

# ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 547.78: 543.54: 543.42

В.П. ТАЛЗИ

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ АДДУКТА 4,5-ДИХЛОР-2-ДИХЛОРМЕТИЛЕН-4- ЦИКЛОПЕНТЕН-1,3-ДИОНА С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Вероятно, обнаружено первое антихюккелевское ароматическое соединение с мёбиусовской топологией периметра.

При смешивании растворов 4,5-дихлор-2-дихлорметилен-4-циклопентен-1,3-диона (1) и тиомочевин в ряде гидрофильных растворителей (например, в ацетоне) с выходом более 92%, практически мгновенно, в широком интервале температур ( $-50^{\circ}\text{C}$  -  $+50^{\circ}\text{C}$ ) образуется ярко-желтый, аморфный осадок соединения, включающего пять молекул тиомочевин на одну молекулу дикетона. Движущая сила данной крайне необычной реакции и казавшиеся абсолютно не интерпретируемыми экспериментальные факты были адекватно объяснены в предположении, что аддукт является первым обнаруженным представителем антихюккелевских ароматических соединений, существование которых было теоретически предсказано сорок лет назад.

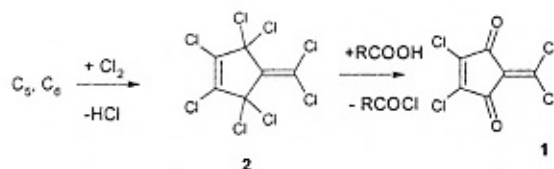
### Введение

Поиск ароматических соединений с мёбиусовским типом периметра (скрученным сопряжением) — интригующая проблема химии, которая занимала исследователей с тех пор, как концепция ароматичности была расширена на замкнутые электронные оболочки с нечетным количеством фазовых сдвигов, в частности на такие, в которых  $\pi$ -перекрытие орбиталей имеет топологию ленты Мёбиуса [1]. Подобные ароматические соединения, как впервые

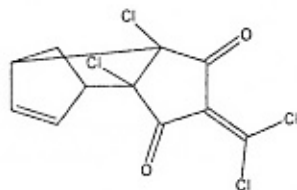
сообщалось в 1964 году Хейльброннером [2], являются не менее вероятными, чем обычные хюккелевские системы в случае многоатомных ангуленов ( $n \sim 20$ ). Однако, до сих пор антихюккелевские (мёбиусовские) ароматические системы фигурировали в Органической химии только как переходные состояния синхронных перициклических реакций [1]. Ни одного устойчивого ароматического соединения мёбиусовского (антихюккелевского) типа еще не было получено. В результате обнаруженной нами

пятнадцать лет назад реакции [3] образуется описанный ниже аддукт тиомочевинны с 4,5-дихлор-2-дихлорметилен-4-циклопентен-1,3-дионом (1), который, вероятно, является первым подобным найденным соединением.

В семидесятых годах прошлого столетия дикетон 1 рассматривался как сырье для синтеза новых пестицидов и производился на пилотной установке. Соответствующая технология основывалась на методе [4] и включала хлорирование нефтяной углеводородной пентан-гексановой фракции с последующим окислением образующегося перхлор-4-метилен-1-циклопентена 2 серной кислотой или карбоновыми кислотами в присутствии  $\text{FeCl}_3$  на обеих стадиях [5].

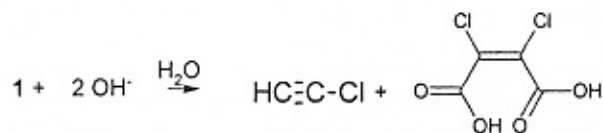


Цель получения соединения 1 состояла в синтезе его аддукта с циклопентадиеном по реакции Дильса-Альдера, считавшимся перспективным фунгицидом, который вошел в справочник по химическим средствам защиты растений [6] под названием ЭФ-2.

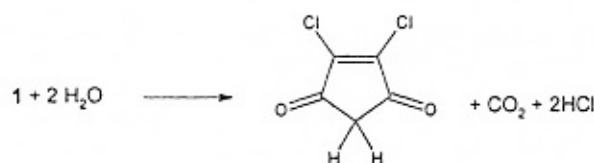


Химические свойства дикетона 1 были изучены в Уфе в период с 1970 по 1990 гг в Научно-исследовательском Технологическом Институте Гербицидов и регуляторов роста растений (НИТИГ), но первые приведенные ниже данные по этой теме были опубликованы значительно раньше:

При обработке щелочью гидроксильные группы атакуют карбонильные группы соединения 1, давая дихлормалеиновую кислоту и монохлорацетилен, который взрывается при выделении [7].

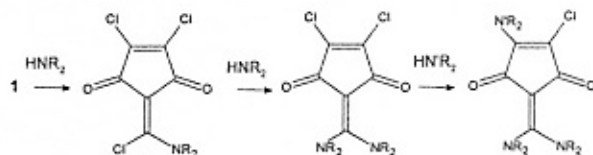


Кипячение дикетона 1 в воде, в водном этаноле или диоксане дает изображенный ниже циклопентендион [8].

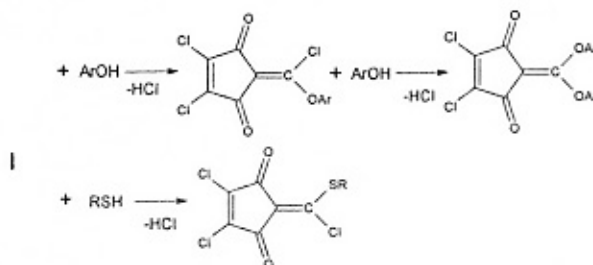


Все углероды соединения 1, за исключением атома в положении 2, являются электрофильными центрами, но атака нуклеофильных реагентов, как правило, прежде всего бывает направлена на углерод его дихлорметиленовой группы.

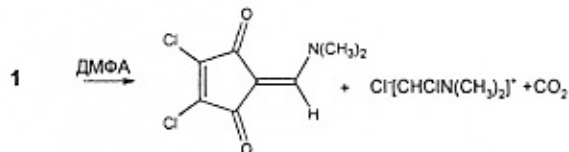
Амины замещают оба атома хлора дихлорметиленовой группы соединения (1) [9]. Получение диаминокетонов проводят в среде бензола или ацетона при температуре 20-25 °С. Для замещения третьего атома хлора требуется нагревание диаминоциклопентендионов с раствором диметиламина при 70-75 °С. Исключение составляет реакция с самим диметиламином, в которой при комнатной температуре могут замещаться диметиламиногруппами три атома хлора рассматриваемого дикетона.



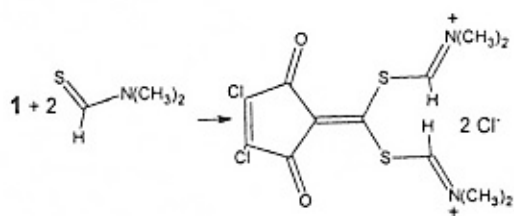
Соединение (1) взаимодействует с тиолами при температуре 20-120 °С без акцепторов хлористого водорода. В ходе реакции замещается только один атом хлора в дихлорметиленовой группе дикетона [10]. В результате аналогичной реакции дикетона (1) с фенолами, в зависимости от мольного соотношения реагентов, в присутствии триэтиламина, в среде бензола образуются его моно- и дифеноксипроизводные [11].



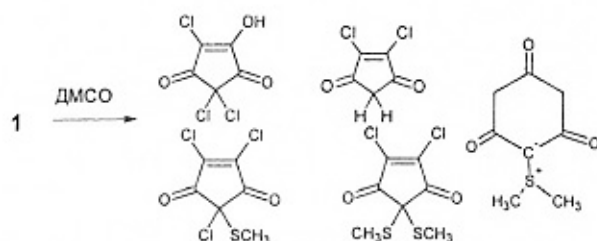
Среди реакций дикетона 1 наибольшую селективность (95%) и скорость имеет изображенный ниже мгновенный сольволиз в ДМФА, в то время, как аналогичная реакция с другими формамидами идет по другому пути и не имеет препаративного значения, давая в основном продукты глубокого разложения ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) [12, 13].



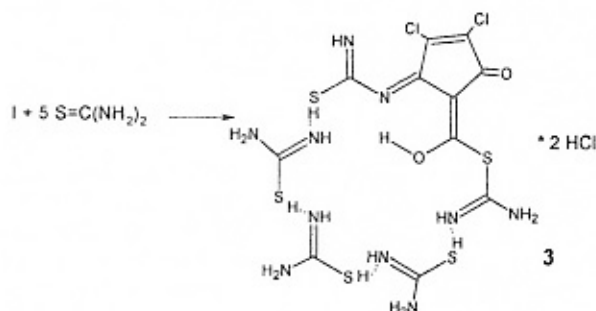
Предполагается, что тиоаналог ДМФА реагирует с дикетоном 1 следующим предсказуемым образом [14].



Был также изучен экзотермичный спонтанный сольволиз соединения 1 в ДМСО. В результате реакции происходит глубокое разложение растворителя, при этом дикетон 1 превращается в смесь изображенных ниже соединений [13].



Нам не известны более поздние данные о химических свойствах соединения 1. Принимая во внимание перечисленные выше реакции, образование с большой скоростью и выходом устойчивого аддукта дикетона 1 с тиомочевинной со стехиометрией 1:тиомочевина = 1:5, о котором сообщалось в статье [3], представляется совершенно необъяснимым. Тем не менее, следующая предполагаемая структура 3 аддукта была опубликована [3].



Структура 3 не выдерживает никакой критики, так как содержит несуществующие водородные связи  $\text{SH} \dots \text{NH} =$  и не объясняет большинства приведенных в статье [3] экспериментальных фактов. В представленной работе приведены и интерпретированы спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  аддукта в обнаруженном нами случайно растворителе ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.), который не вызывает его глубокого сольволиза. В результате мы пришли к заключению, что при взаимодействии тиомочевинной с дикетоном 1 образуется антихюккелевское ароматическое соединение.

#### Результаты и обсуждение

Перечисляемые далее экспериментальные данные были отчасти опубликованы ранее [3]. В представленной работе мы уточнили условия синтеза

аддукта, воспроизвели старые и получили новые спектральные данные, не занимаясь повторением элементного и весового — стехиометрического анализа, которые были многократно перепроверены при подготовке первой публикации [3].

1. Ярко-желтый осадок аморфного, гигроскопичного, очень легкого (после отфильтровывания и высушивания) соединения, включающего пять молекул тиомочевинной на одну молекулу дикетона 1, образуется в широком интервале температур ( $-50^\circ\text{C}$  —  $+50^\circ\text{C}$ ), с высоким выходом ( $>92\%$ ) в течение 1 — 2 сек при смешивании растворов тиомочевинной и соединения 1 в ацетоне. Могут быть использованы другие гидрофильные растворители за исключением спиртов, ДМСО или ДМФА, а именно:  $\text{MeCOEt}$ ,  $\text{MeCOCH}_2\text{COMe}$ ,  $\text{MeOCH}_2\text{OMe}$ ,  $\text{EtOEt}$ , 1,4 — диоксан,  $\text{NCMe}$ . В хлороформе или бензоле реакция не идет. Благодаря высокому выходу реакции, её стехиометрия может быть определена путем простого взвешивания образующегося осадка при увеличении избытка тиомочевинной. Вес осадка в расчете на единицу массы дикетона 1 перестает расти при достижении точного мольного соотношения дикетон (1):тиомочевина = 1:5. Элементный анализ аддукта совпадает с расчетным для химической формулы  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_{10}\text{O}_2\text{S}_5$ , составленной из атомов соединения 1 и пяти молекул тиомочевинной  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + 5 \text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ .

2. ИК-спектр полученного соединения не содержит поглощения тиомочевинной и дикетона 1 и включает новые неидентифицированные полосы их аддукта (рис. 1), которые наблюдаются даже при эквимолярном соотношении реагентов. Для мочевины и тиомочевинной характерно образование клатратов, соединений «гость-хозяин», в которых молекулы «гостя» удерживаются в полостях кристаллической решетки «хозяина» — мочевины, не образуя новых ковалентных связей. Получаемый при взаимодействии дикетона 1 и тиомочевинной осадок не является клатратом, уже судя по отсутствию поглощения исходных соединений в ИК-спектрах. Кроме того, при его растворении не удалось обнаружить в растворах ни тиомочевинной, ни дикетона 1 (см. ниже пункты 6,7). Более того, масс-спектр аддукта, полученный методом прямого ввода, не содержит характерных ионов исходного соединения 1, что маловероятно, если тиомочевина и дикетон 1 взаимодействуют только по типу гость-хозяин (см.

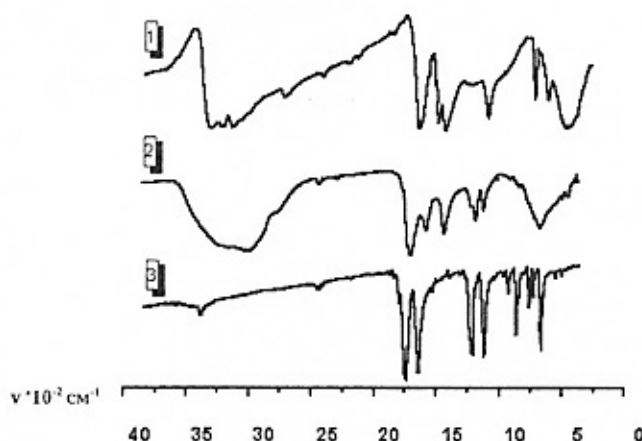


Рис. 1. Инфракрасные спектры тиомочевинной — 1, дикетона 1 — 2 и их аддукта — 3 (таблетки в KBr)

ниже пункт 3). Из чисто химических соображений трудно ожидать, что активный электрофил **1** и типичный нуклеофил (тиомочевина) ограничатся только стерическими взаимодействиями и дадут лишь клатрат.

3. Аддукт согласно термическому анализу с масс-спектрометрическим детектированием продуктов разложения начинает быстро разлагаться в вакууме с выделением  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CS_2$  [или  $S = C(NH_2)_2$ ] только при  $150^\circ C$ . При более низких температурах, даже при комнатной он выделяет  $HCl$ . В масс-спектре аддукта, полученном при использовании прямого ввода, содержатся только структурно малоинформативные ионы, отвечающие молекулам тиомочевины и фрагментам дикетона **1**, в то время как индивидуальное соединение **1** дает в этих условиях характерный масс-спектр с интенсивным молекулярным ионом.

4. ЭПР — спектр аддукта содержит слабый, но абсолютно воспроизводимый и устойчивый синглетный сигнал с параметрами:  $\Delta H = 4G$ ,  $g = 2.0033 \pm 0.0003$ , концентрация парамагнитных центров  $\sim 0.1\%$  при  $20^\circ C$ . Интенсивность и форма сигнала не зависит от температуры и мощности СВЧ генератора.

5. Исследуемое соединение очень хорошо растворяется в воде с образованием темных непрозрачных, кислых растворов ( $pH \sim 2.2$ ,  $C = 1g/l$ ), кислотность которых имеет тот же порядок, что расчетная величина 2.5, полученная в предположении, что аддукт представляет собой малоустойчивый по отношению к отщеплению  $HCl$  комплекс  $C_{11}H_{10}Cl_2N_{10}O_2S_5 \cdot 2HCl$ , молекула которого дает два протона в водном растворе. Спектр ЯМР  $^{13}C$  раствора не содержит никаких сигналов, а спектр ЭПР представляет собой синглет с параметрами, описанными в пункте 4 для исходного аддукта. Отсутствие какого-либо поглощения в рассматриваемом спектре ЯМР связано именно с парамагнитным уширением сигналов. Аналогичные растворы образуются при использовании вместо воды спиртов  $C_1 - C_3$ .

6. Аддукт дает в ДМСО или ДМФА красно-коричневые, непрозрачные растворы. Образующиеся после удаления растворителя темные остатки отличаются от исходного желтого аддукта. В большинстве других растворителей растворимость аддукта слишком низка. Спектр ЯМР  $^{13}C$  растворов аддукта в ДМСО или ДМФА состоит из единственного воспроизводимого сигнала с химическим сдвигом  $\sim 160$  м.д., интенсивность которого в несколько раз выше чем остальных очень слабых и плохо воспроизводимых сигналов. Для сравнения тиомочевина, будучи растворенной в ДМСО, поглощает при 184 м.д.

7. Подходящим растворителем для записи спектров ЯМР  $^{13}C$ , в котором не происходит глубокого сольволиза аддукта, и наблюдаются сигналы углеродов как соединения **1**, так и тиомочевины в составе его молекулы, оказалась концентрированная серная кислота (может быть использована также  $HClO_4$ , конц.). При растворении аддукта в  $H_2SO_4$  выделяется хлороводород, и происходит образование прозрачных желтых или красных растворов в зависимости от их концентрации, дающих воспроизводимые и неизменные в течение многих месяцев спектры. Наблюдаемые шесть сигналов отвечают десяти углеродам молекулы аддукта  $C_{11}H_{20}Cl_2N_{10}O_2S_5$  (рис. 2). Четыре из них определенно принадлежат шести атомам углерода соединения **1** и очень близки спектру исходного соединения **1** (сравните, рис. 2 и 3). Достаточно существенный слабый сдвиг ( $\sim 5$  м.д.) и небольшое относительное уширение (при

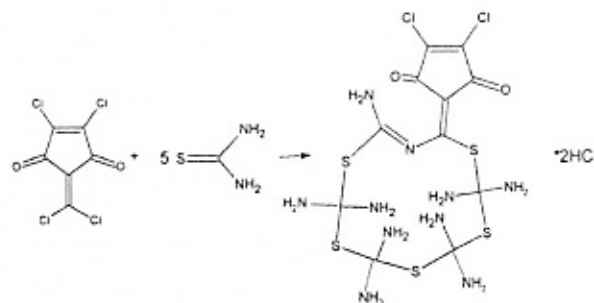
температурах  $> 0^\circ C$ , см. рис. 2в) наблюдается лишь для сигнала углерода  $C^6$  аддукта по сравнению с соответствующим сигналом соединения **1**. Следует, однако, подчеркнуть, что само соединение **1** не растворяется в концентрированной серной кислоте и не дает сигналов в спектре ЯМР  $^{13}C$  получаемых суспензий. Таким образом, судя по спектру ЯМР  $^{13}C$ , аддукт является дикетоном **1**, симметрично замещенным в положение 6.

Два оставшихся, одинаковых по интегральной интенсивности сигнала 163, 164 м.д. на рис. 4, очевидно, принадлежат двум парам структурно (магнитно) эквивалентных молекул тиомочевины в молекуле аддукта. В соответствии с этим утверждением при записи спектра в режиме J-mode (рис. 2а,в) при комнатной и более высокой температурах вследствие эффекта Оверхаузера относительная интенсивность данных сигналов выше, чем соответствующих сигналов дикетона **1** 178, 151 м.д., также отвечающих двум парам магнитно эквивалентных углеродов. При записи спектра в отсутствие развязки от протонов перечисленные сигналы имеют одинаковую интенсивность. Существенно, что химически чистая тиомочевина при добавлении в рассматриваемый раствор или в концентрированную серную кислоту дает сигнал с химическим сдвигом 167 м.д.

Сигнал углерода пятой молекулы тиомочевины, входящей в состав молекулы аддукта, в его спектре не наблюдается. Не сомневаясь в стехиометрии реакции и составе аддукта, мы полагали, что отсутствие рассматриваемого сигнала является результатом какого-то химического обмена, обусловленного обратимой изомеризацией молекул аддукта. Но попытки замедлить обычным методом предполагаемый химический обмен и зафиксировать потерянный сигнал, понижая температуру раствора, оказались безуспешными [температура заморозки раствора  $-( -15^\circ C)$ ]. При понижении температуры наблюдается двукратное уменьшение интенсивности сигнала 164 м.д. по отношению к интенсивности сигнала 163 м.д. (рис. 2а-в).

Таким образом, тиомочевина реагирует с дикетоном **1** с высоким выходом и скоростью, даже при  $( -50^\circ C)$ , давая устойчивое твердое соединение **1:тиомочевина=1:5**. Аддукт представляет собой лабильный комплекс хлороводорода с 6 — замещенным дикетоном **1** и совершенно неожиданно дает слабый, но устойчивый и воспроизводимый сигнал ЭПР. И что самое удивительное, аддукт не содержит  $sp_3$  — гибризованных атомов углерода.

В рамках привычных геометрических моделей предложенная ниже структура **4** аддукта является наиболее оптимальной с учетом рассмотренных выше химических свойств дикетона **1**, а также аналогичных данных о свойствах тиомочевины за исключением отсутствия информации о каких-либо олигомерах тиомочевины [15].



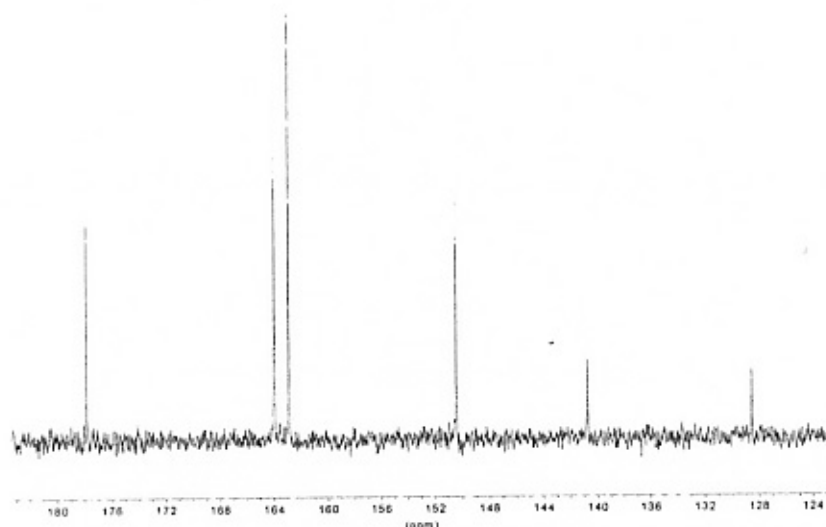


Рис. 2а. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (J – mode) раствора аддукта дикетона 1 и тиомочевины в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (7%) при 20 °С. Различная интенсивность сигналов двух пар магнитно эквивалентных углеродов  $\text{C}^1, \text{C}^3$  (178 м.д.) и  $\text{C}^4, \text{C}^6$  (150 м.д.) дикетона и магнитно эквивалентных пар молекул тиомочевины с химическими сдвигами 163, 164 м.д. связана с эффектом Оверхаузера, проявляющимся в режиме J – mode. При записи спектра в отсутствие развязки от протонов интенсивности рассматриваемых сигналов совпадают

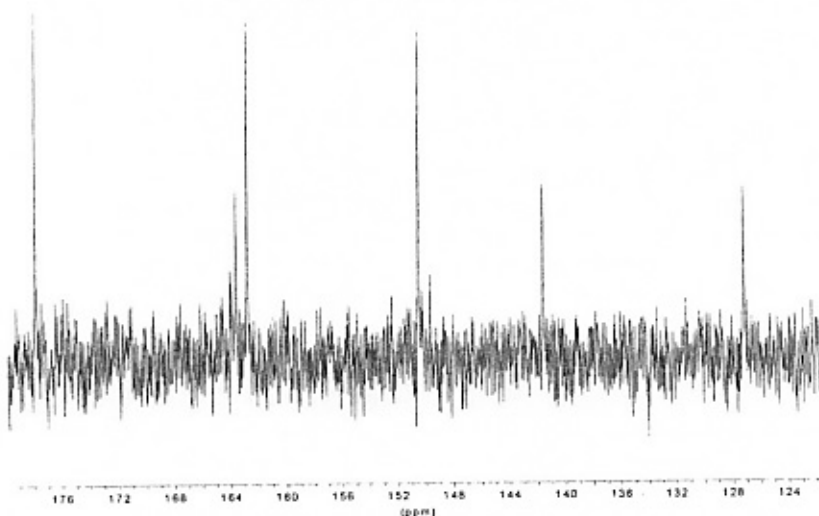


Рис. 2б. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (J – mode) раствора аддукта дикетона 1 и тиомочевины в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (7%) при -5 °С. Общее уменьшение относительной интенсивности сигналов углеродов тиомочевины 163, 164 м.д. в составе аддукта при понижении температуры связано с уменьшением эффекта Оверхаузера при замедлении молекулярных движений. Изменение при этом относительной интенсивности сигналов 163 и 164 м.д (ср. рис 2а, 2б) объяснено в тексте статьи

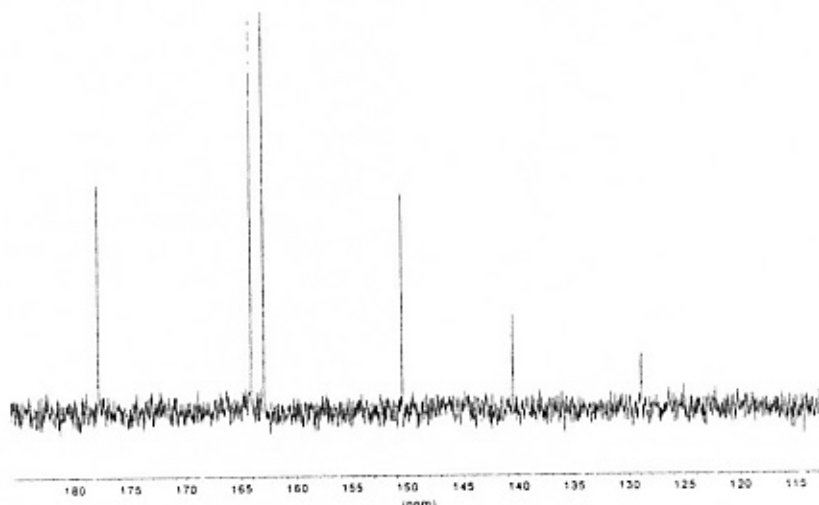
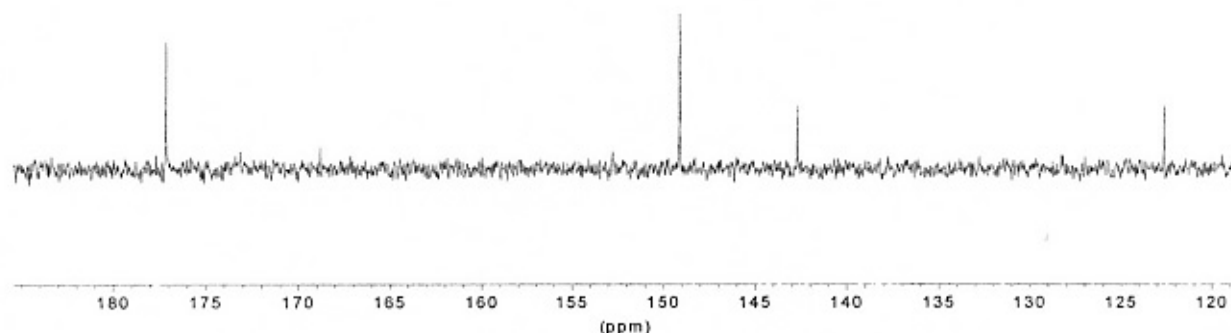


Рис. 2в. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (J – mode) раствора аддукта дикетона 1 и тиомочевины в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (7%) при 50 °С. При повышении температуры происходит выравнивание относительных интенсивностей сигналов 163, 164 м.д. и уменьшение (из-за уширения) интенсивности сигнала углерода  $\text{C}^7$  (128 м.д.) по сравнению с сигналом углерода  $\text{C}^2$  (140 м.д.)



Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (J-mode) раствора дикетона 1 в ацетоне (4%)

Несмотря на свою предполагаемую «оптимальность», структура 4 никоим образом не объясняет причину реакции, устойчивость аддукта и, главное, отсутствие в нем насыщенных фрагментов —  $\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)_2-\text{S}$ . Кроме того, в отличие от структуры 4, спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  на рис. 2а-в принадлежит симметрично 6-замещенному дикетону 1.

Основные соображения, которые позволили объяснить наблюдаемое необычное химическое явление, заключаются в следующем:

Взаимодействие тиомочевинны с дикетоном 1 ведет к образованию ароматической системы, включающей молекулы тиомочевинны. Это обеспечивает движущую силу реакции, жестко фиксированный состав олигомера и его устойчивость.

Для интерпретации имеющихся экспериментальных данных представляется неизбежным расширение наглядных представлений о  $\text{sp}$ ,  $\text{sp}_2$ ,  $\text{sp}_3$  — гибридизации углерода на негибридизованное  $p$ -состояние с кубической симметрией связей, достигаемое в результате перехода обоих  $s$ -электронов в основном состоянии углерода на электроотрицательные заместители (атомы азота) при одновременном переходе двух электронов другого заместителя (атома серы) на свободную  $p$ -орбиталь данного углерода.

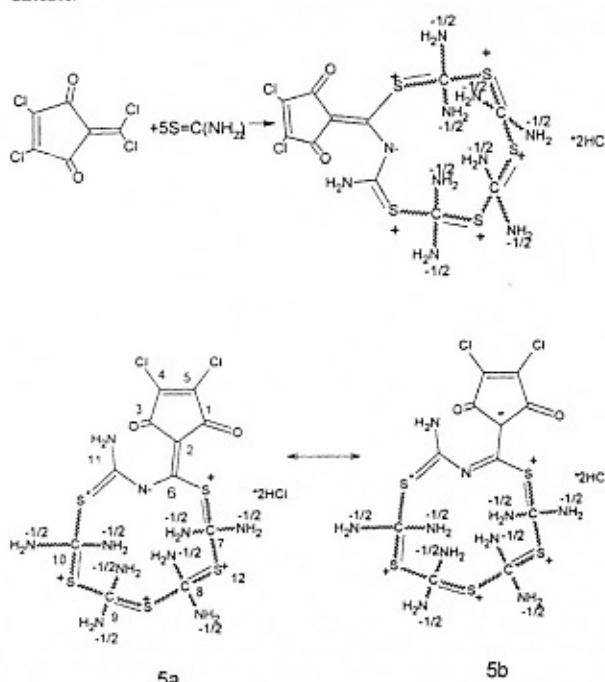
На основании данных соображений структура 4 аддукта была трансформирована в изображенное ниже соединение 5, в котором волнистыми линиями изображены трехэлектронные — трехцентровые связи.

Таким образом, аддукт является комплексом  $\text{HCl}$  и необычной мезоионной ароматической двенадцатиэлектронной антихюккелевской (мёбиусовской) системы. В течение десятилетий мезоионные соединения (например, сидноны), представляемые валентными схемами с разделенными зарядами, в том числе, включающими фрагменты  $-\text{S}^+ = \text{C}-\text{N}^-$ , известны как специфический класс небензоидных ароматических соединений [16]. Но соединение 5 содержит четыре углерода в предполагаемом нами негибридизованном  $p$ -состоянии с кубической симметрией связей.

Действительно, углероды 7-10 соединения 5 находятся в чистом  $p$  — состоянии с кубической симметрией связей. Это означает, что все  $s$  — электроны данных углеродов в основном состоянии переходят на электроотрицательные заместители — атомы азота. Каждый из атомов азота, связанных с углеродами 7-10, получает по электрону. Одноэлектронные  $p_x$ ,  $p_y$ - орбитали углеродов 7-10 участвуют в образовании двух 3-электронных, 3-центровых, ортогональных и компланарных  $\sigma$ -связей с двумя атомами серы и двумя атомами азота. Свободная  $p_z$ -орбиталь углеродов 7-10 взаимодействует с двухэлектронной  $p$ -орбиталью серы и образует систему сопряженных донорно- акцепторных  $\pi$ -связей, дополняя общее число электронов в валентных оболочках рассматриваемых углеродов до октета ( $3 + 3 + 2$ ).

Квартеты заместителей углеродов 7-10 лежат в соответствующих экваториальных плоскостях, которые в результате мёбиусовского скручивания повернуты по отношению к друг другу на углы, пропорциональные  $180/12 = 15^\circ$ . Свободные  $p$ -орбитали данных углеродов, участвующие в формировании ароматической системы, занимают аксиальные положения. Именно данное скручивание, обусловленное фазовым сдвигом у одной из пар перекрывающихся под углом  $180/12 = 15^\circ$   $p$ -орбиталей рассматриваемой замкнутой системы  $p$ -связей, обеспечивает ароматичность двенадцатиэлектронной системы с учетом расширенного на антихюккелевские системы правила Хюккеля ( $4n$ ), а также снимает очевидные стерические напряжения в двенадцатиатомном цикле, связанные с отталкиванием  $\text{NH}_2$ -групп.

Антихюккелевская (мёбиусовская) ароматичность соединения 5, как было отмечено выше, объясняет причину и необычную стехиометрию рассматриваемой реакции. Сигналы ЭПР с параметрами свободного электрона ( $g = 2.0033 \pm 0.0003$ ) наблюдаются в спектрах многих полиенов, в частности, в спектрах комплексов галогенов с макроциклическими ароматическими соединениями [17]. Вероятно, наблюдаемый слабый сигнал ЭПР обусловлен имманентной примесью в аддукте, в которой вместо хлоро-



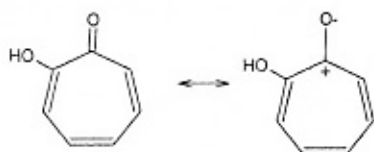
5a

5b

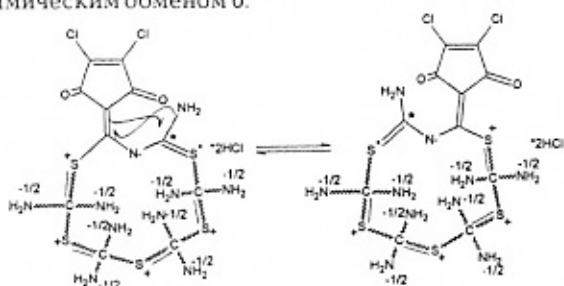
водорода комплекс с ароматическим макроциклом в соединении 5 дает молекула хлора.

Что касается спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора аддукта в серной кислоте, сигналы 163, 164 м.д. на рис. 4 принадлежат углеродам 8, 9 и 7, 10, соответственно, а остальные сигналы углеродам 1 – 6 структуры 5 (см. табл. 1). Отметим, что обычно при наличии у органического соединения даже слабого устойчивого парамагнетизма сигналы в его спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  значительно уширяются и зачастую не наблюдаются вовсе. Растворение аддукта в концентрированной серной кислоте, как было отмечено выше, сопровождается интенсивным выделением хлороводорода. Диссоциация при этом комплекса ароматического макроцикла с хлороводородом (см. 5а, 5в) и предполагаемого в качестве парамагнитной примеси аналогичного комплекса хлора, по-видимому, делает получаемый раствор диамагнитным. Необходимо также объяснить, почему асимметричная молекула 5 дает спектр аксиально симметричного соединения (сравните спектры в табл. 1). Обращает на себя внимание также тот факт, что разница в химических сдвигах соответствующих углеродов 1 – 6 в соединении 5 и 1 незначительна, за исключением углерода  $\text{C}^6$ , в то время как аналогичная разница для diketона 1 и других его аминопроизводных чрезвычайно велика (см табл. 1). Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что строение аддукта более адекватно описывается формулой 5а, а не 5в, потому что именно структурой, аналогичной формуле 5в, объясняют очень большой сильнополюсный сдвиг углерода  $\text{C}^2$  в аминопроизводных соединения 1 по сравнению с химическим сдвигом данного углерода в исходном diketоне 1 [13]. Так как, судя по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ , при образовании аддукта не происходит значительного изменения распределения электронной плотности в молекуле исходного вещества 1, по-видимому, очень высокая электрофильность углерода дихлорметиленовой группы diketона 1 сохраняется и в соединении 5.

Приблизительным структурным аналогом аддукта 5 среди известных обычных хюккелевских ароматических соединений является изображенный ниже трополон.



Наблюдаемое совпадение сигналов углеродов  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^9$  и  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^{10}$ , на наш взгляд, связано с изображенной ниже быстрой в масштабах времени ЯМР обратимой изомеризацией 6, которой способствует предполагаемая (см. выше) высокая электрофильность углерода  $\text{C}^6$  соединения 5. Неожиданное для предлагаемой структуры 5 совпадение сигналов углеродов  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^3$  и  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$  (см. табл. 1) также объясняется химическим обменом 6.



Отсутствие сигнала углерода  $\text{C}^{11}$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения 5 на первый взгляд создает непреодолимую проблему для доказательства предложенной структуры. Однако, этот необычный факт, по нашему мнению, является, наоборот, главным аргументом в пользу мёбиусовского характера рассматриваемой ароматической системы. Заманчивым выглядит следующее объяснение, которое учитывает одну из основных особенностей мёбиусовской топологии периметра соединения 5, а именно наличие фазовой дислокации, сдвига, дополнительной узловой поверхности в системе его перекрывающихся  $p$  – орбиталей. Причиной исчезновения сигнала углерода пятой молекулы тиомочевин (см.  $\text{C}^{11}$ , отмечен звездочкой на приведенной выше схеме 6) является его уширение, связанное с анизотропией химического сдвига, возникающей в месте локализации рассматриваемой узловой поверхности при условии, что данная поверхность расположена в непосредственной близости от углерода  $\text{C}^{11}$ . При комнатной температуре химический обмен 6, является быстрым для пар углеродов  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^9$  и  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^{10}$  и медленным для углеродов  $\text{C}^{11}$ ,  $\text{C}^6$  вследствие большой разницы в химических сдвигах углеродов  $\text{C}^{11}$  и  $\text{C}^6$ . Причем сигнал углерода  $\text{C}^{11}$  отсутствует по указанной выше причине, и поэтому в спектре раствора аддукта при комнатной и более высоких температурах наблюдается единственный сигнал углерода  $\text{C}^6$ , несколько уширенный в результате химического обмена 6 по сравнению с сигналом углерода  $\text{C}^2$  и поэтому имеющий меньшую по сравнению с ним интенсивность (см. рис. 2в). Интенсивности сигналов углеродов  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$  выравниваются при замедлении обмена 6, которое происходит при понижении температуры растворов (см. рис. 2б). Наблюдаемое при этом двукратное уменьшение интенсивности сигнала 164 мд, отнесенного углеродам  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^{10}$ , по отношению к сигналу 163 мд, отнесенного к углеродам  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^9$  (рис. 2а, б) может быть объяснено замедлением химического обмена, которое проявляется прежде всего в уменьшении интенсивности, уширении сигналов углеродов  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^{10}$  вследствие большей, чем для углеродов  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^9$  разницы их химических сдвигов в структуре 5. Поэтому полного совпадения интенсивностей соответствующих данным углеродам сигналов 163, 164 м.д. удается достичь только в условиях более быстрого обмена 6 при повышенных температурах (см. рис. 2 в).

Обнаруженная реакция, по-видимому, имеет общий характер, образования характерных желтых осадков наблюдаются и при использовании гомологов тиомочевин, таких как  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{C}=\text{S})\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NH}(\text{C}=\text{S})\text{NHCH}_3$ , но соответствующие аналитические данные пока не получены.

### Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы: 4,5 – дихлор-2-дихлорметил-4-циклопентен-1,3- дион был получен из наработанного ранее в НИТИГ (Уфа) перхлор-4-метил-1-циклопентена по методу [5]. Используемые тиомочевина и растворители – реактивы марки хч.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  получены на ЯМР спектрометре АСР – 200Р фирмы "Bruker". ИК-спектры синтезированных образцов аддукта тиомочевин и diketона снимали на спектрометре UR-20 в виде таблетки в КВг. Спектры ЭПР были получены в Институте катализа (Новосибирск) на ЭПР спектрометре ER-200D фирмы Bruker.

Элементный анализ аддукта был выполнен на автоматическом CHN анализаторе фирмы Perkin

Таблица 1  
Химические сдвиги ( $\delta$ ) углеродов 1 – 6 diketона 1 и некоторых его 6 – аминзамещенных  
(приведены спектры из статьи [13]).



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	растворитель	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>
Cl	Cl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	176.7	148.1	148.1	176.7	139.5	123.5
Соединение 5		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	177.5	149.5	149.5	177.5	140.2	128.2
NHPh	NHPh	DMF	182.0	137.0	137.0	182.0	86.7	151.1
H	NMe <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	184.6	139.2	142.7	179.7	95.67	149.6

Elmer и воспроизведен для контроля в аналитической лаборатории Новосибирского института органической химии СО РАН. Масс-спектры аддукта были получены на масс-спектрометре MS-80 фирмы "Cragos" и термодесорбционной приставке QTMD-100 фирмы "Carlo Erba".

**Взаимодействие 4,5 – дихлор – 2 – (дихлорметилен) – 4 – циклопентен – 1, 3 – диона 1 с тиомочевинной:** при 40°C 0.62 г (2.5 ммоль) diketона (1) и 0.95 г (12.5 ммоль) тиомочевинны растворяли в ацетоне в двух различных химических стаканах. Мгновенно образующийся при смешивании растворов (для полной воспроизводимости раствор diketона необходимо добавлять в раствор тиомочевинны) желтый осадок отфильтровывали, промывали 100 – 200 мл горячего ацетона и сушили в вакуумном шкафу при 30°C в течение 2 – 3 ч. Получали 1.42 г (92%) желтого, очень легкого твердого аморфного вещества, разлагающегося при нагревании, которому была приписана структурная формула 5. Рассчитано: C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>5</sub>: C, 21.09; H, 3.19; Cl, 22.68; N, 22.36; S, 25.56. Найдено: C, 21.08; H, 3.03; Cl, 23.01; N, 21.99; S, 25.34.

#### Библиографический список

1. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир. 1977. С 523.
2. Craig D. P.J. Chem. Soc., 1959, 997.; E.Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* 1964, 21, 1923.
3. Талзи В. П., Монгузова Г. В. ЖОХ, 1992, т. 62, вып. 9. С. 2015 – 2018.
4. E.F.McBee, J.O.Stoffer, H.P.Braendlin, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 4540. E.F.McBee, H.E.Ungnade, H.Rakoff, K.J.Dingbergs, *Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 4378.

5. Гунбин В. Н. // Исследование и разработка технологии получения хлорангидридов карбоновых кислот и циклических кетонов на основе полихлоруглеродов. Дисс. Уфимского нефтяного института, канд. техн. наук. Уфа. 1979. 193 с.

6. Мельников Н. Н., Новожилова К. В., Пылова Т. Н. Химические средства защиты растений. Справочник. М.: Химия. 1980. С. 278

7. A.Roedig, *Lieb. Ann.* 1950, 569, 161.
8. E.F.McBee, C.W.Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* 1956, 78, 489.
9. Чернова А. Н., Симонов В. Д., Алямкина Ю. Н., Минуллин З. М. // ЖОХ. 1979. Т.15. Вып. 3. С. 512-516.
10. Масленников Е. И. // Синтез, реакции и свойства некоторых непредельных серасодержащих полихлорированных соединений. Дисс. Всесоюзного научно - исследовательского института химических средств защиты растений, канд. хим. наук. Москва. 1981. 193 с
11. Симонов В. Д., Коновалова Г. М. // ЖОХ. 1981. Т. 17. Вып. 9. С. 1866-1869.
12. Гунбин В. Н., Талзи В. П., Гудошников С. К., Барышева Н. А. // ЖОХ, 1983, т.19, вып. 3, с. 531 – 534.
13. Талзи В. П., Гудошников С. К., Бек Н. О., Гунбин В. Н. // – ЖОХ, 1984, т. 20, вып. 7, с. 1145 – 1152.
14. Талзи В. П., Бек Н. О., Гудошников С. К., Сафарова В. И. // ЖОХ, 1989, т. 25, вып. 4, с. 767 - 770
15. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. - М.: Химия, 1983. - Т. 5. - С. 646-667.
16. M.Ohta, H.Kato, 'Nonbenzoid Aromatics', ed. by I D.Snyder, Academic Press: New York. 1969. P. 117.
17. Тареп А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1981. С. 332.

Статья поступила в редакцию 10.11.06 г.  
© В.П. Талзи.

## Книжная полка

Аппарат воздушного охлаждения сырого газа с внешней рециркуляцией воздуха / Давлетов К.М., Кононов В.И. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. - 284 с.

В книге изложены теоретические и методические основы расчетов аппаратов воздушного охлаждения газа с внешней циркуляцией воздуха в режиме автоматического жалюзийного регулирования. На основе разработанной замкнутой математической модели теплоаэродинамических процессов в аппаратах воздушного охлаждения выполнен теоретический анализ влияния основных параметров регулирующих органов на характеристики рециркуляционного регулирования. Приведены результаты аналитических исследований расходно-рециркуляционных и температурно-расходных характеристик аппаратов с внешней рециркуляцией воздуха. Исследованы влияния неоднородности продольных полей входных температур и расхода воздуха на внутренние тепловые параметры аппаратов. Представлены результаты испытаний опытного образца с внешней рециркуляцией воздуха и сравнения их с расчетными.

Книга может быть полезна специалистам, занимающимся расчетом и проектированием аппаратов воздушного охлаждения газа, а также инженерно-техническим работникам нефтегазовой промышленности.



# АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ GaAs-ZnSe

Приведены результаты исследований взаимодействия аммиака с поверхностью системы GaAs-ZnSe, выполненных адсорбционным и термодесорбционным методами с привлечением метода ЭПР, хроматографического и масс-спектрометрического анализов. Получены зависимости величины адсорбции и прочности связи аммиака с поверхностью от состава системы. Показано, что центрами адсорбции аммиака при низких температурах являются остаточная адсорбированная вода и ОН- группы, при высоких — координационно-ненасыщенные атомы поверхности.

Для контроля за состоянием окружающей среды и газового анализа перспективно использование сенсоров-датчиков на основе полупроводниковых материалов, генерирующих аналитический сигнал, интенсивность которого зависит от концентрации определяемого вещества в объекте. При этом важно иметь сведения о состоянии поверхности таких материалов и ее изменении вследствие взаимодействия с различными газами.

В данной работе рассмотрены результаты исследований взаимодействия аммиака с поверхностью твердых растворов (наряду с исходными бинарными компонентами) системы GaAs-ZnSe. Эта система образована изoelekтронными аналогами и относится к твердым растворам гетеровалентного замещения [1]. Ранее были изучены ее взаимодействия с такими газами как кислород, водород, пары воды [2], поэтому целесообразным представлялось расширить их арсенал, включить в него аммиак — типичный донор электронов и важнейший компонент окружающей среды.

Твердые растворы GaAs-ZnSe с соотношением компонентов 3:1, 1:1, 1:3 получали методом изотермической диффузии тщательно перемешанных компонентов в эвакуированных до 0,1 Па ампулах из

оптического кварца при 1473 К. Аммиак получали разложением сульфата аммония свежеприготовленным оксидом кальция с последующей очисткой. Адсорбцию изучали в вакуумной установке [3] в интервале температур 293 — 623 К с привлечением метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре "Рубин" с рабочей частотой 9,4 ГГц. Образцы перед адсорбцией подвергали стандартной тренировке при 653 К в вакууме 0,00013 Па в течение 20 часов. Термодесорбцию адсорбированного на стандартно оттермированных образцах аммиака проводили в линейном режиме нагрева на установке, содержащей проточную и статическую части. Анализ продуктов термодесорбции осуществляли масс-спектрометрическим и хроматографическим методами.

Проведенные исследования показали: величина адсорбции аммиака уменьшается в ряду: GaAs > 0,5GaAs-0,5ZnSe > 0,75GaAs-0,25ZnSe > ZnSe > 0,25GaAs-0,75ZnSe (рис. 1). Зависимости величины адсорбции от температуры в интервале 293-623 К имеют вид нисходящих кривых, указывая на обратимость процесса. Однако несовпадение кривых при проведении его в прямом и обратном направлении говорит о некотором вкладе необратимой химической адсорбции. Об этом же свидетельствуют и величины теплот адсорбции, составляющие в рассмотренном интервале температур и запылений от 13 до 42 кДж/моль, что соответствует химической природе

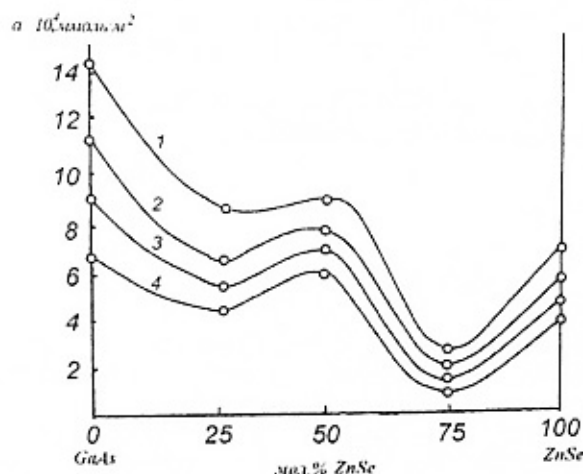


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции аммиака от состава при различных температурах: 1 — 295; 2 — 373; 3 — 423; 4 — 523 К

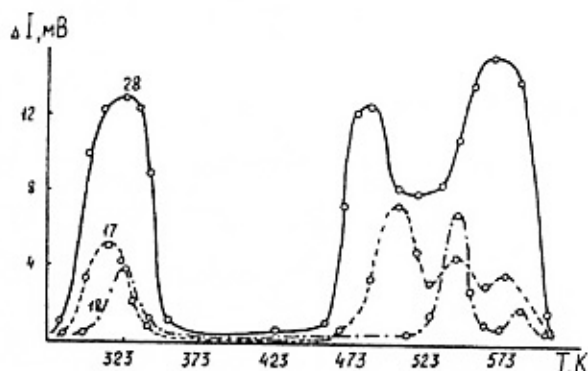
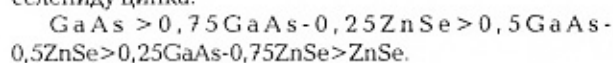


Рис. 2. Масс-спектр аммиака, десорбированного с поверхности твердого раствора 0,25 GaAs — 0,75 ZnSe

процесса в системах "газ — полупроводник ряда германия" [2].

По величинам теплот адсорбции можно оценить прочность адсорбционного взаимодействия: она меняется плавно, уменьшаясь от арсенида галлия к селениду цинка:



С увеличением степени заполнения поверхности происходит падение теплот адсорбции, то есть центры адсорбции по отношению к данному газу энергетически неоднородны.

Об этом же свидетельствуют и данные термодесорбционных измерений: на хроматограммах образцов присутствуют три пика: один при температуре 303 К, другие два — более слабо разрешенные, в интервале 353 — 393 К. Эти пики соответствуют трем формам адсорбированного аммиака, отличающимся энергией активации десорбции.

В масс-спектрах продуктов термодесорбции также проявляется не менее трех форм адсорбированного на данных образцах аммиака. При этом обращает на себя внимание некоторое различие в поведении поверхностей компонентов системы GaAs-ZnSe. Так, в масс-спектре арсенида галлия присутствует масса 17, которую можно отнести к адсорбированному аммиаку, и в небольших количествах масса 18, обусловленная примесью воды в газообразном аммиаке. В масс-спектре селенида цинка и твердого раствора 0,25GaAs-0,75ZnSe кроме масс 17 и 18 наблюдается проявление массы 28 (оксид углерода + азот). Ее присутствие логично связать с частичным разложением аммиака (в контрольном опыте без предварительной адсорбции аммиака эта масса не проявляется). Причем на твердом растворе 0,25GaAs — 0,75ZnSe (рис. 2) разложение начинается при более низких температурах, чем на селениде цинка и максимумы выделения массы 28 примерно совпадают по температурам с максимумами массы 17. Такое различное поведение поверхности образцов обусловлено их различной химической природой, а для твердых растворов — значительной неупорядоченностью структуры. Интенсивность и, соответственно, площадь пиков термодесорбции аммиака, особенно при температурах близких к комнатным, на арсениде галлия больше, чем на селениде цинка и твердых растворах. Это согласуется с результатами прямых адсорбционных измерений.

На частичное разложение аммиака указывают порядок и энергия активации десорбции: при низких температурах термодесорбция подчиняется уравнению первого порядка, энергия активации составляет 12 — 21 кДж/моль, при высоких — уравнению второго порядка (энергия активации 63 — 67 кДж/моль).

При низких температурах, скорее всего, происходит взаимодействие аммиака с остаточной адсорбированной водой и группами OH, при высоких — с координационно-ненасыщенными атомами поверхности.

Эти соображения подтверждают результаты исследования акцепторных характеристик поверхности твердых растворов данной системы методом электронного парамагнитного резонанса. Спектры ЭПР на термоваккумированных образцах представляют собой симметричные синглеты с g-фактором, равным 2,00 и шириной 6,5 Эрстед. Форма сигнала близка к лоренцевой. Эти особенности сигнала позволяют предположить, что ответственными за него выступают так называемые F-центры. Такими центрами на алмазоподобных полупроводниках являются электроны, локализованные на вакансиях атомов металлоида [4]. Концентрация последних возрастает при термоваккумировании образцов за счет испарения поверхностных атомов мышьяка и селена, а также за счет удаления примесей, «гасивших» F-центры. После адсорбции аммиака форма сигнала сохраняется, а интенсивность возрастает, то есть растет концентрация парамагнитных центров. Это возможно при донорно-акцепторном взаимодействии аммиака с поверхностью образцов.

Таким образом, учитывая адсорбционную активность компонентов полупроводниковой системы GaAs-ZnSe по отношению к аммиаку, можно использовать их как материалы для сенсорных элементов в газовом анализе.

#### Библиографический список

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984. — 116 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. — Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1984. — 148 с.
3. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. — Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1995. — 304 с.
4. Кировская И.А., Пименова А.Н. Магнитные исследования адсорбции на поверхности алмазоподобных полупроводников. — Сорбция и хроматография. — М.: Наука, 1979, с.54 — 57.

**КИРОВСКАЯ Ирина Алексеевна**, доктор химических наук, профессор, засл. деятель науки и техники РФ, зав. кафедрой физической химии ОмГТУ.

**ЮРЬЕВА Алла Владимировна**, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ОмГТУ.

Статья поступила в редакцию 13.11.06 г.

© Кировская И.А., Юрьева А.В.

## Книжная полка

**Боресков Георгий Константинович.** - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. - 356 с.

Книга посвящена 100-летию со дня рождения выдающегося ученого и инженера в области катализа и химической технологии, академика Георгия Константиновича Борескова (1907 — 1984). Она является дополненным и переработанным изданием книги «Академик Георгий Константинович Боресков. Очерки, материалы, воспоминания» (Новосибирск, 1997). В очерках и воспоминаниях учеников, сотрудников и журналистов отражен творческий путь ученого, неразрывно связанный со становлением и развитием в нашей стране химической промышленности и науки о катализе. Воспоминания учеников и близких людей позволяют воссоздать образ крупного ученого, мудрого учителя и замечательного человека.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, интересующихся историей развития отечественной науки, жизнью и деятельностью выдающихся ученых.

## АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ НА ОКСИДАХ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

Объемным методом изучена адсорбция кислорода и водорода на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ . На основе анализа опытных зависимостей, термодинамических и кинетических характеристик адсорбции установлены механизм и закономерности адсорбционных процессов в зависимости от условий протекания и свойств оксидов.

Величина адсорбции газов на всех компонентах невелика и имеет порядок  $\alpha \cdot 10^{-5}$  ммоль/м<sup>2</sup>. Степень покрытия поверхности, как правило, менее 1%. Уже этот факт позволяет предположить, что  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  сорбируются на поверхности оксидов, а не растворяются в нем. Кривые изобар адсорбции кислорода и водорода имеют довольно сложный характер, что говорит о наличии смешанной адсорбции рис. 1. При низких температурах протекает физическая адсорбция. При остальных температурах имеет место хемосорбция. При адсорбции кислорода на анатазе не наблюдается ярко выраженного минимума. В данном случае ход изобар свидетельствует о наличии промежуточной области, в которой происходит сосуществование Ван-дер-ваальсовой и химической адсорбции.

Теплоты предполагаемой обратимой физической адсорбции рассчитывались с помощью уравнения Клайперона-Клаузиуса [1]. Полученные числовые значения теплот адсорбции оказались порядка теплот конденсации. Используя уравнение типа Беринга-Серпинского [2], были определены теплоты адсорбции для всей изученной области температур. Расчеты показали, что теплоты адсорбции, найденные двумя способами при одинаковых условиях, близки по абсолютной величине и одинаково изменяются с заполнением (с ростом покрытия падают). Численные значения теплот адсорбции для предполагаемой химической адсорбции составили 20–100 кДж/моль, что говорит о наличии акта химического взаимодействия. Кинетические исследования с использо-

ванием уравнения Рогинского подтверждают сделанные выводы: с одной стороны, о наличии в данных условиях хемосорбции, а, с другой стороны, о неоднородном характере поверхности адсорбентов. Рассчитанные энергии активации составили 66–96 кДж/моль для анатаза, оксидов циркония и гафния; 16–33 кДж/моль для рутила при адсорбции кислорода. Близкие к последнему интервалу были получены значения энергии активации для  $\text{HfO}_2$  при адсорбции водорода. Энергии активации адсорбции возрастают с ростом заполнения поверхности, что может быть вызвано изменением типа связи химически адсорбированного кислорода и водорода.

По С.З. Рогинскому, в кинетике адсорбции на однородных поверхностях возможны три основных типа процессов. Развивающиеся на поверхности оксидов адсорбционные процессы можно отнести ко второму типу. Определение типа адсорбционного процесса дает возможность оценить характер связи теплоты адсорбции с энергией активации. Последняя имеет линейный вид.

В табл. 1. представлены экспериментальные данные по адсорбционной активности оксидов.

Сравнение адсорбционной способности оксидов подгруппы титана по отношению к водороду и кислороду при примерно равных начальных давлениях позволяет отметить следующее. Имеет место близость адсорбционных активностей образцов, поскольку величины адсорбции одного порядка и отличаются между собой в 1,5–3 раза. Очевидно близость адсорбционных свойств, как и других свойств (например, физических, физико-химических), обусловлена общностью основного (ковалентного) типа химической связи. Величины адсорбции водорода и кислорода изменяются соответственно в последовательности:

$$\alpha_{\text{TiO}_2(\text{p})} > \alpha_{\text{TiO}_2(\text{an})} > \alpha_{\text{HfO}_2} > \alpha_{\text{ZrO}_2}.$$

Таблица 1

Сравнительная адсорбционная активность оксидов

Т опыта = 573 К адсорбент	Начальное давление 189,3–203,9 Па	Начальное давление 213,3–239,9 Па
	$\alpha \cdot 10^{-5}$ ммоль/м <sup>2</sup> кислород	$\alpha \cdot 10^{-5}$ ммоль/м <sup>2</sup> водород
$\text{TiO}_2$ (рутил)	5,6	16
$\text{TiO}_2$ (анатаз)	4,8	8,2
$\text{HfO}_2$	4,4	7,4
$\text{ZrO}_2$	2,9	2,6

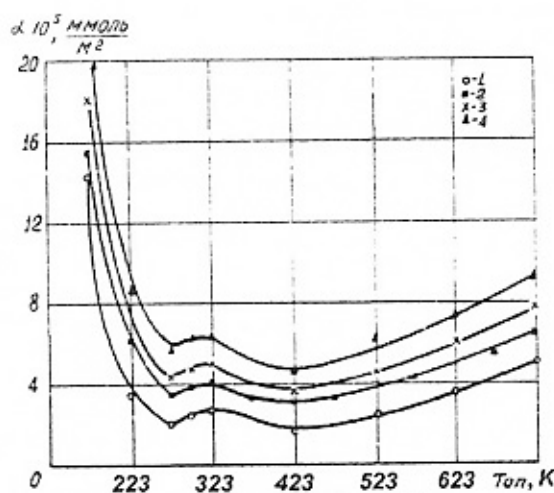


Рис. 1. Адсорбция  $\text{O}_2$  на  $\text{HfO}_2$  в зависимости от температуры при начальных давлениях: 1 – 186,15; 2 – 204,11; 3 – 296,50; 4 – 314,64 Па



Закономерное изменение адсорбционной способности оксидов, является следствием нарастания ионной связи в пределах основного ковалентного типа взаимодействия. В случае оксидов циркония и гафния наблюдается обращение в величинах адсорбции газов. Такое изменение адсорбционной способности последних, а также различие в поведении рутила и анатаза может быть связано с неодинаковой степенью дефектности кристаллической решетки, различной дефектностью [3], а также значительным различием в величине удельной поверхности: 159; 11,4; 35; 45,7 м<sup>2</sup>/г соответственно. На адсорбционные свойства поверхности, кроме того, оказывают влияние присутствие различных функциональных групп, в частности, гидроксильных групп, границы удаления которых достаточно велики. То, что величины адсорбции водорода и кислорода изменяются в одном направлении говорит о сложности адсорбционного процесса. Так, в частности, из-за заметного веса ионного состояния TiO<sub>2</sub> при адсорбции существенную роль начинает играть взаимо-

действие носителей с поляризованными оптическими колебаниями решетки [4]. Последнее может привести к существенно другим закономерностям.

#### Библиографический список

1. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. — 300 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2001. — 175 с.
3. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1975. — 302 с.
4. Бурбулявичус А.И., Зарифьянц Ю.А. и др. Исследование механизма адсорбции донорных молекул на поверхности рутила // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14. Вып. 16. — С. 1526 — 1531.

**СКРИПКО Тамара Васильевна**, к.х.н., доцент кафедры физической химии.

Статья поступила в редакцию 14.11.06 г.  
© Скрипко Т.В.

УДК 66.081/628.3

**Л.Н. АДДЕВА  
М.В. ОДИНЦОВА  
Д.А. СЕНИЦИН**

Омский государственный  
университет им. Ф.М. Достоевского

## СОРБЕНТ ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВЫХ ОРЕХОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

В статье рассмотрена возможность получения эксорбента из отходов растительного происхождения — скорлупы кедровых орехов. Экспериментально установлено, что данный сорбент можно использовать для удаления нефтепродуктов из сточных вод.

Для решения проблемы комплексного использования растительного сырья из образующихся растительных отходов могут быть получены эксорбенты путем их термической переработки. Такие эксорбенты, обладающие гидрофобной поверхностью, могут использоваться для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Известно, что для получения эксорбентов подобного назначения могут быть использованы рисовая, гречишная лузга и другие растительные отходы [1]. Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения эксорбентов из скорлупы кедровых орехов для очистки сточных вод от нефтепродуктов, в связи с тем что в Сибирском регионе образуются ежегодно миллионы тонн таких отходов, которые практически не утилизируются. К тому же проблема очистки сточных вод от нефтепродуктов стоит довольно остро.

Для получения сорбента проводили термическую обработку скорлупы кедровых орехов в муфельной печи при доступе воздуха в течение 30 минут при следующих температурах: 150°, 200°, 250°, 300°, 400°С. Затем скорлупа, обработанная при температурах 150 - 300°С, была испытана в качестве сорбента. При

температуре выше 300° наблюдается озоление скорлупы кедровых орехов.

Нами рассматривалась возможность использования термообработанной скорлупы кедровых орехов для сбора нефтепродуктов, разлитых на поверхности, растворенных в воде и находящихся в воде в виде водно-нефтяных эмульсий. В качестве нефтепродукта использовалось дизельное топливо.

Определение сорбционной способности углеродного материала при сборе нефтепродуктов (дизельного топлива) с поверхности воды проводили следующим образом. В химический стакан наливали 300 мл воды и добавляли 10 г дизельного топлива ( $\rho = 0,810 \text{ г/см}^3$ ,  $V = 12,35 \text{ мл}$ ) с получением размытого нефтяного пятна. Затем на размытое нефтяное пятно наносили 1 г сорбента (размер частиц 1 мм). Сорбент с размерами частиц 1 мм удерживается на поверхности воды в течение 47 часов. Установленное время достижения адсорбционного равновесия составляет 10 мин. По истечении времени насыщенный нефтепродуктом сорбент собирают механически с поверхности воды и выдерживают 10 минут на фильтре, затем определяют увеличение массы сорбента. Полученные результаты представлены в таблице 1.



Таблица 1  
Эффективность удаления нефтепродукта с поверхности воды

температура приготовления сорбента, °С	150	200	300	400
масса сорбировавшихся нефтепродуктов, г/г	2,1	2,15	3,6	3,6

Таблица 2  
Влияние фракционного состава сорбентов на величину сорбции нефтепродукта

диаметр зерен, мм	масса собранного нефтепродукта, г/г
3,0	3,0
2,0	3,5
1,0	4,6
0,6	1,8
0,06	1,6

Из таблицы 1 следует, что сорбент, полученный при температуре 300°С, обладает наибольшей сорбционной емкостью 3,6 г/г. В таблице 2 приведены данные по емкости сорбента различного фракционного состава.

Наибольшей сорбционной емкостью 4,6 г/г обладает фракция сорбента диаметром 1 мм, т.е. полученный углеродный материал может быть рекомендован для сбора нефтепродуктов с поверхности воды.

Затем рассматривали возможность сорбции растворимых нефтепродуктов на полученном сорбенте. Готовили водный раствор нефтепродуктов (2,5 л дистиллированной воды смешивали с 300 мл нефтепродукта и оставляли на 2-3 дня для насыщения воды растворимыми нефтепродуктами). Содержание нефтепродуктов в воде определяли спектрофотометрическим методом [2]. Для построения изотермы готовили растворы следующих концентраций: 7,2; 14,4; 36; 72 мг/л. В растворы объемом 30 мл помещают сорбент массой 1 г и оставляют на сутки, после отделения сорбента от раствора, определяют остаточное содержание нефтепродукта в воде. На рис. 1 представлена изотерма адсорбции нефтепродуктов. Исходя из литературных данных [3,4], полученная изотерма относится по классификации Гильса к изотермам S типа. Изотерма имеет такой вид, если взаимодействие между адсорбированными молекулами больше сил взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом, при этом энергия активации возрастает и совместная адсорбция описывается изотермой S типа. В этом случае молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности в виде цепей и кластеров. Изотермы адсорбции жидких растворенных веществ

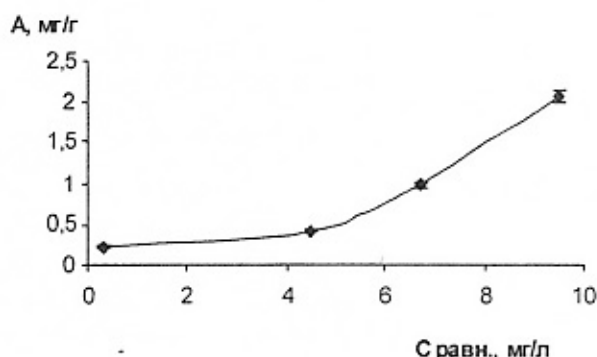


Рис. 1. Изотерма адсорбции нефтепродуктов

часто имеют S форму (адсорбция быстро увеличивается по мере достижения предела растворимости). В практике инженерных исследований и расчетов часто используют простое эмпирическое уравнение Фрейндлиха вида  $A = K \cdot C^{1/n}$ , где  $K$  – константа равновесия, характеризующая прочность адсорбции;  $1/n$  – степень нелинейности изотермы. Сорбция растворенных нефтепродуктов в нашем случае описывается уравнением Фрейндлиха:  $A = 0,31 \cdot C^{0,67}$ . Достижимая емкость составляет 1,9 мг/г, остаточное содержание нефтепродуктов 9,5 мг/л, степень очистки составляет 87%.

Одним из наиболее перспективных способов очистки водных растворов от нефтепродуктов, находящихся в эмульгированном состоянии является процесс, основанный на коалесценции. При фильтровании воды, содержащей нефтепродукты в виде эмульсии, через коалесцирующую насадку частицы нефтепродуктов вступают в контакт с поверхностью материала насадки, осаждаются на ней и накапливаются в виде пленки за счет адгезионного взаимодействия, а затем отрываются под гидродинамическим воздействием потока эмульсии и выносятся из насадки в виде укрупненных капель. Очевидно, что для водонефтяных эмульсий поверхность коалесцирующего материала должна быть гидрофобной, поэтому на практике для этих целей используются стеклянные шарики, гранулы полиэтилена, полипропилена и полистирола, гидрофобизированный песок, стекловата [5,6]. Такую поверхность имеет термообработанная скорлупа кедровых орехов. В эксперименте использовали термически обработанную, неизмельченную скорлупу кедровых орехов.

Для приготовления эмульсии нефтепродуктов готовили растворы, содержащие 200 мл дистиллированной воды и 30,0 мл дизельного топлива. Полученные растворы интенсивно встряхивали 30-40 минут до образования устойчивой эмульсии и затем пропускали через слой эксорбента, помещенного в колонку слоем 4 см (диаметр и высота колонки

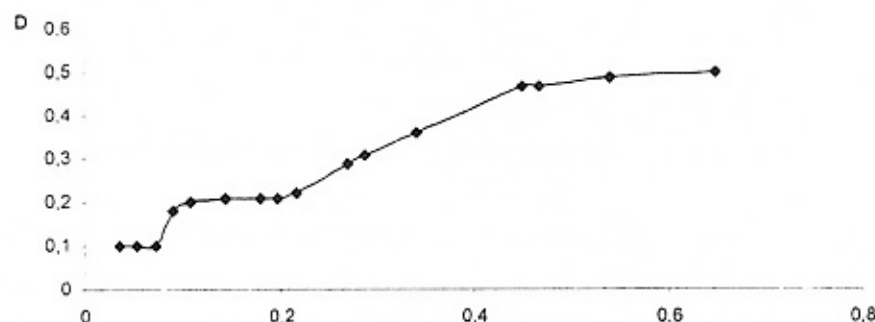


Рис. 2. Зависимость оптической плотности эмульсии от объема раствора, пропущенного через колонку

составляли соответственно 3 и 14 см, масса сорбента 23 г, исходное содержание нефтепродуктов 2,5 г/л, скорость пропускания 0,18 л/час). Разрушение эмульсии контролировали по изменению оптической плотности (на приборе КФК-3 при длине волны 315 нм). Оптическая плотность исходного раствора составляет 0,5 единиц. Периодически отбирали пробы и определяли в них концентрацию нефтепродуктов спектрофотометрическим методом. На рис. 2 представлен график зависимости оптической плотности эмульсии от пропущенного объема раствора через колонку.

Из полученных данных следует, что данный сорбент способен эффективно разрушать водно-нефтяную эмульсию. На начальном этапе (при пропускании 54 мл эмульсии) углеродный материал извлекает растворенные в воде нефтепродукты, понижая их общее содержание в воде до 16 мг/л, затем наблюдается увеличение концентрации нефтепродуктов в воде, при этом на поверхности воды после пропускания через колонку появляется слой нефтепродуктов, что говорит о расслоении эмульсии на термообработанной скорлупе кедровых орехов. При пропускании 220 мл эмульсии концентрация нефтепродукта в воде составляет 650 мг/л, что соответствует концентрации нефтепродукта в насыщенном растворе. При увеличении пропущенного объема до 470 мл мутность пропущенного через колонку раствора возрастает вплоть до полного пропускания нефтепродукта (до 2,5 г/л) что соответствует содержанию растворенных в воде нефтепродуктов в модельной эмульсии, при этом после пропускания 470 мл на сорбенте остается 0,3 г/г нефтепродукта.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что обработанная при 300°C скорлупа кедровых орехов, используемая в качестве сорбента и коалесцирующего фильтра, представляет собой

эффективный дешевый и доступный материал для очистки сточной воды от нефтепродуктов. Использование данного сорбента на предприятиях г. Омска актуально, так как в Омском регионе ведется добыча и переработка нефти и зачастую в производственных водах наблюдается повышенное содержание нефтепродуктов.

#### Библиографический список

1. Щепакин М.Б., Мишулин Г.М., Гафаров И.Г. и др. Эко-сорбент как продукт управления ресурсами региона // Экология и промышленность России. 2001. Декабрь, С.20-25.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. 448с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1980. 326с.
4. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. - Л.: Химия, 1982. 168с.
5. Сизиков А.М., Адеева Л.Н., Носенко В.Н. Способ получения сорбента для очистки сточных вод от нефти. Авторское свидетельство №213934, Омск: ОмГУ, 1992. 8 с.
6. Никитин Ю.М., Соколов А.Г. Физико-химические условия применения коалесцирующих устройств для очистки нефтесодержащих сточных вод // Разработка, эксплуатация и обустройство нефтяных месторождений: Тр. ОАО Гибровосток-нефти, Самара, 2003. С. 123-130.

**АДЕЕВА Людмила Никифоровна**, д.т.н., профессор кафедры неорганической химии.

**ОДИНЦОВА Мария Владимировна**, аспирантка химического факультета.

**СИНИЦИН Дмитрий Александрович**, студент химического факультета.

Статья поступила в редакцию 15.11.06 г.

© Адеева Л.Н., Одинцова М.В., Синицин Д.А.

## Российские научные журналы

### "Химия в интересах устойчивого развития"

Главный редактор: чл.-кор. РАН Н.З. Ляхов

Международный научный журнал основан в 1993 г. академиком В.А. Колтюгом.

Учредитель — Сибирское отделение РАН.

В журнале публикуются оригинальные научные сообщения и обзоры по химии процессов, представляющих основу принципиально новых технологий, создаваемых в интересах устойчивого развития, или усовершенствования действующих, сохранения природной среды, экономии ресурсов, энергосбережения.

В рубрикаторе журнала предполагаются следующие разделы:

- \* безотходные и малоотходные химические процессы;
- \* вторичные химические продукты и их использование;
- \* химия без растворителей;
- \* энергосбережение в химической промышленности;
- \* химические методы получения синтетических топлив;
- \* химия объектов среды обитания человека;
- \* химические аспекты безопасности;
- \* природные химические индикаторы глобальных изменений окружающей среды;
- \* научные дискуссии;
- \* свободная трибуна;

Журнал выходит на русском и английском языках. Количество номеров в год - 6. Индекс в каталоге "Роспечати" — 73457.

Адрес редакции: Россия, 630090, Новосибирск, Морской проспект, 2, Журнал "Химия в интересах устойчивого развития". Тел.: (383) 330-05-70; E-mail: csd@ad-sbras.nsc.ru

Подписаться на журнал вы можете в Издательстве СО РАН или редакции журнала. Отдел маркетинга: Ардеева Альбина Витальевна. Тел./Факс: (383) 330-17-58; Факс: (383) 333-37-55. E-mail: sprice@ad-sbras.nsc.ru