

ЛИТЕРАТУРА

1. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. С. 266-340.
2. Рейнгард В. Хофман. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979.
3. Шутова Т.Г., Бутовская Г.В., Агабеков В.Е, Мойсейчук К.Л.// Кинетика и катализ. 1996. Т.37. №1. С.34.
4. Gier C.W.// *Communs ACM*. 1971. V.14. №3. P.176.
5. Скаковский Е.Д., Станкевич А.И., Ламоткин С.А., Тычинская Л.Ю., Рыков С.В. // *Общая химия*, 1996. Т.66 Вып. 6. С. 881.
6. Kaptein R.// *J.Amer.Chem.Soc.* 1972. V.94. №18. P6262.
7. Den Hollander J.A.// *Chem.Phys.* 1975. V.10. №1. P.167.
8. Скаковский Е.Д., Рыков С.В., Турецкая Е.А. и др.// *Изв. АН БССР. Сер.хим. наук.*1982. №5. С. 34.
9. Fahr Askar, Braun Walter, Lanfer Allan H.// *3rd int. Conf. Chem. Kinet. Program and Abstr. S1.* 1993. P.126.
10. Fan Liangyon, Ziegler Tom// *J.Amer.Chem.Soc.* 1992, V.114, №27, P.1089.
11. Д.Нонхибел // *Химия свободных радикалов*. М. Мир. 1977. С.213.
12. У.Прайер // *Свободные радикалы*. М. Атомиздат. 1970.
13. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М. Наука. 1971.

УДК 541.8:532.13

А.Э.Щербина, профессор;

Е.И.Грушова, доцент;

А.В.Кучук, студент

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ СОСТАВА ГЛИКОЛЬ - ϵ -КАПРОЛАКТАМ

The result of investigation of thermodynamic properties of binary liquid systems from glicol and ϵ -caprolactam are given

Развитие науки и химической технологии привело к необходимости широкого использования смешанных растворителей как средства управления химическим процессом. Это обусловлено тем, что смешанные растворители обладают широким диапазоном физико-химических, растворяющих и селективных свойств, что позволяет повышать эффективность действующих промышленных установок, получать продукты высокого качества, улучшить экологическую обстановку в химически насыщенных регионах.

Однако при современном уровне развития теории неводных растворов для обоснованного выбора компонентного и количественного состава жидких сред необходимо накопление экспериментальных данных по их физико-химическим и термодинамическим свойствам.

Данная работа является этапом общего исследования по разработке научных принципов подбора смешанных растворителей для оптимизации реакционно-разделительных процессов и получения мономеров высокой степени чистоты [1-3].

Ранее [3] были экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости плотности, вязкости, показателя преломления и мольного объема для трех бинарных систем состава гликоли [этилен-(I), диэтилен-(II) и тетраэтиленгликоль (III)] - ϵ -капролактам (ϵ -КЛ). В настоящей работе аналогичные данные были получены для еще одной бинарной системы - триэтиленгликоль (ТЭГ) - ϵ -капролактам (IV).

Растворы готовили гравиметрическим методом из предварительно очищенных по известным методикам и осушенных компонентов.

Основные физико-химические свойства растворов - плотность (ρ_4^t), мольный объем (θ), показатель преломления (n_D^t) и вязкостные характеристики (η^t) определяли с точностью, присущей данным методам физико-химического анализа: погрешность определения плотности не превышала $\pm 0,02\%$, вязкости $\pm (2-60) \cdot 10^{-6}$ Н·с/м².

Результаты экспериментов обработаны математически и представлены в виде двух типов математических зависимостей:

1) концентрационные зависимости каждого физико-химического свойства (y) при заданной температуре $y=f(c)$:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_n \cdot x^n, \quad (1)$$

где y - физико-химическое свойство; x - объемная или мольная доля второго компонента;

2) интерполяционные двухпараметрические зависимости, связывающие ρ , η и n_D с концентрацией и температурой:

$$\rho \text{ (или } \eta, n_D) = a_1 + b_1 \cdot t + c_1 \cdot t^2 + (a_2 + b_2 \cdot t + c_2 \cdot t^2) \cdot z_2 + (a_3 + b_3 \cdot t + c_3 + 2) \cdot z_2^2 + (a_4 + b_4 \cdot t + c_4 \cdot t^2) \cdot z_2^3 + (a_5 + b_5 \cdot t + c_5 \cdot t^2) \cdot z_2^4 + (a_6 + b_6 \cdot t + c_6 \cdot t^2) \cdot z_2^5, \quad (2)$$

где a_i, b_i, c_i - константы; $z_2 = x_2$ - объемная доля ϵ -КЛ, для зависимостей ρ (или n_D) = $f(c, t)$ и $z_2 = y_2$ - мольная доля ϵ -КЛ для зависимостей $\eta = f(c, t)$.

В табл.1 представлены значения констант уравнения (2) для плотности и вязкости растворов. Среднеквадратичная ошибка расчета плотности по уравнению (2) не превышает $0,0005 \cdot 10^3$ кг/м³, вязкости - $0,03 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

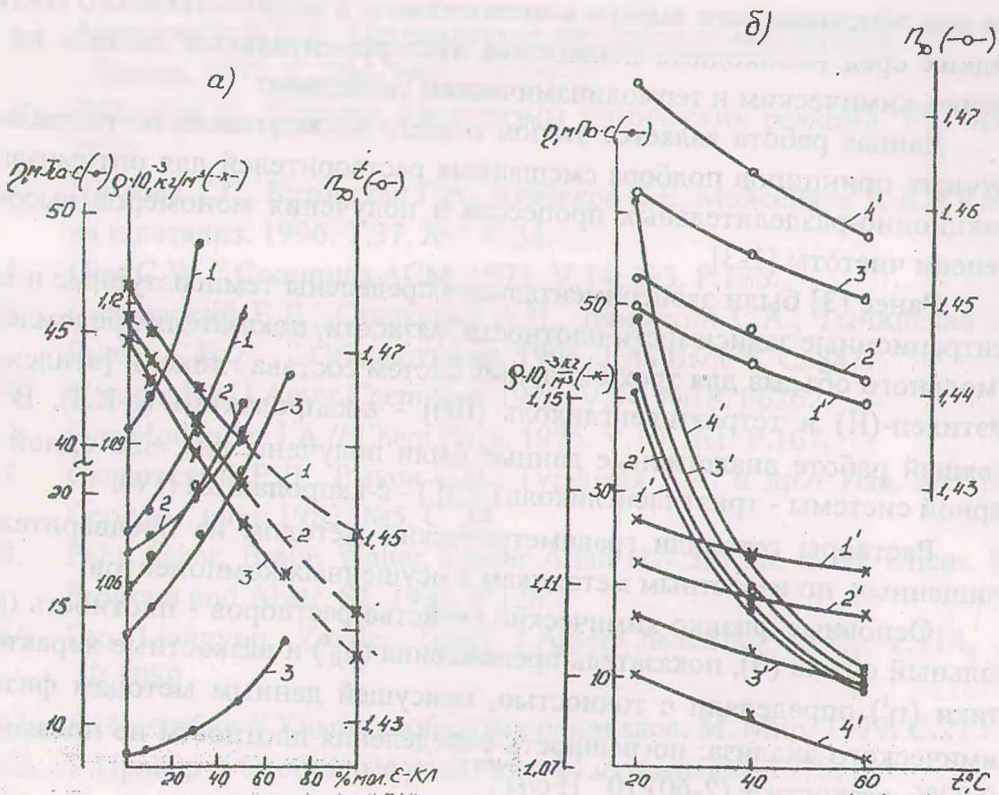


Рис. 1. Концентрационные (а) и политермические (б) зависимости вязкости (η), показателя преломления (n_D^t) и плотности (ρ) бинарных систем ТЭГ-ε-КЛ при 20 (1), 40 (2) и 60 (3) $^\circ\text{C}$ и для составов 0(1), 0,1(2), 0,3(3) и 0,5(4) м.д. ε-КЛ

Графические данные (рис. 1) показывают, что изотермы и политермы плотности и показателя преломления близки к линейным, а изотермы вязкости слабо выпуклы к оси составов. Аналогичные зависимости наблюдались для систем I - III [3]. Отсутствие сингулярных точек свидетельствует о том, что в исследуемых растворах не образуется устойчивых молекулярных форм.

Для более обоснованного суждения о характере межмолекулярных взаимодействий проведены дополнительные расчеты. На рис. 2 представлены зависимости абсолютных отклонений вязкости экспериментальной от расчетной в предположении отсутствия взаимодействия (δ_η), а также зависимости относительного температурного коэффициента вязкости (β_η) от состава бинарного растворителя триэтиленгликоль - ε-КЛ. Как видно, максимумы на изотермах δ_η и β_η практически совпадают и смещены в

сторону больших значений ϵ -КЛ. Наличие экстремальных точек указывает на изменение структуры растворов за счет короткодействующих сил [4].

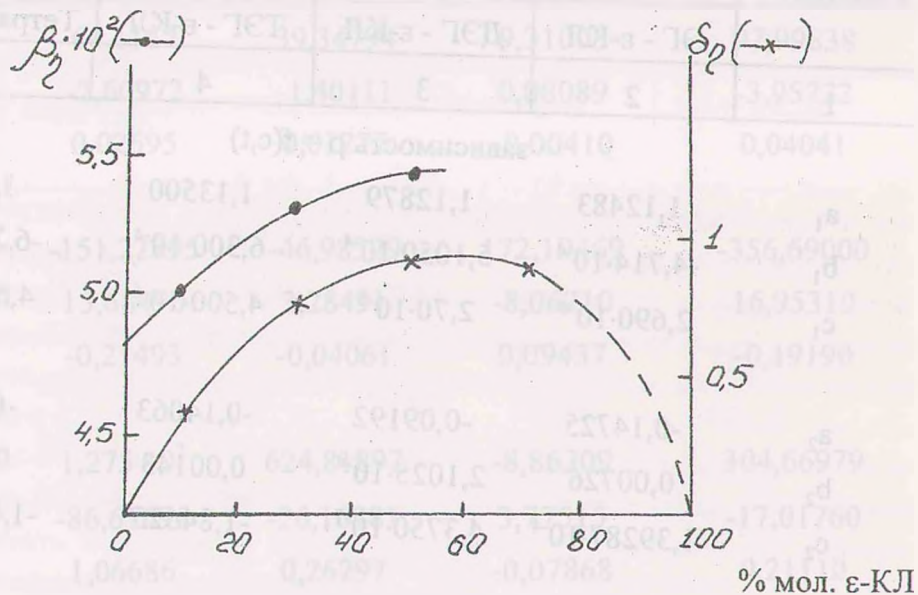


Рис.2. Зависимости отклонений (δ_η) и температурных коэффициентов вязкости (β_η) от состава системы ТЭГ+ ϵ -КЛ

Сравнивая эти данные с аналогичными зависимостями для ранее изученных систем [3], можно отметить следующее: с ростом молекулярной массы гликолей максимумы на изотермах δ_η смещаются от высоких содержаний ЭГ в системе I к высоким содержаниям ϵ -КЛ в системах III и IV.

Сглаженные по уравнению (2) значения вязкости были дополнительно обработаны с позиций теории активированного комплекса [5] и молекулярно-кинетической теории Я.И.Френкеля [6]. Были рассчитаны значения энтальпии $\Delta H_\eta^\#$, энтропии $\Delta S_\eta^\#$ и свободной энергии активации вязкого течения $\Delta G_\eta^\#$:

$$\Delta G_\eta^\# = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg(\eta \cdot V / h \cdot N), \quad (3)$$

$$\Delta H_\eta^\# = 2,3 \cdot R \cdot d \lg \eta / d(1/T), \quad (4)$$

$$\Delta S_\eta^\# = (\Delta H_\eta^\# - \Delta G_\eta^\#) / T. \quad (5)$$

Рассмотрена зависимость этих величин от температуры и состава бинарного растворителя (см. табл.2).

Табл.1. Значение констант в уравнении (2)

Константы	Система			
	ЭГ - ε-КЛ	ДЭГ - ε-КЛ	ТЭГ - ε-КЛ	ТетраЭГ - ε-КЛ
1	2	3	4	5

зависимость $\rho = f(c,t)$

a_1	1,12483	1,12879	1,13500	1,13715
b_1	$-4,714 \cdot 10^{-4}$	$5,1050 \cdot 10^{-4}$	$6,300 \cdot 10^{-4}$	$-6,2475 \cdot 10^{-4}$
c_1	$2,690 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$	$4,500 \cdot 10^{-6}$	$4,6625 \cdot 10^{-6}$
a_2	-0,14725	-0,09192	-0,14063	-0,24393
b_2	0,00726	$2,1025 \cdot 10^{-4}$	0,00143	0,00837
c_2	$-1,39287 \cdot 10^{-4}$	$4,3750 \cdot 10^{-7}$	-1,84625	$-1,0125 \cdot 10^{-4}$
a_3	0,87153	0,05485	0,33133	1,61738
b_3	-0,06850	0,00354	0,00720	-0,07447
c_3	0,00119	$-5,245 \cdot 10^{-5}$	$9,9162 \cdot 10^{-5}$	$8,5604 \cdot 10^{-4}$
a_4	-2,21355	-0,03007	-0,59667	-3,52602
b_4	0,16864	-0,004799	0,02719	0,16406
c_4	-0,00282	$5,1275 \cdot 10^{-5}$	$-4,53 \cdot 10^{-4}$	-0,0019
a_5	1,37464	0,06417	0,46667	0,34400
b_5	-0,10416	-0,00481	0,03500	-0,02580
c_5	0,00177	$8,0213 \cdot 10^{-5}$	$5,8334 \cdot 10^{-4}$	$4,30 \cdot 10^{-4}$

зависимость $\eta = f(c,t)$

a_1	43,28262	70,60657	78,13000	91,90066
b_1	-1,20182	-2,06272	-2,23500	-2,72261
c_1	0,00954	0,01690	0,01795	0,02258

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
a ₂	64,1152	39,34794	9,31005	97,99838
b ₂	-2,60972	-1,40111	0,08089	-3,95722
c ₂	0,02695	0,01277	-0,00410	0,04041
a ₃	-151,22895	-46,98329	172,19469	-356,69000
b ₃	15,68490	3,28491	-8,06710	16,95310
c ₃	-0,21493	-0,04061	0,09437	-0,19190
a ₄	1,275·10 ³	624,81897	-8,86309	304,66979
b ₄	-86,61695	-26,16281	3,77515	-17,01760
c ₄	1,06686	0,26297	-0,07868	0,21110
a ₅	1,496·10 ³	441,40786	59,10714	787,80210
b ₅	98,89253	16,71016	-4,43304	-31,58860
c ₅	-1,20305	-0,15547	0,07388	0,31750
a ₆	-	-13,94184	-	-121,53630
b ₆	-	0,84570	-	8,57820
c ₆	-	-0,00743	-	-0,12507

Свободная энергия активации вязкого течения $\Delta G_{\eta}^{\#}$ положительна, возрастает с ростом концентрации ϵ -КЛ и уменьшается с повышением температуры. Процесс этот ярче выражен в системах, содержащих низшие гликоли - ЭГ и ДЭГ, что, вероятно, связано с более высокой степенью ассоциации молекул низших гликолей за счет водородных связей.

Изменение величин $\Delta G_{\eta}^{\#}$ определяется соотношением энтальпийного и энтропийного факторов. Зависимости $\Delta H_{\eta}^{\#}$ и $\Delta S_{\eta}^{\#}$ от состава бинарного растворителя не линейны в системах I, II, IV и практически линейны в системе с тетраэтиленгликолем (III). Возрастание величины $\Delta H_{\eta}^{\#}$ с ростом концентрации ϵ -КЛ означает, что увеличиваются энергетические затраты на создание «полости» и перемещение активированного комплекса,

т.е. основной вклад в изменение величины $\Delta G_{\eta}^{\#}$ в системах I, II, IV вносит энтальпийный фактор.

Табл.2. Параметры активации вязкого течения

$X_{\epsilon\text{-КЛ}}, \text{ м.д.}$	$\Delta G_{\eta}^{\#}, \text{ кДж / моль}$			$\Delta H_{\eta}^{\#}, \text{ кДж / моль}$	$\Delta S_{\eta}^{\#}, \text{ кДж / моль}$
	20°C	40°C	60°C		
система ЭГ - ϵ -КЛ					
0,000	19,659	18,971	18,421	28,951	31,885
0,057	19,937	19,227	18,729	29,269	32,083
0,190	20,699	19,997	19,359	31,100	35,400
0,353	21,657	20,550	19,958	34,266	43,501
0,562	-	-	20,890	38,716	53,500
система ДЭГ - ϵ -КЛ					
0,000	22,059	21,318	20,814	31,359	32,079
0,094	22,206	21,440	20,905	31,905	33,434
0,286	22,670	21,811	21,172	33,811	38,338
0,484	23,395	22,253	21,643	36,406	45,217
0,687	-	-	22,475	-	-
система ТЭГ - ϵ -КЛ					
0,000	23,200	22,600	22,090	31,354	27,970
0,100	23,230	22,630	22,105	31,699	28,974
0,300	23,500	22,756	22,260	32,927	32,480
0,500	23,953	22,850	22,458	35,336	39,425
0,700	-	-	22,950	-	-
система ТетраЭГ - ϵ -КЛ					
0,000	24,132	23,485	23,154	31,436	25,402
0,160	24,162	23,446	23,092	32,161	27,843
0,423	24,208	23,389	22,884	34,089	34,285
0,632	24,391	23,550	22,462	35,600	39,430
0,801	-	-	22,998	-	-

Энтропия активации характеризует вероятность образования переходного состояния, т. е. наличие подходящей геометрии для концентрации энергии на разрываемых связях и перестройки молекул для образования вакансий.

Величина $\Delta S_{\eta}^{\#}$ представляет собой разность энтропий растворителя (гликоля) в исходном и активированном состоянии:

$$\Delta S_{\eta}^{\#} = S_{\eta}^{\#} - S_{\eta} . \quad (6)$$

Положительные значения $\Delta S_{\eta}^{\#}$ и возрастание этой величины с ростом концентрации ϵ -КЛ свидетельствуют о том, что активированное состояние бинарного растворителя, а следовательно, и его конечное состояние являются гораздо более упорядоченными, чем состояние исходного гликоля. Это обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием между молекулами ϵ -КЛ и гликолей [7].

Таким образом, повышенное содержание ϵ -КЛ создает менее плотную, но упорядоченную структуру бинарного растворителя, что должно способствовать повышению его растворяющей способности по отношению к извлекаемым компонентам.

Выводы:

1. На основании экспериментальных данных для четырех бинарных систем состава гликоли - ϵ -КЛ получены интерполяционные уравнения, связывающие основные физико-химические свойства с концентрацией бинарных растворов и с температурой эксперимента.

2. Вязкостные характеристики растворов интерпретированы с позиций теории Г.Эйринга и Я.И.Френкеля. С ростом концентрации ϵ -КЛ в каждой бинарной системе структура образующихся растворов определяется как разрушением структур чистых растворителей, так и донорно-акцепторным взаимодействием между молекулами гликолей и ϵ -КЛ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грушова Е.И. Газохроматографическое исследование растворимости углеводов в бинарных растворителях. Автореферат дисс. канд. хим. наук.-Минск, 1981.
2. Щербина А.Э. Селективность разделения углеводов бинарными растворителями. Автореферат дисс. докт. хим. наук.-Л., 1987.
3. Щербина А.Э., Грушова Е.И., Тюшнякова М. В., Линченко С. В. Вязкостные свойства бинарных жидких систем гликоль - ϵ -капролактамы // Труды БГТУ. Серия 3. Химия и технология органических веществ.- 1997.-Вып.4.

4. Аносов В.Я., Озерова М. М., Фиалков Ю. Н. Основы физико-химического анализа.-М: Наука, 1976.
5. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. - М.-Л.: Изд-во иностр. лит., 1948.
6. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. -Л.: Наука, 1945.
7. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. -М.: Мир, 1971.

УДК 557.21.044.14

Т.В.Чаевская, аспирант;

Н.А.Белясова, доцент;

Н.В.Гриц, доцент

ТРАНСДУКЦИОННЫЙ ПЕРЕНОС ГЕНЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В СИСТЕМЕ БАКТЕРИЙ РОДА STREPTOCOCCUS

The conditions, which allow to produce high density suspensions of lactic acid bacteria bacteriophages were optimised. A method was developed for the transductional transfer antibiotic resistance genes between lactic acid bacteria of three species.

Усовершенствование свойств микроорганизмов-продуцентов биологически активных веществ или, как теперь говорят, "конструирование штаммов с заданными свойствами" возможно лишь при одном условии - если для данной группы микроорганизмов разработаны методы обмена генетической информацией. Ранее мы разработали систему конъюгационного переноса генов для лактококков, используемых в производстве кисломолочных продуктов [1]. Оказалось, что этот вид обмена у лактококков осуществляется только на плотной среде и с низкой частотой. В результате удалось перенести только плазмидные, но не хромосомальные гены.

Целью настоящей работы являлась разработка метода трансдукционного обмена генетической информацией у молочнокислых бактерий, используемых для составления заквасок в Республике Беларусь. В качестве исходного материала служили 30 бактериофагов молочнокислых стрептококков, выделенных в разное время на молочных предприятиях Беларуси и предоставленных нам отделом микробиологии БелНИКТИ мясной и молочной промышленности, а также 8 штаммов чувствительных к данным фагам лактококков, относящихся к трём видам: *Str. lactis*, *Str. diacetilactis*, *Str. cremoris*.

Процесс размножения бактериофагов на чувствительных бактериях в сильной степени зависит от условий его осуществления [2], и начальные эксперименты по перекрестному титрованию фагов на исследуемых бактериях выявили необходимость разрешения ряда практических задач: