Интеллектуальная собственность в Беларуси. 2005. № 4. С. 10—14.
7. Нечепуренко Ю. // Наука и инновации. 2006. № 5(39). С. 62—65.
8. Жук А. И., Нечепуренко Ю. В. // Высшая школа. 2006. № 3. С. 11—16.
9. Жук А., Нечепуренко Ю. // Интеллектуальная собственность в Беларуси. 2006. № 3. С. 17—20.

10. Нечепуренко Ю. // Интеллектуальная собственность в Беларуси. 2007. № 1. С. 37—40.
11. Нечепуренко Ю. // Наука и инновации. 2007. № 7(53). С. 57—61.
12. Нечепуренко Ю. // Интеллектуальная собственность в Беларуси. 2007. № 3. С. 8—12.
13. Нечепуренко Ю. В., Седегов Р. С. // Научные труды Академии управления при Президенте Республики Беларусь. Минск, 2007. Вып. 9. С. 116—129.
14. Кудашов В. И., Нечепуренко Ю. В. // Инновационные образовательные технологии. 2007. № 4(12). С. 89—99.
15. Нечепуренко Ю. // Наука и инновации. 2008. № 2(60). С. 61—64.
16. Нечепуренко Ю. // Интеллектуальная собственность в Беларуси. 2008. № 1. С. 29—33.
17. Нечепуренко Ю. // Наука и инновации. 2008. № 5(63). С. 68—71.
18. Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 26 апреля 2004 г. № 472 «О Концепции развития системы охраны интеллектуальной собственности в Республике Беларусь» // Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь. 2004. № 69. 5/14144.
19. Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 12 июля 2004 г. № 843 «Об утверждении Государственной программы защиты интеллектуальной собственности в Республике Беларусь на 2004—2006 годы» // Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь. 2004. № 110. 5/14535.



РЕФЕРАТЫ

УДК 54

Ивашкевич О. А., Нечепуренко Ю. В., Гаевская Т. В. Учреждению Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» — 30 лет // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 5—9.

Рассмотрены этапы становления и развития института в историческом аспекте, основные направления и результаты фундаментальных и прикладных научных исследований, выполненных за последние пять лет, а также итоговые количественные показатели деятельности института за 30 лет его существования.

УДК 535.37 + 539.2

Шевченко Г. П., Малашкевич Г. Е., Ващенко С. В., Бокшиц Ю. В., Потапенко Л. Т., Рахманов С. К. Формирование и спектрально-люминесцентные свойства Eu-содержащих тонкопленочных оксидных систем, легированных наночастицами серебра и золота // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 10—23.

Исследованы процессы формирования и свойства (спектрально-люминесцентные, размер частиц, распределение по размерам, устойчивость к окислению) наночастиц серебра и золота в тонкопленочных оксидных системах GeO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 при термическом воздействии на воздухе и установлена их значительная зависимость от химической природы матрицы. Показано, что образование металлических наночастиц в оксидных пленках влияет на структурно-фазовые превращения самой матрицы, снижая температуру кристаллизации оксидов. Установлен эффект многократного увеличения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в пленках GeO_2 , содержащих наночастицы серебра и золота, прогретых при 800 °C на воздухе, что связано с формированием при этой температуре сложных оптических центров, включающих ионы европия, серебра и/или олигомерные кластеры серебра Ag_m^{n+} , расположенные на поверхности наночастиц сплава Ag—Au .

Библиогр.: 18 назв., ил. 14.

УДК 541.65

Паньков В. В., Ивановская М. И., Котилов Д. А. Структура и свойства нанокомпозигов $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 24—38.

Рассмотрены структурные особенности и магнитные свойства нанокомпозигов $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, представляющих собой ксерогели, включающие наноча-

стицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размерами 2—5 нм в аморфной пористой матрице SiO_2 . Структурные особенности композитов $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ исследованы методами ЭМ, РФА, ЭПР, ЯГР и ИК-спектроскопии. Температурная зависимость удельной намагниченности образцов измерена методом Фарадея. Выявлена высокая термическая стабильность структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (900 °C) в нанокompозите $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ее необычные магнитные свойства в зависимости от условий термообработки. Наблюдаемые явления объясняются возможностью межкластерного взаимодействия между частицами магнитной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при отсутствии их взаимодействия.

Библиогр.: 21 назв., ил. 8, табл. 3.

УДК 541.6+541.128

Ивановская М. И., Котиков Д. А., Паньков В. В. Структура и свойства сложнооксидных катализаторов, синтезированных золь-гель методом // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 39—51.

Проведено сравнительное изучение структурно-фазового состояния сложнооксидных систем $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,1; 0,15$) и $(\text{CeZr})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,1; 0,3$) (без и с нанесенными активирующими металлами — Pt, Ru), различающихся электрокаталитической активностью в реакции превращения метана в синтез-газ. Образцы синтезированы золь-гель методом с использованием неорганических прекурсоров. Методами РФА, ЭПР, РФЭС, ЭМ, РСМА и ИК-спектроскопии выявлены структурные различия и особенности взаимодействия оксидной матрицы с нанесенными металлами в образцах, обладающих высокой и низкой каталитической активностью. Показана роль структуры $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в образовании активных центров, включающих различные состояния Pt^0 , PtO , $\text{Pt}^{\delta+}\text{—Zr}^{(n-\delta)+}$, $\text{Pt}^{(2+\delta)+}\text{—Ce}^{(4-\delta)+}$.

Библиогр.: 20 назв., ил. 6, табл. 6.

УДК 541.182.642:542.183.12

Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Браницкий Г. А. Высокодисперсные смешанные оксиды вольфрама и молибдена : синтез, фазовый состав, гранулометрические характеристики // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 52—68.

Рассмотрены условия формирования смешанных оксидов вольфрама и молибдена двумя методами: 1) из прекурсоров, полученных путем ионного обмена при использовании смеси растворов вольфрамата и молибдата натрия, взятых в разных соотношениях, и 2) из прекурсоров, получаемых подкислением растворов солей этих металлов до или после смешивания. Частицы сформированных смешанных оксидов могут быть округлыми, прямоугольными, квадратными, иметь неправильную форму, форму игл, палочек и т. п. Размеры частиц в зависимости от условий синтеза могут варьироваться от нескольких микрометров до 10—50 нм.

Рентгенографически установлено, что в используемых условиях могут сформироваться смешанные оксиды вольфрама и молибдена со структурой, характерной для одного из них, мелкокристаллические смешанные оксиды (типа $\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_3$ или $\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$); иногда регистрируются продукты, изоструктурные поливольфраматам $\text{Me}_2\text{O} \cdot 6\text{WO}_3$, где Me — щелочной металл, или гидратированный оксид вольфрама, например, $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3 \cdot 1,06 \text{H}_2\text{O}$.

Библиогр.: 21 назв., ил. 6, табл. 2.

УДК 541. 145

Скорб Е. В., Соколов В. Г., Гаевская Т. В., Свиридов Д. В. **Фотоселективное осаждение металлов с использованием пленок наноструктурированного диоксида титана, допированного ионами палладия : фототехнологические приложения** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 69—83.

Представлены результаты исследования механизма фотоактивирования тонких пленок наноструктурированного диоксида титана, допированных ионами палладия, по отношению к реакции химического осаждения никеля. Показано, что результатом фотокаталитического восстановления ионов палладия является образование промежуточных состояний Pd(I), которые затем диспропорционируют с образованием палладиевой нанофазы, причем быстрый и необратимый захват фотоэлектронов на стадии формирования скрытого изображения предупреждает его растекание, что позволяет получать металлические рисунки как на непроводящих, так и проводящих подложках. Химическое осаждение никеля на экспонированных участках диоксид-титанового фотослоя, катализируемое наночастицами палладия, позволяет получать металлические рисунки с разрешением 3—5 мкм при экспонировании УФ-светом и 100 нм при экспонировании электронным пучком либо синхротронным излучением (13,5 нм).

Библиогр.: 23 назв., ил. 11.

УДК 535.37

Артемьев М. В. **Формирование и оптические свойства композитных наноструктур на основе квантовых точек и металлических нанопроволок** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 84—89.

Представлены результаты экспериментов по формированию и изучению оптических свойств новых композитных наноструктур на основе квантовых точек селенида кадмия и серебряных нанопроволок. Разработана методика, позволяющая получать серебряные нанопроволоки диаметром порядка 150 нм и длиной до 10 мкм, покрытых оболочкой SiO₂ контролируемой толщины и монослоем люминесцентных нанокристаллов CdSe. Установлена возможность непрямого возбуждения поверхностных плазмонов в серебряных нанопроволоках посредством оптического возбуждения квантовых точек с последующим переносом энергии к плазмонам. Исследовано влияние толщины оболочки SiO₂ на эффективность переноса энергии от квантовых точек к плазмонам, а также зависимость длины пробега плазмонов в Ag/SiO₂ нанопроволоках от энергии плазмона. Полученные композитные наноструктуры могут быть использованы в качестве волноводов субволнового сечения для переноса оптического сигнала.

Библиогр.: 6 назв., ил. 4.

УДК 621.357.7:535.33

Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Бекиш Ю. Н., Позняк С. К. **Электрохимическое осаждение борсодержащих покрытий на основе никеля** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 90—103.

Методом электрохимического осаждения получены поликристаллические и аморфные покрытия никель — бор. Изучено влияние содержания бора и температуры прогрева на структуру и морфологию покрытий. Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение покрытий с разным содержанием неметаллического компонента в 3,5 % растворе NaCl. Установлена взаимосвязь между составом, структурой покрытий

и их физико-механическими, защитно-коррозионными и электрическими свойствами. Рассмотрены области практического применения покрытий никель — бор.

Библиогр.: 16 назв., ил. 8, табл. 2.

УДК 620.198

Воробьева Т. Н., Кузнецов Б. В., Телеш Е. С. Сходство и различия в коррозионном поведении электролитических и металлургических сплавов никель — олово, медь — олово // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 104—116.

Исследовано анодное поведение сплавов Ni—Sn, Cu—Sn в коррозионных средах. На основании полученных данных проведено сопоставление коррозионных свойств электролитических и металлургических сплавов Ni—Sn, Cu—Sn. Показано, что изученные электролитические сплавы обладают повышенной или сравнимой с металлургическими аналогами устойчивостью к окислению.

Библиогр.: 20 назв., ил. 6, табл. 2.

УДК 547.796.1

Войтехович С. В., Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А. Тетразолильные аналоги и производные аминокислот и пептидов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 117—143.

Обобщены литературные сведения по основным типам тетразолсодержащих аминокислот и тетразольных аналогов пептидов. Особое внимание уделено методам синтеза рассматриваемых соединений, а также влиянию введения тетразольного заместителя на биологическую активность аминокислот и пептидов.

Библиогр.: 100 назв.

УДК 544.165

Головко Ю. С., Ивашкевич О. А., Матулис Вадим Э., Гапоник П. Н. Основные направления компьютерного моделирования биологической активности молекул // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 144—164.

Систематизированы литературные данные по различным направлениям компьютерного моделирования биологической активности молекул. Рассмотрены становление соответствующих методологий, их основополагающие принципы, взаимодополняемость и границы применимости; приведены примеры успешного применения компьютерного моделирования для дизайна лекарственных средств. Обсуждены наиболее перспективные пути развития компьютерного моделирования биологической активности молекул.

Библиогр.: 131 назв.

УДК 662.636.3 + 633.11 + 633.853.494

Кабо Г. Я., Блохин А. В., Смирский В. В., Ивашкевич О. А. Использование растительной биомассы для производства различных видов топлива в Республике Беларусь // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 165—179.

Представлены результаты анализа энергетических ресурсов растительной биомассы в Беларуси, определена энергетическая эффективность различных составляющих биомассы

традиционных растительных культур (зерновых, картофеля, свеклы, рапса) и потенциальных растительных культур с высокой энергоэффективностью (топинамбура, кукурузы). Сопоставлены экономическая целесообразность и эффективность различных способов переработки растительной биомассы в газообразное, жидкое и твердое топливо. Полученные результаты позволяют обосновать наиболее эффективные направления переработки биомассы растительных культур в топливо в условиях Беларуси.

Библиогр.: 20 назв., ил. 4, табл. 6.

УДК 541.64

Костюк С. В., Василенко И. В., Капуцкий Ф. Н., Радченко А. В., Фролов А. Н., Пискун Ю. А., Шиман Д. И., Гапоник Л. В. Дизайн современных каталитических систем катионной, координационной и радикальной полимеризации стирола, его производных и высших α -олефинов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 180—203.

В обзоре представлены результаты исследований лаборатории физической химии и модификации целлюлозы в области контролируемой катионной, анионной с раскрытием цикла и радикальной, а также координационной полимеризации, полученные в течение последних пяти лет.

Библиогр.: 30 назв., ил. 12.

УДК 541.64:678.7

Лесняк В. П., Гапоник Л. В., Шиман Д. И., Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 204—245.

В обзоре приведены общая характеристика нефтеполимерных смол (НПС), их классификация, свойства, сырье для получения смол, а также основные производимые в настоящее время марки смол и их рынок. Рассмотрены методы синтеза НПС: термической, иницированной и каталитической полимеризации, осуществлен их сравнительный анализ. Обобщены и проанализированы методы модификации НПС, позволяющие улучшать характеристики получаемых продуктов и придавать им новые физико-химические свойства; рассмотрены основные направления применения немодифицированных и модифицированных смол в качестве эффективных заменителей ценных продуктов природного и синтетического происхождения.

Библиогр.: 245 назв., ил. 7, табл. 13.

УДК 541.15:547.564.4

Шадыро О. И., Ксендзова Г. А., Полозов Г. И., Сорокин В. Л. Синтез и исследование антирадикальных и противовирусных свойств производных аминифенолов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 246—257.

Синтезирован ряд производных стерически затрудненных о-аминофенолов, изучена их противовирусная активность и реакционная способность по отношению к пероксильным, алкильным, α -гидроксильным органическим радикалам. Среди синтезированных соединений наиболее высокую активность в подавлении размножения вируса простого герпеса I типа проявляли N-ацильные и N-арильные производные 4,6-ди-трет-бутил-2-аминофенола, способные взаимодействовать с органическими сво-

бодными радикалами и в то же время проявлять низкую реакционную способность по отношению к активным формам кислорода.

Библиогр.: 25 назв., ил. 1, табл. 3.

УДК 661.728+661.183

Юркитович Т. Л., Бычковский П. М., Беляев С. А., Капуцкий Ф. Н. Сорбция аминокислот монокарбоксилцеллюлозой // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 258—288.

Установлены закономерности сорбции монокарбоксилцеллюлозой (МКЦ) α , β , γ и ε -аминокислот (АК) из их водных и бинарных водно-этанольных растворов. Показана применимость принципа аддитивности свободной энергии сорбции Гиббса для описания процесса взаимодействия АК с МКЦ. Установлена высокая избирательность β , γ и ε -АК по сравнению с α -АК, что объяснено возрастанием роли полярных взаимодействий при переходе от α -АК к их балоформенным изомерам.

Установлен факт протекания сверхэквивалентной сорбции МКЦ АК из их концентрированных водных растворов только в области рН, соответствующей существованию их в цвиттерионной форме. Показано, что сверхэквивалентная сорбция осуществляется по ступенчатому механизму, причем скорость процесса определяется обменной емкостью и структурными особенностями МКЦ.

Библиогр.: 51 назв., ил. 21, табл. 6.

УДК 577.175.5

Шкуматов В. М. Генно-инженерные микроорганизмы для тестирования лекарств и биотехнологии // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 289—311.

В работе изложены этапы создания трансгенных дрожжей для биотехнологии и первичного фармакологического тестирования лекарств: 1) выбор новых систем вектор — хозяин; 2) уменьшение общего количества модификаций генома дрожжей и ликвидация побочных продуктов путем выбора соответствующих промоторов и индукторов; 3) использование «молекулярной подстройки» потенциальных лекарственных соединений и пространственной структуры белков-мишеней. При конструировании штаммов использована интеграция в одну стадию множества копий разных гетерологичных генов в «нефункциональных» областях генома дрожжей с получением новых комбинаций экспрессионных кассет. В работе представлены экспериментальные обоснования и данные *in silico* по использованию трансгенных дрожжей *S. cerevisiae* GRF18/YEp5117 и *Y. lipolytica* DC5 в качестве моделей для первичного отбора соединений, ингибирующих активность P450c17, фермента, играющего важную роль в развитии гормонального канцерогенеза.

Библиогр.: 72 назв., ил. 5, табл. 4.

УДК 541.49+547(546.4+565.2)

Логинова Н. В., Ковальчук Т. В., Осипович Н. П., Шадыро О. И. Металлокомплексы производных пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов : новое направление разработки средств для комбинированной химиотерапии инфекций // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 312—336.

Исследованы особенности комплексообразования ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Ag (I) с производными пространственно экранированных дифенолов и аминифенолов

в растворе методом потенциометрии. Рассчитаны константы устойчивости и на основании полученных данных разработаны методики синтеза и выделения металлокомплексов в твердом состоянии. Определен элементный состав, растворимость, геометрия координационных узлов металлокомплексов методами спектроскопии (колебательной, оптической и ЭПР), термогравиметрии и рентгенографии. Установлено, что большинство лигандов и их металлокомплексов являются активными в отношении тест-культур различных микроорганизмов *in vitro*, что позволяет оценивать эти соединения как потенциальные агенты для комбинированной терапии инфекций.

Библиогр.: 87 назв., табл. 8.

УДК 541.64:547.458.82+548-14

Гриншпан Д. Д., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Макаревич С. Е., Третьякова С. М., Невар Т. Н. Синтез, свойства и применение лиотропного жидкокристаллического полиэлектролита — сульфата ацетата целлюлозы // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 337—367.

Установлены оптимальные условия гомогенного синтеза сульфата ацетата целлюлозы (САЦ) с выходом до 95—98 %. Синтезированный САЦ имеет равномерное распределение функциональных групп по длине полимерной цепи и чрезвычайно высокую растворимость в воде (до 70 %). Определены стабильность, полиэлектролитные, термические и вязкостные свойства САЦ, получены изотермические диаграммы его растворимости в водно-спиртовых средах. Проведена количественная оценка основных гидродинамических величин (характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса k_H и концентрации кроссовера $c_{кр}$) и рассчитаны параметры термодинамической жесткости полимерной цепи САЦ в водных растворах. Подтверждено, что в концентрированных растворах солевых форм САЦ происходит формирование жидкокристаллического состояния. Показано, что эмпирический критерий $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{кр}$ может быть использован для прогнозирования возможности образования жидкокристаллических структур в растворах производных целлюлозы. Определены области практического использования натриевой соли САЦ.

Библиогр.: 34 назв., ил. 14, табл. 8.

УДК 544.77:535

Савицкая Т. А., Шибайло Т. Н., Гриншпан Д. Д. Интерполиэлектролитные комплексы хитозана и сульфата ацетата целлюлозы // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 368—382.

Изучены физико-химические и коллоидные свойства интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), которые образуются за счет электростатического взаимодействия хитозана и сульфата ацетата целлюлозы (САЦ) при смешении их растворов. Показано, что в зависимости от способа смешения и концентрации растворов могут быть получены корпускулярные и фибриллярные дисперсии ИПЭК, а также микрокапсулы, пленки, коацерваты и т. п. Методом коллоидного титрования определены составы ИПЭК и установлено, что в зависимости от природы растворителя и степени ионизации функциональных групп САЦ молярное отношение звеньев полимеров в комплексе изменяется от 1 : 1 до 1 : 2. Результаты рентгеноструктурного и термического анализа ИПЭК позволяют рассматривать его как индивидуальное рентгеноаморфное соединение с термостойкостью, отличающейся от исходных полимеров. В качестве областей использования ИПЭК предложена очистка воды и получение комбинированных ветеринарных препаратов.

Библиогр.: 5 назв., ил. 16.

УДК 666.3-1-127+546.185-546.284

Браницкий Г. А., Азарова Т. А., Соколов В. Г., Макалун В. Н., Азаров С. М., Белясова Н. А., Тарасевич В. А. **Фильтроэлементы на основе модифицированной алумосиликатной керамики. Структурные характеристики, биоцидные свойства** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 383—391.

Рассматриваются результаты исследования структурных характеристик и свойств алумосиликатной керамики, модифицированной нанодисперсными образованиями из серебра и диоксида титана.

Установлено, что модифицированные образцы керамики обладают антибактериальной активностью. Они ингибируют рост молочно-кислых бактерий и перспективны для создания фильтроэлементов с качественно новыми, полезными для практики свойствами.

Ил. 8, табл. 2.

УДК 542.67:539.2:541.6

Браницкий Г. А., Макалун В. Н., Бильдюкевич А. В., Мовчанский М. А., Азарова Т. А., Белясова Н. А., Соколов В. Г., Тарасевич В. А. **Модификация ультрафильтрационных полых волокон из полисульфона** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 392—401.

Рассматриваются два принципиально разных способа модифицирования ультрафильтрационных полых волокон (ПВ) из полисульфона: введением модификаторов в исходные прядильные растворы и обработкой готовых волокон в растворах модифицирующих агентов. В качестве основных модификаторов использовали наноразмерные частицы аэросила 300 (АС-300), коллоидное серебро, бензоат полигексаметиленгуанидина. Рассмотрено влияние способа модификации ПВ на их транспортные характеристики и биоцидные свойства по отношению к молочно-кислым бактериям.

Библиогр.: 5 назв., ил. 6, табл. 3.

УДК 541.64:532.135

Гринюк Е. В., Данилович Т. Г., Иванова Т. А., Круль Л. П. **Клеи на основе водорастворимых полимеров** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 402—421.

Рассмотрены способы получения, реологические и адгезионные свойства водорастворимых клеев на основе кукурузного декстрина, гидролизата полиакрилонитрильного волокна нитрон, а также полиакриламида различных молекулярных масс и степеней гидролиза. Исследованы зависимости реологических свойств и клеящей способности клеев от химического состава, молекулярной массы и концентрации полимера. Предложены способы модифицирования клеев, приводящие к улучшению их реологических свойств и клеящей способности.

Библиогр.: 20 назв., ил. 15, табл. 1.

УДК 541.64

Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Якимцова Л. Б., Бутовская Г. В. **Сополимеры метилметакрилата в качестве основы оптических регистрирующих сред** // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 422—446.

Обобщены результаты исследований по синтезу сополимеров метилметакрилата с акриловой кислотой, метакриламидом и метакриловой кислотой, а также по определе-

нию их растворимости, устойчивости к температурному воздействию, адгезии к подложке из силикатного стекла и характеристик голографических решеток, полученных на основе композиций сополимеров с 9,10-фенантренхином, выполненных в лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров НИИ ФХП БГУ и на кафедре высокомолекулярных соединений БГУ.

Библиогр.: 34 назв., ил. 10, табл. 5.

УДК 544.31 + 544.16

Павлечко Е. В. Экспериментальное исследование и прогнозирование физико-химических свойств низкотемпературных ионных жидкостей // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 447—466.

Представлены результаты исследования низкотемпературных ионных жидкостей (ИЖ) методом адиабатической калориметрии. Установлены закономерности в термодинамических свойствах этих веществ в рядах $[C_4mim]An$ и $[C_nmim]NTf_2$, которые могут быть использованы для прогнозирования термодинамических свойств других ИЖ. Рассмотрена термодинамическая устойчивость кристаллических модификаций ИЖ ряда $[C_nmim]NTf_2$. Установлено, что вблизи $T = 230$ К теплоемкость многих кристаллических модификаций этих веществ может отличаться на несколько процентов в зависимости от способа получения кристалла. Представлены результаты расчета термодинамических свойств $[C_nmim]NTf_2$ ($n = 2, 4, 6, 8$) в состоянии идеального газа.

Библиогр.: 38 назв., ил. 12, табл. 7.

УДК 665.7

Прокопович В. П., Климовцова И. А., Прокопчук Н. Р., Кравченко С. Е., Радьков Н. В. Исследование долговечности исходных и стабилизированных нефтяных битумов различного группового состава // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 467—483.

Изложены результаты термогравиметрического анализа (ТГА) нефтяных дорожных битумов различного группового состава: Shell 70/100; Total 70/100; Total 160/220; Esso 70/100; Nynas 70/100; Compound; Венесуэла; Новополюцкий; Мозырский.

Исследовано влияние различных факторов на степень деструкции и стабильность битумов. Обнаружено, что Новополюцкий и Мозырский битумы в большей степени подвержены влиянию кислорода воздуха и температуры.

Рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции и коэффициенты устойчивости в качестве критерия оценки долговечности битумов. Установлено, что наименьшее изменение энергии активации в процессе термоокислительной деструкции и наиболее высокий коэффициент устойчивости имеет битум Shell 70/100.

Исследовано влияние стабилизаторов (ТС 11, ТС 66, HSM, HSA, HSE, Азол 1001, технический углерод) на процессы термоокислительной деструкции дорожных битумов.

Библиогр.: 14 назв., ил. 18, табл. 3.

УДК 665.7

Крук В. С., Антонова З. А., Максимук Ю. В., Симирский В. В. Эксергетический анализ получения метиловых и этиловых эфиров высших жирных кислот из рапса // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 484—494.

Выполнен эксергетический анализ производства дизельного биотоплива, включая все этапы, от посева семян рапса до товарного продукта. Расчеты базировались на клас-

сической модели окружающей среды, предложенной Шаргутом, и были выполнены для ярового рапса, культивируемого в центральной части Беларуси. Показано, что наибольшее количество эксергии затрачивается на культивирование рапса (71 %), причем основные расходы приходятся на удобрения, химические средства защиты растений и топливо. На долю подготовки маслосемян и их прессование понадобится порядка 8,5 % эксергии, для переэтерификации полученного масла в метиловые эфиры — 19,5 % эксергии, транспортные нужды — 1 %.

Библиогр.: 22 назв., ил. 3, табл. 4.

УДК 542.61+543.257.1

Егоров В. В., Гулевич А. Л., Лещев С. М., Рахманько Е. М. Исследования в области экстракции и ионометрии в НИИ ФХП БГУ и на кафедре аналитической химии Белорусского государственного университета // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 495—511.

В историческом аспекте рассмотрены основные этапы развития исследований в области жидкостной экстракции и ионометрии, выполнявшихся в НИИ физико-химических проблем БГУ и на кафедре аналитической химии Белорусского государственного университета. Кратко изложены основные итоги фундаментальных и прикладных исследований и перспективы их развития.

Библиогр.: 107 назв.

УДК 661.491:006.354

Шабловский В. О., Тучковская А. В., Пап О. Г., Ивашина О. В., Ховзун Т. В., Высоцкий А. Э. Новое дезинфицирующее средство на основе перекиси водорода и молочной кислоты // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 512—521.

Разработаны научные основы получения жидкого дезинфицирующего средства на основе перекиси водорода и молочной кислоты «Нависан». Его высокая бактерицидная, фунгицидная и вирулицидная активность обусловлена наличием в системе надмолочной кислоты — продукта взаимодействия исходных компонентов. Установлено, что максимальное содержание надмолочной кислоты в равновесной системе достигается в течение 7—8 суток и составляет 7,0—7,7 масс. %.

Производственные испытания препарата «Нависан» показали, что применение 0,5 % рабочего раствора обеспечивает стерилизующее действие на атмосферу и технологическое окружение производственной среды.

Библиогр.: 6 назв., ил. 2, табл. 6.

УДК 615.28:617.7=76

Бирюкова Н. М., Соколов В. Г. Многофункциональные растворы и пероксидно-катализные системы для контактных линз // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 522—527.

Проведен анализ многолетнего опыта практического использования многофункциональных растворов (МФР) ведущих зарубежных фирм и МФР, разработанных в

НИИ ФХП БГУ для обработки контактных линз. Показано, что с увеличением объема рынка использования нового поколения мягких контактных линз (силикон-гидрогелевых) в контактной коррекции возрастает роль пероксидно-катализной системы и МФР серии «Мультирол», особенно «Мультирол-К», разработанных в НИИ ФХП БГУ.

Библиогр.: 11 назв.

УДК 347.77

Нечепуренко Ю. В. Изобретательская и патентно-лицензионная деятельность в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Вып. 3 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 528—535.

Проведен анализ изобретательской и патентно-лицензионной деятельности в Учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» за 30 лет его существования. Рассмотрены итоговые количественные показатели в период советского изобретательского права (1978—1991 гг.) и в период становления национальной патентной системы (1992—2007 гг.).

Библиогр.: 19 назв., табл. 3.



ABSTRACTS

Ivashkevich O. A., Nechepurenko Yu. V., Gaevskaya T. V. **Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University celebrates thirty anniversary** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 5—9.

The main stages of the formation and the development of Institute in the historical aspect are considered. The major directions and results of fundamental and applied investigations carrying out in Institute for the 5 last years as well as the total quantitative indices of its activities over 30 years of its existence are presented.

Shevchenko G. P., Malashkevich G. E., Vashchenko S. V., Bokshits Ju. V., Potapenko L. T., Rakhmanov S. K. **Formation and spectral-luminescence properties of Eu-containing thin film oxide systems doped with silver and gold nanoparticles** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 10—23.

Formation processes and properties (spectral-luminescent ones, particle size distribution, oxidation resistance) were investigated of silver and gold nanoparticles in thin films of GeO_2 , SiO_2 and Al_2O_3 oxide systems on air-heating, and they were found to be substantially affected by the chemical nature of the matrix. The formation of the metallic nanoparticles in the oxide films was demonstrated to affect structural-phase transformations of the matrix itself, reducing the temperature of crystallization of the oxides. An effect was found of multifold increase in the intensity of Eu^{3+} ions luminescence in GeO_2 films comprising silver and gold nanoparticles after air-heating the films at 800°C , which is related to explained by complex optical centers being formed at this temperature, comprising europium and silver ions and/or oligomeric silver clusters, Ag_m^{n+} , located on the surface of Ag—Au alloy nanoparticles.

Refs. 18, figs. 14.

Pankov V. V., Ivanovskaya M. I., Kotsikau D. A. **Structure and properties of $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 24—38.

Structural peculiarities and magnetic features of $\text{SiO}_2\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites have been studied. The xerogels include $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles (2—5 nm) dispersed over SiO_2 matrix. Structural features of the $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ composites were revealed by TEM, XRD, EPR, Moessbauer and IR-spectroscopy. Temperature-dependent

magnetization of the samples was measured by Faraday's method. High thermal stability of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (up to 900 °C) in the $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite as well as its non-typical magnetic behavior as a function of annealing temperature were revealed. The indicated peculiarities are explained by cluster-cluster interaction between $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic particles and absence of interaction with SiO_2 matrix.

Refs. 21, figs. 8, tabs. 3.

Ivanovskaya M. I., Kotsikau D. A., Pankov V. V. Structure and properties of complex oxide catalysts prepared by sol-gel method // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 39—51.

A comparative structural characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,1; 0,15$) и $(\text{CeZr})_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,1; 0,3$) oxide systems (with and without activating metals — Pt, Ru), which demonstrate different electrocatalytic activity in the conversion of methane into syngas, has been carried out. The samples have been prepared by sol-gel method via inorganic precursors, and characterized by XRD, EPR, XPS, TEM, EDXA and FTIR-spectroscopy. The obtained results allowed to reveal structural distinctions and peculiarities of interaction between the oxide matrix and deposited metals in the catalysts with different activity. The role of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ phase in the formation of active centers including various platinum state (Pt^0 , PtO , $\text{Pt}^{\delta+}\text{—Zr}^{(n-\delta)+}$, $\text{Pt}^{(2+\delta)+}\text{—Ce}^{(4-\delta)+}$) was revealed.

Refs. 20, figs. 6, tabs. 6.

Stepanova L. I., Bordrykh T. I., Branitsky G. A. High Dispersed Mixed Oxides of Tungsten and Molybdenum : Synthesis, Phase Composition, Morphology // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 52—68.

It has been shown that the variation of the synthesis conditions (especially initial concentration and ratio of molybdenum and tungsten salts in precursor) allowed to receive from aqueous solution mixed molybdenum-tungsten oxides particles with different stoichiometric and phase composition, different shape and sizes.

Refs. 21, figs. 6, tabs. 2.

Skorb E. V., Sokolov V. G., Gaevskaya T. V., Sviridov D. V. Photosensitive metal deposition employing Pd^{2+} -doped nanostructured titania films : phototechnological applications // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 69—83.

The paper summarizes results of the investigation on the mechanism of photoactivation of Pd^{2+} -doped nanostructured titania films towards nickel electroless deposition. It is revealed that photocatalytic reduction of palladium ions produces Pd(I) centers capable to yield palladium nanophase via disproportion mechanism, while the fast and irreversible photoelectron trapping at the stage of latent image formation prevents spreading of photoproduced charges thus ensuring metal pattern generation on both dielectric and conducting substrates. Pd-catalyzed nickel electroless deposition at the exposed areas of the titania photolayer opens the possibility of generation of metal features with resolution down to 3-5 μm employing the exposure with UV light and down to 100 nm employing the exposure with synchrotron irradiation (13,5 nm).

Refs. 23, figs. 11.

Artemyev M. V. **Formation and optical properties of composite nanostructures with quantum dots and metal nanowires** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 84—89.

This article presents the results of experiments with new type of composite optical materials based on metallic nanowires and semiconductor quantum dots. Silver nanowires of ca. 150 nm in diameter and up to 10 micron in the length were synthesized and capped with SiO₂ shell of controlled thickness and a monolayer of highly luminescent CdSe nanocrystals. The efficient indirect excitation of surface plasmons in silver nanowires has been demonstrated using the energy transfer from optically excited quantum dots. The efficiency of the energy transfer versus the thickness of SiO₂ shell has been studied as well as plasmon propagation length vs. the plasmon energy determined. Such composite nanostructures may be utilized as subwavelength optical waveguides.

Refs. 6, figs. 4.

Tsybulskaya L. S., Gaevskaya T. V., Bekish Y. N., Poznyak S. K. **Electrodeposition of boron-containing nickel coatings** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 90—103.

With the use of the electrochemical deposition the polycrystalline and amorphous Ni-B coatings were obtained. Influence of the boron content and heating temperature on the structure and morphology of the coatings was investigated. Corrosion-electrochemical behavior of the coatings with the different content of the non-metallic component was investigated in 3,5 % solution of NaCl. The interconnection between composition, structure and their physico-mechanical, corrosive protective and electrical properties of the coatings was established. Areas of the practical applications of the Ni—B coatings are also considered.

Refs. 16, figs. 8, tabs. 2.

Vorobyova T. N., Kuznetsov B. V., Tselesh A. S. **Similarity and distinctions in corrosion behaviour of the electrolytic and metallurgical nickel — tin, copper — tin alloys** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 104—116.

The anodic behavior of Ni—Sn, Cu—Sn alloys in corrosion active mediums was investigated. Based on the obtained data the comparison of the corrosion properties of the electrolytic and metallurgical Ni—Sn, Cu—Sn alloys is carried out. It was found that the stability to oxidation of the studied electrolytic alloys is higher or similar to the stability of their metallurgical analogues.

Refs. 20, figs. 6, tabs. 2.

Voitekhovich S. V., Gaponik P. N., Grigoriev Y. V., Ivashkevich O. A. **Tetrazole analogues and derivatives of aminoacids and peptides** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 117—143.

Published data on the main types of tetrazole derivatives and analogues of aminoacids and peptides are generalized. A special attention is given to synthesis of reviewed compounds and influence of introduction of tetrazole substituent on bioactivity of aminoacids and peptides.

Refs. 100.

Halauko Y. S., Ivashkevich O. A., Matulis Vadim E., Gaponik P. N. Main Trends in Computer-Aided Modelling for Molecules Biological Activity // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 144—164.

The recent advances in the field of computer-aided drug design are systematized. Formation of corresponding methodology, its basic principals and applicability limits are discussed. The examples of successful CADD in the last decade are reviewed. The most perspective development tends in this field are pointed out.

Refs. 131.

Kabo G. J., Blokhin A. V., Simirsky V. V., Ivashkevich O. A. Application of biomasses for the producing the various kinds of fuels // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 165—179.

The results of analysis of biomass energy resources in Belarus have been presented. The energy efficiency for various components of biomass for the traditional crops (cereals, potatoes, beet, rape) and for the promising crops of high energy efficiency (earth apple and corn) have been determined. The technical appropriateness and the efficiency of different ways of biomass treatment into the gaseous, liquid and solid fuel have been compared. These results allow us to justify the scientific and technical programs, and the main effective directions for treatment of biomasses into fuel in Belarus.

Refs. 20, figs. 4, tabs. 6.

Kostjuk S. V., Vasilenko I. V., Kaputsky F. N., Radchenko A. V., Frolov A. N., Piskun Yu. A., Shiman D. I., Gaponik L. V. Design of modern catalytic systems for cationic, stereospecific and radical polymerization of styrene, its derivatives and higher α -olefins // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 180—203.

This review summarizes the results of investigations in the field of controlled cationic, ring-opening anionic, radical as well as stereospecific polymerization obtained in laboratory of physical chemistry and modification of cellulose during last 5 years.

Refs. 30, figs. 12.

Lesnyak V. P., Gaponik L. V., Shiman D. I., Kostjuk S. V., Kaputsky F. N. Synthesis, modification and application of petroleum resins prepared based on the pyrolysis fractions // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 204—245.

This review shows the general specification of petroleum resins, their classification, properties, description of raw materials, main brands of commercial petroleum resins and their market. The different methods of petroleum resins synthesis are characterized: thermal, radical and catalytic polymerization. Their comparative analysis is given. The methods of petroleum resins modification, allowing to improve their quality and to impart them new physical-chemical properties, are also summarized. The main applications of as-prepared and modified petroleum resins as effective substitutes for costly natural and synthetic products are reviewed as well.

Refs. 245, figs. 7, tabs. 13.

Shadyro O. I., Ksendzowa G. A., Polozov G. I., Sorokin V. L. **Synthesis and study of anti-radical and antiviral properties of aminophenol derivatives** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 246—257.

A number of sterically-hindered o-aminophenol derivatives have been synthesized, and their antiviral activity in parallel with reactivity towards peroxy, alkyl, α -hydroxyalkyl organic radicals was investigated. Of the compounds tested, the highest activity in suppressing replication of *Herpes simplex* type 1 viruses was displayed by N-acyl and N-aryl derivatives of 4,6-di-tert-butyl-2-aminophenol, which were able to interact with organic free radicals and, at the same time, manifested low reactivity towards reactive oxygen species.

Refs. 25, figs. 1, tabs. 3.

Yurkshtovich T. L., Bychkovsky P. M., Beliaev S. A., Kaputsky F. N. **Adsorption of aminoacids on monocarboxylcellulose** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 258—288.

Mechanisms of sorption of monocarboxylcellulose (MCC) α , β , γ and ε -aminoacids from their aqueous solutions and binary aqueous-ethanol solutions. The mode of applicability of additivity of free energy of Gibbs sorption for description of the interaction process of aminoacid with MCC is shown. The high selectivity of β , γ and ε -aminoacid, in comparison with α -aminoacid is determined. It can be explained by the increase of significance of the polar interactions during the transition of α -aminoacid to zwitterionic isomers.

The fact of procedure of multilayer sorption of aminoacids on MCC from their concentrated aqueous solutions only in pH area corresponding to their zwitterionic forms is established, and the speed of the process is determined by the exchanged capacity and structural peculiarities of MCC.

Refs. 51, figs. 21, tabs. 6.

Shkumatov V. M. **Transgenic microorganisms for testing of medicines and biotechnology** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 289—311.

In this work the stages of creation transgenic yeast for biotechnology and primary pharmacological testing of medicines are stated: 1) a choice of new host-vector systems; 2) lowering of yeast genome modifications and liquidation of by-products by a choice of corresponding promoters and inducers; 3) use of docking for potential medicinal compounds and 3D-structure of targets proteins. By design of recombinant microorganisms the integration of multi-copy heterologous genes in «nonfunctional» areas of yeast genome with obtaining of new combinations of expression cassettes is used. In the work experimental evidences and data *in silico* on the use transgenic yeast *S.cerevisiae* GRF18/YEp5117 and *Y.lipolytica* DC5 as models for primary screening of compounds, inhibiting activity P450c17, the enzyme playing the important role in development of hormonal cancerogenesis are presented.

Refs. 72, figs. 5, tabs. 4.

Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Osipovich N. P., Shadyro O. I. **Metal complexes of derivatives of sterically hindered diphenols and aminophenols : a new line of the development of pharmaceuticals for combined chemotherapy of infections** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 312—336.

The peculiarities of Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Ag (I) ion complexation with some derivatives of sterically hindered diphenols and aminophenols in solution were investigated by potentiometric method. Stability constants were calculated, and procedures of synthesis and separation of the metal complexes in the solid state were developed on the basis of the data obtained. Elemental composition, solubility and the geometry of coordination cores of the metal complexes were determined using spectroscopy (IR, optical and ESR), thermogravimetry and XRD methods. It was found that most of the ligands and their metal complexes are active against the test cultures of different microorganisms *in vitro*, thus allowing one to evaluate them as potential agents for combined chemotherapy of infections.

Refs. 87, tabs. 8.

Grinshpan D. D., Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Makarevich S. Ya., Tret'iakova S. M., Nevar T. N. **Synthesis, properties and application lyotropic liquid crystalline polyelectrolyte — Cellulose Sulfate Acetate** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 337—367.

The conditions of homogeneous synthesis, allowing to obtain CAS with yield up to 94—98%, have been established. Synthesized CAS has an even distribution of functional groups along the polymer chain and extremely high solubility in water (up to 70 wt.%). The stability, polyelectrolytic, thermal and viscous properties of CAS have been defined; the isothermal diagrams of its solubility in water-alcohol media have been obtained. The quantity estimation of basic hydrodynamic magnitudes such as characteristic viscosity $[\eta]$, Huggins constant k_H and crossover concentration c_{kp} has been performed; and the parameters of thermodynamic polymer chain rigidity have been calculated. It has been confirmed that the liquid crystalline state formation is occurred in concentrated solutions of CAS salt forms. It has been shown that the empirical criterion $[\eta] \cdot k_H \cdot c_{kp}$ can be used to predict the possibility of liquid crystalline structures formation in concentrated solutions of cellulose derivatives. It has been recommended to use water-glycerol solutions of sodium salt of CAS as a hydrophilic ointment foundation to create new prednisolon medicinal form which possess the high medical effectiveness. Fields of the Sodium Salt of Cellulose Acetate Sulfate practical application are determined.

Refs. 34, figs. 14, tabs. 8.

Savitskaya T. A., Shybaila T. N., Grinshpan D. D. **Interpolyelectrolyte complexes on base chitosan and cellulose sulphate acetate** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 368—382.

Physical—chemical and colloidal properties of interpolyelectrolyte complexes (IPEC) of chitosan and cellulose sulphate acetate (CSA) have been studied. IPEC synthesis has been carried out by the way of polymer solution mixturing. The type of polymers interaction is electrostatic. Different forms of IPEC: corpuscular or fibrous dispersion, microcapsules,

films, coacervates and so on have been obtained depending on the method of synthesis and concentration of polymer solutions. The composition of the complexes has been determined with the help of the colloidal titration method. The molar ratio of polymer units is changed from 1 : 1 to 1 : 2 in compliance with the solvent nature and functional group of CSA ionization degree. X-ray and thermal analysis results allow to view IPEC as an individual X-ray amorphous compound with the thermostability different from initial polymers. Water treatment and preparation of veterinary products have been proposed as the possible fields of IPEC utilization.

Refs. 5, figs. 16.

Branitsky G. A., Azarova T. A., Sokolov V. G., Makatun V. N., Azarov S. M., Belyasova N. A., Tarasevich V. A. **Filter elements based on a modified aluminosilicate ceramics. Structural characteristics, biocide properties** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 383—391.

Structural characteristics and properties of aluminosilicate ceramics modified with nanodisperse silver and titanium dioxide have been described. The modified ceramics shows antimicrobial activity. It inhibits growth of lactic bacteria and is promising for application in filter elements with new practically useful properties.

Figs. 8, tabs. 2.

Branitsky G. A., Makatun V. N., Bildyukevich A. V., Movchanskii M. A., Azarova T. A., Belyasova N. A., Sokolov V. G., Tarasevich V. A. **Structure, operating and biocide characteristics of modified hollow polysulphone fibres** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 392—401.

New ultrafiltrating hollow fibres for fine cleaning of hydrophilic environment have been obtained from polysulphone with different modifiers by methods, which are discussed in the presentation. New data have been obtained on useful properties of the fibres and their structure. Promising modifiers for controlling porosity and bactericide activity are ultradisperse SiO_2 , TiO_2 , and carbon with colloidal silver particles, TiO_2 —Ag films, and polyhexamethyleneguanidine derivatives.

Refs. 5, figs. 6, tabs. 3.

Grinyuk E. V., Danilovich T. G., Ivanova T. A., Krul L. P. **Glues on the basis of water soluble polymers** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 402—421.

Methods of obtaining, rheological and adhesive behavior of water soluble glues based on corn starch, polyacrylonitrile fiber nitron hydrolyzate and also polyacrylamide of different molecular masses and hydrolysis degree were considered. Rheological behavior and adhesiveness of glues depends on chemical composition, molecular mass and concentration of polymer were investigated. Methods of glues modification improving their rheological behavior and adhesiveness were proposed.

Refs. 20, figs. 15, tabs. 1.

Krul L. P., Matusevich Yu. I., Yakimtsova L. B., Butovskaya G. V. **Methyl methacrylate copolymers as a base for optical recording media** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 422—446.

The results have been summarized of the study carried out in the Laboratory of Structural and Chemical Modification of Polymers of the Research Institute for Physical-Chemical Problems of the Belarusian State University and the Chair of High Molecular Compounds of the BSU on a synthesis of methyl methacrylate co-polymers with acrylic acid, methacrylamide and methacrylic acid, on a determination of their solubility, thermostability and adhesion to silicate glass substrate as well as characteristics of the holographic gratings based on compositions of these co-polymers with 9,10-phenanthrenequinone.

Refs. 34, figs. 10, tabs. 5.

Paulechka Y. U. **Experimental investigation and prediction of physicochemical properties for room-temperature ionic liquids** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 447—466.

The results of investigation of room-temperature ionic liquids (ILs) by adiabatic calorimetry are presented. Some regularities in thermodynamic properties of the $[C_4\text{mim}]\text{An}$ and $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ series were found, which can be used for prediction of thermodynamic properties for the other ILs. Thermodynamic stability of the $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ crystalline modifications is discussed. It was found that near $T = 230$ K the heat capacity of many crystalline modifications of the compounds may vary by a few per cent, subject to the procedure of the crystal preparation. Thermodynamic properties in the ideal-gas state for $[C_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ ($n = 2, 4, 6, 8$) were calculated.

Refs. 38, figs. 12, tabs. 7.

Prokopovich V. P., Klimovtsova I. A., Prokopchuk N. R., Kravchenko S. E., Radkov N. V. **Investigation of longevity of the initial and stabilize petroleum bitumens differente groups composition** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 467—483.

The results of the investigations of petroleum bitumens (Shell 70/100; Total 70/100; Total 160/220; Esso 70/100; Nynas 70/100; Compound; Venezuela; Novopolotsk, Mozyr) by thermogravimetry are presented.

Influence of different factors on the degree of destruction and stability of bitumens have been investigated. It was found that Novopolotsk and Mozyr bitumens are more subjected to influence of oxidation and temperature.

Energy activation of the mermo-oxidative destruction and stability coefficients has been calculated as criterion of the estimation longevity. It was established that bitumen Shell 70/100 haves the least change of energy activation during mermoageing and, hence, the highest stability coefficient.

Influence of stabilizers (TS 11, TS 66, HSM, HSA, HSE Azol 1001, carbon) on the processes of the suppression thermo-oxidative destruction of petroleum bitumens has been investigated.

Refs. 14, figs. 18, tabs. 3.

Kruk V. S., Antonava Z. A., Maksimuk Y. V., Simirsky V. V. **Exergic analysis of production of fatty acid methyl and ethyl esters from rape** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 484—494.

The exergic analysis of biodiesel (fatty acid methyl and ethyl esters) production from seed rape to end product was carried out. The calculations were made on Shargut classic model for summer rape (Minsk region). At the most quantity of exergy is expended on cultivation of rape (71 %), at that the basic charge — on fertilizers, herbicides and fuel. Preparation of seed oil and their cold-pressing — 8,5 % exergy, for transesterification of oil in methyl esters — 19,5 % and shipping cost — 1 %.

Refs. 22, figs. 3, tabs. 4.

Egorov V. V., Gulevich A. L., Leschev S. M., Rakhman'ko E. M. **Research in the field of extraction and ionometry in the RI PCP BSU and at the analytical chemistry department of the Belarusian State University** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 495—511.

The main stages of the evolution of the research in the fields of liquid extraction and ionometry carried out at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University and at the analytical chemistry department are considered in historical aspect. The main results of both fundamental and applied research, as well as the prospects of their development are presented.

Refs. 107.

Shablowski V. O., Tutchkovskaja A. V., Pap O. G., Ivashina O. V., Hovsun T. V., Visotski A. E. **New disinfectant on basis of hydrogen peroxide and lactic acid** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 512—521.

Fundamentals of the preparation of liquid disinfectant Navisan were developed. The high bactericidal, fungicidal and viricidal activity of Navisan is caused by perlactic acid which is formed of hydrogen peroxide and lactic acid. The maximum percentage of perlactic acid in the equilibrium system reaches 7,0—7,7 % by weight within 7—8 days. Factory testing has shown that 0,5 % solution of Navisan ensures sterilization of a technological environment.

Refs. 6, figs. 2, tabs. 6.

Birukova N. M., Sokolov V. G. **Multifunctional Solutions and Peroxide-Catalytic Systems for Contact Lenses** // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 522—527.

The analysis of a long-term experience of practical use of the multifunctional solutions for contract lenses treatment produced by foreign companies and the Research Institute for Physical Chemical Problems (RIPCP) of Belarusian State University was conducted.

It is shown that the expansion market of a new generation of silicon-gel contact lenses increases the role in contact correction of peroxide-catalytic system and Multirol multifunctional solutions, especially Multirol-K which has been developed in RIPCP.

Refs. 22.

Nechepurenko Yu. V. Inventor and patent-licensed activity in the Research Institute for Physical Chemical Problems // Chemical problems of development of new materials and technologies : Iss. 3 / ed. O. A. Ivashkevich. Minsk, 2008. P. 528—535.

The analysis of inventor and patent-licensed activity in the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University for 30 years of its existence was conducted. Total quantitative scores for the period of soviet inventor right (1978—1991) and for the period of becoming of the national patent system (1992—2007) are considered.

Refs. 19, tabs. 6.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Ивашкевич О. А., Нечепуренко Ю. В., Гаевская Т. В. УЧРЕЖДЕНИЮ БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ» — 30 ЛЕТ | 5 |
| Шевченко Г. П., Малашкевич Г. Е., Ващенко С. В., Бокшиц Ю. В., Потапенко Л. Т., Рахманов С. К. ФОРМИРОВАНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu-СОДЕРЖАЩИХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА | 10 |
| Паньков В. В., Ивановская М. И., Котиков Д. А. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ | 24 |
| Ивановская М. И., Котиков Д. А., Паньков В. В. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ | 39 |
| Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Браницкий Г. А. ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА: СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ | 52 |
| Скорб Е. В., Соколов В. Г., Гаевская Т. В., Свиридов Д. В. ФОТОСЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОК НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ПАЛЛАДИЯ: ФОТОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ | 69 |
| Артемьев М. В. ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК | 84 |
| Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Бекиш Ю. Н., Позняк С. К. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ | 90 |
| Воробьева Т. Н., Кузнецов Б. В., Телеш Е. С. СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЯ В КОРРОЗИОННОМ ПОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ — ОЛОВО, МЕДЬ — ОЛОВО | 104 |
| Войтехович С. В., Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А. ТЕТРАЗОЛИЛЬНЫЕ АНАЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ | 117 |
| Головко Ю. С., Ивашкевич О. А., Матулис Вадим Э., Гапоник П. Н. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОЛЕКУЛ | 144 |

| | |
|---|------------|
| Кабо Г. Я., Блохин А. В., Симицкий В. В., Ивашкевич О. А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ..... | 165 |
| Костюк С. В., Василенко И. В., Капуцкий Ф. Н., Радченко А. В., Фролов А. Н., Пискун Ю. А., Шиман Д. И., Гапоник Л. В. ДИЗАЙН СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ КАТИОННОЙ, КООРДИНАЦИОННОЙ И РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ВЫСШИХ α-ОЛЕФИНОВ | 180 |
| Лесняк В. П., Гапоник Л. В., Шиман Д. И., Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н. СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРСОДЕРЖАЩИХ ПИРОЛИЗНЫХ ФРАКЦИЙ | 204 |
| Шадыро О. И., Ксендзова Г. А., Полозов Г. И., Сорокин В. Л. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНЫХ И ПРОТИВОВИРУСНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОФЕНОЛОВ..... | 246 |
| Юркштович Т. Л., Бычковский П. М., Беляев С. А., Капуцкий Ф. Н. СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ | 258 |
| Шкumatов В. М. ГЕННО-ИНЖЕНЕРНЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВ И БИОТЕХНОЛОГИИ..... | 289 |
| Логинава Н. В., Ковальчук Т. В., Осипович Н. П., Шадыро О. И. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО ЭКРАНИРОВАННЫХ ДИФЕНОЛОВ И АМИНОФЕНОЛОВ: НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РАЗРАБОТКИ СРЕДСТВ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ХИМИОТЕРАПИИ ИНФЕКЦИЙ..... | 312 |
| Гриншпан Д. Д., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Макаревич С. Е., Третьякова С. М., Невар Т. Н. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛИОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА — СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ | 337 |
| Савицкая Т. А., Шибайло Т. Н., Гриншпан Д. Д. ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА И СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ | 368 |
| Браницкий Г. А., Азарова Т. А., Соколов В. Г., Макатун В. Н., Азаров С. М., Белясова Н. А., Тарасевич В. А. ФИЛЬТРОЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА..... | 383 |
| Браницкий Г. А., Макатун В. Н., Бильдюкевич А. В., Мовчанский М. А., Азарова Т. А., Белясова Н. А., Соколов В. Г., Тарасевич В. А. МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА | 392 |
| Гринюк Е. В., Данилович Т. Г., Иванова Т. А., Круль Л. П. КЛЕИ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ | 402 |
| Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Якимцова Л. Б., Бутовская Г. В. СОПОЛИМЕРЫ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ОПТИЧЕСКИХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД | 422 |

| | |
|---|------------|
| Павлечко Е. В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ | 447 |
| Прокопович В. П., Климовцова И. А., Прокопчук Н. Р., Кравченко С. Е., Радьков Н. В. ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ИСХОДНЫХ И СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ РАЗЛИЧНОГО ГРУППОВОГО СОСТАВА | 467 |
| Крук В. С., Антонова З. А., Максимук Ю. В., Смирский В. В. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ И ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАПСА..... | 484 |
| Егоров В. В., Гулевич А. Л., Лещев С. М., Рахманько Е. М. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ И ИОНОМЕТРИИ В НИИ ФХП БГУ И НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА | 495 |
| Шабловский В. О., Тучковская А. В., Пап О. Г., Ивашина О. В., Ховзун Т. В., Высоцкий А. Э. НОВОЕ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩЕЕ СРЕДСТВО НА ОСНОВЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ | 512 |
| Бирюкова Н. М., Соколов В. Г. МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И ПЕРОКСИДНО-КАТАЛИЗНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНТАКТНЫХ ЛИНЗ | 522 |
| Нечепуренко Ю. В. ИЗОБРЕТАТЕЛЬСКАЯ И ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ | 528 |
| РЕФЕРАТЫ | 536 |
| ABSTRACTS..... | 547 |

Научное издание

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Выпуск 3

Редакторы *Н. Ф. Акулич, Г. В. Лозовская*
Художник обложки *Т. Ю. Таран*
Технический редактор *Т. К. Раманович*
Корректоры *Л. С. Лис, Л. В. Рутковская*
Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой, А. А. Микулевича*

Подписано в печать 22.09.2008. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Гарнитура SchoolBook. Печать офсетная. Усл. печ. л. 45,15.
Уч.-изд. л. 48,51. Тираж 300 экз. Зак. 3168.

Белорусский государственный университет.
ЛИ № 02330/0056804 от 02.03.2004.
220030, Минск, проспект Независимости, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.
ОАО «Барановичская укрупненная типография».
ЛП № 02330/00131659 от 02.02.2006.
225409, Барановичи, ул. Советская, 80.