

Таблица 4. Поглощение диоксида серы из дымовых газов N-метилпирролидоном при 20°C

Парциальное давление P_{SO_2} , Па	Количество абсорбированного SO_2				
	$n \text{ SO}_2/1000$ м ³ газа (смеси)	моль $\text{SO}_2/$ кг НМП	m НМП/1000 нм ³ газа	г $\text{SO}_2/$ кг НМП	нм ³ $\text{SO}_2/$ т НМП
67	27,4	0,049	0,56	3,10	1,08
133	54,8	0,097	0,56	6,21	2,17
267	109,5	0,194		12,42	4,34
400	164,3	0,291		18,64	6,51
533	219,1	0,388		24,85	8,69
667	273,8	0,485		31,07	10,86
933	383,4	0,680		43,50	15,22
1333	547,7	0,971		62,14	21,74

Таким образом, содержащиеся в дымовом газе водяные пары будут незначительно ухудшать поглотительную способность предлагаемого для извлечения SO_2 из дымовых газов абсорбента.

Интересно отметить, что N-метилпирролидон хорошо регенерируется от SO_2 при повышении температуры. При температуре выше 100°C продувкой воздухом можно удалить практически весь диоксид серы из N-метилпирролидона, и получив газ с высоким содержанием SO_2 направить его на дальнейшую переработку.

Таким образом, N-метилпирролидон является весьма перспективным поглотителем кислых компонентов из отходящих газовых потоков промышленных производств.

Литература

1. Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С. Очистка газа. — М.: Изд. Недра, 1968. — 532 с.
2. Процесс "Purisol" // Hydrocarbon Process, 1979. — V. 59. — N 4. — P. 117–119.
3. Исследование физико-химических основ процессов очистки газов от сероводорода, двуокси углерода и других компонентов органическими поглотителями. Отчет по х/т 77-231, Донецк, 1979. — 89 с.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. — М.: Химия, 1976. — 472 с.
5. Богословский В.Е., Микалюк Г.И., Шамалин А.И. // ЖПХ, 1972. — LVX. — С. 1154–1157.
6. Афанасенко Л.Д., Ярым-Агаев Н.Л., Калиниченко В.П., Куковинец Е.В. Методика создания серосодержащих газовых потоков с постоянным содержанием кислых компонентов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2008. — Вип. 137. — С. 105–108.
7. Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г., Поваляева Н.В. Растворимость сероводорода в N-метилпирролидоне // ЖПХ, 1980. — № 11. — С. 2456–2461.

© Куковинец Е.В., Калиниченко В.П., Ярым-Агаев Н.Л.,
Афанасенко Л.Д., Кац Г.Е., 2010

Поступила в редакцию 25.12.2009 г.

УДК 547.9+541.63+538.27

**Пехтерева Т.М., Суйков С.Ю., Галат В.Ф., Папаянина Е.С., Зимцев С.П.,
Зернова Г.Б.** (ИнФОРУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

УСТАНОВЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ И ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА 3,4-ЭПОКСИКАРАНА МЕТОДАМИ 1D И 2D ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Для 3,4-эпоксикарана установлена геометрическая структура, выполнено полное отнесение сигналов в спектре ^1H ЯМР, определены значения КССВ НСН, НССН, определена преимущественная конформация.

Ключевые слова: 1D и 2D спектроскопия ЯМР, 3,4-эпоксикаран, отнесение сигналов, структура, конформационный состав.

Исследование пространственного строения органических молекул приобрело исключительную важность в связи с изучением биологически значимых молекулярных и надмолекулярных структур — как природных, так и синтетических — ввиду того, что во многих случаях именно пространственная организация элементов молекулярного образования играет решающую роль в проявлении тех или иных биологических свойств.

Молекулы с напряженными циклическими структурами представляют как правило значительный прикладной интерес и сложный объект для теоретических исследований. Во многих случаях именно пространственная организация элементов молекулярного образования играет решающую роль в проявлении тех или иных биологических свойств. Как было показано в [1] установление геометрических параметров таких структур в виде решения прямой задачи в настоящее время технически невозможно. В исследованиях используется комбинация подходов прямой и обратной задачи. Наиболее широкое применение для установления пространственной структуры молекулы в растворе имеет ЯМР-спектроскопия.

Часто ключевым моментом в решении такой задачи является получение максимально возможного объема информации из спектральных данных, в частности ЯМР, молекул. В случае сложных каркасных молекул, дающих даже на высокопольных приборах сильносвязанные спектры с перекрыванием сигналов разных групп, решение ее требует привлечения различных методов и методик ЯМР и представляет довольно сложную экспериментальную задачу.

Среди каркасных карбоциклических соединений большой интерес вызывают производные терпеноидов, в частности карана [1]. Целью настоящей работы было получение максимально возможного набора ЯМР-спектральных данных для последующего использования их в исследовании структуры 3,4-эпоксикарана.

Ранее в работе [2] проводилось изучение конформации 3,4-эпоксикарана методом ЯМР- ^1H спектроскопии. Поскольку работа была выполнена на спектрометре с частотой 100 MHz, авторам не удалось провести полный анализ спектров и полное отнесение сигналов и констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) ^1H - ^1H с целью установления конформации 3,4-эпоксикарана в растворе. В работах [3,4] приведены ^{13}C -спектральные данные для этого соединения.

ЯМР-спектральный анализ соединения 3,4-эпоксикарана выполнен нами с использованием одномерной 1D спектроскопии: ^1H , ^{13}C , DEPT; двумерной 2D спектроскопии: HETCOR ^1H - ^{13}C (HSQC), COSY, NOESY. Углеродные спектры совпадают с приведенными в работах [3, 4]. Для уточнения значений КССВ ^1H - ^1H применен расчетный метод (с использованием библиотеки fastNMR [5]) моделирования формы линии экспериментального спектра. Химические сдвиги и значения КССВ ^1H - ^1H приведены в таблице 1 и на рисунках 1–4. Получено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных КССВ HCH и HCH гексанового цикла. Согласованность экспериментальных и расчетных протонных спектров иллюстрирует рис. 1.

Использование метода двумерной гетероядерной корреляции HSQC позволило однозначно провести отнесение полос в протонном спектре к каждому из трех циклов молекулы 3,4-эпоксикарана. В качестве спектров гетероядерной корреляции мы применили инверсную методику HSQC(GP) с использованием импульсов магнитного поля. Привлекательной особенностью методики по сравнению с обычным HETCOR экспериментом является значительно меньшее время, что позволяет получать спектры с очень высокими значениями отношения сигнал/шум за приемлемое время (близкое ко времени накопления рутинного спектра 1D ^{13}C).

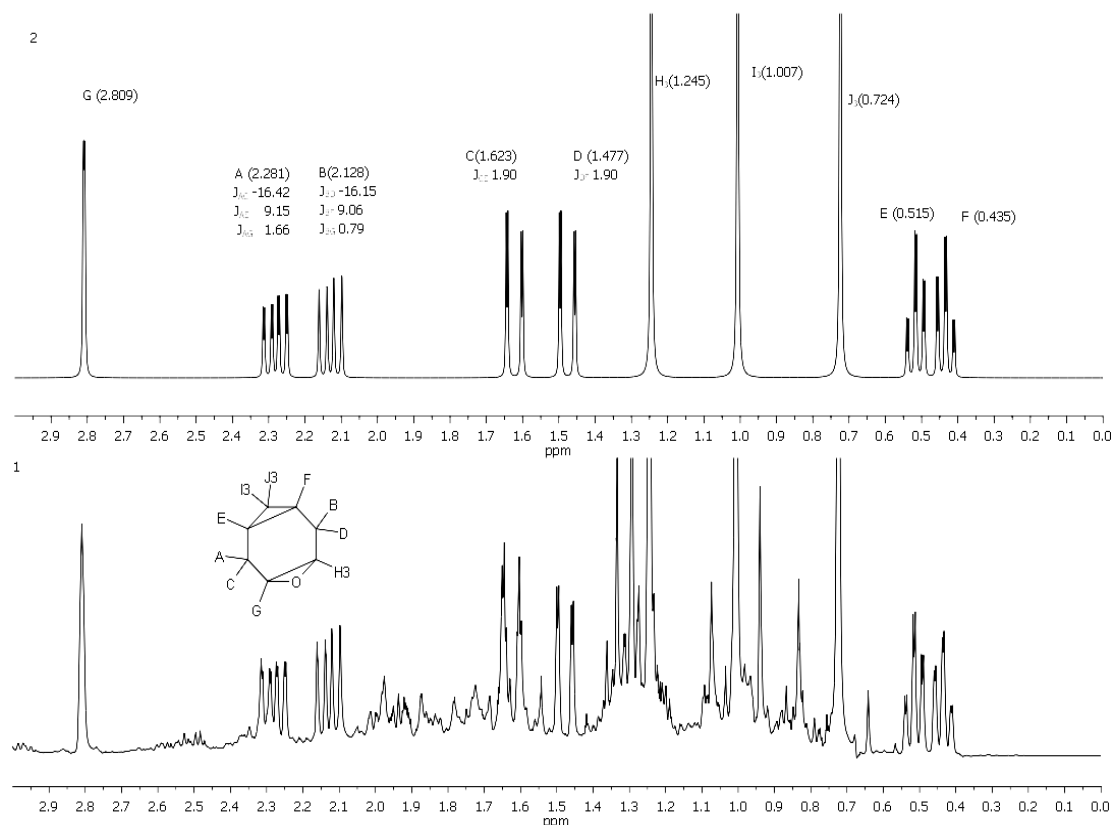


Рис. 1. Экспериментальный(1) и рассчитанный(2) ^1H -ЯМР спектры 3,4-эпоксикарана в растворе CDCl_3 на частоте 400 МГц

Таблица 1. Химические сдвиги ^1H , ^{13}C и КССВ ^1H - ^1H в спектре 3,4-эпоксикарана



№ атома углерода	δ_{H} , м.д. ^б	δ_{H} , м.д. ^в	δ_{C} , м.д. ^б	J_{HH} , Гц ^в
1	0,46	0,435	14,3	$^3J_{1,2a}=1,90; ^3J_{1,2e}=9,06;$
2	1,48(a) 2,14(e)	1,477(a) 2,128(e)	23,5	$^2J_{2,2}=-16,15; ^4J_{2e,4}=0,79;$
3	-	-	54,2	-
4	2,80	2,809	56,7	$^3J_{4,5e}=1,66; ^3J_{4,5a}=0;$
5	1,63(a) 2,31(e)	1,623(a) 2,281(e)	19,4	$^2J_{5,5}=-16,42; ^3J_{5e,6}=9,15; ^3J_{5a,6}=1,90;$
6	0,53	0,515	16,4	
7	-	-	15,6	
8	0,74	0,724	14,6	
9	1,02	1,007	27,9	
10	1,26	1,245	23,1	

Примечание :

а) Спектры записаны на спектрометре ЯМР фирмы «Bruker» Avance II 400 (^1H - 400 MHz, ^{13}C - 100 MHz), в растворе CDCl_3 (5 % моль), температура 293 К.

б) Химические сдвиги приведены в растворе CDCl_3 .

в) Химические сдвиги ^1H и КССВ ^1H - ^1H получены анализом формы линии экспериментального спектра в растворе CDCl_3 с использованием библиотеки fastNMR [5].

Двумерный гомоядерной спектр COSY (рис. 3) обеспечил прямое наблюдение системы ССВ ^1H - ^1H в молекуле соединения.

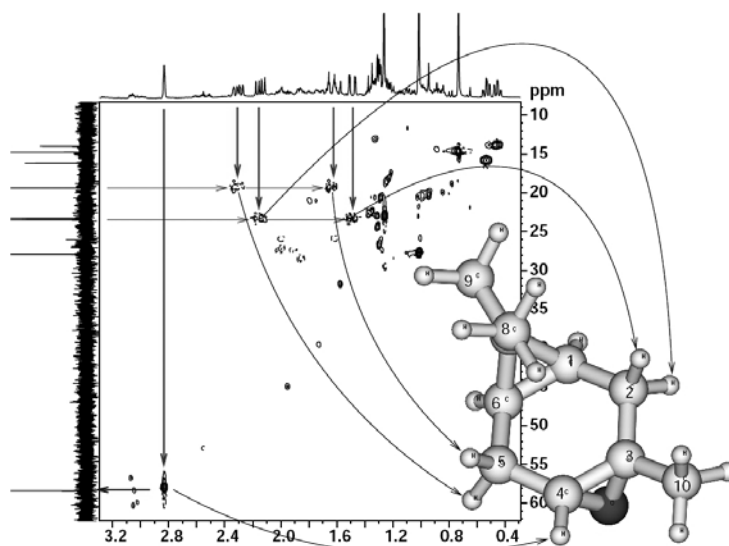


Рис. 2. ЯМР HSQC спектр 3,4-эпоксикарана в растворе CDCl_3 на частоте 400 МГц

Как можно видеть на рис.1, в протонном спектре значительное смещение в сильное поле претерпевают два протона с химсдвигами 0,46 и 0,53 м.д. Сделать отнесение сигналов к H^1 или H^6 протонам позволяет метод HSQC ^1H - ^{13}C (рис. 2). Провести анализ химсдвигов (а) и (е) H^2 и H^5 позволяет также метод гетерокорреляции. Экспериментальные и расчетные значения КССВ HCH , HSSH и HSSCH приведены в табл.1. Для протонов H^1 и H^2 (е) значение вицинальной КССВ HSSH (9,06 Гц.) согласуется с диэдральным углом близким к нулю. Для H^1 и H^2 (а) (КССВ HSSH 1,90 Гц.) диэдральный угол близок к 90° . То же самое мы наблюдаем для H^5 (а и е) с H^6 .

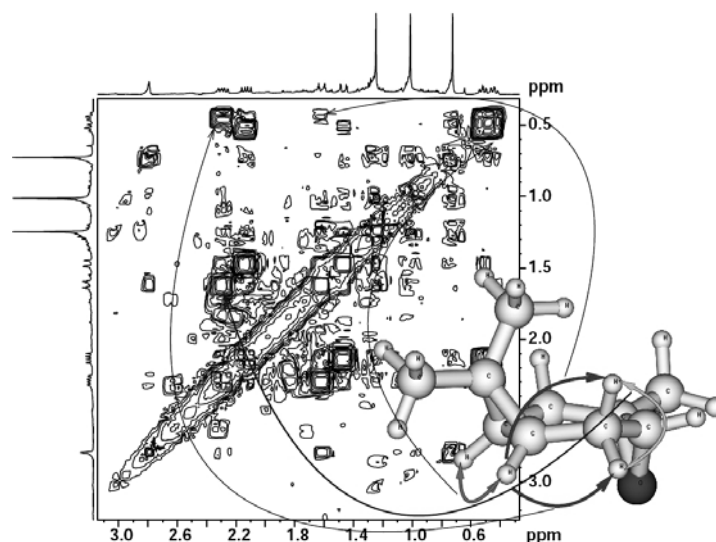


Рис. 3. ЯМР COSYDQ спектр 3,4-эпоксикарана в растворе CDCl_3 на частоте 400 МГц

Известно, что данное соединение может существовать в виде двух изомеров с *цис*- и *транс*-расположением трехчленных циклов. Для каждого изомера предполагаются возможными две конформации — ванны и кресла. Авторы работы [6] высказали предположение для аддукта дихлоркарбена с 3-кареном о преимущественной конформации ванны и *транс*-изомерном расположении трехчленных циклов. В работе [7] для 2-эпоксикарана высказано предположение о *транс*-расположении гемм-диметильной группы пропанового цикла и эпоксидного цикла с конформацией гексанового цикла в форме

полукресла. Однако экспериментальные значения КССВ НСН $H^1/H^2(a,e)$ и соответственно $H^6/H^5(a,e)$ (таблица 1) близки, что не позволяет однозначно ответить на вопрос о конформации молекулы 3,4-эпоксикарана.

В работе [1] высказано предположение о существовании данного соединения в растворе в двух формах: ванны (I) и инвертированной полуванны (II). Причем равновесие смещено в сторону формы II. В [8] высказано предположение о том, что для формы (II) КССВ ${}^4H^5H$ (a,e) будут иметь равные значения.

Полученный нами двумерный спектр NOESY (рис. 4), в котором наблюдаются кросс-пики между H^4 и H^5 (e) и $CH_3(10)$ и $H^2(e)$ свидетельствует в пользу транс-расположения малых циклов и подтверждает конформацию ванны для молекулы 3,4-эпоксикарана. Об этом свидетельствуют также наблюдаемое нами (рис.1, табл.1) в протонном спектре значимое различие КССВ НСН ${}^4H^5H(a,e)$.

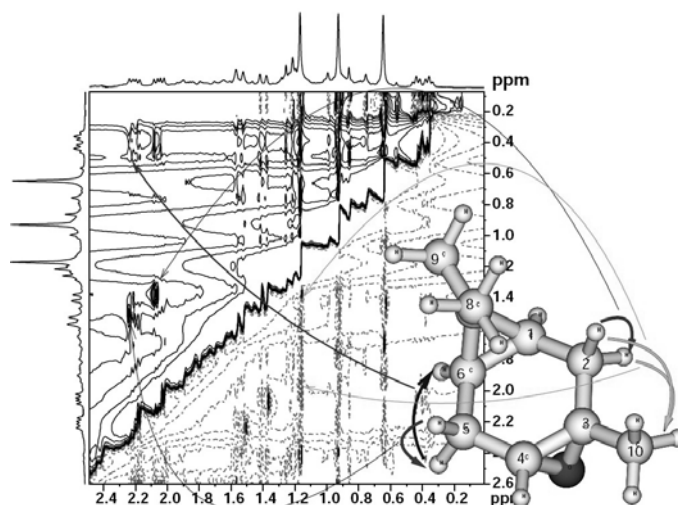


Рис.4. ЯМР NOESY спектр 3,4-эпоксикарана в растворе $CDCl_3$ на частоте 400 МГц

Необходимое для анализа геометрии моделирование было проведено в GAMESS [9].

Таким образом, в работе:

- выполнено полное отнесение сигналов в спектре 1H ЯМР
- определены значения КССВ НСН, НСН
- определена конформация молекулы 3,4-эпоксикарана.

Литература

- 1.Ткачёв А.В. Химия возобновляемого растительного сырья: исследование терпеноидов растений Сибири и дальнего востока: дисс.... докт. хим. наук, 1996. РФ. — Новосибирск, ИОХ СО РАН.
2. Арбузов Б.А., Самитов Ю.Ю., Бикеев Ш.С. О конфигурации и конформациях окисей бициклических терпенов на основе псевдоконтактных химических сдвигов в спектрах ПМР // ДАН СССР, 1974. — Т. 216. — № 3. — С. 550–553.
3. Химические сдвиги ядер ${}^{13}C$ производных бицикло[4.1.0]гептана / Т.И. Пехк, Х.Э. Кооскора, Э.Т. Липпмаа и др. // Весці АН БССР, 1977. — № 1. — С. 96–103.
4. Coxon J.M. Carbon- ${}^{13}C$ Nuclear Magnetic Resonance Spectra of pinane monoterpenoids [Text] / J.M.Coxon, J.Hydes, P.J.Steel // J.Chem.Soc. Perkin Trans. II, 1984. — № 8. — P. 1351–1355.
- 5.Galat V.F. Fast NMR: A Prigh performance NMR simulation tool / V.F.Galat // Book of Abstracts: Methods and applications of computational chemistry. 2nd International symposium. Kyiv, Ukraine, 2-4 july 2007.-Kyiv-Kharkiv, 2007.-P.43- в подзаг:NAS UKRAINE, stc Institute of molekular biology and genetics NAS Ukraine.computational center of molekular structure and internationals, Jackson state university. USA, Technology park» Institute for single crystals». Ukrainian-amerycan laboratory of computational chemistry.

6. Верещагин А.Н. Синтез и строение аддуктов Δ^3 -карена с дигалоид карбенами [Текст] / А.Н.Верещагин, С.Г.Вульфсон, Б.А. Арбузов // Доклады АН СССР, 1967. — Т. 177. — № 5. — С. 1081–1083.

7. Исследование пространственной структуры Δ^4 -карена и его окиси [Текст] / Б.А.Арбузов [и др.] // Изв.АН СССР, сер.хим., 1969. — № 10. — С. 2163–2169.

8. Арбузов Б.А, Самитов Ю.Ю, Аганов Л.В., Клейман Ю.Л. К вопросу о конфигурации, конформациях и температурной зависимости спектров ПМР \ominus - и \oplus -окисей Δ^3 -карена // Доклады АН СССР, 1969. — Т. 184. — № 2. — С. 341–344.

9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. J.Comput.Chem. 14, 1347-1363(1993).

© Пехтерева Т.М., Суйков С.Ю., Галат В.Ф., Папаянина Е.С.,
Зимцев С.П., Зернова Г.Б., 2010

Поступила в редакцию 17.02.2010 г.

УДК 621.794.42:546.56

Даценко В. В. (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

ИЗУЧЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В КИСЛЫХ МЕДНОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучен механизм и кинетика процесса ионизации меди в кислых меднохлоридных растворах. Рассчитаны макрокинетические параметры реакции химического растворения меди в различных растворах. Установлена взаимосвязь между каталитическим характером процесса ионизации меди и межйонными взаимодействиями в растворе.

Ключевые слова: ионизация меди, механизм, кинетика, каталитическая природа растворения.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Изучение механизма и кинетики процесса ионизации меди в кислых меднохлоридных растворах имеет значение не только с позиций развития теоретических представлений о процессе растворения меди в различных средах, но и о поведении других многовалентных металлов в аналогичных условиях. Полученные экспериментальные результаты могут способствовать совершенствованию процесса размерного травления меди и ее сплавов, созданию новых составов травильных растворов с заданными характеристиками, продлению сроков службы травильных растворов за счет увеличения их «емкости» по растворяемому металлу, разработке ресурсосберегающих способов переработки и регенерации отработанных технологических медьсодержащих растворов.

Анализ исследований и публикаций. Общепризнанный автокаталитический механизм ионизации меди, предложенный в работах [1–4], применим к разбавленным растворам меди(II) в присутствии анионов, не образующих комплексов с ионом–катализатором Cu^{2+} . Установленные ранее закономерности нельзя распространить на всю концентрационную область растворов меди, либо применить к растворам, содержащим анионы, образующие комплексы с ионами меди(I) и (II).

Постановка задач исследования. Цель работы заключалась в определении макрокинетических параметров реакции химического растворения меди в различных растворах и определении механизма процесса. Задачами