

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 71
март
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

ТАРАСЕВИЧ Ю.І. Становлення та перспективи розвитку колоїдної хімії в Україні 3

Неорганічна та фізична хімія

ГРАФОВ А.В., КОВАЛЬ Л.І., ДІАШ М.Л., ГРАФОВА І.О., БЕНЗІ М.Р., ВОЛКОВ С.В. Нові дикетонати нікелю і РЗЕ та їх каталітична активність у гомогенній полімеризації α -олефінів 20

ТІТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С. Особливості синтезу та спікання Sc-, Nb-вмісного матеріалу на основі дититанату лантану 26

ГЕТЬМАН Є.І., ЛОБОДА С.М., ІГНАТОВ О.В. Ізоморфне заміщення стронцію на лантан у синтетичному гідроксіапатиті 30

СТРЕЛЬЦОВА О.О., ВОЛЮВАЧ О.В. Солюбілізація *n*-декану водними розчинами бінарних сумішей ПАР 35

ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., МАКСИМОВ Ю.В., СУЗДАЛЄВ І.П., ІЩЕНКО О.В., ЗАХАРЕНКО М.І., ФІЛІПОВА Л.В. Каталітична активність Fe—Cu оксидів у реакції окиснення CO та їх структурні особливості за даними месбауєрівської спектроскопії 39

АНДРЕЄВ П.Ю., ГАЛСТЯН Г.А., ГАЛСТЯН А.Г. Кінетика та механізм окиснення нітротолуолів озonom у розчині оцтової кислоти 43

Електрохімія

ВАРГАЛЮК В.Ф., БОЛОТІН О.В. Теоретичний аналіз складних електрохімічних систем, що характеризуються динамічною нестійкістю 47

ОСТАПОВИЧ Б.Б., БУЖАНСЬКА М.В., ТУРИК З.І., КОВАЛЬЧУК Є.П. Хімічні джерела струму з гібридними катодами на основі поліанілінів і ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 52

Органічна хімія

БОНДАР В.О., БРИЦУН В.М., КУДРЯВЦЕВ О.О., ЛОЗИНСЬКИЙ М.О. Синтез та хімічні властивості 5-аміно-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагідрокіноксалін-2-ону 56

ШПАНЬКО І.В., САДОВА І.В. Вплив структурних факторів на швидкість і механізм реакцій арил-оксиранів з *N*-ароїларенсульфонамідами в ацетонітрилі 60

Хімія високомолекулярних сполук

АВРАМЕНКО Л.Ф., ЄЩЕНКО Н.П., КОНДРАТЕНКО П.О., НОВІКОВА О.О., СИРОМЯТНИКОВ В.Г. Фотохімічні властивості та механізми фотодисоціації азидів фталіміду 64

ЛІЦОВ М.І., НІКОЛАЄВСЬКА В.І., ЛІЦОВ А.М. Фотогенерація антиоксидантів і стабілізація поліетиленових плівок до термоокиснення 70

Содержание

Колонка редколлегии

ТАРАСЕВИЧ Ю.И. Становление и перспективы развития коллоидной химии в Украине . . .	3
--	---

Неорганическая и физическая химия

ГРАФОВ А.В., КОВАЛЬ Л.И., ДИАШ М.Л., ГРАФОВА И.А., БЕНЗИ М.Р., ВОЛКОВ С.В. Новые дикетонаты никеля и РЗЭ и их каталитическая активность в гомогенной полимеризации α -олефинов	20
ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С. Особенности синтеза и спекания Sc-, Nb-содержащего материала на основе дититаната лантана	26
ГЕТЬМАН Е.И., ЛОБОДА С.Н., ИГНАТОВ А.В. Изоморфное замещение стронция на лантан в синтетическом гидроксипатите	30
СТРЕЛЬЦОВА Е.А., ВОЛЮВАЧ О.В. Солюбилизация <i>n</i> -декана водными растворами бинарных смесей ПАВ	35
ЯЦИМИРСКИЙ В.К., МАКСИМОВ Ю.В., СУЗДАЛЕВ И.П., ИЩЕНКО Е.В., ЗАХАРЕНКО Н.И., ФИЛИППОВА Л.В. Каталитическая активность Fe—Cu оксидов в реакции окисления СО и их структурные особенности по данным мессбауэровской спектроскопии	39
АНДРЕЕВ П.Ю., ГАЛСТЯН Г.А., ГАЛСТЯН А.Г. Кинетика и механизм окисления нитротолуолов озонном в растворе уксусной кислоты	43

Электрохимия

ВАРГАЛЮК В.Ф., БОЛОТИН А.В. Теоретический анализ сложных электрохимических систем, характеризующихся динамической неустойчивостью	47
ОСТАПОВИЧ Б.Б., БУЖАНСКАЯ М.В., ТУРИК З.Л., КОВАЛЬЧУК Е.П. Химические источники тока с гибридными катодами на основе полианилинов и ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$	52

Органическая химия

БОНДАРЬ В.А., БРИЦУН В.Н., КУДРЯВЦЕВ А.А., ЛОЗИНСКИЙ М.О. Синтез и химические свойства 5-амино-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-2-она	56
ШПАНЬКО И.В., САДОВАЯ И.В. Влияние структурных факторов на скорость и механизм реакций арилоксиранов с <i>N</i> -ароиларенсульфонамидами в ацетонитриле	60

Химия высокомолекулярных соединений

АВРАМЕНКО Л.Ф., ЕЩЕНКО Н.П., КОНДРАТЕНКО П.А., НОВИКОВА Е.А., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. Фотохимические свойства и механизмы фотодиссоциации азидов фталимида	64
ЛИЦОВ Н.И., НИКОЛАЕВСКАЯ В.И., ЛИЦОВ А.Н. Фотогенерация антиоксидантов и стабилизация полиэтиленовых пленок к термоокислению	70

Редколлегия продолжает публикацию серии статей-обзоров ведущих химиков страны, специалистов в той или иной области химических знаний. Предлагаемая Читателю статья принадлежит перу известного ученого сформировавшейся в середине XX века в ИОНХ АН УССР коллоидной школы А.В. Думанского — Ф.Д. Овчаренко члена-корреспондента НАН Украины Ю.И. Тарасевича. Хотя сам обзор "Становление и перспективы развития коллоидной химии в Украине" выходит за рамки своего названия и по географии (включены представители не только Украины), и по предметности (излишнее включение металлических расплавов, кристаллографии, ионного обмена и т.п.), и по взаимоотношению научных дисциплин (их приоритетность не имеет никакого отношения к самой Природе и истинной науке), можно однозначно утверждать о достаточной полноте обзора, высоком профессионализме и объективности автора, а главное — о предсказательности и прогнозировании будущего развития коллоидной химии.

УДК 544.77

Ю.И. Тарасевич**СТАНОВЛЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ
РАЗВИТИЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ В УКРАИНЕ**

Рассмотрена роль ученых Украины в становлении и развитии коллоидно-химической науки. Показан весомый вклад украинских ученых в создание современной коллоидной химии. Очерчены первоочередные ее задачи на ближайшие годы. Критически проанализировано взаимоотношение коллоидной химии со смежными дисциплинами — физико-химической механикой, мембранной химией, физикохимией высокомолекулярных соединений, нанохимией.

Современная коллоидная химия — это крупная область химической науки, изучающая процессы образования и разрушения дисперсных систем, свойства веществ в дисперсном состоянии и поверхностные явления в дисперсных системах [1, 2]. В сферу интересов коллоидной химии входят истинные коллоидные ультрамикрорегетерогенные системы с размером частиц 10^{-7} — 10^{-5} см, микрогетерогенные (размер частиц 10^{-5} — 10^{-3} см) и грубодисперсные (размер частиц превышает 10^{-3} см) системы [2].

Возникновение коллоидной химии как науки принято связывать (см., например, [3, 4]) с исследованиями английского ученого Т. Грэма, выполненными в 1861 году [5]. Он предложил делить растворенные вещества на коллоиды и кристаллоиды главным образом по признаку их способности (кристаллоиды) или неспособности (коллоиды) проникать через растительные и животные мембраны. Т. Грэму принадлежит и сам термин "коллоид" от греческого слова колла — клей.

Наш соотечественник профессор Киевского

университета И.Г. Борщов несколько лет спустя после публикаций Т. Грэма указал на всеобщность коллоидного состояния как высокодисперсного состояния данного вещества в окружающей среде [6]. В противоположность взглядам Т. Грэма он продемонстрировал возможность существования одного и того же вещества в виде кристаллоида или коллоида, переход вещества из одного состояния в другое. Это важное положение окончательно закрепилось в науке после выхода в свет в 1910 году первой монографии по коллоидной химии [7] лауреата Нобелевской премии по химии (1909 г.) В. Оствальда [8, 9]. В последующих работах (см., например, [10]) этот знаменитый немецкий ученый более обстоятельно рассмотрел физико-химические свойства коллоидов в зависимости от их дисперсности.

Таким образом, И.Г. Борщов впервые четко указал на универсальность коллоидного состояния как высокодисперсного состояния данного тела (фазы) в окружающей среде. Он же первый отметил наличие у частиц коллоидов

связанной воды, причем в местах контакта частиц друг с другом толщина водных оболочек меньше, чем в местах, где такие контакты отсутствуют. Что касается диффузии коллоидных частиц, то И.Г. Борщов пришел к выводу об обратной пропорциональности между размером коллоидных частиц и скоростью их диффузии, тем самым в качественной форме предвосхитив известное уравнение Эйнштейна-Смолуховского [1, 3, 11], связывающего квадрат смещения коллоидных частиц с их радиусом и вязкостью дисперсионной среды.

Следовательно, И.Г. Борщов своей работой предвосхитил будущее коллоидной химии как науки о дисперсных системах и поверхностных явлениях и вместе с Т. Грэмом по праву считается основоположником коллоидной химии.

Отечественный физик Ф.Н. Шведов, с 1870 года — профессор, а в 1895–1903 гг. — ректор Новороссийского университета в Одессе [12], начиная с 1890 года [13] опубликовал серию статей, в которых изучил развитие деформации сдвига в структурированных коллоидных системах. Эти работы привели к возникновению реологии — науки о деформациях и течении в структурированных системах. Работы Ф.Н. Шведова не устарели и сегодня. Во всех серьезных учебниках по коллоидной химии (см., например, [1, 14]) рассматривается реологическая модель Шведова — Максвелла, эластовискозиметр Шведова с узким зазором между коаксиальными цилиндрами до сих пор используется в реологических исследованиях коллоидных дисперсий. Более подробные сведения о работах Ф.Н. Шведова можно найти в библиографическом очерке [15].

Первые два десятилетия 20-го века были важным этапом в становлении теоретических и экспериментальных основ коллоидной химии. Прежде всего, усилиями А. Эйнштейна и польского физика М. Смолуховского была создана молекулярно-кинетическая теория броуновского движения и диффузии коллоидных частиц [11]. Работая во Львовском университете с 1898 по 1913 год в качестве профессора (с 1902 г.) теоретической физики, М. Смолуховский [12], кроме того, развил теории электроосмоса, быстрой коагуляции, электровязкостного эффекта в коллоидных системах (см. [16—18]).

Французский ученый Ж.Б. Перрен [9] на основе тщательных микроскопических исследований смещения частиц в суспензиях гуммигута [19, 20] экспериментально подтвердил пра-

вильность теории Эйнштейна — Смолуховского.

Изобретение в 1903 году австрийским ученым Р. Зигмонди [9] совместно с Г. Зидентопфом щелевого ультрамикроскопа [21, 22], а шведским исследователем Т. Сведбергом [9] в 1923 году ультрацентрифуги [24, 25] создало экспериментальную базу для широкого изучения дисперсности коллоидных систем. Американский физико-химик И. Ленгмюр [9] в 1916 году создал первую количественную теорию мономолекулярной адсорбции [26, 27], которая сыграла важную роль при изучении сорбционных явлений в коллоидных системах.

Ж. Перрен, Р. Зигмонди, Т. Сведберг, И. Ленгмюр за выдающийся вклад в изучение дисперсных систем и поверхностных явлений были удостоены Нобелевской премии по физике и химии [9].

Украинские ученые в начале XX столетия также внесли весомый вклад в коллоидную химию. Отец отечественной коллоидной химии, академик АН УССР с 1945 года, А.В. Думанский первым в мире применил центробежную силу для осаждения высокодисперсных частиц и высказал идею о возможности определения таким образом их размеров [28]. Т. Сведберг в своих исследованиях ссылался (см., например, [29]) на пионерские работы А.В. Думанского по применению искусственного центробежного поля в коллоидно-химических экспериментах.

Преподаватель Варшавского университета, украинец по происхождению, М.С. Цвет [30, 31] в 1903 году открыл явление хроматографии [32, 33]. Этот метод в настоящее время стал одним из основных для анализа, концентрирования и разделения веществ.

В 1908 году преподаватель Киевского университета Б.А. Шишковский выполнил прецизионные измерения поверхностного натяжения растворов карбоновых кислот и предложил уравнение [34], хорошо описывающее полученные им результаты. Как показали последующие работы других ученых (см., например, [35]), найденная Б.А. Шишковским зависимость является фактически изотермой адсорбции Ленгмюра для случая адсорбции ПАВ на границе раздела жидкость—газ. Уравнение Шишковского вошло во все учебники и монографии по коллоидной химии [1—3] и активно используется исследователями и в настоящее время.

Родившийся и выросший в Украине, получивший образование вначале в Ришельевской гимназии, а затем в Новороссийском универси-

тете, сформировавшийся в нем как серьезный ученый, академик Н.Д. Зелинский [36] в 1915 году в Петербурге изобрел угольный противогаз, разработал метод активации древесного угля для повышения его адсорбционных свойств, приложил массу усилий для широкого использования своего изобретения в русской армии [37]. Противогаз Н.Д. Зелинского позволил сохранить жизнь тысячам военнослужащих во время первой мировой войны.

Работы по улучшению свойств угольных адсорбентов, усовершенствованию адсорбционной техники и ее применению в противогазовой защите в 30–40-е годы XX столетия продолжил выдающийся русский ученый академик М.М. Дубинин [38–40], много сделавший для развития адсорбционной науки в Украине.

Весомый вклад в электрохимию коллоидных систем внес академик А.Н. Фрумкин, окончивший в 1915 году физико-математический факультет Новороссийского университета и затем в течение семи лет занимавшийся в нем научной работой [41]. В монографии, опубликованной в Одессе в 1919 году, А.Н. Фрумкин показал важность адсорбции ионов и воды на электроде для объяснения электрокапиллярных явлений [42]. Несколько позже он модифицировал уравнение Шишковского – Ленгмюра для учета взаимодействия адсорбированных молекул ПАВ друг с другом на границе раздела жидкость–газ [43].

Один из основателей и руководителей Новосовской сельскохозяйственной опытной станции (1913–1928 гг., Черниговская область) академик АН СССР и АН УССР К.К. Гедройц в 20-е годы XX столетия выполнил фундаментальные исследования по ионообменной способности почв, заложив научные основы их коллоидно-химической природы [44].

Важными объектами коллоидной химии являются дисперсные силикаты — кремнеземы, глинистые минералы, цеолиты. Проявление коллоидно-химических свойств их дисперсий обусловлено первичной структурой частиц этих минералов [45]. Поэтому непреходящую ценность имеют работы первого президента Академии наук Украины академика АН СССР и АН УССР В.И. Вернадского о кислотной роли глинозема в алюмосиликатах, побочной "четвертой валентности" (четверной координации) алюминия в силикатах, знаменитом "каолиновом ядре" [46–48]. Эти работы В.И. Вернадского оказали существенное влияние на исследования,

посвященные рентгенографической расшифровке структур алюмосиликатов на начальном этапе развития рентгеноструктурного анализа [49].

Идеи В.И. Вернадского во многом реализовал выдающийся кристаллограф академик Н.В. Белов [50, 51], прошедший годы детства, юношества и возмужания в Украине [52], в послевоенные годы активно поддерживавший минералогическую школу во Львове (см., например, [53]), возглавляемую академиком АН УССР Е.К. Лазаренко.

Важным событием в становлении коллоидной химии в Украине была публикация первой отечественной монографии по коллоидной химии А.В. Думанского "Дисперсность и коллоидное состояние вещества" [22]. В ней большое внимание уделено вопросам стабильности дисперсных систем и влиянию различных факторов, определяющих их коагуляцию.

Известным русским ученым Н.П. Песковым был уточнен ряд основных положений коллоидной химии. В 30-е годы XX столетия он сформулировал признаки объектов коллоидной химии — гетерогенность и дисперсность, ввел понятие о кинетической (седиментационной) и агрегативной устойчивости дисперсных систем [54, 55]. Работы Н.П. Пескова также, как и А.В. Думанского, вошли во все современные учебники по коллоидной химии [1–3, 14].

Одним из самых больших достижений теоретической коллоидной химии является создание в 1937–1941 гг. выдающимися учеными академиками Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау (лауреат Нобелевской премии, 1962 г., заведующий теоретическим отделом Харьковского физико-технического института АН УССР, 1932–1937 гг. [9, 12]), а позже независимо голландскими исследователями Е. Фервеем и Дж. Овербеком теории устойчивости гидрофобных коллоидов [56–58], получившей название теории ДЛФО. Вытекающие из этой теории количественные критерии устойчивости гидрозолей позволили объяснить правило Шульце – Гарди (1887–1900 гг.) [1–3, 59], согласно которому коагулирующие концентрации одно-, двух- и трехзарядных ионов могут быть приближенно выражены соотношением $1:0.016:0.0015$. Соответственно, обратные величины, получившие название коагулирующей способности, образуют ряд чисел $1:60:700$, приблизительно пропорциональных шестой степени валентности коагулирующего иона.

Позже Н.В. Чураевым и Б.В. Дерягиным [60, 61] была развита обобщенная теория ДЛФО,

которая, наряду с силами молекулярного притяжения и электростатического отталкивания, включала также силы структурного отталкивания между коллоидными частицами.

Введение в теорию ДЛФО структурных сил было связано с многочисленными данными об образовании вокруг коллоидных частиц гидратных оболочек, которые по свойствам отличаются от объемной воды. Большая заслуга в изучении адсорбционно-гидратных слоев вокруг коллоидных частиц принадлежит Киевской школе ученых-коллоидников — академику АН УССР А.В. Думанскому и его ученикам, прежде всего, академику АН УССР Ф.Д. Овчаренко, члену-корреспонденту АН УССР О.Д. Куриленко, кандидату химических наук Е.Ф. Некрячу. В своих трудах [62—64] они разработали учение о лиофильности дисперсных систем, изучили свойства связанной воды, показали важную роль водородной связи при взаимодействии воды с гидрофильной поверхностью.

В 50-е годы прошлого столетия А.В. Думанский и его ученики в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) АН УССР начали активно использовать метод теплот смачивания для оценки энергетики взаимодействия воды с различными дисперсными материалами — целлюлозой, желатиной, крахмалом, глинами [62, 63, 65]. Было предложено и получило довольно широкое распространение отношение $Q/A=80$ кал/г или 6050 Дж/моль, где Q — суммарная интегральная теплота смачивания, A — количество связанной дисперсным материалом воды. Это соотношение было названо правилом А.В. Думанского.

Известные американские специалисты в области термохимии смачивания Дж. Чессик и А. Цетлмейер [66] правильно указали, что величина 80 кал/г является по существу интегральной энергией адсорбции для данного количества воды и ее нельзя использовать для оценки энергии взаимодействия первых молекул воды с функциональными группами исследуемых материалов.

В работе [67] было показано, что правило А.В. Думанского применимо для многих дисперсных материалов, с гидрофильными центрами которых молекулы воды взаимодействуют с образованием водородной связи (силикагель, целлюлоза, крахмал и др.). Однако правило А.В. Думанского неприменимо для дисперсных материалов, активными центрами которых являются обменные катионы (цеолиты, вермику-

лит) или координационно ненасыщенные катионы (палыгорскит). Отношение Q/A предложено рассматривать как меру гидрофильности дисперсных материалов.

Важным является то, что А.В. Думанский и его ученики в Украине, наряду с А. Цетлмейером в США, положили начало термохимическому методу изучения взаимодействия различных жидкостей с поверхностью дисперсных твердых тел. Талантливый ученик А.В. Думанского Е.Ф. Некряч один из первых в мировой практике применил калориметрический метод для изучения теплот ионного обмена и чисел гидратации обменных катионов в органических катионитах [68, 69]. Судя по цитированию этих работ в статьях современных авторов [70, 71], они не потеряли своей значимости и в настоящее время.

Традиционным объектом в коллоидно-химических исследованиях является кремнезем. Это естественно, так как силикагели, полученные конденсационным методом из пересыщенных водных растворов поликремневых кислот, представляют собой дисперсные структуры, состоящие из сросшихся глобулярных частиц.

Обзор первых работ по коллоидной химии дисперсных кремнезёмов, начиная со второй половины XVIII века и захватывая начало XX столетия, дан в специальной книге [72]. Исследования в области синтеза и изучения кремнезёмов всегда были приоритетными в Украине. В начале 30-х годов XX столетия сотрудник, позже профессор Института физической химии АН УССР, М.В. Поляков выполнил фундаментальные исследования по формированию пористой структуры силикагелей в присутствии паров органических веществ — бензола, толуола, ксилола — и изучению адсорбционных свойств таких сорбентов [73, 74]. Это позволило ему обнаружить эффект памяти (запоминания), который заключается в повышенной избирательности сорбентов и ионообменников к молекулам и ионам, в присутствии которых формировалась их структура. В послевоенные годы результаты М.В. Полякова получили подтверждение, и исследования эффекта памяти были продолжены в Институте физической химии (ИФХ) АН УССР (см., например, [75]). Таким образом, М.В. Поляков и его последователи предвосхищали активно развивающееся сейчас в передовых лабораториях мира, в том числе и лабораториях Украины (см., например, [76]), направление темплатного синтеза селективных адсорбентов

и катализаторов. Краткий обзор этих перспективных исследований, выполненных украинскими учеными, дан в работах [77, 78].

Профессор И.Е. Неймарк в ИФХ АН УССР разработал коллоидно-химические основы получения силикагелей и других неорганических сорбентов с заданной пористой структурой. В его лаборатории впервые в Украине и бывшем СССР синтезированы различные цеолиты, смешанные цеолитоксидные системы (М.А. Пионтовская), кремнийорганические сорбенты (И.Б. Слиякова). Эти исследования обобщены в монографиях [79—82]. При активном участии И.Е. Неймарка и его учеников в Украине освоено промышленное производство различных разновидностей непористых кремнеземов — аэросилов.

Успехи в области изучения аэросилов и других дисперсных оксидов послужили основанием для организации в 1986 году Института химии поверхности АН УССР (директор — академик АН УССР А.А. Чуйко). Исследования сотрудников этого института по химии поверхности кремнезема и других оксидов освещены в коллективных монографиях [83, 84]. Наиболее значимые работы по химии поверхности и химическому модифицированию твердых тел, выполненные в научных учреждениях Украины, включая и Институт химии поверхности НАНУ, проанализированы в обзоре [78].

Параллельно с адсорбционными исследованиями в Украине развивались работы по ионному обмену. После К.К. Гедройца [44] пионером в этой области считается харьковский ученый и педагог, член-корреспондент АН УССР Н.А. Измайлов. Его подход к ионитам как к высокомолекулярным полиэлектролитам [85] получил всеобщее признание.

Большой вклад в электрохимию угольных адсорбентов и ионообменников внес известный киевский ученый и педагог Д.Н. Стражеско. Он развил электрохимическую теорию сорбции ионов активными углями [86], совместно с И.А. Тарковской и другими сотрудниками [87, 88] разработал методы получения окисленных углей, изучил их ионообменные свойства, доказал перспективность применения этих материалов для глубокой очистки различных веществ и концентрирования микропримесей. Д.Н. Стражеско с сотрудниками изучил обмен катионов на кремнеземе в кислой области (рН 2–5), что послужило основой практического применения силикагеля в радиохимии [89]. В области высоких значений рН ≥ 9 было обнаружено обращение

ряда сорбируемости катионов щелочных металлов на силикагеле: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ [89].

В лаборатории Д.Н. Стражеско по инициативе В.В. Стрелко, ныне академика НАН Украины, были начаты важные работы по применению активных углей в качестве гемосорбентов [90]. Достижения в области получения и применения углеродных гемосорбентов и других дисперсных материалов послужили основанием для организации в 1991 году Института сорбции и проблем эндозкологии НАН Украины (директор — академик НАНУ В.В. Стрелко). Исследования сотрудников этого института по получению синтетических углеродных сорбентов медицинского назначения, разработке коллоидно-химических основ синтеза селективных неорганических ионообменников на основе фосфатов циркония и титана кратко освещены в публикациях [78, 91].

Запросы наукоемких отраслей промышленности, таких, как атомная энергетика, получение и концентрирование цветных и благородных металлов и др., потребовали от исследователей создания новых типов органических ионообменных смол, обладающих высокой селективностью к ионам различных металлов. Так были созданы хелатообразующие ионообменники. Одним из первых, кто активно начал заниматься их получением и практическим применением, был киевский исследователь В.Г. Синявский [92, 93]. Приоритетный характер работ В.Г. Синявского подтвержден известными специалистами в области синтеза и применения хелатных ионообменников (см., например, [94]).

В 60—80-е годы прошлого столетия в Украине новый импульс получили исследования в области классических разделов коллоидной химии — получение коллоидных систем, теория устойчивости гидрофобных коллоидов, свойства двойного электрического слоя коллоидных частиц, структура и свойства адсорбционных сольватных слоев и другие.

В ИОНХ, а позже в Институте коллоидной химии и химии воды (ИКХХВ) АН УССР профессор Э.М. Натансон разработал методы получения коллоидных металлов, предложил методы их стабилизации в органических средах [95]. В дальнейшем Э.М. Натансон с сотрудниками (см., например, [96]) развил новое научное направление, связанное с получением, изучением свойств и практическим применением металлополимеров. Для создания эффективных электрофоретических защитных покрытий это на-

правление продолжили профессора Ю.Ф. Дейнега и З.Р. Ульберг [97, 98]. Ученики Э.М. Натансона доктора наук Ю.И. Химченко, Т.М. Швеи и их сотрудники успешно занимались практическим применением органоэлей коллоидных металлов и металлополимеров, в частности для получения сверхпроводящих композиций [99], постоянных магнитов, медицинских препаратов [100].

Известный ученый и педагог профессор Киевского университета М.В. Товбин разработал методы получения льдообразующих веществ AgI , PbI_2 , CuS с регулируемым количеством на их поверхности гидрофильных и гидрофобных участков, изучил свойства адсорбированной на таких поверхностях воды и предложил механизм льдообразующего действия этих солей [101]. М.В. Товбин почти одновременно с американским ученым А. Цетлмойером [102] обратил внимание на важность исследований адсорбции воды на гидрофильно-гидрофобных и гидрофобных адсорбентах. Позже в ИКХХВ автором этой статьи совместно с И.Г. Поляковой и В.Е. Поляковым был проведен комплекс исследований по адсорбции воды на гидрофильных, гидрофильно-гидрофобных и гидрофобных поверхностях твердых тел (см., например, [103]). В результате этих исследований были предложены критериальные значения краевого угла смачивания, удельной теплоты смачивания и поверхностного давления адсорбированной водной пленки, разделяющие гидрофильные и гидрофобные поверхности непористых твердых тел, объяснено изменение знака раскливающего давления (по Б.В. Дерягину) в теории ДЛФО при переходе от гидрофильных к гидрофобным поверхностям.

В Киевском технологическом институте легкой промышленности профессор Ю.М. Глазман совместно с сотрудниками показал, что при коагуляции лиофобных коллоидов электролитами наряду с концентрационным механизмом существенное влияние оказывают различные адсорбционные явления [104]; он один из первых в мировой практике начал изучать влияние водорастворимых полимеров на устойчивость лиофобных коллоидов [105]. Позже эти работы продолжил А.А. Баран [106] в ИКХХВ.

В этом же институте профессор С.С. Духин выполнил комплекс теоретических исследований свойств двойного электрического слоя коллоидных частиц и электрокинетических явлений. Эти работы обобщены в ряде моногра-

фий (см., например, [107,108]). Более подробно научный вклад С.С. Духина в теорию электрических явлений в дисперсных системах рассмотрен в специальной статье [109].

Профессор Ю.Ф. Дейнега, вначале в ИОНХ, а затем в ИКХХВ, выполнил цикл интересных диэлектрических, электрокинетических, электро-реологических исследований дисперсных систем, рассмотрел образование мицеллярных сегнетоэлектриков, повышение и снижение вязкости дисперсных систем в электрических полях, выяснил особенности поляризации гидратированных фаз в углеводородной среде [110, 111].

В Институте проблем материаловедения АН УССР академики АН УССР В.Н. Еременко и Ю.В. Найдич с сотрудниками разработали методики и аппаратуру для исследования поверхностных свойств металлических расплавов и смачиваемости ими твердых тел [112, 113]. С помощью этой аппаратуры они выполнили прецизионные исследования смачиваемости расплавами различных твердых тел, оценили межфазные термодинамические характеристики на границе раздела расплав—поверхность твердого тела, а полученные результаты успешно применили для регулирования адгезии в технических важных системах [114].

Успешно развивались исследования украинских ученых в области коллоидной химии ПАВ. Инициатором этих работ был А.В. Думанский. Его ученик доктор химических наук П.А. Демченко, в 80—90-е годы прошлого столетия работавший в отделении нефтехимии Института физико-органической химии АН УССР, синтезировал новые типы ПАВ, изучил коллоидно-химические характеристики различных ПАВ в зависимости от их строения (см., например, [115]). В этом же научном учреждении доктор химических наук О.Л. Главати разработал и изучил коллоидно-химические свойства ряда диспергирующих присадок к техническим маслам [116].

Доктор технических наук Ю.Л. Ищук во ВНИИПКНефтехим (Киев) разработал эффективные рецептуры и технологии получения пластичных смазок на масляной основе с применением целого ряда загустителей, включая и органозамещенные слоистые силикаты [117]. Последними активно занималась в ИОНХ, а затем в ИКХХВ кандидат химических наук Н.В. Вдовенко (см., например, [118]). Сотрудниками отдела адсорбции ИКХХВ кандидаты наук С.В. Бондаренко и А.И. Жукова совместно с представителями ВНИИПКНефтехим А.Е. Мыса-

ком и Ю.Г. Никуличевым на основе цетилпирдиниевого монтмориллонита разработали метод и технологию получения эффективного сорбента Бентон-80 для хроматографического разделения изомеров ксилола, крезола, хлорпроизводных толуола и других веществ с близкими температурами кипения [119, 120].

В ИКХХВ кандидат химических наук А.А. Панасевич выполнил цикл интересных исследований по адсорбции неионогенных ПАВ и водорастворимых полимеров на различных глинистых минералах (см., например, [112]). Эти работы послужили научным фундаментом создания безотходной технологии очистки пластовых вод от неионогенных ПАВ [121, 122].

Профессор Н.А. Клименко в ИКХХВ изучила адсорбцию и ассоциацию молекул ПАВ различных типов на углеродной поверхности и продемонстрировала аномальные различия в статической и динамической емкостях адсорбента по отношению к молекулам ПАВ [123].

В Черновицком университете профессор В.П. Денисенко и кандидат химических наук В.П. Руди синтезировали двучетвертичные аммониевые соли, изучили их свойства (см., например, [124]) и применили их в фармацевтической практике для приготовления мазей и эмульсий. Двучетвертичные аммониевые соли, наряду с другими ПАВ, удачно применил профессор В.Ю. Трегинник в ИКХХВ для регулирования реологических свойств глинистых суспензий [125].

Профессор А.И. Юрженко, будучи одним из пионеров создания метода эмульсионной полимеризации [126], продолжил свои работы в этой области в Одесском университете [127]. Это направление оказалось очень перспективным, так как, начиная с 60-х годов прошлого столетия, эмульсионная полимеризация стала наиболее распространенным промышленным способом получения полимеров [128]. Профессора этого же университета Л.Д. Скрылев и В.Ф. Сазонова развили коллоидно-химические основы флотационного выделения различных веществ из их разбавленных эмульсий [129, 130].

Доктор химических наук Н.Н. Рулев в ИКХХВ предложил и реализовал на практике прогрессивный метод микрофлотации [131]. Группа исследователей с участием автора этой статьи разработала вариант флотации для очистки воды от эмульгированных нефтепродуктов с применением в качестве вспомогательного вещества гидрофобного перлита [132], научные основы и технология получения которого были

разработаны коллективными усилиями ученых КПИ (член-корреспондент АН УССР А.А. Пашенко, профессора А.А. Крупа и В.А. Свидерский) и ИКХХВ (член-корреспондент НАНУ Ю.И. Тарасевич) [133].

Во Львовском университете профессора М.Н. Солтыс и З.М. Яремко выполнили цикл исследований (см., например, [134, 135]) по стабилизации технически важных дисперсий сульфида цинка, диоксида титана и других водорастворимыми полимерами.

После появления работ [63, 136] в отечественной литературе сформировалось представление о том, что тепловой эффект смачивания гидрофильных материалов определяется главным образом взаимодействием с их поверхностью только первого молекулярного слоя воды. Между тем, В. Гаркинс и Г. Юра еще в 1944 году показали, что на поверхности анатаза с тепловым эффектом адсорбируются пять молекулярных слоев воды, причем на долю первого слоя приходится примерно 77 % суммарного теплового эффекта [137]. В ИКХХВ автор и доктор химических наук А.О. Оразмурадов выполнили термохимические исследования взаимодействия воды с поверхностью различных слоистых силикатов (см., например, [138]), в которых были зафиксированы тепловые эффекты при адсорбции четырех молекулярных слоев воды. Из них на долю первого слоя приходилось 52—65 % суммарной интегральной теплоты смачивания в зависимости от рода обменного катиона, введенного предварительно в минеральный ионообменник. На основании комплексных адсорбционных, термохимических, рентгеновских, спектральных исследований был развит подход к адсорбции молекул воды и других полярных веществ на слоистых силикатах как к образованию поверхностных координационных соединений. Эти исследования обобщены в монографиях [67, 139].

Исследованию гидратации обменных катионов в синтетических катионитах методом ЯМР посвящены выполненные в ИКХХВ работы доктора химических наук В.В. Манка и члена-корреспондента АН УССР О.Д. Куриленко [140].

В Днепропетровском химико-технологическом университете профессор Е.А. Нечаев разработал теорию хемосорбции органических молекул на полярных адсорбентах, показал определяющую роль в хемосорбции потенциала ионизации молекул [141]. В ИКХХВ академик НАНУ В.В. Гончарук и член-корреспондент

НАНУ Б.Ю. Корнилович изучили активные центры на поверхности ряда оксидов, силикатов, карбонатов в связи с проблемами гетерогенного катализа [142] и радиохимии [143].

В этом же институте талантливый исследователь кандидат химических наук В.Я. Побережный, к сожалению, безвременно ушедший из жизни в расцвете творческих сил, развил теорию А.Н. Фрумкина адсорбции ПАВ на границе раздела газ—жидкость для случая многокомпонентных смесей ПАВ и в рамках модели неидеального многокомпонентного адсорбционного слоя молекулярно-статистическим методом вывел обобщенное уравнение адсорбции [144]. В дальнейшем В.Я. Побережный в рамках квазитермодинамики (микроскопической термодинамики) переходного слоя в однокомпонентной системе Оно—Кондо [145] развил квазитермодинамику многокомпонентных систем, получил соответствующие выражения для поверхностного натяжения, других термодинамических функций поверхностного слоя [146]. Нарботки В.Я. Побережного до сих пор используют сотрудники ИКХХВ [147].

Большое значение для развития реологии глинистых дисперсий имели работы профессора Н.Н. Круглицкого в ИОНХ, а затем в ИКХХВ. Для управления процессами структурообразования в дисперсиях он предложил комплекс химических и физических воздействий. Это позволило существенным образом изменять силы сцепления между дисперсными частицами, характер их агрегации и, в конечном счете, реологическое поведение дисперсной системы в целом. Результаты своих исследований Н.Н. Круглицкий обобщил в целом ряде монографий (см., например, [143]) и многочисленных статьях. Большим достижением этого ученого явилось создание термосолеустойчивых буровых растворов на основе глинистого минерала палыгорскита [149]. Он инициировал исследования доктора технических наук А.С. Макарова по разработке рациональной технологии транспортировки водо-угольных суспензий по трубопроводам на большие расстояния [150].

Свои работы Н.Н. Круглицкий публиковал с позиций физико-химической механики твердых тел и дисперсных систем — области знания, предложенной и пропагандируемой академиком П.А. Ребиндером и его школой [1, 151]. Изучение структурообразования в дисперсных системах является одной из центральных задач физико-химической механики (ФХМ). В ос-

нове ФХМ структурообразования в дисперсных системах лежит реология — наука о деформации и течении материальных систем, а именно, ее раздел, связанный с деформацией и течением дисперсий, который изначально являлся неотъемлемой частью коллоидной химии.

Классическая реология относится, однако, к феноменологической области знания, в которой материя рассматривается как сплошная среда и не затрагивается природа контактов между частицами и характер взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Видные представители реологической науки понимали необходимость введения в нее дополнительных разделов, связанных с атомно-молекулярным подходом к изучению деформации, и даже предлагали обновленные названия реологии, такие, как метареология [152], хемореология [153], реокология [154].

В ФХМ структурообразования конкретизированы типы контактов между частицами в дисперсиях — коагуляционные и фазовые [1, 151], то есть феноменологический раздел реологии дополнен рассмотрением природы взаимодействия частиц в дисперсиях между собой и с молекулами дисперсионной среды (см. подробнее [155]). Это был, безусловно, своевременный шаг П.А. Ребиндера, поскольку современная коллоидная химия рассматривается как наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Поэтому классический раздел реологии дисперсных систем необходимо было дополнить рассмотрением сил взаимодействия в дисперсиях на атомно-молекулярном уровне.

Второе направление ФХМ — изучение влияния среды на процессы деформации и разрушения твердых тел, что важно, например, для получения коллоидных систем методами диспергирования. Последние ФХМ рассматривает как сложные физико-химико-механические процессы разрыва межатомных или межмолекулярных связей (см. более подробно [156]), то есть привлекает для более глубокого понимания процессов диспергирования атомно-молекулярный подход, что вполне естественно для коллоидной химии, если ее рассматривать как науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Что касается третьего направления ФХМ, связанного с технологией дисперсных систем и материалов [151], то оно во многом дублирует коллоидно-химическое материаловедение — направление, получившее широкое распростра-

нение в трудах украинских ученых (см., например, [157]).

Таким образом, физико-химическую механику и ее ответвление — физико-химическую геомеханику [158] следует рассматривать не как отдельную научную дисциплину, а как составную часть, раздел коллоидной химии. Именно так рекомендует рассматривать физико-химическую механику известный специалист в области коллоидной химии и термодинамики профессор Ю.Г. Фролов [159]. Между тем, научные советы АН СССР и АН УССР, а теперь и РАН, назывались и называются научными советами по коллоидной химии и физико-химической механике. Под таким же названием проходили и проходят научные конференции (см., например, [160]). Союз "и" предполагает рассмотрение физико-химической механики как равноправной с коллоидной химией дисциплины, хотя она, безусловно, является только составной ее частью.

Злоупотребление союзом "и" имело место также при определении в ВАК России специальности 02.00.11. Вместо "коллоидной химии" появилась "коллоидная и мембранная химия" (ныне эта специальность называется "коллоидная химия и физико-химическая механика"). Хотя, как справедливо отмечает Ю.Г. Фролов [159], мембраны и мембранные методы разделения смесей являются объектами коллоидной химии с самого ее зарождения. К чести ВАК Украины, она своим постановлением в 1994 году сохранила за специальностью 02.00.11 ее классическое название "коллоидная химия" [161].

Причиной неправомерного возведения "мембранной химии" в отдельную научную дисциплину, по-видимому, послужило бурное развитие мембранных технологий в 80—90-х годах прошлого столетия. Однако в основе баромембранных процессов (обратный осмос, микро- и ультрафильтрация) лежат коллоидно-химические явления. Поэтому вполне естественным выглядело развитие исследований в области баромембранных процессов в ИКХХВ. Были проведены работы по синтезу новых типов полимерных мембран и модифицированию мембран, выпускаемых промышленностью (профессора М.Т. Брык и В.Д. Гребенюк), изучению коллоидно-химических процессов, протекающих при массопереносе через мембраны (профессора В.Д. Гребенюк, С.С. Духин и особенно доктор химических наук Е.А. Цапюк), использованию баромембранных технологий в процессах очистки воды (доктора наук Д.Д. Кучерук, М.И.

Пономарев, Е.А. Цапюк). Эти исследования обобщены в нескольких монографиях (см., например, [162]) и многочисленных статьях.

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) в течение длительного времени являлись традиционными объектами коллоидной химии, образуя обширную группу лиофильных коллоидов. Однако в 30-х годах прошлого столетия академик В.А. Каргин с сотрудниками [163] пришел к выводу, что растворы ВМС (на примере эфиров целлюлозы в органических растворителях) являются не коллоидными, а истинными, то есть термодинамически устойчивыми однофазными молекулярно дисперсными системами. Это способствовало выделению физикохимии ВМС в самостоятельную область знания. К сожалению, ее формирование протекало несколько односторонне. Даже явно микрогетерогенные полимерные системы исследователи старались "втиснуть" в прокрустово ложе истинных растворов, объясняя проявление микрогетерогенности длительным установлением равновесия, статистическими флуктуациями плотности и др. Именно с таких позиций написана книга [164] и в целом неплохое учебное пособие по коллоидной химии [165].

Между тем, академик АН БССР С.М. Липатов еще в 1948 году отмечал, что "вопрос о том, образуют ли высокополимерные вещества только коллоидные или только истинные растворы, ставится неправильно; в зависимости от условий они могут образовывать растворы как коллоидные, так и истинные" [166].

В настоящее время вопросы взаимоотношения между коллоидной химией и физикохимией ВМС в основном решены. В этом большая заслуга академика НАН Украины Ю.С. Липатова и его учеников (академика НАНУ Е.В. Лебедева, члена-корреспондента НАНУ Ю.Ю. Керчи, докторов наук Л.М. Сергеевой, Т.Т. Тодосийчук и др.), благодаря работам которых (см., например, [167]) коллоидная химия полимеров заняла достойное место в коллоидно-химической науке. Роль Ю.С. Липатова в создании современной коллоидной химии полимеров объективно освещена академиком И.В. Петряновым-Соколовым [168].

Выдающаяся роль в развитии современной коллоидной химии в Украине принадлежит академику НАНУ Ф.Д. Овчаренко — организатору и первому директору Института коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАНУ, председателю научного совета по кол-

лоидной химии и физико-химической механике АН УССР, председателю оргкомитетов конференций по коллоидной химии, посвященных памяти А.В. Думанского, ответственному редактору более чем двадцати выпусков сборника "Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем". Основные научные направления, которые развивал Ф.Д. Овчаренко и его ученики, и полученные в рамках этих направлений научные и практические результаты представлены в книге [64], подготовленной коллективом авторов в связи с 40-летием создания отдела физической химии и дисперсных минералов, бессменным руководителем которого был академик НАНУ Ф.Д. Овчаренко.

Центральным в учении о лиофильности дисперсных систем, которое начал развивать А.В. Думанский и продолжил Ф.Д. Овчаренко, является вопрос о свойствах связанной воды. С применением метода ЯМР высокого разрешения было убедительно показано, что в водных дисперсиях слоистых силикатов полислои воды толщиной ~ 7.5 нм имеют структуру, отличную от объемной воды, и замерзают при температурах ниже 0°C [169]. Позже эти результаты были подтверждены доктором химических наук О.А. Алексеевым при проведении комплексных электроповерхностных измерений водных дисперсий различных силикатов и оксидов [170].

Биоколлоидные системы постоянно интересовали Ф.Д. Овчаренко. В своей брошюре [171] он много внимания уделяет существующим коллоидно-химическим представлениям о происхождении жизни на Земле. По его инициативе была создана комплексная группа во главе с профессором В.Ю. Третинником по изучению и применению в сельском хозяйстве биоминеральных удобрений (БМУ). Это перспективное научное направление [64, 172] в середине 60-х годов прошлого столетия не было по достоинству оценено, так как на государственном уровне основой повышения урожайности считалась химизация сельского хозяйства. В современных условиях дешевые, не требующие сложной технологии получения и экологически чистые БМУ, несомненно, найдут применение в агрофирмах и крупных фермерских хозяйствах Украины.

В конце 80-х годов прошлого столетия Ф.Д. Овчаренко обратил внимание на биоконцентрирование золота. Это направление интенсивно развивается в ряде развитых стран, начиная с 60-х годов прошлого столетия, для концент-

рирования золота, других редких и цветных металлов из бедных забалансовых руд, отходов горно-обогатительных фабрик и др. [173, 174]. Была доказана высокая эффективность этого метода в таких странах, как ЮАР, где теплый климат создает благоприятные условия для роста микроорганизмов на открытом воздухе [175].

Ф.Д. Овчаренко и его сотрудники обратили внимание на коллоидно-химический аспект биоконцентрирования, а именно на избирательную гетерокоагуляцию микроорганизмов с минеральными коллоидными частицами [176]. В связи с развитием этого направления в 1991 году был организован Институт биокolloидной химии НАН Украины, который теперь носит имя Ф.Д. Овчаренко. В статье директора этого института З.Р. Ульберг [177] более подробно рассмотрены достижения сотрудников института в рамках нового направления.

Благодаря прочному фундаменту в области теоретических и экспериментальных коллоидно-химических исследований, выполненных учеными Украины в 60—80-е годы прошлого столетия, коллоидная химия в Украине продолжает развиваться в непростых для науки современных условиях. Одним из новых направлений коллоидной химии является получение и изучение свойств микроэмульсий — самопроизвольно образующихся термодинамически устойчивых коллоидных систем на основе ПАВ со сверхнизким межфазным натяжением порядка 10^{-5} — 10^{-4} мДж/м² [178].

Кроме теоретического, изучение микроэмульсий имеет и большое практическое значение, например, для повышения нефтеотдачи нефтеносных горизонтов. По данным американской фирмы "Рэнд Корпорэйшн", примерно 68 % разведанных в мире запасов нефти необходимо извлекать с помощью методов третичной добычи, среди которых самым перспективным считается введение микроэмульсий в нефтяной пласт [179]. Именно в этом направлении проводит интересные работы доктор химических наук Г.С. Поп (Институт биоорганической химии и нефтехимии НАНУ), создавая микроэмульсии на основе алкиларилсульфонатов с низким межфазным натяжением на границе нефть — микроэмульсия [180].

Исследования в области коллоидной химии природных дисперсных систем — глин, цеолитов, кремнеземов — всегда были и сейчас являются приоритетными в научных учреждени-

ях Украины. Значимость этих работ особенно возросла после эффективного применения глины и цеолитов при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС [181]. Помимо большого практического значения природных дисперсных минералов, некоторые из них являются удобными модельными объектами коллоидной химии. Не случайно, например, водные дисперсии На-монтмориллонита или неводные дисперсии этого же минерала, но с длинноцепочечными органическими катионами в обменном комплексе успешно используются [45, 67] для изучения граничных слоев дисперсионной среды вблизи гидрофильных и гидрофобных поверхностей, структуры двойного электрического слоя в коллоидных системах, их реологического поведения.

В связи со сказанным перспективно вовлечение в качестве новых коллоидных объектов природного графита и материалов на его основе. Природный и терморасширенный графиты обладают, подобно монтмориллониту и слюдам, слоистой структурой, но, в отличие от указанных слоистых силикатов, имеют гидрофобную поверхность. Следовательно, графит и материалы на его основе могут служить удобными модельными объектами для изучения граничных слоев воды вблизи гидрофобных поверхностей. Своевременными и перспективными представляются исследования адсорбционных и коллоидно-химических свойств графита, его терморасширенных, окисленных и интеркалированных форм [182—184], которые выполняются кандидатами наук В.Н. Морару (Институт биокolloидной химии НАНУ), С.В. Бондаренко и А.И. Жуковой (ИХХВ), М.В. Савоськиным и А.П. Ярошенко (Донецкий институт физико-органической химии и углехимии НАНУ).

Для теоретической коллоидной химии важен вопрос о природе поверхностных сил, в частности, структурных или, как их еще называют в зарубежной литературе, гидратационных (гидрофильных) [185]. Доктор физико-математических наук В.Н. Шилов из Института биокolloидной химии НАНУ в содружестве с немецкими учеными показал [186], что адекватное эксперименту теоретическое описание коагуляции коллоидов возможно только при совместном учете короткодействующих (≤ 1 нм) и относительно далекодействующих (≤ 5 нм) структурных сил. Разделение структурных сил на две составляющие, по-видимому, указывает на то, что их проявление связано с первичной

(формирование первой гидратной оболочки) и вторичной (образование гидратных полислоев) гидратацией гидрофильных центров коллоидных частиц. Тем самым, появляется еще одно звено, связывающее коллоидную химию с неорганической, в частности, с ее важным разделом — гидратационными характеристиками ионов.

В проблеме лиофильности дисперсных систем, которая была центральной для коллоидников Украины в конце прошлого столетия, в современных условиях основное внимание необходимо уделять структуре и свойствам граничных слоев жидкостей вблизи коллоидных частиц и моделирующих их гидрофильных и гидрофобных поверхностей твердых тел. Последние работы [187] позволяют предположить, что поверхностные слои имеют агрегатное состояние, отличное от состояния жидкости в объеме. Их также нельзя моделировать твердым (льдоподобным) состоянием, как это делали исследователи в 50—60-е годы прошлого столетия [62].

Поверхностные слои следует рассматривать как самостоятельную фазу. Для обоснования этого положения необходимы исследования их структуры и термодинамических характеристик. В связи со сказанным своевременными представляются исследования энтальпийной и энтропийной составляющих свободной энергии поверхностных пленок. Энтропия является структурно чувствительной характеристикой поверхностного слоя и позволяет судить об упорядоченной или неупорядоченной его структуре по сравнению с жидкой фазой и характере движения молекул в граничном слое. Такие исследования проводятся в отделе автора кандидатами наук В.Е. Поляковым, С.В. Бондаренко, Е.В. Аксененко [103, 188]. Они показали, что в зависимости от типа поверхности состояние адсорбированных молекул в поверхностном слое описывается моделями локализованной, нелокализованной и сверхподвижной адсорбции.

Последние 30—40 лет коллоидная химия развивалась в основном под флагом теории ДЛФО и сопутствующих этой теории направлений, таких, как теории электрокинетических явлений и др. Однако теория ДЛФО строго применима только к очень ограниченному кругу гидрофобных малоцентрированных коллоидных систем. В своей же практической деятельности человек, как правило, имеет дело с концентрированными дисперсными системами. Сколько-нибудь строгая теория, которая бы описывала эти системы, в коллоидной науке отсутствует. Поэ-

тому неотложной задачей специалистов в области коллоидной химии является развитие теоретических основ устойчивости концентрированных дисперсий.

За решение этой трудной задачи взялась доктор химических наук Н.А. Мищук (ИКХХВ) и, как показывают ее первые публикации [189] по теоретическому изучению концентрированных водомасляных эмульсий, добилась в этом направлении обнадеживающих результатов.

В период возникновения коллоидной химии много внимания уделялось изучению водных дисперсий белков. В начале третьего тысячелетия в связи с бурным развитием биохимии и молекулярной биологии на повестке дня вновь появилась проблема — коллоидная химия и человек. Коллоидная химия биосистем — дисперсий белков, состояния белковых макромолекул на границах раздела газ—жидкость, твердое тело—жидкость, структура и свойства липидных монослоев все больше интересует исследователей.

В ИКХХВ член-корреспондент НАНУ Ю.И. Тарасевич в содружестве с молдавскими коллегами изучает взаимодействие белковых макромолекул с поверхностью слоистых силикатов, кремнеземов и других дисперсных твердых тел (см., например, [190]). В Медицинском физико-химическом центре при Донецком медицинском университете профессор В.Б. Файнерман рассматривает конформационные изменения протеинов при переходе их макромолекул из объема в поверхностный слой воды [191].

В последние несколько лет возникла и интенсивно развивается новая область знания — нанохимия. Предметом ее изучения является получение, свойства, реакционная способность и технологическое применение частиц и сформированных из них ансамблей, которые, по крайней мере, в одном измерении имеют размер менее 10 нм. Совсем недавно были опубликованы монография [192] и несколько больших обзоров в русскоязычных изданиях [193—195], освещающих предмет и успехи нанохимии.

Взаимоотношение между коллоидной химией и нанохимией требует специального анализа. Здесь же только отметим, что наночастицы (нанокластеры) по принятой в коллоидной химии классификации относятся к ультрадисперсным, то есть являются самой высокодисперсной частью большого спектра дисперсных частиц, изучением которых занимается коллоидная химия. Вполне естественно, что большин-

ство из имеющихся в арсенале нанохимии методов получения наночастиц, которые, как и в коллоидной химии, можно условно разделить на диспергационные и конденсационные, были прямо или с некоторыми изменениями заимствованы из коллоидной химии.

Авторы обзора [193] выделяют шесть способов получения наносистем — молекулярные, газофазные, коллоидные, твердотельные, матричные и пленочные. Но, например, газофазный метод получения безлигандных кластеров металлов и их оксидов заключается в лазерном или высокочастотном электромагнитном испарении металлов (оксидов) с последующим осаждением кластеров на подложке, фильтре или низкотемпературной матрице [193]. В связи с этим уместно вспомнить предложенный в начале 40-х годов прошлого столетия членами-корреспондентами АН СССР С.З. Рогинским и А.И. Шальниковым конденсационный метод получения органоzeлей натрия, калия, рубидия, цезия путем теплового испарения этих металлов и конденсаций их паров в соответствующих дисперсионных средах [3].

Конденсационный метод электроосаждения коллоидных металлов и металлополимеров, предложенный профессором Э.М. Натансоном в ИОНХ в середине 50-х годов прошлого столетия [95], является прообразом матричного метода в нанохимии. Матричный метод синтеза фотографических эмульсий с нанозародышами металлического серебра в микрокристаллах галлоидного серебра уже почти столетие используется в промышленной технологии получения фотографических материалов, в основе которой лежат коллоидно-химические процессы [196].

Термический конденсационный метод получения коллоидных порошков железа, кобальта, никеля из их оксалатов активно используется в коллоидно-химической практике [100, 197]. В нанохимии этот метод назван твердотельным [193]. Получение и изучение пленок Ленгмюра–Блоджетт, которые входят в сферу интересов нанохимии [193, 195], также является традиционным направлением коллоидной химии. Появлению нанотермодинамики [198] предшествовало развитие термодинамики дисперсных систем и поверхностных явлений.

Можно было бы привести и другие примеры пересечения интересов классической коллоидной химии и новой науки нанохимии. Последняя, безусловно, имеет право на жизнь. Тем более, что в ее рамках получены материалы

с ценными свойствами, прежде не известные ни в коллоидной химии, ни в химии вообще. Самый простой пример — синтез фуллеренов и нанотрубок. С другими достижениями нанохимии можно познакомиться по публикациям [192, 193, 195] и особенно [194]. Коллоидно-химическая наука, однако, может гордиться тем, что ее разработки и достижения послужили важным трамплином для становления и развития нанохимии.

Вовлечение в сферу интересов нанохимии широкого круга специалистов различного профиля привело к получению принципиально новых материалов, имеющих значение для оптики, электроники, лазерной техники и др. Становится актуальным деление нанохимии как науки на составляющие — собственно нанохимию, нанофизику и нанотехнологию. Задачей собственно нанохимии в первую очередь является разработка методов получения и модифицирования наноматериалов. В связи с этим приемы и наработки, достигнутые за полутрадиционное существование коллоидной химии, несомненно, будут востребованы для развития нанохимии.

Одним из важнейших направлений современной коллоидной химии является создание научных основ очистки воды от дисперсно, молекулярно и ионно растворенных веществ. Первые работы в этой области в ИОНХ, а затем в ИКХХВ были выполнены патриархом науки о химии и технологии воды академиком НАН Украины Л.А. Кульским. Им была предложена классификация примесей воды по фазово-дисперсному состоянию [199], которая сыграла большую роль при разработке рациональных методов очистки воды от различных загрязнений. Следует отметить работы профессора А.М. Когановского и его учеников [200] в ИКХХВ по применению адсорбционных методов очистки воды от органических загрязнений. В том же институте член-корреспондент НАНУ Ю.И. Тарасевич развил коллоидно-химические основы использования природных и созданных на их основе адсорбционно-активных материалов для очистки воды от дисперсно, молекулярно и ионно растворенных примесей [201, 202]. Коагуляционным и флокуляционным методам очистки воды большое внимание уделяли сотрудники ИКХХВ профессора А.К. Запольский и А.А. Баран [203]. В Киевском университете доктор химических наук Т.Б. Желтоножская и профессор В.Г. Сыромятников [204] на основе привитых

сополимеров создали эффективные флокулянты для очистки воды. В ИКХХВ его директор академик НАНУ В.В. Гончарук успешно сочетает каталитические [205] с коллоидно-химическими [206] методами комплексной очистки природных и сточных вод.

Перечисленные выше работы показывают, что ученые Украины со всей ответственностью относятся к опасности загрязнения нашей страны вредными веществами, а население Украины благодаря использованию в технологии очистки воды коллоидно-химических методов в текущем столетии будут пить хорошо очищенную высококачественную воду.

Подводя итог всему сказанному в настоящей статье, можно с уверенностью утверждать, что ученые-коллоидники Украины внесли весомый вклад в коллоидно-химическую науку и продолжают активно заниматься ее современными проблемами, одновременно обогащая новые области знания накопленным опытом и своими достижениями.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто роль вчених України в становленні та розвитку колоїдно-хімічної науки. Показано вагомий внесок українських вчених у створення сучасної колоїдної хімії. Окреслено її першочергові завдання на найближчі роки. Критично проаналізовано взаємозв'язок колоїдної хімії з суміжними дисциплінами — фізико-хімічною механікою, мембранною хімією, фізикохімією високомолекулярних сполук, нанохімією.

SUMMARY. The role of Ukrainian scientists in the formation and development of colloid chemistry is considered. It is shown that Ukrainian scientists made significant contribution to the development of contemporary colloid chemistry. The primary tasks of the colloid chemistry for the nearest future are outlined. The critical analysis is given of the interrelations of colloid chemistry with other closely related branches of sciences: physicochemical mechanics, chemistry of membranes, macromolecular physicochemistry and nanochemistry.

1. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982.
2. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: Химия, 1989.
3. *Шелудко А.* Коллоидная химия. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
4. *Рибиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия: Избр. тр. -М.: Наука, 1978.
5. *Graham Th.* // Phil. Trans. Royal Soc. -1861. -151. -Р. 183—224.
6. *Борцов И.Г.* // Журн. Рус. физ.-хим. общ-ва. Ч.

- хим. -1869. -1. -С. 194.
7. Ostwald W. Grundriss der Kolloidchemie. -Dresden: Verlag, 1909 / Рус. пер. В. Оствальда. Важнейшие свойства коллоидного состояния. -Спб.: Естествоиспытатель, 1910.
 8. Биографии великих химиков / Под ред. К. Хайнига. -М.: Мир, 1981.
 9. Лауреати Нобелівської премії. 1901–2001. Енциклопедичний довідник / Укл. С.О. Довгий, В.М. Литвин, С.Б. Солоіденко. -Київ: Укр. видавн. центр, 2001.
 10. Оствальд В. Мир обойденных величин / Пер. с 9-го и 10-го немец. изд. -Л.: Научн. хим.-техн. изд-во, 1930.
 11. Эйништейн А., Смолуховский М. // Броуновское движение: Сб. статей. -М.;Л.: ОНТИ, 1936.
 12. Храмов Ю.А. Физики. Биографический справочник. -Киев: Наук. думка, 1977.
 13. Schwedoff F. // J. physique. -1890. -9, № 2. -Р. 34.
 14. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1984.
 15. Думанский А.В., Думанский И.А. Библиографический очерк развития отечественной коллоидной химии. Вып. 1. -Киев: Изд-во АН УССР, 1949.
 16. Smoluchovski M. // Koll. Z. -1916. -18. -S.190.
 17. Smoluchovski M. // Phys. Z. -1916. -17. -S. 557.
 18. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. -М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
 19. Perrin J. // Bull. Soc. Phys. Franc. -1909. -3. -Р. 170.
 20. Перпен Ж. Атомы. -М.;Л.: Гостехиздат, 1924.
 21. Siedentopf H., Zsigmondy R. // Ann. Physik -1903. -10, № 4. -S. 3.
 22. Думанский А.В. Дисперсность и коллоидное состояние вещества. -Харків;Київ: ОНТБУ "Кокс і хімія", 1932.
 23. Жигмонди Р. Коллоидная химия. -Харьков; Киев: Изд-во НК Снаб'а УССР, 1933.
 24. Svedberg T., Rinde H. // J. Amer. Chem. Soc. -1924. -46. -Р. 2677.
 25. Svedberg T., Pedersen K. The Ultracentrifuge. -London: Clarendon Press, 1940.
 26. Lengmuir I. // J. Amer. Chem. Soc. -1916. -38. -Р. 2221.
 27. Ленгмюр И. // Успехи химии. -1933. -2, № 6. -С. 649—656.
 28. Думанский А.В. // Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим. -1909. -41. -С. 1306—1308.
 29. Сведберг Т. Коллоидная химия. -М.: Техиздат, 1930.
 30. Сакодынський К.И. // Успехи хроматографии. -М.: Наука, 1972. -С. 9—25.
 31. Банах О.С. // Праці 3-го Західноукр. симп. з адсорбції та хроматографії. -Львів: Вид-во Сполом, 2003. -С. 7—15.
 32. Цвет М.С. // Тр. Варшавского об-ва естествоиспытателей. Отд. биологии. -1903. -14. -С. 20.
 33. Tswett M. // Ber. Deutsch. Bot. Ges. -1906. -24. -S. 316, 384.
 34. Szyzskowski B. // Z. Phys. Chem. -1908. -64. -S. 385.
 35. Адам Н.К. Физика и химия поверхности. -М.;Л.: Гостехиздат, 1947.
 36. Зелинский А.Н. Академик Н.Д. Зелинский. -М.: Знание, 1981.
 37. Фигуровский Н.А. Очерк возникновения и развития угольного противогаса Н.Д. Зелинского. -М.: Изд-во АН СССР, 1952.
 38. Поляков Н.С. // Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции (к 100-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина). -М.: Ин-т физ.химии РАН, 2001. -С. 4, 5.
 39. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. -М.: ОНТИ, 1935.
 40. Дубинин М.М., Чмутов К.В. Физико-химические основы противогазового дела. -М.: Изд-во Акад. хим. защиты, 1939.
 41. Александр Наумович Фрумкин: Очерки. Воспоминания. Материалы / Под ред. Я.П. Страдыня. -М.: Наука, 1989.
 42. Фрумкинъ А.Н. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. -Одесса: Коммерческая типография Б.И. Сапожникова, 1919.
 43. Frumkin A. // Z. Phys. Chem. -1925. -116, № 516. -S. 466—474.
 44. Гедройц К.К. Избранные научные труды. -М.: Наука, 1975.
 45. Van Olphen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. -New York: Wiley, 1977.
 46. Вернадский В. О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах. -М.: МОИП, 1891.
 47. Вернадский В.И., Курбатов С.М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. -Л.;М.: ОНТИ НКТП СССР, 1937.
 48. Вернадский В.И. Очерки геохимии. -7-е изд. -М.: Наука, 1983.
 49. Махачки Ф., Брэгг В.Л., Шибольд Э., Тейлор В. Основные идеи геохимии. Вып. III. -Л.: ОНТИ Химтеорет, 1937.
 50. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. -М.: Недра, 1976.
 51. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. 2-е чтение им. В.И. Вернадского. -М.: Изд-во АН СССР, 1961.
 52. Вайнштейн Б.К. // Проблемы кристаллохимии. Сб., посвященный 80-летию акад. Н.В. Белова. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971. -С. 5—22.
 53. Белов Н.В. // Минералог. сб. Львовск. геол. об-ва. -Львов: Изд-во Львовск. ун-та. -1949. -№ 3. -С. 29—32; -1950. -№ 4. -С. 21—34; -1951. -№ 5. -С. 18—36; -1953. -№ 7. -С. 3—20; -1955. -№ 9. -С. 3—14; -1958. -№ 12. -С. 15—42; -1960. -№ 14. -С. 3—33.
 54. Песков Н.П. Физико-химические основы коллоидной химии. -М.;Л.: ОНТИ Госхимтехиздат, 1934.
 55. Фролов Ю.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1979. -22, № 12. -С. 1526—1531.
 56. Дерягин Б.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1937. -№ 5. -С. 1153—1164.
 57. Дерягин Б.В., Ландау Л. // Журн. эксперим. и теор. физики. -1941. -11, № 12. -С. 802—821.
 58. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. -Amsterdam: Elsevier, 1948.
 59. Hardy W.B. // Proc. Royal Soc. -1900. -66. -Р. 110—125.
 60. Чураев Н.В. // Коллоид. журн. -1984. -46, № 2. -С. 302—313.
 61. Churaev N.V., Derjaguin B.V. // J. Colloid Interface Sci. -1985. -103, № 2. -Р. 542—543.

62. Думанский А.В. Лиофильность дисперсных систем. -Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
63. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. -Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
64. Фізична хімія дисперсних мінералів / Під ред. Ф.Д. Овчаренка. -Київ, 1997.
65. Думанский А.В. Избранные труды. Коллоидная химия. -Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 1990.
66. Чессик Дж., Цетлмейер А. // Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 293—334.
67. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
68. Думанский А.В., Аврамчук Л.П., Куриленко О.Д., Некряч Е.Ф. // Докл. АН СССР. -1964. -159, № 5. -С. 1120—1122.
69. Некряч Е.Ф., Самченко З.А., Куриленко О.Д. // Укр. хим. журн. -1975. -41, № 8. -С. 814—818.
70. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. -2003. -77, № 12. -С. 2235—2240.
71. Крылов Е.А., Карякин Н.В., Макаров А.В. // Там же. -2003. -77, № 12. -С. 2252—2255.
72. Высоцкий З.З. Очерк истории химии дисперсных кремнеземов. -Киев: Наук. думка, 1971.
73. Поляков М.В. // Журн. физ. химии. -1931. -2, № 6. -С. 799—805.
74. Поляков М.В., Кулешина Л.П., Неймарк И.Е. // Там же. -1937. -10, № 1. -С. 100—112.
75. Стрелко В.В., Каниболоцкий В.А., Высоцкий З.З. // Там же. -1968. -42, № 5. -С. 1219—1223.
76. Коваленко А.С., Ильин В.Г., Филиппов А.П. // Теорет. и эксперим. химия. -1997. -33, № 5. -С. 322—337.
77. Tarasevich Yu.I. // Adsorption Sci. Technol. -1999. -17, № 8. -Р. 611—628.
78. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 9. -С. 27—36.
79. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. -Киев: Наук. думка, 1973.
80. Пионтовская М.А. Физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства модифицированных фожазитов. -Киев: Наук. думка, 1978.
81. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. -Киев: Наук. думка, 1982.
82. Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты. Получение, свойства и применение. -Киев: Наук. думка, 1988.
83. Химия поверхности кремнезема. Т. 1 / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Изд-во УкрИНТЭИ, 2001.
84. Chemistry, Physics and Technology of surfaces / Ed. A.A. Chuiiko. -Kyiv, 2001.
85. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1966.
86. Стражеско Д.Н. // Адсорбция и адсорбенты. -Киев: Наук. думка, 1976. -№ 4. -С. 3—14.
87. Стражеско Д.Н., Тарковская И.А. // Адсорбция и адсорбенты. -Киев: Наук. думка, 1972. -№ 1. -С. 7—17.
88. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
89. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. -М.: Атомиздат, 1977.
90. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
91. Стрелко В.В. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 1. -С. 55—57.
92. Синявский В.Г., Романкевич М.Я., Цыганкова Н.П. // Методы получения химических реактивов и препаратов. -М.: НИИТЭХИМ, 1964. -№ 9. -С. 17.
93. Синявский В.Г. Селективные иониты. -Киев: Техніка, 1967.
94. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. -М.: Мир, 1971.
95. Натансон Э.М. Коллоидные металлы. -Киев: Изд-во АН УССР, 1959.
96. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. -Киев: Наук. думка, 1971.
97. Ульберг З.Р., Дейнега Ю.Ф. Электрофоретическое осаждение металлополимеров. -Киев: Наук. думка, 1976.
98. Дейнега Ю.Ф., Ульберг З.Р. Электрофоретические композиционные покрытия. -М.: Химия, 1989.
99. Химченко Ю.И., Пан В.М., Берлин А.Д. и др. // Физика низких температур. -1975. -1, № 10. -С. 1229—1234.
100. Швец Т.М., Желибо Е.П., Мельниченко З.М., Василенко В.П. Физико-химия высокодисперсных ферромагнетиков. -Киев: ИКХХВ АН УССР, 1985.
101. Товбин М.В., Богатова Н.Ф., Будераская Г.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1973. -9, № 5. -С. 701—705.
102. Zettlemoyer A.C. // J. Colloid Interface Sci. -1968. -28, № 3/4. -Р. 343—369.
103. Tarasevich Yu.I., Polyakova I.G., Polyakov V.E. // Adsorption Sci. Technol. -2002. -20, № 9. -Р. 927—935.
104. Барбой В.М., Глазман Ю.М. // Исследование в области поверхностных сил. -М.: Наука, 1967. -С. 207—218.
105. Краснокутская М.Е., Глазман Ю.М. // Исследование в области поверхностных сил. -М.: Наука, 1967. -С. 219—223.
106. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. -Киев: Наук. думка, 1986.
107. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. -Киев: Наук. думка, 1975.
108. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. -М.: Наука, 1976.
109. Miller R. // Colloids and Surfaces. A. -2001. -92, № 1. -Р. 1—3.
110. Шульман З.П., Дейнега Ю.Ф., Городкин Р.Г., Маценуро А.Д. Электрореологический эффект. -Минск: Наука и техника, 1972.
111. Дейнега Ю.Ф. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 3. -С. 13—18.
112. Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н. Основы прецизионных измерений поверхностной энергии расплавов методом лежащей капли. -Киев: Наук. думка, 1972.
113. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. -Киев: Наук. думка, 1972.
114. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Лавриненко И.А. и др. Поверхностные свойства расплавов и твердых

- тел и их использование в материаловедении. - Киев: Наук. думка, 1991.
115. Демченко П.А., Литвин И.Я., Танчук Ю.В., Шаповал Б.С. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. -1973. -№ 4. -С. 85—87.
 116. Главати О.Л. Физикохимия диспергирующих присадок к маслам. -Киев: Наук. думка, 1989.
 117. Иирук Ю.Л. Технология пластичных смазок. -Киев: Наук. думка, 1986.
 118. Вдовенко Н.В., Овчаренко Ф.Д., Бунтова М.А. и др. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. -1973. -№ 4. -С. 17—22.
 119. Тарасевич Ю.И., Никуличев Ю.Г., Бондаренко С.В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. -1987. -№ 32. -С. 54—59.
 120. Жукова А.И., Козлова В.С., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. // Журн. прикл. химии. -1989. -62, № 6. -С. 1311—1315.
 121. Панасевич А.А., Климова Г.М., Максимова В.П., Тарасевич Ю.И. // Химия и технол. воды. -1990. -12, № 12. -С. 1097—1100.
 122. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Там же. -2002. -24, № 5. -С. 481—491.
 123. Клименко Н.А. // Успехи коллоид. химии. -Л.: Химия, 1991. -С. 156—171.
 124. Руди В.П., Истратова Л.С., Денисенко В.П. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. -1973. -№ 4. -С. 79—84.
 125. Третинник В.Ю. // Там же. -Киев: Наук. думка, 1983. -№ 15. -С. 13—19.
 126. Юрженко А.И. // Журн. общей химии. -1946. -16, № 8. -С. 1171—1188.
 127. Юрженко А.И., Вильшанская Н.Я., Вильшанский В.А. и др. // Успехи коллоид. химии. -М.: Наука, 1973. -С. 278—285.
 128. Кабанов В.А. // Краткая химическая энциклопедия: В 5 т. -М.: Советская энциклопедия, 1965. -Т. 4. -С. 162—182.
 129. Скрылев Л.Д., Ососков В.К. // Укр. хим. журн. -1976. -42, № 6. -С. 587—590.
 130. Сазонова В.Ф., Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Кожемяк М.А. // Там же. -2002. -68, № 10. -С. 96—99.
 131. Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация. -М.: Химия, 1986.
 132. Тарасевич Ю.И., Патюк Л.К., Панасевич А.А. и др. // Химия и технол. воды. -1985. -7, № 6. -С. 67—70.
 133. Пилипенко А.Т., Пащенко А.А., Тарасевич Ю.И. и др. // Там же. -1981. -3, № 3. -С. 242—247.
 134. Солтыс М.Н., Полонский Т.М., Украинец А.М. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. -1973. -№ 4. -С. 137—139.
 135. Soltys M.M., Yaremko Z.M. // Adsorption Sci. Technol. -1996. -14, № 3. -Р. 199—207.
 136. Ребиндер П.А. // Всесоюз. научно-техн. совещ. по интенсификации процессов и улучшению качества материалов при сушке. -Москва, декабрь, 1956. -М.: Профиздат, 1958. -С. 20—33.
 137. Harkins W.D., Jura G. // J. Amer. Chem. Soc. -1944. -66, № 6. -Р. 919—927.
 138. Тарасевич Ю.И., Оразмурадов А.О., Овчаренко Ф.Д. // Докл. АН СССР. -1971. -196, № 4. -С. 882—884.
 139. Тарасевич Ю.И. Структура и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
 140. Манк В.В., Куриленко О.Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в ионообменных смолах методом ЯМР. -Киев: Наук. думка, 1976.
 141. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. -Харьков: Высш. шк., 1989.
 142. Гончарук В.В. Физико-химические основы подбора катализаторов кислотно-основного типа. -Киев: Наук. думка, 1991.
 143. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. -Киев: Наук. думка, 1994.
 144. Побережный В.Я. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1989. -№ 3. -С. 48—51.
 145. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
 146. Побережный В.Я., Кульский Л.А. // Химия и технол. воды. -1996. -18, № 2. -С. 167—178.
 147. Максимюк М.Р., Аксененко Е.В., Гончарук В.В., Побережный В.Я. // Там же. -2002. -24, № 6. -С. 516—525.
 148. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. -Киев: Наук. думка, 1968.
 149. Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Ничипоренко С.П., Агабальянц Э.Г. Палыгорскит в бурении. -Киев: Техника, 1966.
 150. Макаров А.С., Олофінський Є.П., Дегтяренко Т.Д. // Вісн. АН УРСР. -1989. -№ 2. -С. 66—75.
 151. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избр. тр. -М.: Наука, 1979.
 152. Рейнер М. Деформация и течение. -М.: Гостоптехиздат, 1963.
 153. Килбл Д., Сирлин Е. // Вязкоупругая релаксация в полимерах. -М.: Мир, 1974. -С. 82—116.
 154. Трапезников А.А. // Успехи коллоидной химии. -М.: Наука, 1973. -С. 201—211.
 155. Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Шукин Е.Д. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. -М.: Химия, 1982.
 156. Шукин Е.Д. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. -1981. -№ 13. -С. 46—53.
 157. Овчаренко Ф.Д. // Там же. -1976. -№ 8. -С. 3—14.
 158. Перцов Н.В., Коган Б.С. // Там же. -1981. -№ 13. -С. 53—65.
 159. Фролов Ю.Г. // Коллоид. журн. -1995. -57, № 3. -С. 456—460.
 160. Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. Тез. докл. II Междунар. конф. „Коллоид 2003” / Под ред. И.И. Лиштвана, В.Е. Агабекова, Ф.Ф. Можейко и др. -Минск: Изд-во БГУ, 2003.
 161. Номенклатура спеціальностей наукових працівників. Постанова Президії Головної ради ВАК України № 33/17 8.12.1994.
 162. Брык М.Т., Цатюк Е.А. Ультрафильтрация. -Киев: Наук. думка, 1989.
 163. Каргин В.А. Коллоидные системы и растворы полимеров. Избр. тр. -М.: Наука, 1978.
 164. Каргин В.А., Слонимский Г.А. Краткие очерки по физи-

- кохимии полимеров. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1960.
165. Пасынский А.Г. Коллоидная химия. -М.: Высш. шк., 1963.
 166. Липатов С.М. Физико-химия коллоидов. -М.;Л.: Госхимиздат, 1948. -С. 312.
 167. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. - Киев: Наук. думка, 1984.
 168. Петрянов-Соколов И.В. Коллоидная химия и научно-технический прогресс. -М.: Наука, 1988.
 169. Манк В.В., Суюнова З.Э., Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. // Докл. АН СССР. -1972. -**202**, № 1. -С. 117—119.
 170. Алексеев О.Л., Овчаренко Ф.Д. Электроповерхностные явления и гидрофильность дисперсных систем. -Киев: Наук. думка, 1992.
 171. Овчаренко Ф.Д. Мир опознанных величин. -М.: Знание, 1979.
 172. Овчаренко Ф.Д., Третинник В.Ю., Смалый В.Т. и др. Способ получения биоминеральных удобрений и методика проверки их эффективности. -Киев: Наук. думка, 1964.
 173. Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. -М.: Недра, 1982.
 174. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. -М.: Металлургия, 1989.
 175. Адамсон Р.Ж. Металлургия золота в Южной Африке. -Иркутск, 1975.
 176. Овчаренко Ф.Д., Перцов Н.В., Ульберг З.Р., Эстрела-Льопис В.Р. // Открытия. Изобрет. -1989, № 5.
 177. Ульберг З.Р. // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 1. -С. 62—67.
 178. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Успехи химии. -2000. -**69**, № 11. -С. 995—1008.
 179. Неожи П. // Микроэмульсии. Структура и динамика. -М.: Мир, 1990. -С. 291—316.
 180. Поп Г.С., Нагирияк И.П. // Коллоид. журн. -1990. -**52**, № 6. -С. 1201—1204.
 181. Тарасевич Ю.И. // Химия и технол. воды. -1996. -**18**, № 2. -С. 127—131.
 182. Morary V.N. // Colloids and Surfaces. A. -2003. -**222**, № 2. -Р. 195—206.
 183. Савоськин М.В., Ярошенко А.П., Мысык Р.Д. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -**40**, № 2. -С. 88—93.
 184. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Там же. -2004. -**40**, № 2. -С. 120—124.
 185. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces with applications to colloidal and biological systems. -New York: Acad. Press, 1985.
 186. Shilov V.N., Stechemesser H., Lichtenfeld H. // Surface forces. Programme and Abstr. XII Intern. Conf. / Ed. N.V. Churaev. -Moscou; Zvenigorod, 2002. -Р. 38.
 187. Чураев Н.В. // Успехи химии. -2004. -**73**, № 1. -С. 26—38.
 188. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Бондаренко С.В., Аксененко Е.В. // Коллоид. журн. -2004. -**66**, № 5. -С. 653—661.
 189. Mishchuk N.F., Sanfeld A., Steinchen A. // Adv. Colloid and Interface Sci. -2004. -**112**. -Р. 129—157.
 190. Тарасевич Ю.И., Монахова Л.И. // Коллоид. журн. -2002. -**64**, № 4. -С. 535—540.
 191. Fainerman V.B., Lucassen-Reynders E.N., Miller R. // Adv. Colloid Interface Sci. -2003. -**106**, № 1. -Р. 237—259.
 192. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003.
 193. Суздаlev И.П., Суздаlev П.И. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 3. -С. 203—240.
 194. Бучаченко А.Л. // Там же. -2003. -**72**, № 5. -С. 419—437.
 195. Ролдугин В.И. // Там же. -2004. -**73**, № 2. -С. 123—156.
 196. Чибисов К.В. Химия фотографических эмульсий. -М.: Наука, 1975.
 197. Куцевская Н.Ф. // Порошковая металлургия. -1996. -№ 3/4. -С. 111—113.
 198. Русанов А.И. // Журн. физ. химии. -2003. -**77**, № 10. -С. 1736—1741.
 199. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. -Киев: Вища школа, 1981.
 200. Когановский А.М., Левченко Т.М., Рода И.Г., Марутовский Р.М. Адсорбционная технология очистки сточных вод. -Киев: Техніка, 1981.
 201. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
 202. Tarasevich Yu.I. // Adsorption and its applications in industry and environmental protection/ Ed.A. Dabrowsky. -Amsterdam: Elsevier, 1999. -Vol. 2. -Р. 659—722.
 203. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. -Л.: Химия, 1987.
 204. Желтоножская Т.Б., Загданская Н.Е., Сыромятников В.Г. и др. // Успехи химии. -2004. -**73**, № 8. -С. 877—896.
 205. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Горчев В.Ф., Захлявко Г.А. // Химия и технология воды. -1998. -**20**, № 1. -С. 7—18.
 206. Гончарук В.В., Дешко И.И., Герасименко Н.Г. и др. // Там же. -1998. -**20**, № 1. -С. 19—31.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, Киев

Поступила 09.07.2004

УДК 541.49:546.66+546.742:543.421:544.47:544.342

А.В. Графов, Л.И. Коваль, М.Л. Диаш, И.А. Графова, М.Р. Бензи, С.В. Волков

НОВЫЕ ДИКЕТОНАТЫ НИКЕЛЯ И РЗЭ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ГОМОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ

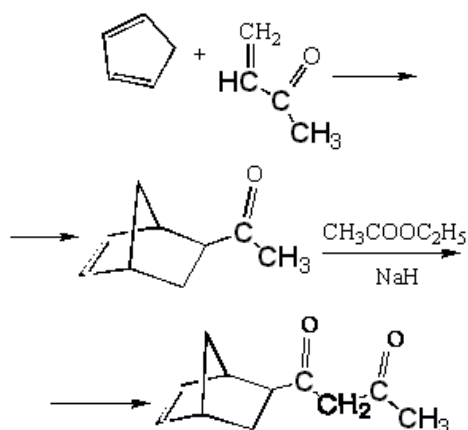
Работа посвящена 80-летию профессора академика Бразильской академии наук Элоизы Биазотто Мано. Синтезированы новые комплексы Ni и некоторых РЗЭ с каркасным β -дикетоном — 5-ацетоацетил-2-норборненом. Соединения охарактеризованы методом элементного анализа и ИК-спектроскопии. Рассмотрена зависимость положения полос поглощения в ИК-спектрах комплексов от стерических свойств заместителей в лигандах. Изучена каталитическая активность каркасных β -дикетонатов и соответствующих ацетилацетонатов в реакциях гомогенной полимеризации этилена, норборнена, аценафтилена и стирола в присутствии метилалюминоксана. Получены и охарактеризованы соответствующие полимеры.

Ежегодно в мире производится около 66 млн. тонн полиэтилена, полипропилена и других α -олефинов, что составляет 44 % общего производства пластиков, и эта доля продолжает расти. Такой интенсивный рост обусловлен, в частности, появлением нового поколения металлокомплексных катализаторов, позволяющих получать полимеры с желаемым строением и физическими свойствами. В начале 80-х годов прошлого века открытие активности металлоценовых комплексов металлов 4 группы произвело революцию в катализе полимеризации α -олефинов [1]. Они имеют в этой области огромное значение, однако самым существенным недостатком таких комплексов является их чрезвычайная чувствительность к кислороду и влаге. Поэтому другим важнейшим шагом в области металлокомплексного катализа стало обнаружение в начале 90-х годов [2] активности плоскоквадратных дииминокомплексов никеля и других замыкающих ряд переходных металлов. Эти вещества гораздо более устойчивы и удобны в работе и не уступают металлоценам по активности. Однако достичь столь же широкого разнообразия стереорегулярных полимеров, как на металлоценовых катализаторах, на дииминовых и дикетонатных комплексах пока не удается.

Представляет интерес синтез и изучение каталитической активности новых дикетонатов никеля и РЗЭ, в частности, со стерически затрудненными каркасными лигандами, что, в том числе, дает возможность пролить свет на

роль пространственного фактора в реакциях полимеризации. В связи с этим, объектами исследования в данной работе являются новые комплексы Ni, Ho и Tm с асимметричным β -дикетоном, содержащим бицикло[2.2.1]гептано-вый каркас, — 5-ацетоацетил-2-норборненом, а также ацетилацетонаты РЗЭ (Ho, Tm и Eu). Изучались каталитические свойства этих соединений, активированных метилалюминоксаном (MAO), в реакциях полимеризации этилена, норборнена, аценафтилена и стирола в неполярных апротонных растворителях.

Каркасный лиганд — 5-ацетоацетил-2-норборнен (AANB) синтезировали исходя из метилвинилкетона по схеме [3]:



и идентифицировали спектроскопически ($T_{\text{кип}} = 40\text{--}41^\circ\text{C}$ при 0.8—1 кПа; $n_D = 1.5064$; $\nu_{\text{(C=O)}} = 1721, 1698, 1613 \text{ см}^{-1}$).

Т а б л и ц а 1

Содержание металла и ИК-спектроскопические данные для β-дикетонатов Ni и PЗЭ

Соединение	Me, вычислено/найденно, %	Полосы							
		ν_s (C=O)	ν_{as} (C=C)	δ (C-H)	ν_{as} (C=O)	δ (C-H)	ν_s (C=C)	δ (C=C-H)	ν (M-O)
Ni(асас) ₂	—	1593	1522	1452	1398, 1362 пл	—	1256		583, 561 пл, 418
Ni(AANB) ₂	13.07/13.13	1586	1513	1464, 1445	1409, 1361	1332	1266	713	593, 551, 492, 431
Ho(асас) ₃	31.76/33.8	1607	1522	1456	1392, 1358	—	1261		566 сл, 533, 406
Ho(AANB) ₃	21.98/22.2	1601	1520	1458, 1443	1400, 1360	1332	1271	712	559, 533 сл, 488, 408
Tm(асас) ₃	31.76/32.9	1611	1522	1458	1392, 1357	—	1260		562 сл, 533, 432 сл, 406
Tm(AANB) ₃	21.98/22.0	1601	1520	1461, 1443 пл	1401, 1360	1332	1276	712	599 пл, 559, 535 пл, 488, 408
Ho(γМAА) ₃	—	1576	1525	—	1451, 1421 пл	1382 (гр.СН ₃)	1323		533, 511, 411

П р и м е ч а н и е. Асас, AANB, МАА — депротонированные фрагменты соответственно ацетилацетона, 5-ацетоацетил-2-норборнена и 3-метил-2,4-пентандиона; интенсивность: сл — слабая, пл — плечо.

Хелаты Ni, Ho и Tm получали путем непосредственного взаимодействия синтезированного лиганда с солями металлов в водно-этанольной среде.

Для получения комплексов никеля к насыщенному водному раствору NiCl₂·6H₂O, содержащему ацетатный буфер, прибавляли спиртовой раствор лиганда, взятого с небольшим избытком, как описано в работе [4]. Смесь встряхивали при комнатной температуре до завершения реакции. Осадок отфильтровывали, многократно промывали водой и спиртом, сушили в вакууме. Выход 65 %. Содержание металла определяли методом атомно-абсорбционного анализа (табл. 1).

Известно, что синтез β-дикетонатов лантаноидов усложняется одновременно протекающими процессами гидратации и гидролиза [5]. В связи с этим комплексы гольмия и тулия с каркасным дикетоном получали по методике, аналогичной описанной в работе [6], однако с использованием атмосферы азота. К раствору 3.9 ммоль дикетона C₁₁H₁₄O₂ (0.6 г) в 5 мл этилового спирта прибавляли 3.9 ммоль КОН (0.22 г), растворенного в 5 мл 50 %-го этанола. Смесь перемешивали 20 мин в закрытой колбе, после чего прибавляли раствор 1.3 ммоль нитрата голь-

мия или тулия M(NO₃)₃·5H₂O в 10 мл 50 %-го этанола. Колбу немедленно вакуумировали, пропускали азот и повторяли эту процедуру несколько раз для насыщения раствора азотом. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре в токе азота, после чего половину объема растворителя отгоняли в вакууме. К полученному остатку добавляли 30 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали в вакууме. Выход 75 %. Состав полученных комплексов соответствует формулам Ho(C₁₁H₁₃O₂)₃·3H₂O и Tm(C₁₁H₁₃O₂)₃·3H₂O (*T*_{пл} = 156—158 °С). Содержание металла определяли методом комплексно-нометрического титрования (табл. 1).

Аналогичным образом синтезировали также ацетилацетонаты гольмия и тулия состава M(C₅H₈O₂)₃·3H₂O, при этом данные элементного анализа и ИК-спектры свидетельствовали об образовании небольшого количества примеси гидроксокомплексов.

Этилен полимеризовали в стальном автоклаве объемом 300 мл, снабженном лопастной мешалкой и рубашкой при 50 °С в течение 1 ч. В автоклав загружали последовательно растворитель, раствор сокатализатора и пропускали этилен до избыточного давления 2 атм. Поли-

меризация начиналась после инжестирования раствора катализатора. Реакцию прерывали, выливая реакционную смесь в стакан с этанолом, подкисленным 5 %-й HCl.

Стирол и твердые мономеры полимеризовали в сосуде Шленка объемом 30 мл, снабженном магнитной мешалкой, при температуре 25 °C. В сосуд помещали последовательно растворитель, 5—7 мл стирола или 1—1.5 г норборнена или аценафтилена, точную навеску (0.04 ммоль) металлокомплексного катализатора. Полимеризация начиналась после инжестирования раствора MAO. Реакцию прерывали, выливая реакционную смесь в стакан с этанолом, подкисленным 5 %-й HCl.

Полимеры отфильтровывали, промывали

этанолом и высушивали в вакууме при 60 °C в течение 12 ч.

ИК-спектры регистрировали в области 4000—200 см^{-1} на спектрофотометрах Perkin Elmer 1720 и Specord M-80 в таблетках KBr. Микрофотографии выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа Philips XL 30, снабженного электронной пушкой из LaB₆.

Синтезированные комплексы Ni, Ho и Tm с каркасным лигандом представляют собой окрашенные порошкообразные нелетучие вещества, незначительно растворяющиеся в толуоле и хлороформе, не растворимые в гексане и спирте.

В ИК-спектрах синтезированных каркасных β -дикетонатов наблюдается исчезновение полосы валентных колебаний связи C=O каркасного лиганда при 1721 см^{-1} и появление частот валентных колебаний сопряженных в хелатном кольце связей C—O и C—C в области 1600—1250 см^{-1} (рис. 1, а). При изучении ИК-спектров β -дикетонатов именно этой области уделяют особое внимание, поскольку изменения в строении хелатных циклов при замене одного металла на другой, введении заместителей, изменении степени гидратации, находят отражение прежде всего в положении полос поглощения связей C=C и C=O. В этой области спектров наблюдаются три характерные широкие, интенсивные, хотя и недостаточно разрешенные, максимумы поглощения. Высокочастотную полосу (например, при 1593 см^{-1} в ацетилацетонате никеля)

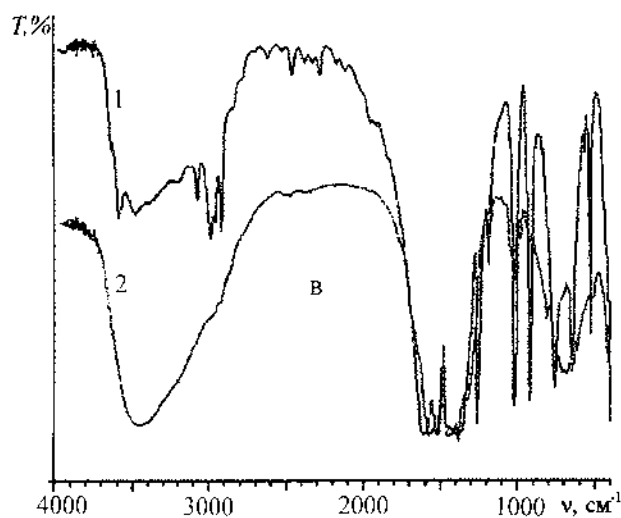
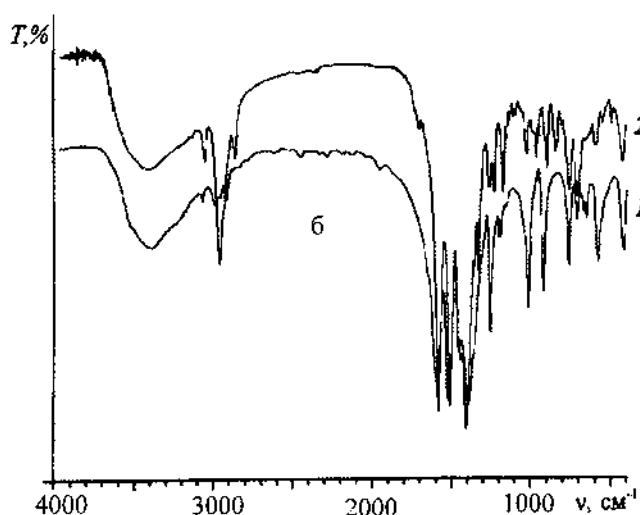
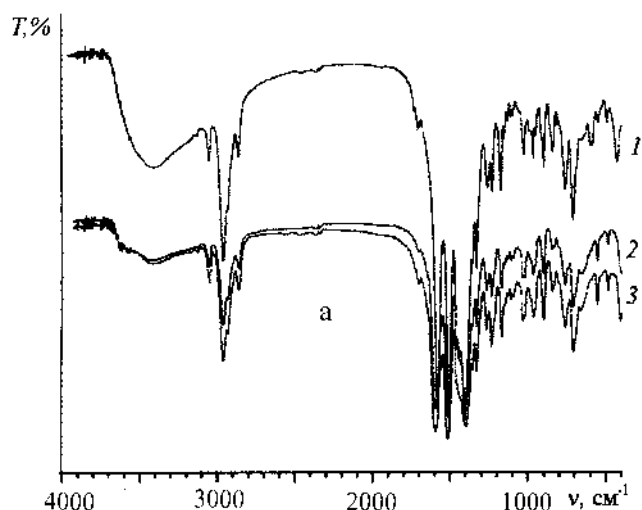


Рис. 1. ИК-спектры: а — производных 5-ацетоацетил-2-норборнена: Ni(AANB)₂·2H₂O (1); Ho(AANB)₃·3H₂O (2); Tm(AANB)₃·3H₂O (3); б — комплексов никеля с ацетилацетоном (1) и 5-ацетоацетил-2-норборненом (2); в — комплексов гольмия с ацетилацетоном (1) и 3-метил-2,4-пентадионом (2).

относят к симметричным валентным колебаниям связей $C=O$, а следующую за ней полосу — к асимметричным колебаниям связей $C=C$. Полосы поглощения, проявляющиеся в спектрах β -дикетонатов в области $1360\text{—}1410\text{ см}^{-1}$, относят к асимметричным колебаниям $\nu_{as}(C=O)$, а пики при $1410\text{—}1460\text{ см}^{-1}$ — к плоскостным деформационным колебаниям разных хелатных колец одного лиганда (табл. 1) [7].

Основное отличие в этой области ИК-спектров каркасных комплексов от ацетилацетонатов — наличие слабой полосы при 1332 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям $C-H$ ненасыщенного бицикло[2.2.1]гептанового фрагмента. Присутствие слабого пика при 1708 см^{-1} подтверждает наличие внутрициклической двойной связи каркасного заместителя [8].

Положение максимумов поглощения валентных колебаний $\nu_{(C=C)}$ и $\nu_{(C=O)}$ в ИК-спектрах каркасных комплексов Ho и Tm практически идентичны (рис. 1, а). При этом полосы $\nu_{s(C=C)}$ и $\nu_{as(C=O)}$ сдвинуты в высокочастотную область спектра на $10\text{—}16\text{ см}^{-1}$ по сравнению с соответствующими ацетилацетонатами, а полосы $\nu_{s(C=O)}$ и $\nu_{as(C=C)}$ — в низкочастотную соответственно на $7\text{—}11$ и 2 см^{-1} . Аналогичная картина смещения характеристических полос наблюдается также для комплексов никеля (рис. 1, б).

Известно, что полосы поглощения валентных колебаний связей $C=C$ и $C=O$ в ИК-спектрах β -дикетонатов РЗЭ смещаются в высокочастотную область с ростом порядкового номера металла [9, 10]. Ho и Tm очень близко расположены в ряду лантаноидов, поэтому в случае ацетилацетонатов смещения полос не наблюдается, в случае каркасных комплексов смещение имеет место, хотя величина его незначительна. В ряду $Ni-Ho-Tm$ наблюдается смещение большинства полос поглощения в высокочастотную область спектра, за исключением полос $\nu_{as(C=O)}$ и $\delta_{(C-H)}$ в каркасных комплексах.

ИК-спектры производных 5-ацетоацетил-2-норборнена, содержащего ненасыщенный бицикло[2.2.1]гептановый каркас, в области $1250\text{—}400\text{ см}^{-1}$ достаточно сложны (рис. 1, а). В них при $1300\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ проявляются веерные и крутильные колебания $-CH_2$, валентные колебания $C-C$ и другие скелетные колебания. В области $850\text{—}650\text{ см}^{-1}$ обычно присутствуют полосы, обусловленные деформационными неплоскостными колебаниями $C-H$ циклических соединений [8]. Интенсивные максимумы при 712 и 713 см^{-1} в спектрах соединений Ho , Tm и Ni

соответственно — единственные частоты, которые можно однозначно отнести к деформационным колебаниям группы $C=C-H$. Доказательством служит то, что в спектрах исходного дикетона и норборнена (который будет рассмотрен ниже) присутствуют интенсивные полосы соответственно при 715 и 707 см^{-1} , а в спектрах ацетилацетонатов подобные частоты отсутствуют.

В низкочастотной области проявляются полосы валентных колебаний $M-O$. Накамото [11] на основании нормально-координатного анализа и изотопозамещения относит полосы в области $600\text{—}550\text{ см}^{-1}$ к колебаниям $\nu_{(M-O)}$, накладывающимся на деформационные колебания хелатного кольца ацетилацетонатов, полосы при 450 см^{-1} — к колебаниям $\nu_{(M-O)}$, накладывающимся на деформационные колебания $C-CH_3$, и, наконец, наиболее низкочастотные полосы ($\sim 300\text{ см}^{-1}$) — к несмешанным валентным колебаниям $M-O$. Из табл. 1 видно, что для каркасных комплексов полосы $\nu_{(MO)}$ смещены в более высокочастотную область по сравнению с соответствующими ацетилацетонатами, особенно в случае соединений никеля.

В коротковолновой области спектров каркасных комплексов ($2880\text{—}3150\text{ см}^{-1}$) наблюдается характерная группа полос, соответствующих валентным колебаниям связей $C-H$ в группах $=CH$, $-CH$, $-CH_2$, $-CH_3$. Наличие координационно связанной воды обуславливает сплошное поглощение, соответствующее колебаниям связи $O-H$, в области $3200\text{—}3700\text{ см}^{-1}$.

ИК-спектр 3-метил-2,4-пентадионата гольмия несколько отличается от спектров ацетилацетонатов (рис. 1, в) вследствие наличия заместителя в γ -положении. Полосы валентных колебаний $\nu_{(C=C)}$ и $\nu_{(C=O)}$ для ацетилацетонатов разрешены таким образом, что в области $1600\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ наблюдаются три интенсивные широкие расщепленные полосы. В рассматриваемом спектре эти максимумы расположены в более узком диапазоне частот. При этом полоса $\nu_{s(C-F)O}$ смещена в область низких частот на 31 см^{-1} по сравнению с $Ho(asac)_3 \cdot 3H_2O$, а полосы $\nu_{as(C=O)}$ и $\nu_{s(C=C)}$ — в область высоких частот на $59\text{—}63$ и 61 см^{-1} соответственно. Самый интенсивный острый максимум при 1385 см^{-1} соответствует симметричным деформационным колебаниям метильных групп. Полоса при 411 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $Ho-O$. Отсутствие в спектре полосы поглощения кето-группы при 1700 см^{-1} (присут-

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность дикетонатов Ni и PЗЭ в полимеризации α -олефинов

Катализатор	[M] : [Al]	Активность, кг·пол./моль·ч
Этилен		
Eu(acac) ₃	1 : 1000	49.11
Ho(acac) ₃	1 : 2000	9.67
Ni(AANB) ₂	1 : 2000	0.73
Ho(AANB) ₃	1 : 2000	1.45
Норборнен		
Ni(acac) ₂	1 : 750	7.32
Eu(acac) ₃	1 : 750	0.307
Ni(AANB) ₂	1 : 750	23.73
Ho(acac) ₃	1 : 750	—
Ho(AANB) ₃	1 : 750	0.05
Аценафтилен		
Ni(acac) ₂	1 : 750	9.35
Eu(acac) ₃	1 : 750	12.08
Стирол		
Ni(acac) ₂	1 : 100	145.47
Ni(AANB) ₂	1 : 100	118.40
Eu(acac) ₂	1 : 500	1.09
Ho(acac) ₃	1 : 100	0.33
Ho(AANB) ₃	1 : 100	0.42
Ho(γ MAA) ₃	1 : 100	5.18
Ho(γ MAA) ₃	1 : 500	1.67
Tm(acac) ₃	1 : 100	0.31
Tm(AANB) ₃	1 : 100	0.99

ствующей в спектре исходного дикетона) подтверждает образование комплекса, в котором металл бидентатно связан с 3-метил-2,4-пентадионом в енольной форме.

Сырые полимеры представляют собой сгустки волокнистой структуры (полиэтилен, полистирол и, в некоторых случаях, полинорборнен) или осадки (полиаценафтилен, и, в некоторых случаях, полинорборнен). Полимеры выделяли фильтрованием (в случае низких выходов — центрифугированием). Высушенные полиэтилен, полистирол и полинорборнен — порошки белого цвета, полиаценафтилен — желтоватый порошок. Окраска последнего связана с недостаточной чистотой исходного мономера, очистка которого весьма затруднена даже

в промышленных условиях (так, цена продукта с примесью 25 % аценафтена в 70 раз ниже, чем аценафтилена 99 % чистоты). По этой же причине получается полимер невысокой молекулярной массы, растворимый в хлороформе. Полиэтилен, полистирол и полинорборнен имеют более высокие молекулярные массы и растворимы только в ди- и трихлорбензолах при температурах выше 120 °С.

Высокую активность в реакциях полимеризации норборнена и стирола продемонстрировали дикетонаты никеля, причем в случае норборнена для соединения с каркасным лигандом эта величина существенно выше (табл. 2). Активность комплексов лантаноидов в этих процессах оказалась невысокой, хотя ацетилацетонат европия (III) позволяет получить полинорборнен с достаточно высокой молекулярной массой. Напротив, для аценафтилена более эффективными катализаторами являются дикарбонильные комплексы PЗЭ. В случае полимеризации этилена при соотношении [M]:[Al] = 1:1000 и 1:2000 для европия и гольмия активность первого более чем в девять раз превышает активность второго. Можно предположить уменьшение каталитической активности в гомогенном катализе в ряду PЗЭ при переходе от более легких к более тяжелым металлам. Такая закономерность, например, была установлена для лантаноидсодержащих каталитических систем типа Циглера–Натта в процессах полимеризации диенов [12].

На рис. 2 представлены ИК-спектры норборнена и полинорборнена. В спектре последнего наблюдаются более широкие полосы из-за

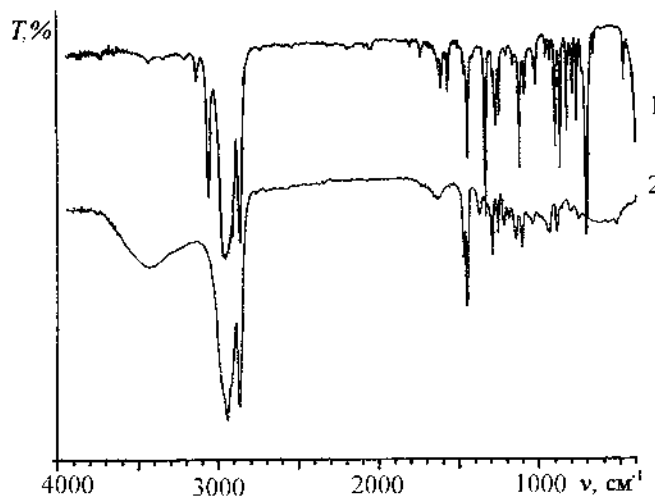


Рис. 2. ИК-спектры норборнена (1) и полинорборнена (2).

Т а б л и ц а 3

Отнесение частот колебаний С–Н в ИК-спектрах норборнена и полинорборнена

Полосы	Мономер	Полимер
$\nu_{as}(\text{C-H})$ при двойной связи	3132 сл, 3060 с	—
$\nu_s(\text{C-H})$ при двойной связи	2965	—
$\nu_{as}(\text{C-H})$ гр.- CH_2	2946, 2915	2946 с, 2917 пл
$\nu_s(\text{C-H})$ гр.- CH_2	2901, 2870	2867
$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	707	—

П р и м е ч а н и е. Интенсивность: с — сильная, сл — слабая, пл — плечо.

конформационной неэквивалентности связей С–С и С–Н в отдельных звеньях полимерной цепи, исчезают полосы $\nu_{(\text{C-H})}$ при 3132, 3060 и 2965 cm^{-1} , характерные для органических молекул, содержащих ненасыщенные связи (табл. 3). В низкочастотной области спектра исчезает полоса деформационных колебаний $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, присутствующая в спектре мономера в виде интенсивного максимума при 707 cm^{-1} . В спектре норборнена наблюдаются три хорошо разрешенные полосы при 1633, 1610 и 1570 cm^{-1} (по

литературным данным, валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ находятся в области 1630—1650 cm^{-1} [8]), а также слабая полоса при 1737 cm^{-1} . В спектре полинорборнена присутствует лишь размытая полоса при 1635 cm^{-1} .

Полиэтилен (рис. 3, а), полученный на катализаторе $\text{Eu}(\text{acac})_3$, имеет вид достаточно крупных, массивных пластинок плотной структуры. Трещины и сколы ровные, линейные. На поверхности заметны значительно более мелкие тонкие пластинки похожей структуры. Образец полинорборнена (рис. 3, б), полученного по реакции катализированной $\text{Ni}(\text{acac})_2$, более рыхлый, объемный, с выраженной на сло-

ме неплотной слоистой структурой. В целом, как видно из микрофотографий, структура исследованных полимерных материалов является достаточно компактной, без посторонних включений.

Таким образом, синтезированы новые β -дикетонаты никеля и РЗЭ, в частности, со стерически затрудненными каркасными лигандами, представляющие интерес как катализаторы гомогенной полимеризации этилена, стирола, норборнена и аценафтилена. Получены соответствующие полимеры и изучены их спектроскопические свойства и морфология.

Авторы выражают благодарность профессору У. Костантино (Университет г. Перуджи, Италия) за микрофотографии образцов полиэтилена и полинорборнена, выполненные на сканирующем электронном микроскопе Philips XL30.

РЕЗЮМЕ. Роботу присвячено 80-річчю академіка Бразильської АН, професору Елоїзі Біазотто Ману. Синтезовано нові комплекси Ni та деяких РЗЕ з каркасним β -дикетоном — 5-ацетоацетил-2-норборненом. Сполуки охарактеризовано методом елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Розглянуто залежність положення смуг поглинання в ІЧ-спектрах комплексів від стеричних властивостей замісників у лігандах. Досліджено каталітичну активність каркасних β -дикетонатів і відповідних ацетилацетонатів у реакціях гомогенної полімеризації етилену, норборнену, аценафтилену та стиролу за присутності метилалюміноексиду. Одержано та охарактеризовано відповідні полімери.

SUMMARY. The article is dedicated to the 80th birthday of Eloise Biazotto Mano, Professor of Brazilian Academy of Sciences. New complexes of Ni and some rare-earth elements with bridged alicyclic diketone —

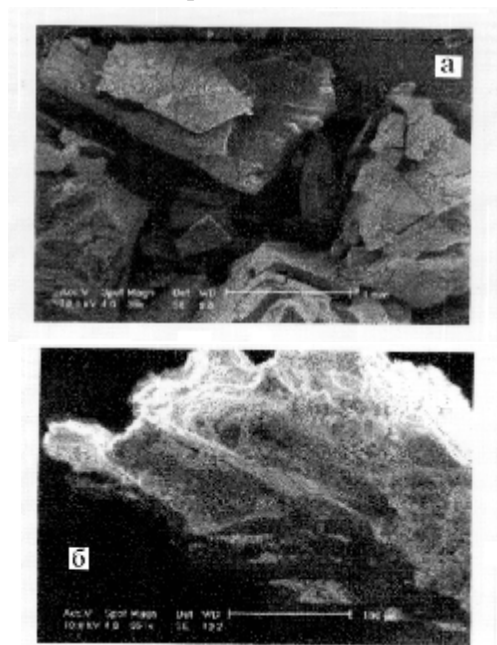


Рис. 3. Микрофотографии полиэтилена (а) и полинорборнена (б), полученных в условиях гомогенного катализа в присутствии ацетилацетонатов европия (а) и никеля (б).

5-acetoacetyl-2-norbornene were synthesised. The compounds were characterised by chemical analysis and IR-spectroscopy. A dependence of frequency values of the absorption bands in the IR spectra of the complexes from sterical properties of the ligands is discussed. Catalytic activity in homogeneous ethylene, norbornene, acenaphthylene, and styrene polymerisations activated by methylaluminumoxane was investigated for both bridged alicyclic diketonates and for the corresponding acetylacetonates. The respective polymers were obtained and characterised.

1. *Графов А.В.* // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 3–4. -С. 3–12.
2. *Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M.J.* // J. Amer. Chem. Soc. -1995. -**117**. -Р. 6414–6415.
3. *Ponticello I., Furman R.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn. -1974. -**12**, № 5. -Р. 985–992.
4. *Berg E.W., Truemper J.T.* // J. Phys. Chem. -1960. -№ 4. -Р. 487–490.

5. *Мартыненко Л.И., Муравьева И.А., Халмурзаев Н.К.* // Сб.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. -М.: Наука, 1978. -С. 35–58.
6. *Eisentraut K.J., Sievers R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 20. -Р. 5254–5256.
7. *Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.П. и др.* // Координац. химия. -1984. -**10**, вып.4. -С. 459–465.
8. *Беллами Л.* // Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. *Быркэ А.И., Магдесиева Н.Н., Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, вып.3. -С. 666–671.
10. *Richardson M.F., Wagner W.F., Sands D.E.* // Inorg. Chem. -1968. -**7**. -Р. 2495.
11. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
12. *Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Гаделева Х.К.* // Высокомолекуляр. соединения. -1984. -**26**, № 6. -С. 1123–1138.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Институт макромолекулярных соединений федерального
университета Рио-де-Жанейро, Бразилия

Поступила 12.01.2004

УДК 546.654'824'631'882

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА СПІКАННЯ Sc-, Nb-ВМІСНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ДИТИТАНАТУ ЛАНТАНУ

Встановлені основні особливості синтезу полікристалічного матеріалу складу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ за допомогою методу сумісного осадження гідроксидів (МСОГ) та з використанням золь-гель технології. Показана доцільність синтезу вихідного порошку за МСОГ для одержання високощільної, малопористої поліфункціональної кераміки $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, визначені температурні умови спікання холоднотиснутих зразків.

Серед гомологічних рядів сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) виділяється сімейство сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, досліджені представники якого володіють унікальним комплексом сегнето-, п'єзоелектричних, електретних, електрооптичних та нелінійно-оптичних властивостей [1–7]. Одним із найперспективніших шляхів подальшого поліпшення характеристик цих сполук є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС.

Зокрема, як показано в роботах [4–7], гетеровалентне заміщення атомів титану в чотиришаровій перовскітоподібній структурі $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$

на атоми Sc і Nb по типу $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Sc}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ приводить до значного збільшення як величини спонтанної поляризації (максимального при $x=1$), так значень і стабільності потенціалу зовнішнього електричного поля керамічних зразків. Однак оптимальні умови одержання високоякісної Sc-, Nb-вмісної поліфункціональної кераміки на основі дититанату лантану залишилися в цих роботах невизначеними, хоча недостатня якість (низька щільність, висока пористість) керамічних зразків негативно впливає на їх електрофізичні (особливо електретні) характеристики.

Метою даної роботи було дослідження особ-

ливостей синтезу полікристалічного матеріалу складу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ і визначення умов одержання з нього високощільної поліфункціональної кераміки.

Оскільки фізико-механічні параметри кераміки значною мірою визначаються розмірами мікрокристалітів вихідного матеріалу, для одержання полікристалічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ були вибрані хімічні бездифузійні методи синтезу дрібнодисперсних порошків (метод сумісного осадження гідроксидів (МСОГ) та золь-гель технологія (ЗГТ)).

Для одержання полікристалічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ за МСОГ використані водні розчини $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 , $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ марок х.ч. і метанольний розчин NbCl_5 кваліфікації ос.ч. В якості осаджувача використовували водний буферний розчин $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ з рН 8. Одержання полікристалічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ за ЗГТ проводилось згідно із розробленою нами методикою з використанням в якості вихідних оцтовокислих метанольних розчинів $\text{La}(\text{Ac}, \text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{Ac}, \text{NO}_3)_3$, $\text{TiAc}_{4-x}(\text{OCH}_3)_x$, $\text{NbAc}_{5-x}(\text{OCH}_3)_x$. Ініціювання золь-гель процесу здійснювалося шляхом введення в систему експериментально визначеної кількості води. Попередня сушка гелю проводилася при кімнатній температурі, одержання ксерогелю — при 393 К.

Термогравіметричні дослідження проводились на дериватографі Q-1500 (швидкість нагріву 10 град./хв), рентгенографічні — на приладі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання). Кристалооптичний аналіз полікристалічних зразків здійснювався на поляризаційному мікроскопі МИН-8. Мікрофотографії полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ зроблені за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-200.

Кількісне визначення незв'язаного лантану в термооброблених при різних температурах зразках шихти СОГ і ксерогелю проводилось після його селективного вилучення (кип'ятінням у 20 %-му розчині NH_4NO_3) шляхом комплексонометричного визначення вмісту йонів La^{3+} у фільтраті.

Керамічні зразки із синтезованих за МСОГ і ЗГТ полікристалічних порошків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ одержували шляхом термообробки зпресованих (тиск $6 \cdot 10^8$ Па, пластифікатор — полівініловий спирт) дисків діаметром 10 мм і товщиною 1—3 мм. Визначення густини і відкритої пористості (В) кераміки проводилось за ДОСТ СРСР № 2409-67.

Термогравіметричним аналізом повітряно-сухої шихти СОГ із співвідношенням $\text{La} : \text{Ti} : \text{Sc} : \text{Nb} = 4:3:0.5:0.5$ встановлено наявність двох чітких ефектів. Ендотермічний ефект з максимумом при 410 К супроводжується втратою маси і обумовлений видаленням води, яке відбувається в одну стадію. Ступінчатого виділення води з подальшим відщепленням гідроксильних груп, як це спостерігається у індивідуальних гідроксидів РЗЕ [8], не зафіксовано. Сильний екзотермічний ефект при 1120 К за даними рентгенографії відповідає кристалізації $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ з ШПС і є характерним для вибухового механізму кристалізації. Результати термогравіметрії і рентгеноаморфний характер продуктів термообробки СОГ, які були прожарені при $T < 1120$ К, свідчать про те, що утворення $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ при нагріванні СОГ лантану, титану, скандію та ніобію відбувається без стадії виділення вільних оксидів, а процес дегідратації СОГ має індивідуальний характер і не схожий на зневоднення суміші гідроксидів.

Дані про характер перетворень в СОГ лантану, титану, скандію та ніобію при їх нагріванні представлені на рис. 1. Характерною ри-

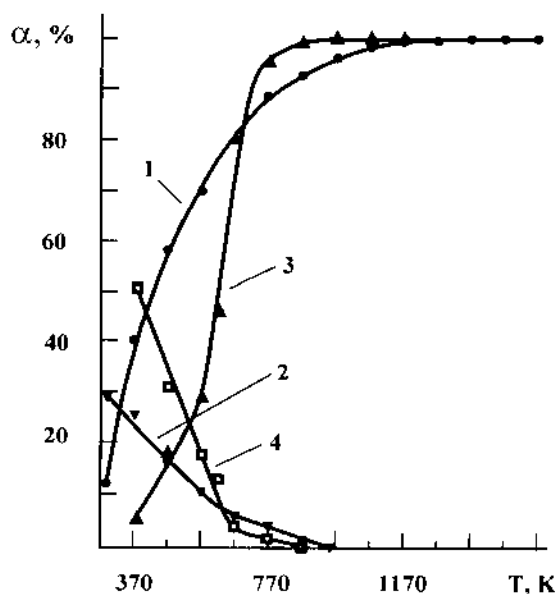


Рис. 1. Залежності ступеня зв'язування (α , %) лантану (1) і вмісту води (2) від температури термообробки ($\tau=2$ год) повітряносухих зразків СОГ із співвідношенням $\text{La} : \text{Ti} : \text{Sc} : \text{Nb} = 4:3:0.5:0.5$ та залежності (в %) ступеня зв'язування лантану (3) і вмісту летючих компонентів (4) від температури термообробки ($\tau=2$ год) одержаного за ЗГТ і висушеного при 393 К ксерогелю з аналогічним співвідношенням елементів.

сою СОГ є наявність хімічно зв'язаного гідроксиду лантану, кількість якого в висушених на повітрі при кімнатних температурах зразках складає вже 10—15 %, що вказує на те, що хімічна взаємодія між компонентами починається, очевидно, вже в момент осадження СОГ. Хімічна взаємодія компонентів СОГ, як видно з кривої залежності ступеня зв'язування лантану від температури, зростає в процесі їх дегідратації при нагріванні і практично закінчується при температурі 1170 К, яка дещо вища від температури кристалізації $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (1120 К). Основна маса води при нагріванні СОГ видаляється до 870 К.

На дериватограмах висушеного при 393 К ксерогелю із співвідношенням $\text{La}:\text{Ti}:\text{Sc}:\text{Nb} = 4:3:0.05:0.5$ зафіксовано наявність трьох ендотермічних і одного екзотермічного ефектів. Природа ендотермічних ефектів зв'язана з відщепленням води (440 К) та розкладом нітратів і ацетатів металів (570, 730 К). Згідно з рентгенографічними даними, екзотермічний ефект обумовлений кристалізацією $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, а температура максимуму цього ефекту (1110 К) близька до відповідного значення для СОГ (1120 К).

Перетворення, які відбуваються при нагріванні ксерогелю, подібні таким при нагріванні СОГ (рис. 1). Видалення летких продуктів зі зразків, одержаних за ЗГТ, як і дегідратація зразків, отриманих за МСОГ, закінчується в температурному інтервалі 870—970 К. Із збільшенням температури ступінь взаємодії компонентів ксерогелю поступово зростає.

Аналіз залежностей величин ступеня зв'язування лантану від температури термообробки вихідного матеріалу (повітряносуха шихта СОГ або висушений при 393 К ксерогель) показав, що на початкових стадіях (до ~670 К) він є вищим в разі застосування МСОГ (рис. 1), що обумовлено, очевидно, особливостями використаної методики золь-гель процесу (присутність у ксерогелі ацетатів та деякої кількості нітратів). Однак температура практично повного зв'язування лантану за ЗГТ виявилася значно нижчою (~920 К), ніж при застосуванні МСОГ (1170 К) і спів-

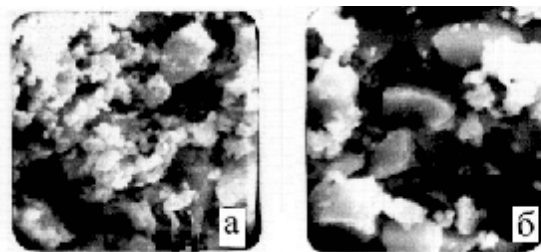


Рис. 2. Мікрофотографії полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (1 см — 9,2 мкм), одержаного термообробкою СОГ (1170 К, 3 год) (а) та за ЗГТ (870 К, 4 год) (б). $\times 3750$.

падає із закінченням видалення летючих складових із ксерогелю.

Кристанооптичний аналіз полікристалічних порошків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, одержаних за МСОГ при 1170 К ($\tau=3$ год) і за використаною методикою ЗГТ при 870 К ($\tau=4$ год), показав їх суттєву відмінність. При використанні ЗГТ полікристалічний матеріал являв собою монолітні утворення неправильної форми з досить чітко вираженими краями (рис. 2). Їх розміри знаходяться в інтервалі ~1—10 мкм, а основна фракція має розміри 5—10 мкм. Одержаний за МСОГ полікристалічний матеріал є частинками закругленої форми без певного габітусу

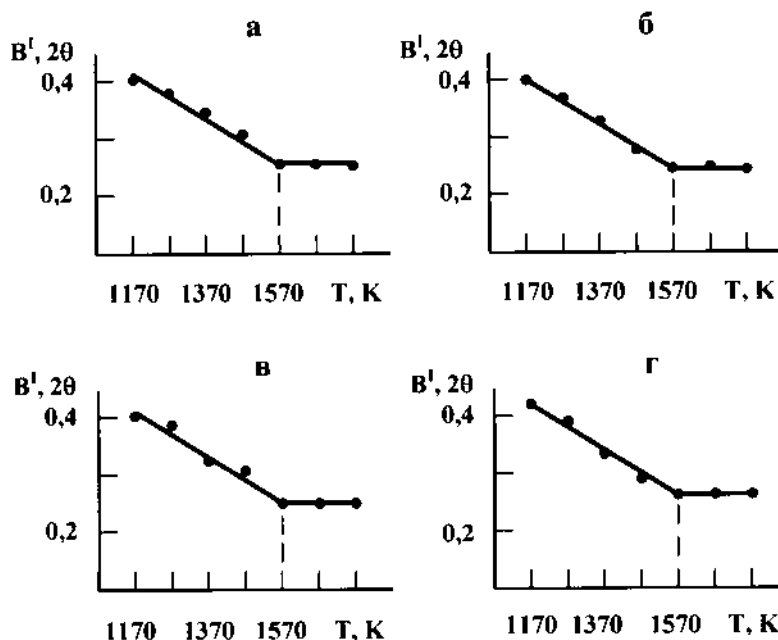


Рис. 3. Залежності експериментальних загальних ширин (B^I) відбиттів полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ від температури термообробки СОГ ($\tau=1$ год). Відбиття з hkl 401 (а), 321 (б), 122 (в), 040 (г).

(рис. 2), меншого, ніж за ЗГТ, розміру (0.2—5 мкм), причому габарити основної фракції одержаного за МСОГ порошку знаходяться в інтервалі 0.5—1 мкм.

Результати попереднього дослідження фізико-механічних параметрів керамічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ показали неможливість одержання високощільної (з густиною $\geq 0.9d_{\text{рент}}$) кераміки із одержаних за ЗГТ порошоків. Це викликано, очевидно, відносно великими (у порівнянні із МСОГ) розмірами мікрокристалітів в одержаному за ЗГТ порошку $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$. У зв'язку з зазначеним вище, детальне дослідження процесів спікання було проведено на синтезованих за МСОГ зразках $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$.

Дослідження особливостей спікання непресованих полікристалічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ проведено шляхом визначення характеру залежностей експериментальних загальних ширин (B^I) відбиттів на дифрактограмах $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ від температури його термообробки. З наведених на рис. 3 даних випливає, що для порошкоподібного матеріалу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ зменшення уширення відбиттів, яке обумовлено як усуненням дефектів, так і процесами укрупнення найбільш дрібних мікрокристалітів, відбувається від моменту утворення кристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ до температури 1570 К.

Співставлення даних про величини усадки і гідростатичної густини термооброблених при температурах до 1770 К холоднопресованих дисків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ показало (рис. 4, 5), що активізація процесів їх спікання відбувається

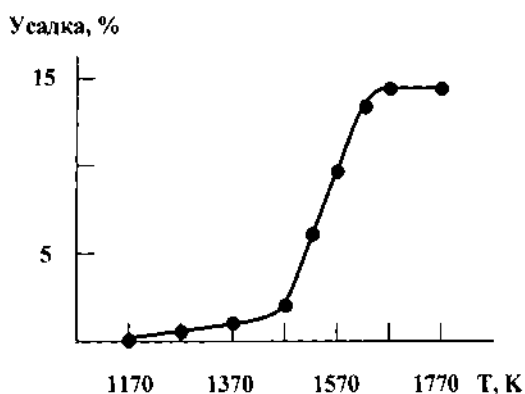


Рис. 4. Залежність величини усадки холоднопресованих дисків ($\varnothing 10$ мм) із полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, одержаного прожарюванням СОГ при 1170 К, від температури термообробки дисків ($\tau=3$ год).

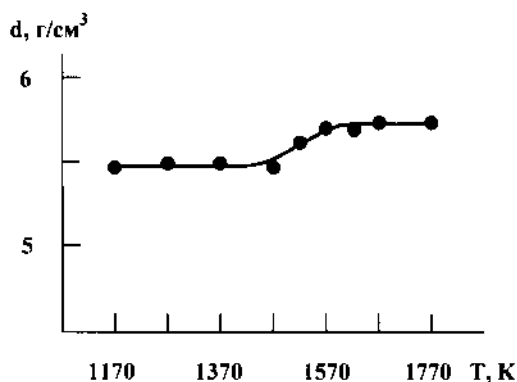


Рис. 5. Залежність величини гідростатичної густини одержаних керамічних зразків від температури термообробки холоднопресованих дисків ($\tau=3$ год) із полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, синтезованого прожарюванням СОГ при 1170 К.

при $T > 1470$ К, а оптимальною температурою їх спікання є 1670 К. Значення густини одержаної у цих умовах кераміки $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ складає 98 ± 0.5 % від рентгенографічної, а величина відкритої пористості менше 0.5 %.

Таким чином, результати проведених досліджень дозволили встановити особливості хімічного синтезу полікристалічного матеріалу складу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$. Співставлення характеристик оксидної поліфункціональної кераміки складу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, яка одержана із використанням різних (МСОГ, ЗГТ) способів синтезу вихідного полікристалічного матеріалу, показало, що кераміка із найкращими фізико-механічними показниками (щільністю та пористістю) отримується із синтезованого за допомогою МСОГ дрібнодисперсного порошку $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, а оптимальними температурними умовами одержання високощільної кераміки $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ є спікання холоднопресованих зразків цього матеріалу при температурі 1670 К.

РЕЗЮМЕ. Установлены основные особенности синтеза поликристаллического материала состава $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ с помощью метода совместного осаждения гидроксидов (МСОГ) и с использованием золь-гель технологии. Показана целесообразность синтеза исходного порошка по МСОГ для получения высокоплотной, малопористой полифункциональной керамики $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, определены температурные условия спекания холоднопресованных образцов.

SUMMARY. The peculiarities of synthesis of polycrystalline material of $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ composition

by the method of co-precipitated hydroxides (MCPH) and sol-gel technology has been determined. It has been showed the appropriateness of synthesis of initial powder by the MCPH for obtaining highly-compactness, low-porosity polyfunctional ceramics of $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ and the temperature conditions of cold-pressed sample sintering has been determined.

1. Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Герман М., Антипов Е.В. // Журн. общей химии. -1986. -56, № 5. -С. 1006—1014.
2. Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой. -М.: Изд-во НИИ технико-экономических исследований, 1978.

3. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. -М.: Металлургия, 1986.
4. Сыч А.М., Титов Ю.А., Стефанович С.Ю. // Неорг. материалы. -1991. -27, № 5. -С. 975—978.
5. Сыч А.М., Нестеренко П.С., Титов Ю.А. // Там же. -1992. -28, № 3. -С. 660—664.
6. Сыч А.М., Кузьмин Р.Н., Титов Ю.А. // Там же. -1999. -35, № 7. -С. 885—888.
7. Титов Ю.А., Сыч А.М., Капишук А.А. та ін. // Доп. НАН України. -2001. -№ 1. -С. 158—162.
8. Чалый В.П. Гидроксиды металлов. -Киев: Наук. думка, 1972.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 17.01.2004

УДК 546.165

Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода, А.В. Игнатов

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СТРОНЦИЯ НА ЛАНТАН В СИНТЕТИЧЕСКОМ ГИДРОКСИАПАТИТЕ

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучено изоморфное замещение ионов стронция ионами лантана в соответствии со схемой $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ в синтетическом гидроксиапатите, что отвечает составу системы $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$). Найдено, что твердые растворы модифицированного лантаном гидроксиапатита стронция, синтезированные при температуре 1100 °С в воздушной атмосфере, образуются во всей области составов. Кристаллохимические характеристики некоторых образцов уточнялись с помощью алгоритма Ритвельда. Установлено, что ионы La^{3+} занимают места преимущественно в позиции Sr(2). Показано, что в семивершиннике, окружающем Sr(La)(2), существенно уменьшается расстояние Sr(La)(2)—O(4) (на 0.16 Å) и возрастают расстояния Sr(La)(2)—O(1,2,3) (на 0.05 Å) при некотором уменьшении расстояний P—O (на 0.03 Å).

В последние десятилетия многие исследователи уделяют большое внимание соединениям со структурой апатита. Это обусловлено рядом уникальных свойств, которыми обладают такие соединения и возможностью их практического применения в качестве искусственных биоматериалов, совместимых с костной тканью, люминофоров, сенсоров влаги и спирта, ионообменников, адсорбентов экологически вредных и радиоактивных веществ (Pb, Cd, F, U), катализаторов реакций дегидрирования спиртов, гидролиза хлорбензола, конверсии метана и т.д. [1]. Часто оптимальным комплексом свойств обладают не индивидуальные соединения, а твердые растворы на их основе. Введение модифицирующих добавок в структуру апатитов позволяет получать вещества с ценными физико-химическими характеристиками. Этому благо-

приятствует способность апатитов к широким изоморфным замещениям ионов, входящих в их состав, на другие ионы. Ранее главным образом изучали замещения в структуре гидроксиапатита кальция, поэтому цель данной работы состоит в изучении изоморфного замещения стронция на лантан в структуре стронциевого гидроксиапатита. При этом мы полагали, что избыточный положительный заряд, появляющийся в результате замены Sr^{2+} ионом La^{3+} , компенсируется параллельно протекающим в гидроксиапатите замещением OH^- группы на ион O^{2-} так, что суммарная схема замещения принимает вид: $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$. Это отвечает составу $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ предполагаемых твердых растворов.

Для синтеза образцов $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 2$) в качестве исходных реакти-

© Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода, А.В. Игнатов, 2005

вов использовали SrCO_3 , La_2O_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Взвешенные в стехиометрических соотношениях вещества перемешивали в агатовой ступке в течение 20 мин и прокаливали в алундовых тиглях при температуре 300 и 800 °С по 3 ч при каждой температуре. Затем образцы измельчали, из полученных порошков прессовали таблетки и прокаливали при 1100 °С в течение 3—5 ч. После прокаливания образцы закаливали на воздухе, измельчали и исследовали методом рентгенофазового анализа для установления фазового состава. Затем из порошков снова прессовали таблетки и прокаливали при той же температуре. Этот цикл повторяли до достижения постоянного фазового состава образцов. В результате суммарное время прокаливания при температуре 1100 °С составило 13 ч.

Содержание стронция и лантана в твердых растворах определяли методом комплексометрического титрования с использованием ЭДТА. Определение содержания фосфора проводили весовым методом (весовая форма $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) [2]. По данным химического анализа в процессе синтеза не происходит изменения заданного состава, а однофазность образцов во всем исследованном интервале составов, а также результаты уточнения структуры методом Ритвельда также косвенно подтверждают, что соотношение $(\text{Sr}+\text{La})/\text{P}$ составляет 5:3.

Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-2 с применением отфильтрованного (Ni -фильтр) CuK_α -излучения. Скорость вращения счетчика при установлении фазового состава образцов составляла 2 град./мин. Параметры элементарных гексагональных уточняли методом наименьших квадратов по 18 однозначно индицируемым отражениям, измеренным при скорости счетчика 0.5 град./мин с использованием Si в качестве внутреннего эталона.

Кристаллическую структуру уточняли методом Ритвельда с использованием программы FULLPROF и массива данных, полученных из порошковой рентгенограммы, снятой в интервале углов от 15 до 140° (2 θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0.05 и 10 с.

Съемку образцов, спрессованных с КВг, проводили в спектрометре Perkin–Elmer с Фурье-преобразователем в интервале волновых чисел 400—4000 см^{-1} .

По данным рентгенофазового анализа после прокаливания при 1100 °С в течение 13 ч

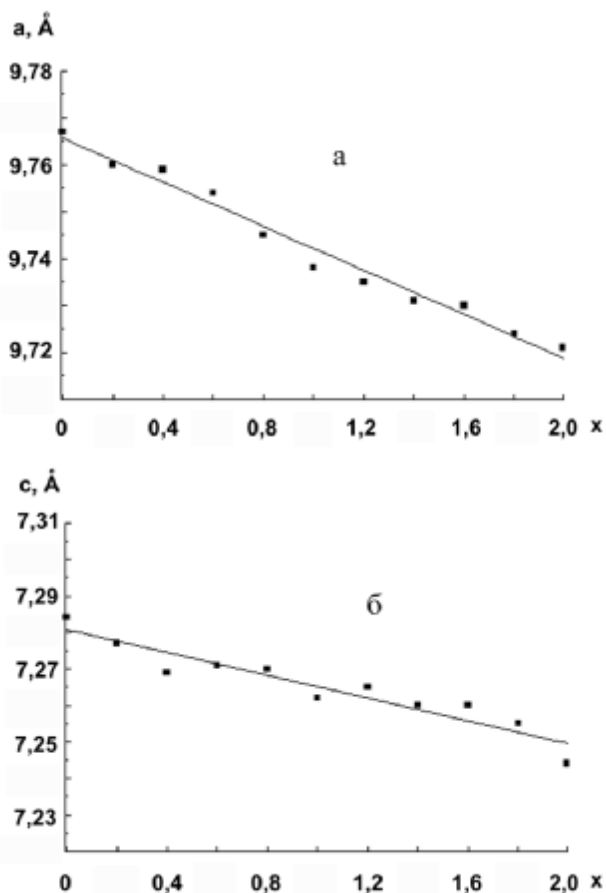


Рис. 1. Зависимость параметров a (а) и c (б) элементарной гексагональной ячейки гидроксиапатита стронция, модифицированного лантаном, от состава.

все образцы $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ в области $x = 0$ —2.0 становятся однофазными и имеют структуру апатита. На рис. 1 представлены результаты определения периодов кристаллической решетки этой фазы в исследуемых образцах. Видно, что во всей области составов как параметр a элементарной гексагональной ячейки, так и параметр c уменьшаются. Уменьшение размеров элементарной ячейки с ростом содержания лантана в твердом растворе связано с тем, что стронций имеет больший ионный радиус, чем замещающий его лантан (1.26 и 1.16 Å соответственно [3]).

В качестве начальных данных при уточнении кристаллической структуры использовали координаты атомов в структуре гидроксиапатита кальция [4]. Уточнение проводили по 830 линиям до следующих разностных факторов: $R_F=0.07$; $R_{\text{Bragg}}=0.07$; $R_p=0.06$; $R_{\text{wp}}=0.08$ и $\chi^2=1.8$. Это типичные величины, различающиеся

Т а б л и ц а 1

Координаты, изотропные тепловые параметры атомов (B_{iso}) и заполнение позиций (G) для $\text{Sr}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (пр.гр. $P6_3/m$, $a=9.7225(2)$, $c=7.2485(2)$ Å)

Атом	Положе- ние	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	G
Sr(1)	4f	2/3	1/3	-0.0009(7)	0.78(5)	0.964(7)
La(1)	4f	2/3	1/3	-0.0009(7)	0.78(5)	0.036(7)
Sr(2)	6h	0.2280(2)	0.9856(3)	1/4	0.72(4)	0.691(5)
La(2)	6h	0.2280(2)	0.9856(3)	1/4	0.72(4)	0.309(5)
P	6h	0.4031(8)	0.3723(8)	1/4	0.1(1)	1
O(1)	6h	0.340(2)	0.482(2)	1/4	0.5(3)	1
O(2)	6h	0.580(2)	0.468(2)	1/4	0.6(3)	1
O(3)	12i	0.355(1)	0.274(1)	0.073(1)	1.1(3)	1
O(4)	4e	0	0	0.166(3)	0.8(7)	0.5

в последнем знаке на 1–2 единицы для разных образцов. В табл. 1 и на рис. 2 в качестве примера представлены соответственно атомные параметры и сравнительная характеристика экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм образца системы, отвечающего крайнему составу твердого раствора $\text{Sr}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$.

Значения координат атомов и параметров элементарной ячейки, полученные в результате уточнения структуры методом Ритвельда для твердых растворов разного состава, позволили рассчитать межатомные расстояния в их кристаллах. Некоторые из них представлены в табл. 2.

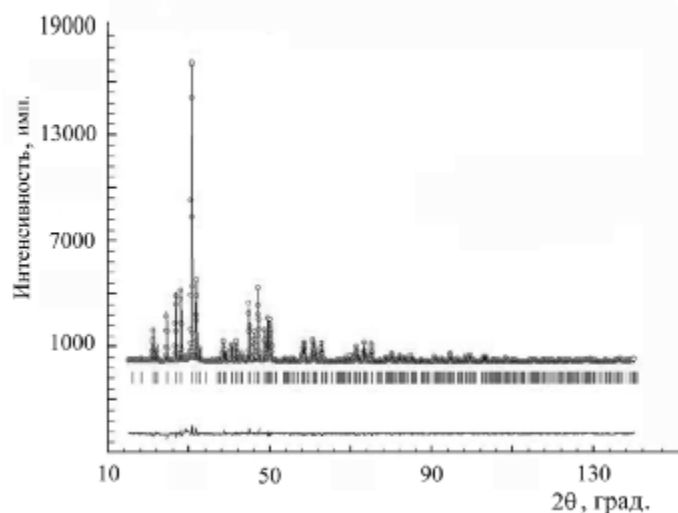


Рис. 2. Экспериментальная (o) и рассчитанная (-) рентгенограммы, а также их разность для образца состава $\text{Sr}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$.

ИК-спектры образцов модифицированного гидроксиапатита стронция представлены на рис. 3. Незамещенный гидроксиапатит стронция $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ характеризуется полосами, обусловленными колебаниями ионов PO_4^{3-} (946 — ν_1 , 458 — ν_2 , 1034 и 1074 — ν_3 , 561 и 592 cm^{-1} — ν_4), адсорбированной воды (широкая полоса в области 3200–3650 cm^{-1} , обусловленная колебаниями OH-групп, связанных водородными связями, и 1630 cm^{-1}), гидроксильных групп, не входящих в состав воды (3592 cm^{-1} — валентные и 540 cm^{-1} — либрационные колебания) [5, 6].

На ИК-спектрах замещенного гидроксиапатита положение и интенсивность полос колебаний

иона PO_4^{3-} практически не изменяются. Можно отметить лишь кажущееся уменьшение интенсивности полосы 946 cm^{-1} , которое, по нашему мнению, обусловлено расширением полосы 1034 cm^{-1} . С увеличением значения x происходит уменьшение интенсивности полос адсорбированной воды, а также интенсивностей валентных (3592 cm^{-1}) и либрационных (540 cm^{-1}) колебаний OH-групп, которые уже при $x=0.5$ не наблюдаются. Вместе с тем на ИК-спектрах модифицированного лантаном гидроксиапатита стронция присутствует полоса в области 500–525 cm^{-1} , приписываемая колебанию связи La–O. С увеличением содержания лантана положение этой полосы смещается в сторону больших волновых чисел и согласуется с ИК-спектрами гидроксиапатита кальция, модифицированного лантаном, приведенными в работе [7].

В кристаллической структуре гидроксиапатита стронция атомы Sr занимают две структурно-неэквивалентные позиции: Sr(1), окруженный 9 атомами кислорода, и Sr(2), ближайшими соседями которого являются 6 атомов кислорода и одна группа OH. Атомы Sr(1) заполняют пустоты между атомами кислорода O(3), выстилающими полый канал, ось которого совпадает с осью симметрии 6_3 . В этом канале и располагаются гидроксильные группы или атомы кислорода O(4). В гидроксиапатите стронция, так же, как и в структуре апатитов каль-

Т а б л и ц а 2

Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре апатита $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$

Состав	$x=0$	$x=0.2$	$x=0.4$	$x=0.8$	$x=1.4$	$x=2.0$
P—O(1)	1.49(2)	1.48(2)	1.48(2)	1.47(2)	1.52(2)	1.48(2)
P—O(2)	1.50(2)	1.51(2)	1.53(2)	1.48(2)	1.49(2)	1.49(2)
P—O(3)×2	1.56(1)	1.55(1)	1.53(1)	1.55(1)	1.53(1)	1.52(1)
Sr,Lа(1)—O(1)×3	2.57(1)	2.58(1)	2.57(1)	2.58(1)	2.54(2)	2.56(1)
Sr,Lа(1)—O(2)×3	2.59(1)	2.61(1)	2.61(1)	2.61(1)	2.60(2)	2.60(1)
Sr,Lа(1)—O(3)×3	2.87(1)	2.87(1)	2.87(1)	2.87(1)	2.84(1)	2.83(1)
Sr,Lа(2)—O(1)	2.80(1)	2.80(2)	2.81(2)	2.82(1)	2.83(2)	2.83(1)
Sr,Lа(2)—O(2)	2.49(2)	2.47(2)	2.46(2)	2.52(2)	2.55(2)	2.57(2)
Sr,Lа(2)—O(3)×2	2.74(1)	2.72(1)	2.73(1)	2.74(1)	2.72(1)	2.75(1)
Sr,Lа(2)—O(3)×2	2.46(1)	2.48(1)	2.50(1)	2.48(1)	2.52(1)	2.52(1)
Sr,Lа(2)—O(4)	2.53(1)	2.51(1)	2.51(1)	2.44(1)	2.37(1)	2.37(1)
Sr,Lа(2)—Sr,Lа(2)	4.27(1)	4.24(1)	4.20(1)	4.13(1)	4.03(1)	3.97(1)

ция [8], позиция Sr(1) несколько крупнее, чем Sr(2). Средние значения межатомных расстояний для Sr(1)—O и Sr(2)—O в пределах координационных полиэдров (табл. 2) равны соответственно 2,68 и 2,61 Å. Исследовавшееся ранее [9] структурное упорядочение атомов редкоземельных элементов в структуре апатита кальция показало, что упорядочение катионов по позициям определяется различием эффективных зарядов взаимозаменяющихся атомов. Было установлено, что ионы, эффективный заряд которых больше, чем у замещаемого ими иона кальция, преимущественно заселяют меньшую по размерам позицию Ca(2), в то время как ионы с меньшим эффективным зарядом предпочитают большую позицию. В литературе [7] имеются также данные о преимущественной локализации атомов лантана на местах Ca(2) в гидроксипатите кальция. Результаты проведенных нами уточнений показывают, что подобные закономерности проявляются и в твердых растворах $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$. Ионы La^{3+} , имеющие больший заряд, чем у иона Sr^{2+} , преимущественно заселяют меньшую по размерам позицию Sr(2). Кроме того, замещение ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} в гидроксипатите сопровождается заменой ионов OH^- на анионы O^{2-} с большим зарядом. Ион La^{3+} , располагаясь

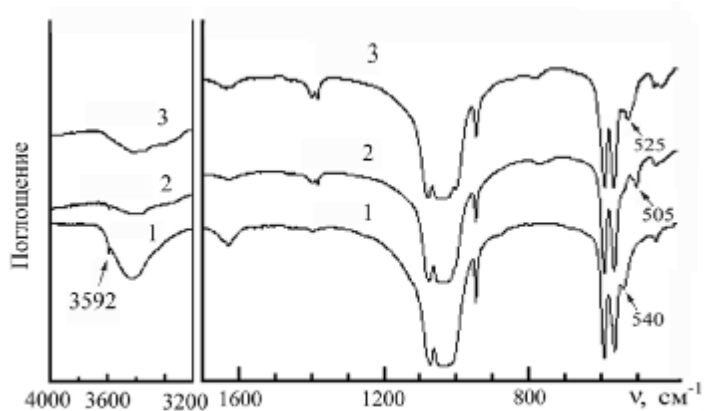


Рис. 3. ИК-спектры образцов гидроксипатита стронция, модифицированного лантаном, в области 400—1700 cm^{-1} и 3000—4000 cm^{-1} : 1 — $x=0$; 2 — $x=0.4$; 3 — $x=1.0$.

в позиции Sr(2), становится ближайшим соседом этого иона кислорода, в результате чего между ними осуществляется более сильное электростатическое взаимодействие, что в свою очередь приводит к понижению общей энергии системы и способствует протеканию изоморфного замещения. С ростом содержания лантана в твердом растворе межатомное расстояние La,Sr(2)—OH,O(4) существенно (на 0.16 Å) уменьшается (см. табл. 2).

Атомы Sr(2) образуют равносторонний треугольник с центром, через который проходит винтовая ось шестого порядка, а его плоскость

совпадает с плоскостью симметрии кристалла. Увеличение значения x в формуле твердого раствора ведет к уменьшению расстояний La, Sr(2)—La, Sr(2) и сокращает диаметр канала, ограниченный атомами La, Sr(2). Одновременно несколько увеличиваются (в среднем на 0.05 Å) расстояния между La, Sr(2) и O(1), O(2) и O(3), входящими в координационную сферу катиона, в то время как средние расстояния P—O незначительно (на 0.03 Å) уменьшаются. Таким образом, в результате замещения по схеме $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ происходит упрочнение связи между Sr(La)(2) и кислородом O(4), расположенном в канале структуры, ослабление связи Sr(La)(2) с группами PO_4^{3-} и некоторым упрочнением связи P—O в тетраэдре PO_4^{3-} .

Анализ инфракрасных спектров показал, что с ростом значения x интенсивность полос поглощения, относящихся к гидроксильной группе, уменьшается так, что в составе $x=0.5$ они уже не обнаруживаются: концентрация гидроксильных групп в твердом растворе уменьшается быстрее, чем это ожидалось. Для объяснения этого факта обратимся к работе [10], в которой показано, что термическая обработка гидроксиапатита кальция при высоких температурах приводит к его дегидратации по схеме $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ и к образованию оксиапатита. Принимая во внимание температуру синтеза, можно ожидать подобный процесс и в исследуемых твердых растворах. Здесь он интенсифицируется появлением избыточного положительного заряда в ближайшем окружении аниона гидроксила и сокращением расстояний La, Sr(2)—OH, O(4). Таким образом, наряду с основной схемой замещения $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ в образующихся твердых растворах параллельно протекает и дегидратация гидроксиапатита, степень которой, несомненно, связана со степенью замещения по основной схеме, однако количественная связь между ними неизвестна и поэтому установить точную формулу твердого раствора с учетом содержания ионов OH^- и O^{2-} в каналах структуры не представляется возможным. Тем более, что продолжающееся замещение Sr^{2+} на La^{3+} в области $x > 0.5$, когда в структуре уже практически отсутствуют ионы OH^- , свидетельствует о наличии и третьей схемы замещения: $\text{Sr}^{2+} + 1/2\text{P} \rightarrow \text{La}^{3+} + 1/2\text{O}^{2-}$. Не исключено, что замещение по всем трем схемам

протекает параллельно, но в разной степени при различных величинах x .

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення йонів стронцію йонами лантану згідно зі схемою $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ у синтетичному гідроксиапатиті, що відповідає складу системи $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$). Встановлено, що тверді розчини модифікованого лантаном гідроксиапатиту стронцію, отримані при температурі 1100 °С у повітрі, утворюються у всьому інтервалі складів. Кристалохімічні характеристики деяких зразків уточнювали за допомогою алгоритму Рітвельда. Встановлено, що йони La^{3+} займають місця переважно у позиції Sr(2). Показано, що у семивершиннику, що оточує Sr(La)(2), істотно зменшується відстань Sr(La)(2)—O(4) (на 0.16 Å) і зростають відстані Sr(La)(2)—O(1,2,3) (на 0.05 Å) при деякому зменшенні відстаней P—O (на 0.03 Å).

SUMMARY. Occurring under the $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ scheme, isomorphous substitution in the structure of hydroxyapatite has been investigated by X-ray powder diffraction and IR spectroscopy. The composition of the studied system corresponds to the following formula: $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$. The samples with $0 \leq x \leq 2.0$ were synthesized at temperature of 1100 °C in an air. It was shown that the solid solutions of strontium hydroxyapatite modified by lanthanum are formed in the all investigated range of compositions. The structure features of some obtained samples were refined by Rietveld method. It was shown that there is preferential substitution of lanthanum for strontium in the Sr(2) site. It was shown, that the Sr(La)(2)—O(4) distance is essentially decreased (by 0.16 Å) and the Sr(La)(2)—O(1,2,3) distances are increased (by 0.05 Å) as well as the P—O distance is slightly decreased (by 0.03 Å).

1. Kanazawa T. Inorganic Phosphate Materials. -Amsterdam: Elsewhere, 1989.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М: Химия, 1969.
3. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -A32. -P. 751—767.
4. Wilson R.M., Elliot J.C., Dowker S.E.P. // Amer. Mineralogist. -1999. -84. -P. 1406—1414.
5. Engel G., Klee W.E. // J. Solid State Chem. -1972. -5. -P. 28—34.
6. Klee W.E. J., Engel G. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1970. -32. -P. 1837—1843.
7. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
8. Урусов В.С., Худоложкин В.О. // Геохимия. -1974. -№ 10. -С. 1509—1512.
9. Худоложкин В.О., Урусов В.С., Тобелко К.И. // Там же. -1973. -№ 11. -С. 1595—1601.
10. Chun-Jen Liao, Feng-Huci Lin, Ko-Shao Chen et al. // Biomaterials. -1999. -20, № 19. -P. 1807—1813.

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ *n*-ДЕКАНА ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПАВ

Проанализированы зависимости мольной солюбилизации *n*-декана водными растворами бинарных смесей ПАВ от их концентрации, длины углеводородного радикала ПАВ, температуры. Рассчитаны начальная скорость, предельная величина солюбилизации и изменение энтальпии процесса солюбилизации *n*-декана водными растворами бинарных смесей ПАВ. Экспериментально показано, что включение молекул солюбилизата в смешанные мицеллы катионных и анионных ПАВ преимущественнее их включения в мицеллы, образованные индивидуальными компонентами.

Солюбилизирующая способность водных растворов индивидуальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) является предметом многочисленных исследований [1—5]. Значительно меньше внимания уделяется изучению физико-химических закономерностей процесса солюбилизации малорастворимых органических веществ в водных растворах смесей ПАВ [5, 6]. Между тем этот вопрос представляет как теоретический, так и практический интерес в связи с широким использованием смесей ПАВ во многих технологических процессах [7], в которых солюбилизация играет существенную роль (эмульсионная полимеризация, приготовление косметических и медицинских препаратов, моющее действие), а также при водоочистке.

Цель данной работы — изучение физико-химических закономерностей процесса солюбилизации *n*-декана водными растворами некоторых катионных и анионных ПАВ.

В качестве катионных ПАВ использовали бромиды алкилпиридиния (БАП): бромиды додецил-, тетрадецил- и гексадецилпиридиния (БДДП, БТДП, БГДП), а также хлорид гексадецилпиридиния (ХГДП); в качестве анионных — алкилсульфаты натрия (АСН): октил-, децил-, додецил-, тетрадецил-, гексадецил- и октадецилсульфаты натрия (ОСН, ДСН, ДДСН, ТДСН, ГДСН, ОДСН). Солюбилизатором служил химически инертный при обычных условиях алкан нормального строения — *n*-декан. Он является жидкостью, плотность которой ниже 730 кг/м³ [8], плохо растворяется в воде, при температуре 293 К его растворимость составляет $3.7 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ [9].

Растворы солей алкилпиридиния вводили в растворы

АСН при непрерывном перемешивании последних в количестве, стехиометрически необходимом для образования соответствующего алкилсульфата алкилпиридиния (АСАП). Взаимодействие растворов ПАВ, приготовленных растворением навески соответствующей химически чистой соли в бидистиллированной воде, протекало быстро (почти мгновенно) и сопровождалось образованием малорастворимых АСАП коллоидной и полукolloидной степени дисперсности состава $R_1OSO_3C_5H_5NR_2$, где R_1 и R_2 — углеводородные радикалы нормального строения ($CH_3-CH_2-...$).

Растворимость (критическая концентрация мицеллообразования — ККМ [10]) АСАП определяли по изотермам поверхностного натяжения [11], а также оптическим методом [12] при температуре 293 К (табл. 1). Следует отметить, что авторы [13, 14] также считают, что ККМ бинарных смесей катионного и анионного ПАВ является границей растворимости комплекса, образующегося при взаимодействии их эквимольных количеств.

Использование низкокoнцентрированных $(1.0-6.3) \cdot 10^{-5}$ М водных растворов бинарных смесей катионных и анионных ПАВ эквимольного состава для изучения процесса мицелляр-

Т а б л и ц а 1

Значения критической концентрации мицеллообразования алкилсульфатов алкилпиридиния

АСАП	ККМ _{см} · 10 ⁵ , моль/дм ³	АСАП	ККМ _{см} · 10 ⁵ , моль/дм ³
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₂ H ₂₅	6.3	C ₁₀ H ₂₁ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	5.0
C ₈ H ₁₇ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	6.0	C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	1.0
C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₄ H ₂₉	2.0	C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	2.0
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ C ₅ H ₅ NC ₁₆ H ₃₃	2.5		

ного растворения *n*-декана позволило исключить возможность образования ПАВ-обогащенных комплексоподобных "структур" и, соответственно, исходя из существующей корреляции между ККМ смеси и ее солюбилизирующей способностью [6] (бинарные смеси БАП и АСН при их эквимольном соотношении обнаруживают наибольший синергетический эффект по ККМ [11]), предположить возможность солюбилизации углеводородов вследствие увеличения в несколько раз размера смешанных мицелл по сравнению с размерами мицелл, образованными индивидуальными компонентами [15].

Мицеллярное растворение *n*-декана в водных растворах бинарных смесей ПАВ осуществляли следующим образом. В стеклянные плоскодонные колбы, содержащие 25 мл водных растворов бинарных смесей ПАВ, вводили все возрастающее количество 0.058 % эмульсии *n*-декана, которую получали путем ультразвукового диспергирования в дистиллированной воде на установке УЗДН-2Т с рабочей частотой 44 кГц. Содержимое колб перемешивали в аппарате для встряхивания в течение 2 ч и такое же время выдерживали в термостате при температуре 313 К (за исключением некоторых оговоренных случаев) для достижения солюбилизационного равновесия.

Солюбилизацию *n*-декана водными растворами бинарных смесей ПАВ определяли турбидиметрическим методом [16]. Метод основан на том, что при насыщении водного раствора ПАВ солюбилизатом избыточное его количество эмульгируется, в связи с чем резко возрастает мутность системы.

Мутность (τ) водных растворов бинарных смесей ПАВ рассчитывали по формуле [16]:

$$\tau = \frac{1}{2.303 \cdot T \cdot l}, \quad (1)$$

где T — коэффициент светопропускания, который определяли с помощью колориметра ЛМФ-72М; l — толщина слоя водного раствора бинарной смеси ПАВ в кювете колориметра (0.5 см).

Проведенные исследования, результаты части которых представлены на рис. 1, 2, показали, что солюбилизирующая способность водных растворов бинарных смесей БАП—АСН,

Т а б л и ц а 2

Значения мольной солюбилизации (S_m) *n*-декана водными растворами индивидуальных и бинарных смесей катионных и анионных ПАВ при критической концентрации мицеллообразования ($T=313$ К)

ПАВ	$S_m \cdot 10^2$, моль/моль	ПАВ	$S_m \cdot 10^2$, моль/моль
БГДП	7.9	БГДП—ДСН	0.83
ДДСН	0.5	БГДП—ДДСН	2.33
ТДСН	3.0	БГДП—ТДСН	4.15
ГДСН	12.2	БГДП—ГДСН	5.47

выраженная как отношение количества молей солюбилизированного *n*-алкана к 1 моль бинарной смеси ПАВ, то есть мольная солюбилизация (S_m), определяется концентрацией и длиной углеводородного радикала ПАВ. Характер изменения мольной солюбилизации *n*-декана водными растворами бинарных смесей БАП—АСН в широкой области их концентраций (при ККМ и выше (табл. 1)) одинаковый, а именно: с увеличением концентрации ПАВ по мере роста количества и размера смешанных мицелл солюбилизация увеличивается и выше определенного значения незначительно снижается (рис. 1). Это, по-видимому, связано с тем, что при концентрациях $C > 1.25 \cdot 10^{-4}$ М для бинарных смесей БГДП—ОСН и БДДП—ДДСН и $C > 0.50 \cdot 10^{-4}$ М для бинарных смесей БГДП—ДДСН и БТДП—ТДСН мицеллы переходят из одной формы в другую, более сложную, в результате чего затрудняется внедрение *n*-декана в их гидрофобную часть.

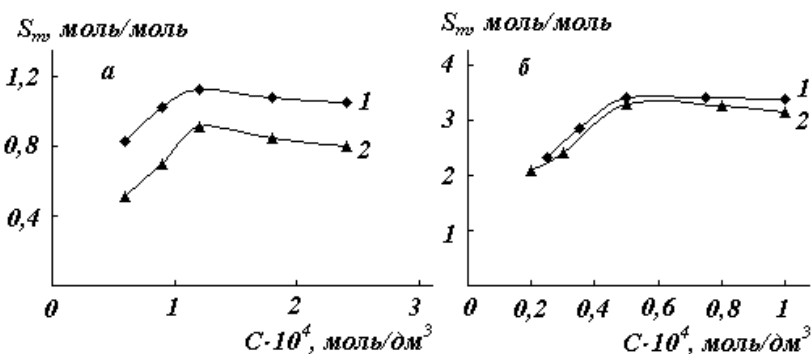


Рис. 1. Зависимость мольной солюбилизации (S_m) *n*-декана от концентрации (C) водных растворов бинарных смесей БГДП—ОСН (1), БДДП—ДДСН (2) (а); БГДП—ДДСН (1), БТДП—ТДСН (2) (б).

Интересно отметить тот факт, что при постоянной суммарной длине углеводородных радикалов ПАВ, например 24 (рис. 1, а) и 28 (рис. 1, б) значения S_m оказываются несколько меньше у тех ПАВ, смешанные мицеллы которых образованы молекулами ПАВ с одинаковой длиной углеводородного радикала. Природа противоиона катионных ПАВ слабо влияет на солюбилизацию *n*-декана. Для таких бинарных смесей ПАВ, как хлориды алкилпиридиния и алкилсульфаты натрия, а также бромиды алкилпиридиния и алкилсульфаты натрия значения S_m при температуре 313 К близки и зависят от длины углеводородного радикала ПАВ. С ростом длины углеводородного радикала ПАВ солюбилизирующая способность водных растворов бинарных смесей БАП—АСН увеличивается (табл. 2, рис. 2). Наблюдаемое, по-видимому, связано с тем, что мицеллы в смесях БАП и АСН, общая длина углеводородных радикалов которых составляет 24 и 26, мелкие и слабозаряженные (ранее [11] было показано, что при мольной доле ($n \geq 0.5$) АСН в растворе образуются смешанные мицеллы эквимольного или близкого к нему состава). В смесях длинноцепочечных БАП и АСН ($N_c=28; 30; 32$) при небольшом их содержании в растворе образуются смешанные мицеллы, размер которых велик [17], что способствует процессу солюбилизации *n*-декана.

Солюбилизирующая способность всех исследуемых водных растворов бинарных смесей ПАВ выше солюбилизирующей способности водных растворов индивидуальных ПАВ (табл. 2). Наблюдаемое позволяет предположить, что солюбилизация протекает по "неполярному" механизму [1] и включение молекул *n*-алкана в смешанные мицеллы ПАВ преимущественнее

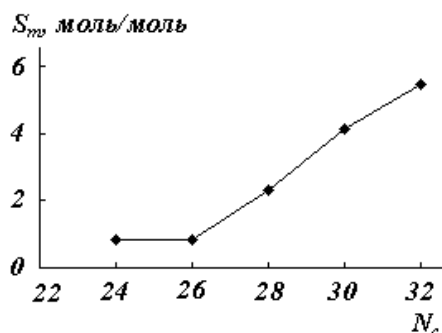


Рис. 2. Зависимость мольной солюбилизации (S_m) *n*-декана от общего числа атомов углерода (N_c) в углеводородных радикалах БГДП и АСН.

их включения в мицеллы, образованные индивидуальными компонентами.

Для более детального изучения механизма солюбилизации *n*-декана водными растворами бинарных смесей ПАВ исследована кинетика процесса. Так, было установлено, что время достижения предельного значения мольной солюбилизации *n*-декана $2.0 \cdot 10^{-5}$ М водным раствором бинарной смеси БГДП—ГДСН при $T=313$ К составляет 2 ч (рис. 3, кривая 1). Предполагая, что свойства поверхностного слоя смешанных мицелл остаются неизменными до момента

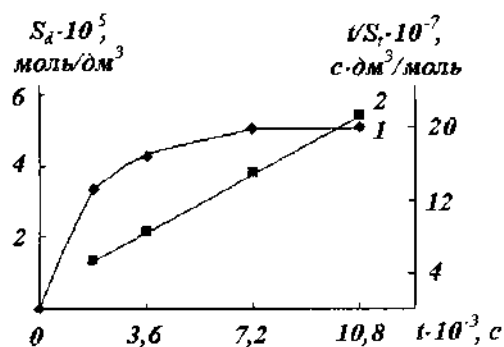


Рис. 3. Кинетическая (1) и линейная кинетическая (2) кривые солюбилизации *n*-декана водным раствором бинарной смеси БГДП—ГДСН.

насыщения их *n*-деканом, для описания процесса солюбилизации использовали следующее формальное кинетическое уравнение [4]:

$$V = k(S_{\infty} - S_t)^2, \quad (2)$$

где V и k — соответственно скорость и константа скорости процесса солюбилизации; S_{∞} — предельная величина солюбилизации; S_t — величина солюбилизации в момент времени t .

Из уравнения (2) видно, что начальная скорость процесса солюбилизации в момент времени $t=0$ равна:

$$V_0 = kS_{\infty}^2. \quad (3)$$

После интегрирования уравнения (2) получаем:

$$S_t = S_{\infty} \frac{kS_{\infty} t}{1 + kS_{\infty} t} \quad (4)$$

или в линейном виде [4]:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k(S_{\infty})^2} + \frac{t}{S_{\infty}}. \quad (5)$$

Справедливость использования приведенных выше уравнений подтверждается совпаде-

Т а б л и ц а 3

Значения мольной солюбилизации (S_m), мицеллярной растворимости (S_d) и изменения энтальпии солюбилизации (ΔH^0) *n*-декана водными растворами бинарных смесей БГДП—АСН при критической концентрации мицеллообразования

Т, К	БГДП—ДСН			БГДП—ДДСН		
	S_m , моль/моль	$S_d \cdot 10^4$, г/100 мл	ΔH^0 , кДж/моль	S_m , моль/моль	$S_d \cdot 10^4$, г/100 мл	ΔH^0 , кДж/моль
293	0.74	5.25		2.00	7.00	
313	0.83	5.84	17.1	2.33	8.18	18.0
328	2.02	14.01		4.04	14.01	

нием рассчитанной на основании линейной кинетической кривой солюбилизации (рис. 3, кривая 2) и полученной экспериментально (рис. 3, кривая 1) величин предельной солюбилизации (S_∞^p , S_∞^s) *n*-декана водным раствором бинарной смеси БГДП—ГДСН: $S_\infty^p = 5.8 \cdot 10^{-5}$, $S_\infty^s = 4.94 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Значения начальной скорости процесса солюбилизации *n*-декана водным раствором бинарной смеси БГДП—ГДСН, рассчитанное по уравнению (3) (V_o^p) и найденное графически (V_o^s) по кинетической кривой солюбилизации (рис. 3, кривая 1), невелики и равны соответственно $3.84 \cdot 10^{-9}$ и $3.14 \cdot 10^{-9}$ моль/(с·дм³), что подтверждает протекание процесса солюбилизации *n*-декана водными растворами исследуемых бинарных смесей ПАВ по "неполярному" механизму. Повышение температуры с 293 до 328 К способствует увеличению солюбилизующей способности водных растворов бинарных смесей БГДП—АСН (табл. 3). Это связано с повышением растворимости солюбилизата в воде, расширением области существования сфероидальных мицелл, увеличением кинетической энергии молекул ПАВ в смешанных мицеллах и т.д. [3]. На основании температурной зависимости были рассчитаны по уравнению (6) изменения энтальпии (ΔH^0) [2] в процессе внутримицеллярного растворения *n*-декана в водных растворах бинарных смесей БГДП—АСН:

$$\ln \frac{S_{d_2}}{S_{d_1}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (6)$$

где S_{d_1} и S_{d_2} — мицеллярная растворимость солюбилизата в водных растворах бинарных смесей ПАВ соответственно при температурах T_1 и T_2 ; R — универсальная газовая постоянная.

Небольшие положительные значения ΔH^0

(17.1—18.0 кДж/моль) внутримицеллярного растворения позволяют сделать вывод, что солюбилизация *n*-декана исследуемыми водными растворами бинарных смесей катионных и анионных ПАВ носит в основном энтропийный характер. А по порядку величин значения ΔH^0 близки к энергии водородной связи, что свидетельствует об эндотермическом процессе перестройки смешанных мицелл под влиянием молекул *n*-декана [2].

Таким образом, показано, что солюбилизующая способность водных растворов бинарных смесей БАП—АСН по отношению к малорастворимому в воде *n*-декану выше солюбилизующей способности водных растворов индивидуальных компонентов и зависит от концентрации ПАВ, длины их углеводородного радикала и температуры.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовані залежності мольної солюбілізації *n*-декану водними розчинами бінарних сумішей ПАВ від їх концентрації, довжини вуглеводневого радикалу ПАВ, температури. Розраховані початкова швидкість, гранична величина солюбілізації та зміна ентальпії процесу солюбілізації *n*-декану водними розчинами бінарних сумішей ПАВ. Експериментально показано, що включення молекул солюбілізату в змішані міцели катіонних і аніонних ПАВ переважає над їх включенням у міцели, утворені індивідуальними компонентами.

SUMMARY. The dependences of a molar solubilization of *n*-decane by aqueous solutions of binary mixtures surfactants from their concentration, length of hydrocarbon radical surfactants, temperature are parsed. Initial velocity, yield value of the solubilization and change of enthalpy of the solubilization process of *n*-decane by aqueous solutions of binary mixtures surfactants have been calculated. It has been experimentally shown that molecules of solubilize in mixed micelles cationic and anionic surfactants more preferentially their insert in micelles derived by individual components.

1. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии* / Под ред. К. Миттела. -М.: Химия, 1980.
2. Маркина З.Н., Рыбакова Э.В., Чинникова А.В. // Докл. АН СССР. -1968. -**179**, № 4. -С. 918—920.
3. Чинникова А.В., Маркина З.Н., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. -1970. -**32**, № 2. -С. 288—292.
4. Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. // Там же. -1983. -**45**, № 3. -С. 403—408.
5. Колтер Л.С. Изучение солюбилизующего действия растворов некоторых коллоидных ПАВ и их смесей. -М.: Высш. шк., 1971.
6. Шпензер Н.П., Антипова Л.Д., Талмуд С.Л. // Журн. прикл. химии. -1980. -**53**, № 5. -С. 1043—1047.
7. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение). -М.: Инлитиздат, 1953.
8. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М. Татевского. -М.: Изд-во нефт. и горно-топливн. лит., 1960.
9. Sutton C., Calder J. // Environ Sci. and Technol. -1974. -**8**, № 7. -Р. 654—657.
10. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси В., Исекура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. -М.: Химия, 1966.
11. Стрельцова О.О., Волювач О.В. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 5. -С. 46—50.
12. Стрельцова О.О., Волювач О.В., Хромишева О.О. // Вісн. Одес. націон. ун-ту. -2000. -**5**, № 2. -С. 51—55.
13. Ding Hui-Jui, Wu Xian-Liang // Хуасюэ сюэбао, Acta Chim. Sin. -1985. -**43**, № 7. -Р. 603—610.
14. Yang Wang-Sheng, Zhao Guo-Xi // Ibid. -1985. -**43**, № 8. -Р. 705—711.
15. Ковалева И.Н., Шпензер Н.П., Малиновская Г.К. и др. // Журн. прикл. химии. -1984. -**57**, № 5. -С. 1098—1102.
16. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. -Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1984.
17. Плетнев М.Ю. // Успехи коллоид. химии. -Л.: Химия, 1991. -С. 60—82.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 28.04.2004

УДК 541.128

**В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов,
И.П. Суздалев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, Л.В. Филиппова**

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Fe—Cu ОКСИДОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Изучены особенности структуры Fe—Cu оксидных систем и их каталитическая активность в реакции окисления СО. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что образование в оксидных Fe—Cu образцах кластеров Fe^{3+} (магнитн.)-2 со значениями поля на ядре железа (H_{in}) в интервале 47.1—49.5 Т благоприятно влияет на повышение каталитической активности этих образцов в реакции окисления СО.

Реакция окисления СО является одной из важных реакций экологического катализа. В то же время это очень удобная модельная реакция в гетерогенном катализе. Оксиды переходных металлов известны как эффективные катализаторы этой реакции [1—8]. Изучены, в основном, индивидуальные оксиды, двух и многокомпонентные образцы исследованы выборочно для отдельных составов. Но именно двухкомпонентные системы дают возможность осуществить плавный по физико-химическим характеристикам и активности переход от одного оксида к другому.

Целью данного исследования было систематическое изучение каталитической активности, фазового состава и структуры оксидных Fe—

Сu катализаторов в реакции окисления СО.

Для приготовления образцов смесь металлов в заданных соотношениях растворяли в концентрированной азотной кислоте, выпаривали и высушивали при 200 °С. Составы образцов приведены в табл. 1 и 2. Каталитическую активность изучали на установке проточного типа при атмосферном давлении с хроматографическим анализом реакционной смеси. Реакционная смесь составляла 20 % O_2 , 2 % СО и 78 % He. Мерой каталитической активности была температура 100 %-го превращения СО в CO_2 (t^{100}).

Мессбауэровские спектры получали на установке электродинамического типа с источником ^{57}Co в матрице хрома при 27 °С. Изомерные

© В.К. Яцимирский, Ю.В. Максимов, И.П. Суздалев, Е.В. Ищенко, Н.И. Захаренко, Л.В. Филиппова, 2005

Т а б л и ц а 1

Каталитическая активность (t^{100}) и мессбауэровские данные для оксидов Fe—Cu системы (IS — изомерный сдвиг относительно α -Fe; QS — квадрупольный сдвиг в спектрах с магнитным расщеплением или квадрупольное расщепление в спектрах с "парамагнитными" компонентами; Γ — ширина линии; H_{in} — поле на ядре железа (Тесла))

Обра- зец	Fe/Cu, % мас.	t^{100} , °C	Компонента	IS	QS	Γ	$H_{in} \pm 0.5, T$	Относительное содержание, $\pm 5 \%$
				$\pm 0.03 \text{ мм/с}$				
1	5/95	150	Fe^{3+} (магн.)-1	0.38	0.14	0.55	49.8	100
2	15/85	134	Fe^{3+} (магн.)-1	0.33	0.23	0.38	49.6	36
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.35	0.14	0.76	48.3	64
3	25/75	140	Fe^{3+} (магн.)-1	0.40	0.19	0.33	50.9	52
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.36	0.17	0.55	49.4	48
4	30/70	184	Fe^{3+} (магн.)-1	0.38	0.19	0.38	49.9	49
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.36	0.14	0.76	48.0	51
5	35/65	160	Fe^{3+} (магн.)-1	0.38	0.21	0.34	49.6	52
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.39	0.25	0.82	47.6	48
6	42/58	156	Fe^{3+} (магн.)-1	0.35	0.21	0.36	49.2	41
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.32	0.19	0.71	47.4	55
			Fe^{3+} (парамагн.)	0.39	0.64	0.70	—	4
7	50/50	148	Fe^{3+} (магн.)-1	0.38	0.19	0.33	48.8	38
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.31	0.19	0.73	47.1	62
8	57/43	156	Fe^{3+} (магн.)-1	0.36	0.20	0.45	48.0	39
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.35	0.20	0.72	45.2	58
			Fe^{3+} (парамагн.)	0.30	0.72	0.43	—	3
9	65/35	148	Fe^{3+} (магн.)-1	0.38	0.19	0.38	48.6	47
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.37	0.19	0.73	45.9	49
			Fe^{3+} (парамагн.)	0.37	0.66	0.42	—	4
10	70/30	158	Fe^{3+} (магн.)-1	0.36	0.19	0.44	47.9	45
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.36	0.27	0.76	45.1	52
			Fe^{3+} (парамагн.)	0.31	0.66	0.42	—	3
11	75/25	164	Fe^{3+} (магн.)-1	0.36	0.20	0.39	50.0	38
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.34	0.21	0.71	47.8	55
			Fe^{3+} (парамагн.)	0.29	0.68	0.48	—	7
12	85/15	162	Fe^{3+} (магн.)-1	0.36	0.20	0.37	49.9	43
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.35	0.20	0.72	47.7	53
			Fe^{3+} (парамагн.)	0.31	0.72	0.51	—	4
13	95/5	156	Fe^{3+} (магн.)-1	0.38	0.19	0.38	50.4	56
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.38	0.21	0.65	48.4	34
			Fe^{3+} (парамагн.)	0.34	0.71	0.47	—	10
14	100/0	272	Fe^{3+} (магн.)-1	0.35	0.19	0.34	50.8	71
			Fe^{3+} (магн.)-2	0.38	0.21	0.76	48.3	29

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность (t^{100}) и параметры мессбауэровских спектров Fe—Cu оксидных катализаторов, прокаленных при 300 °C

Образец	Fe/Cu, % мас.	t^{100} , °C	Компонента	IS	QS	Г	$H_{in} \pm 0.5$, T	Относительное содержание, $\pm 5\%$
				± 0.03 мм/с				
15	100/0	236	Fe ³⁺ (магнитн.)-2	0.36	0.21	0.40	51.1	100
16	42/58	156	Fe ³⁺ (магнитн.)-2	0.33	0.21	0.45	49.5	100
17	15/85	163	Fe ³⁺ (магнитн.)-2	0.33	0.23	0.55	50.0	100

сдвиги отсчитывали относительно α -Fe. Спектры обрабатывали по стандартным программам МНК для мессбауэровского перехода $3/2 \rightarrow 1/2$. Рентгеновский фазовый анализ проводился на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного CoK_α -излучения. Обработка дифракционных спектров (индифференцирование, фазовый анализ, определение периодов элементарных ячеек фаз) осуществлялась методом полнопрофильного анализа с использованием оригинального пакета прикладных программ [9].

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы индивидуальных оксидов — это, соответственно: Fe_2O_3 ($a=0.50356$, $b=0.50356$, $c=1.37486$ нм) или CuO ($a=0.46850$, $b=0.51320$, $c=0.34230$ нм). Образцы с избытком меди — это CuO , с избытком железа — Fe_2O_3 . Увеличенные параметры решетки свидетельствуют о частичном замещении атомов металла, который находится в избытке, на атомы металла, находящегося в образцах в небольшом количестве.

В табл. 1 приведены составы образцов и температуры 100 %-го превращения CO в CO_2 (t^{100}). На рис 1, а, б представлены характерные кривые зависимости степени превращения CO в CO_2 (X) от температуры эксперимента. Данные каталитической активности показали, что для индивидуальных оксидов и для образцов с большим содержанием оксида железа характерно наличие гистерезиса. Для других образцов гистерезисы отсутствуют. Согласно одной из гипотез, наличие гистерезисов объясняется образованием на поверхности оксидных катализаторов гидроксильных радикалов, которые выходят в объем и инициируют цепную реакцию окисления CO [10].

По данным мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции образец, не содержащий меди (образец 14 в табл. 1), представля-

ет собой оксид трехвалентного железа со структурой корунда, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Компьютерный анализ показал, что минимальному значению параметра среднеквадратичного отклонения отвечает модель с двумя системами линий магнитных сверхтонких структур (СТС), Fe^{3+} (магн.)-1 и Fe^{3+} (магн.)-2, характерных для структуры гематита (рис.2). Компонента с более узкими линиями, Fe^{3+} (магн.)-1, доминирует в спектре. Более детальный анализ ширины и формы линий магнитной СТС показал, что спектр образца скорее всего характеризует бимодальное распределение частиц гематита по размеру: для частиц большего размера, описываемых состоянием Fe^{3+} (магн.)-1, характерно более узкое распределение со значением сверхтонкого поля $H_{in} \sim 50$ Т, а для частиц меньшего размера, описываемых состоянием Fe^{3+} (магн.)-2, — более широкое распределение кластеров по размеру с разбросом сверхтонких полей вблизи $H_{in} \sim 48$ Т. Действительно, оксиды, получаемые соосажде-

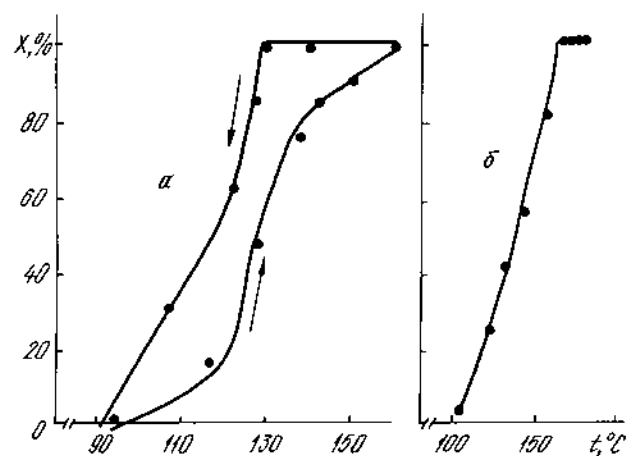


Рис. 1. Зависимость степени превращения CO в CO_2 (X , %) от температуры для образцов 75 % мас. Fe—25 % мас. Cu (а) и 15 % мас. Fe—85 % мас. Cu (б).

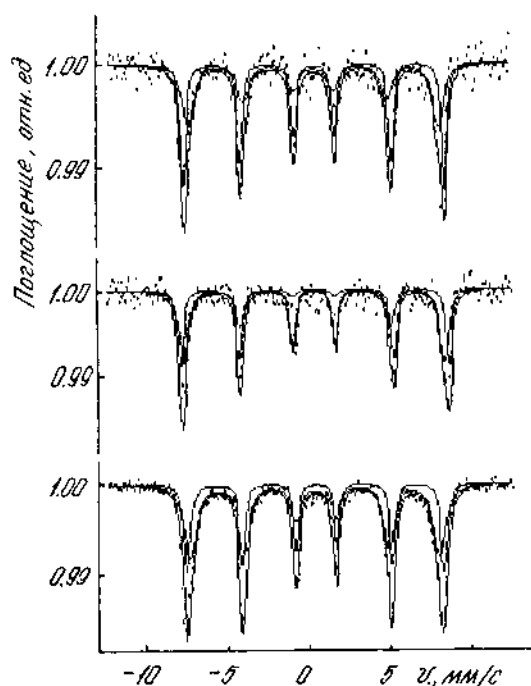


Рис. 2. Мессбауэровские спектры при 27 °С Fe—Cu оксидов: а — 15 % мас. Fe—85 % мас. Cu; б — 25 % мас. Fe—75 % мас. Cu; в — 50 % мас. Fe—50 % мас. Cu.

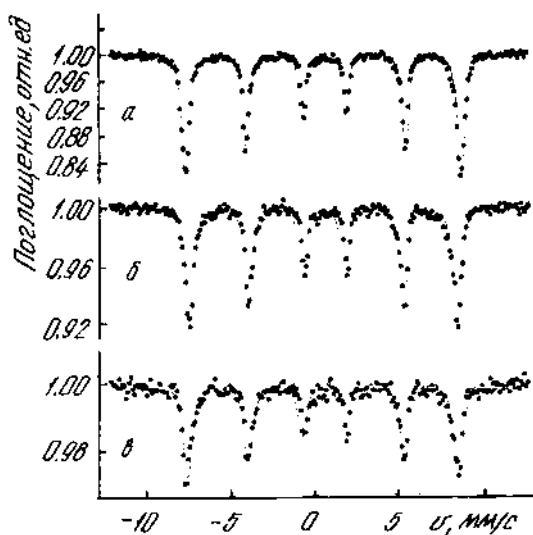


Рис. 3. Мессбауэровские спектры при 27 °С Fe—Cu оксидных катализаторов, прокаленных при 300 °С: а — 100 % мас. Fe; б — 42 % мас. Fe—58 % мас. Cu; в — 15 % мас. Fe—85 % мас. Cu.

нием и прокалкой соответствующих солей, содержат, как правило, кластеры различных размеров, в том числе весьма малые [11].

В смешанных Fe—Cu оксидах наблюдается бимодальное распределение кластеров гематита по размеру, описываемое состояниями Fe^{3+} (магн.)-1 и Fe^{3+} (магн.)-2, практически во всех образцах, за исключением образца с минимальным содержанием железа. У образцов с содержанием железа больше 42 % (образцы 6—13) наблюдается "парамагнитный" сигнал, который можно приписать суперпарамагнитным кластерам гематита. У образца 2, который показал для данной системы самую высокую активность ($t^{100}=134$ °С), по данным мессбауэровских спектров наблюдается максимальное количество кластеров Fe^{3+} (магн.)-2 ($H_{\text{in}}=48.3$ Т).

Для установления влияния структурных закономерностей на каталитическую активность Fe—Cu оксидов три образца — 100 % мас. Fe, 42 % мас. Fe—58 % мас. Cu и 15 % мас. Fe—85 % мас. Cu — были прогреты при 300 °С в реакционной среде (табл. 2, рис. 3). Каталитическая активность чистого оксида железа (образец 15 в табл. 2) увеличилась ($t^{100}=236$ °С), что, по-видимому, связано с наличием кластеров Fe^{3+} (магн.)-2 и отсутствием кластеров Fe^{3+} (магн.)-1. Активность образца 16 увеличилась, но незначительно ($t^{100}=156$ °С). У этого образца также остались только кластеры Fe^{3+} (магн.)-2. Активность образца 17 уменьшилась ($t^{100}=163$ °С). Видимо, увеличение значений поля на ядре железа (H_{in}) с 48.3 до 50.0 Т для кластеров Fe^{3+} (магн.)-2 неблагоприятно влияет на каталитическую активность.

Таким образом, образование в оксидных Fe—Cu образцах кластеров Fe^{3+} (магн.)-2 со значениями поля на ядре железа (H_{in}) в интервале 47.1—49.5 Т благоприятно влияет на повышение каталитической активности этих образцов в реакции окисления CO.

РЕЗЮМЕ. Вивчено особливості структури Fe—Cu оксидних систем та їх каталітичну активність у реакції окиснення CO. Методом мессбауерівської спектроскопії показано, що утворення в оксидних Fe—Cu зразках кластерів Fe^{3+} (магн.)-2 із значеннями поля на ядрі заліза (H_{in}) в інтервалі 47.1—49.5 Т сприятливо впливає на підвищення каталітичної активності цих зразків у реакції окиснення CO.

SUMMARY. Catalytic activity of Fe—Co oxide system in CO oxidation and its structural properties are studied. It is shown by Mossbauer spectroscopy that the formation of clusters of Fe^{3+} (magn.)-2 phase with H_{in} in interval 47.1—49.5 T is favourable for increasing the activity of Fe—Co oxides.

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -Киев: Наук. думка, 1977. -С. 360.
2. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах.- М.: Химия, 1981. -С. 288.
3. Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Попов В.Н. // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 636.
4. Курина Л.П., Водянкин А.Ю. // Журн. прикл. химии. -1997. -**70**, № 8. -С. 1389.
5. Водянкин А.Ю., Галанов С.Н., Курина Л.Н. // Там же. -1995. -**68**, № 6. -С. 1021.
6. Субботин А.Н., Воробьева М.П., Гудков Б.С. и др. // Там же. -2002. -**75**, № 4. -С. 59.
7. Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Болдырева Н.А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -**37**, № 5. -С. 310.
8. Яцимирский В.К., Ищенко О.В., Гайдай С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 4. -С. 98.
9. Markiv V., Belyavina N. // Proc. 2nd Int. Sci. Conf. "Engineering and Functional Materials", Lviv, 14–16 October, 1997. -Р. 260.
10. Яцимирский В.К., Ищенко О.В., Болдырева Н.О. та інші. // Вісн. Донецьк. ун-ту. Сер. А: природничі науки. -2001. -№ 1. -С. 217.
11. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. -М.: МГУ, 1973.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской
академии наук, Москва

Поступила 14.10.2003

УДК 547.943.7:542

П.Ю. Андреев, Г.А. Галстян, А.Г. Галстян

КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ОКИСНЕННЯ НІТРОТОЛУОЛІВ ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Встановлено, що озон реагує з нітротолуолами по двох конкуруючих напрямках — по метильній групі і ароматичному кільцю. Досліджено вплив структури нітротолуолів та температури на селективність окиснення по метильній групі. Запропоновано механізм окиснення нітротолуолів озоном у розчині оцтової кислоти.

Озон в реакції з заміщеними толуолу проявляє себе типовим електрофілом і реагує з ними переважно по ароматичному кільцю з утворенням продуктів руйнування ароматичної системи — пероксидів (табл. 1).

Введення в *n*-положення бензольного кільця толуолу електроноакцепторної нітрогрупи

сприяє зниженню реакційної здатності молекули у 20 разів, а в *o*-положення — приблизно у 30 разів. Введення другої нітрогрупи в молекулу нітротолуолу веде до подальшого зниження реакційної здатності молекули в реакції з озоном (табл. 1), при цьому реакційна здатність змінюється в послідовності: толуол > 4-нітрото-

Т а б л и ц я 1

Продукти окиснення толуолу та його нітрозаміщених у розчині оцтової кислоти при температурі 303 К ($W_{O_2} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$)

Продукт заміщення	[O ₃] ₀ ·10 ⁴	[ArH] ₀	k _{еф} , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Селективність окиснення, %		Літера- тура
	моль·л ⁻¹			по метильній групі	по ароматич- ному кільцю	
Толуолу	3.5	0.500	0.800 ± 0.040	16.0	80.1	[1]
4-Нітротолуолу	4.0	0.500	0.038 ± 0.003	24.2	71.4	[2]
2-Нітротолуолу	4.0	0.500	0.026 ± 0.002	8.2	86.3	[2]
2,4-Динітротолуолу	9.5	0.125	0.016 ± 0.001	34.0	61.2	

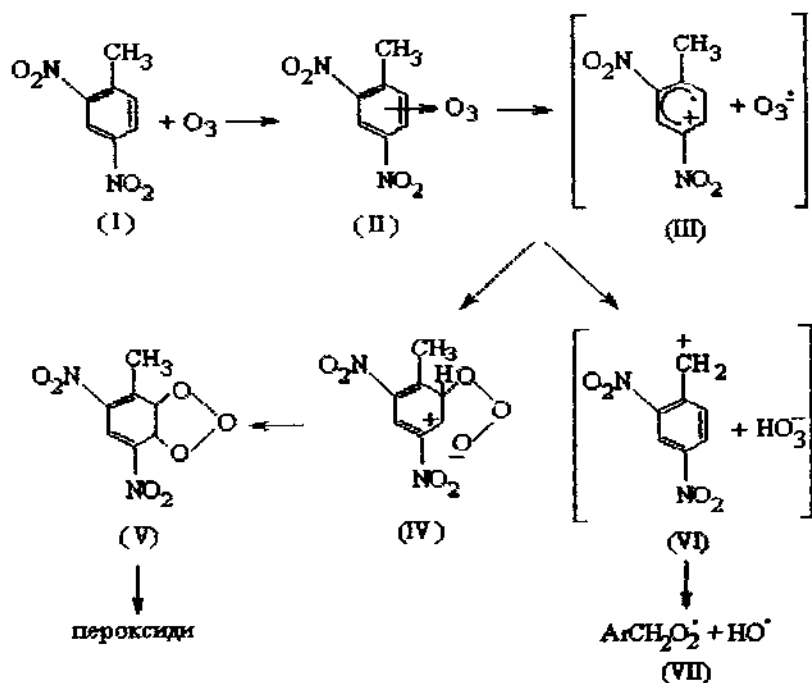
© П.Ю. Андреев, Г.А. Галстян, А.Г. Галстян, 2005

луол > 2-нітротолуол > 2,4-динітротолуол. З цього ряду видно, що 2-нітротолуол має меншу реакційну здатність, ніж 4-нітротолуол. Вочевидь, це є наслідком зниження впливу електронодонорної метильної групи на π -електронну систему ароматичного кільця за рахунок стеричних ефектів в умовах *o*-положення замісників.

Селективність окиснення по метильній групі, за виключенням 2-нітротолуолу, збільшується по мірі зменшення реакційної здатності нітротолуолів в ряду 2,4-динітротолуол > 4-нітротолуол > толуол > 2-нітротолуол (табл. 1). Така залежність добре з'ясовується за схемою, відповідно до якої визначальною є стадія переміщення електрону з утворенням катіон-радикалу (III), який трансформується в йонну пару (VI) і σ -комплекс (IV). Подальша внутріклітинна рекомбінація (VI) веде до утворення продуктів окиснення по метильній групі [3], а циклізація (IV) — до озоніду (V) з перетворенням в продукти руйнування ароматичної системи — мономерні або олігомерні перокси. Наявність нітрогрупи в ароматичному кільці, вочевидь, полегшує відщеплення $H^\bullet$ від катіон-радикалу (III) і, таким чином, сприяє селективному окисненню. Зниження селективності окиснення по метильній групі при озонуванні 2-нітротолуолу зумовлено стеричним ефектом в умовах *o*-заміщення, що приводить до порушення супряження електронної системи нітрогрупи з π -електронною системою ароматичного кільця, і, як результат, до зниження дезактивуєчого впливу нітрогрупи на ароматичне кільце в реакції з озоном (схема).

Рівновага в системі залежить від температури, і з її підвищенням має тенденцію до зміщення у бік утворення ароматичних радикалів (VII): при температурі 323 К селективність окиснення 2,4-динітротолуолу не перевищує 34.0 %, а при 373 К досягає 47.0 % (табл. 2).

Як було визначено вище, при 373 К головним продуктом озонування нітротолуолів є перокси і продукти ароматичного характеру. При озонуванні 2,4-динітротолуолу серед продуктів ароматичного характеру ідентифіковано в початковий період окиснення 2,4-динітробензальдегід, а на більш глибоких стадіях окис-



нення — 2,4-динітробензойну кислоту. Утворення 2,4-динітробензильового спирту не спостерігається (рис. 1).

Перокси — продукти озонування ароматичного кільця 2,4-динітротолуолу, виділяються у вигляді маслянистої в'язкої рідини, вони добре розчиняються в оцтовій кислоті, погано — в дихлоретані та чотирьоххлористому вуглеці, при низьких температурах стійкі до дії озону, реагують з лугами та йодидом калію. Визначено, що на утворення одного моля пероксиду витрачається один моль озону. Утворений пероксид вичерпно взаємодіє з йодидом калію на протязі трьох годин з виділенням молекулярного йоду у кількості, еквівалентній одній пе-

Т а б л и ц я 2

Вплив температури на склад продуктів окиснення 2,4-динітротолуолу у розчині оцтової кислоти ($W_{\text{O}_2} = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$, $[\text{ArH}]_0 = 0.125$; $[\text{O}_3]_0 = 9.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$)

T, К	Продукти окиснення, %	
	по метильній групі	по ароматичному кільцю
303	34.0	61.2
323	38.2	57.5
343	44.8	52.7
373	47.0	50.1

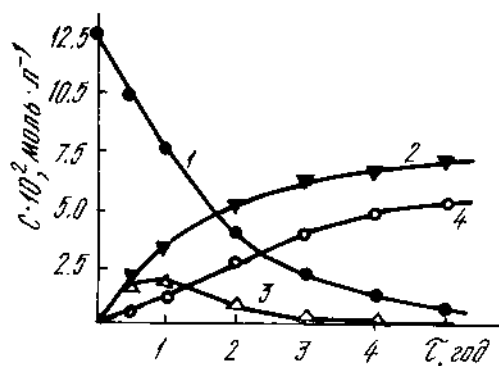


Рис. 1. Окиснення 2,4-динітротолуолу озonom у розчині оцтової кислоти: 1 — 2,4-динітротолуол; 2 — перокси; 3 — 2,4-динітробензальдегід; 4 — 2,4-динітробензойна кислота. $T=373\text{ K}$; $W_{O_2}=8.3 \cdot 10^{-3}\text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$; $[ArH]_0=0.125$, $[O_3]_0=9.5 \cdot 10^{-4}\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

роксидній групі. Ці спостереження підтверджують запропоновану схему та мономерну будову гідропероксиду [4].

Реакція озону з 2,4-динітротолуолом при 303 K має перший порядок по вихідним речовинам (рис. 2). Озон витрачається за неланцюговим механізмом, рівняння для швидкості процесу у початковий період має вигляд:

$$W = k_{\text{эф}}[ArH]_0[O_3]_0. \quad (1)$$

При температурах вище 323 K ефективна константа швидкості проявляє залежність від початкової концентрації реагентів (рис. 3), в умовах дослідів встановлена лінійна залежність $k_{\text{эф}}$ від $([O_3]_0/[ArH]_0)^{1/2}$. Згідно з даними рис. 3,

$$k_{\text{эф}} = k' + k''([O_3]_0/[ArH]_0)^{1/2}, \quad (2)$$

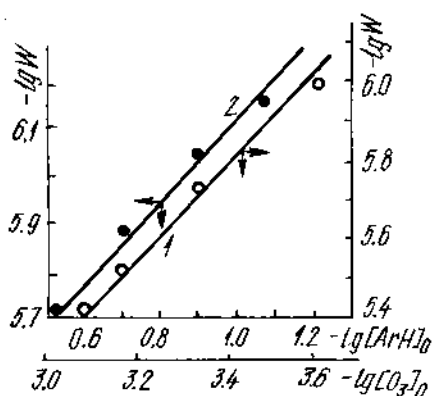


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення 2,4-динітротолуолу від концентрації озону (1) та 2,4-динітротолуолу (2). $T=303\text{ K}$; $W_{O_2}=8.3 \cdot 10^{-3}\text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$.

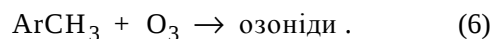
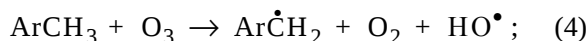
а швидкість витрачання озону у цих умовах

$$W = k'([O_3]_0[ArCH_3]_0) + k''[O_3]_0^{3/2}[ArCH_3]_0^{1/2}, \quad (3)$$

де k' і k'' — експериментальні параметри, що залежать від температури.

Рівняння для швидкості витрачання озону є характерним для тих випадків, коли озон витрачається одночасно за йонно-радикальним неланцюговим ($W' = k'[O_3]_0[ArCH_3]_0$) і ланцюговим ($W'' = k''[O_3]_0^{3/2}[ArCH_3]_0^{1/2}$) механізмами.

Витрачання озону за неланцюговим механізмом пов'язано з його участю в первинній реакції з 2,4-динітротолуолом (1)–(3). Слід відзначити, що 2,4-динітротолуол в цих умовах окиснюється за неланцюговим механізмом:



Аналіз можливих варіантів витрачання озону за ланцюговим механізмом при окисненні 2,4-динітротолуолу показав, що найбільш вірогідним є ланцюгове витрачання озону в реакції з продуктами термічного руйнування пероксидів, наприклад з аліфатичними альдегідами, за схемою:

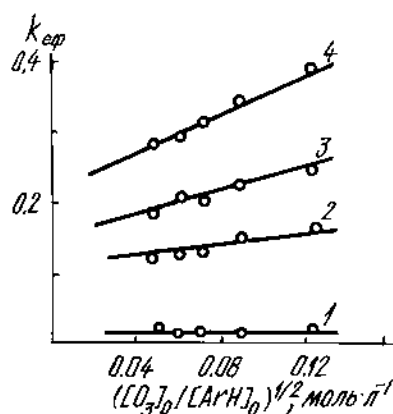
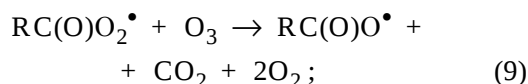
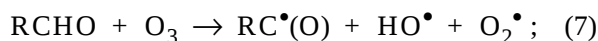
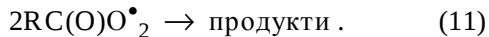


Рис. 3. Залежність ефективної константи швидкості від концентрацій озону та 2,4-динітротолуолу при температурах: 1 — 303; 2 — 323; 3 — 343; 4 — 373 K.



Таке припущення витікає з факту збігу температур початку термічного руйнування озонідів (рис. 4) і ланцюгового витрачання озону. Від-

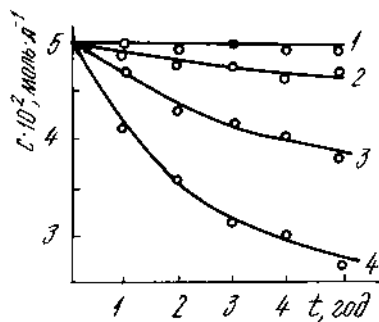


Рис. 4. Вплив температури на руйнування пероксидів: 1 — 303; 2 — 323; 3 — 343; 4 — 373 К.

повідно до схеми (реакції (7)—(11)) ініціювання ланцюгового процесу витрачання озону відбувається зі швидкістю $W_i \sim [\text{O}_3]_0 \cdot [\text{RH}]_0$, тоді $W'' \sim [\text{O}_3]_0 \cdot W_i^{1/2}$ або $W'' = k''[\text{O}_3]_0^{3/2} \cdot [\text{RH}]_0^{1/2}$, де $k'' = \frac{k_9}{k_{11}^{0.5}} \cdot k_7^{0.5}$.

Такий вигляд залежності ланцюгової реакції від W_i та $[\text{O}_3]_0$ вказує на участь озону в лімітуючій стадії продовження ланцюгу (реакція (9)) та квадратичному обриві ланцюгу за реакцією (11).

Таким чином, показано, що введення в ароматичне кільце толуолу нітрогруп підвищує стійкість ароматичної системи до дії озону, при цьому селективність окиснення по метильній групі зростає до 47.0 %. При температурах нижче 323 К 2,4-динітротолуол і озон витрачаються за неланцюговим механізмом, а з підвищенням температури стає помітним ланцюгове витрачання озону.

Окиснення нітротолуолів проводили у ре-

акторі, що має вигляд скляної вертикальної колонки з дрібнопористою перегородкою для диспергування газової суміші. У реактор завантажували 0.015 л оцтової кислоти, необхідну кількість нітротолуолу і пропускали озонуючу суміш із швидкістю $8.3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрацію утвореної нітробензойної кислоти знаходили лужним титруванням. Вміст пероксидів у системі визначали йодометричним методом. Кількість нітротолуолів та нітробензальдегідів аналізували методом газорідинної хроматографії на хроматографі ЛХМ-80 з полум'яно-йонізаційним детектором на колонці довжиною 2 м, заповненою носієм — хроматоном N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою ПМФС-6 у кількості 5 % від маси носія при наступних умовах: температура випарника — 523 К, температура термостату — 443 К, швидкість газу носія (азот) — $1.8 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$, швидкість кисню — $18 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что озон реагирует с нитротолуолами по двум конкурирующим направлениям. Исследовано влияние структуры и температуры на селективность окисления по метильной группе. Предложен механизм окисления нитротолуолов озоном в растворе уксусной кислоты.

SUMMARY. It has been found that ozone reacts with nitrotoluenes in two competitive directions. The influence of structure and temperature upon oxidation selectivity on a methyl group has been investigated. The mechanism of nitrotoluene oxidation by ozone in the solution of acetic acid has been proposed.

1. Плужник И.М., Галстян Г.А. // Нефтехимия. -1999. -39, № 2. -С. 120—123.
2. Галстян А.Г., Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф. // Там же. -1998. -38, № 2. -С. 147—150.
3. Nangia P.S., Benson J.W. // J. Amer. Chem. Soc. -1980. -102, № 9. -Р. 3105—3115.
4. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.

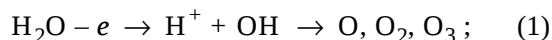
УДК 541.138

В.Ф. Варгалюк, А.В. Болотин

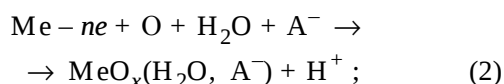
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ

Предложена математическая модель кинетики электрохимических реакций, протекающих на окисдно-металлическом электроде в области высоких анодных поляризаций. Проведен анализ модели по первому приближению, который позволил выявить значительные области неустойчивости динамического поведения системы в пространстве ее параметров. С помощью вычислительных экспериментов показана возможность стабилизации неустойчивой динамики посредством параметрического возбуждения без обратной связи.

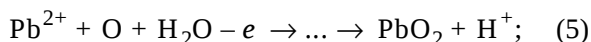
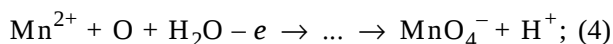
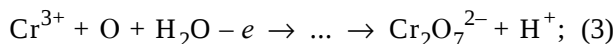
Существующий экспериментальный материал по электрохимическим реакциям, протекающим в области высоких анодных поляризаций, указывает на их чрезвычайную сложность. Это обусловлено не только многофазностью системы (металл, фазовая пленка оксида, интенсивно выделяющийся газ в жидком электролите), но и, прежде всего, наличием сопряженности тех процессов, которые реализуются в рассматриваемой системе. В целом здесь можно выделить три основные группы реакций, представленные следующими формальными схемами: электроокисление молекул воды



электроокисление материала электрода



электроокисление активных компонентов раствора, например:



• • • • •

Очевидной является их глубокая взаимосвязь через частицы окислителя, генерируемые при окислении воды. Эффект взаимного влияния особенно усиливается вследствие гетерогенности данных реакций.

Такая система, как и подобные ей, становится очень чувствительной к любым, даже очень слабым воздействиям. В результате на-

блюдается огромная невоспроизводимость экспериментальных данных.

В частности, при определении парциальных токов реакции (3) нами фиксировалось бо- лее чем 50 %-е отклонение экспериментальных точек от среднего, что на порядок больше возможной аппаратурной погрешности.

Наблюдаемое отсутствие управляемости нами было охарактеризовано как внутренний хаос в рассматриваемом объекте. Динамика таких систем (с хаотическим поведением) в последнее время интенсивно изучается [1—6] и в общем виде [3, 4], и применительно к некоторым химическим [5] и экологическим [6] объектам.

Использование теории детерминированного хаоса оказалось весьма плодотворным, так как позволило выработать важные принципы возможного управления хаотической динамикой. Одним из них является принцип активного воздействия на хаотическую систему и преобразования ее в систему с регулярным поведением. Он реализуется двумя путями:

1. Соответствующим изменением начальных условий.

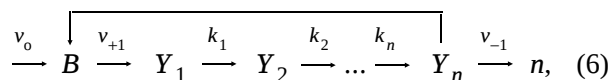
Применительно к реакции (5) исследователям [7] удалось подобрать такую технику предварительной обработки металлического электрода, которая обеспечила достаточно высокую устойчивость фазовой пленки оксида, являющейся центральным звеном сопряженной системы, и за счет этого временно стабилизировать всю систему.

2. Переводом хаотической системы в регулярную посредством внешних возмущений либо с обратной, либо без обратной связи [1].

© В.Ф. Варгалюк, А.В. Болотин, 2005

Поскольку последний подход представляется наиболее продуктивным, в настоящей работе мы предприняли попытку его использования для разработки методов управления динамикой сложносоединенных электрохимических реакций на окисленных металлических поверхностях в области высоких анодных поляризаций. Владение такими методиками может позволить решить проблему сохранения рабочих параметров анодных материалов при их длительной эксплуатации без извлечения из электролизера для активации.

Для построения простейшей математической модели нами было принято, что в системе сопряженных реакций достаточно описать динамику одной из них. Так как в рассматриваемом объекте реакции (1)–(5) в принципе однотипны, они могут быть представлены в следующем общем виде:



где B соответствует частицам исходного вещества, подаваемого на электрод со скоростью v_0 , которые через ряд промежуточных продуктов $Y_1, Y_2, \dots, Y_{n-1}$ превращаются в конечный продукт Y_n . Обратной стрелкой показано влияние конечного продукта на реакцию взаимодействия B с окисленной поверхностью электрода (положительная или отрицательная обратная связь).

Поверхностные концентрации промежуточных продуктов $Y_1, Y_2, \dots, Y_{n-1}$ обычно невелики [8], поэтому можно считать, что окисленная металлическая поверхность (даже при больших степенях заполнения) не насыщена этими веществами. Это обстоятельство позволяет рассматривать промежуточные стадии как реакции первого порядка. Более того, поскольку электродные реакции схемы (6) протекают вдали от состояния термодинамического равновесия, все промежуточные стадии можно в первом приближении считать необратимыми.

С учетом введенных допущений мы составили систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d\Gamma_1}{dt} = v_{+1} - k_1\Gamma_1, \\ \frac{d\Gamma_2}{dt} = k_1\Gamma_1 - k_2\Gamma_2, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d\Gamma_n}{dt} = k_{n-1}\Gamma_{n-1} - v_{-1}, \end{cases} \quad (7)$$

где $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_{n-1}, \Gamma_n$ — поверхностные концентрации реагирующих веществ, выбранные в качестве "электрохимических переменных" [9]; $k_j (1 \leq j \leq n, n — \text{целое})$ — константы скоростей соответствующих последовательных реакций; $v_{+1} = v_{+1}(\{\Gamma_B; \Gamma_n\})$ — скорость образования Y_1 в реакции взаимодействия B с окисленной поверхностью электрода; $v_{-1} = v_{-1}(\{\Gamma_n\})$ — скорость удаления конечного продукта Y_n в раствор. Отметим, что v_{+1} и v_{-1} в общем случае представляют собой нелинейные функции.

При некотором выборе единиц измерения поверхностных концентраций и времени можно вместо (7) получить следующую систему дифференциальных уравнений электрохимической кинетики:

$$\begin{cases} \frac{d\vartheta_1}{d\tau} = W_{+1} - \vartheta_1, \\ \frac{d\vartheta_2}{d\tau} = \vartheta_1 - \vartheta_2, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d\vartheta_n}{d\tau} = \vartheta_{n-1} - W_{-1}, \end{cases} \quad (8)$$

где $\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_n$ — безразмерные поверхностные концентрации реагирующих веществ; W_{+1} и W_{-1} — относительные скорости; τ — безразмерное время.

Компьютерному моделированию нелинейной динамики рассматриваемой системы должен предшествовать качественный анализ нестационарной кинетической модели (8), который позволяет установить характерные особенности развития объекта во времени [10].

Отметим, что в работах [11, 12] с использованием теории линейных дифференциальных уравнений была предпринята попытка анализа подобной системы в предположении возможности установления стационарного состояния. Однако для процессов, которые протекают на окисленных металлических поверхностях, где, как известно, стационарное состояние не устанавливается, такая идеализация необоснованна.

Производя линеаризацию системы (8) вблизи стационарного состояния, можно получить систему уравнений первого приближения:

$$\begin{cases} \frac{d\vartheta_1}{d\tau} = \gamma_{+1}\vartheta_n - \vartheta_1, \\ \frac{d\vartheta_2}{d\tau} = \vartheta_1 - \vartheta_2, \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d\vartheta_n}{d\tau} = \vartheta_{n-1} - \gamma_{-1}\vartheta_n, \end{cases} \quad (9)$$

где $\gamma_{+1} \equiv \left(\frac{\partial W_{+1}}{\partial \vartheta_n} \right)_{\vartheta_n = \vartheta_n^0}$; $\gamma_{-1} \equiv \left(\frac{\partial W_{-1}}{\partial \vartheta_n} \right)_{\vartheta_n = \vartheta_n^0}$.

Будем считать, что γ_{+1} и γ_{-1} могут принимать любые значения от $-\infty$ до $+\infty$.

Система (9) имеет следующее характеристическое уравнение:

$$\begin{vmatrix} -1-\lambda & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \gamma_{+1} \\ 1 & -1-\lambda & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 1 & -1-\lambda & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & -\gamma_{-1}-\lambda \end{vmatrix} = 0,$$

которое может быть приведено к виду

$$(1 + \lambda)^{n-1} (\gamma_{-1} + \lambda) - \gamma_{+1} = 0. \quad (10)$$

Динамические свойства исходной нелинейной системы определяются значениями параметров γ_{+1} и γ_{-1} . Смена динамических режимов системы (9) при вариации параметров γ_{+1} и γ_{-1} происходит в случае пересечения в плоскости $(\gamma_{+1}; \gamma_{-1})$ линий, представляющих собой геометрическое место нулевых, кратных и чисто мнимых корней.

Как видно из (10), линия нулевых корней задается уравнением:

$$\gamma_{+1} - \gamma_{-1} = 0. \quad (11)$$

Уравнение линии кратности можно найти, воспользовавшись системой уравнений [13]:

$$\begin{cases} (1 + \lambda)^{n-1} (\gamma_{-1} + \lambda) - \gamma_{+1} = 0, \\ \frac{d}{d\lambda} (1 + \lambda)^{n-1} (\gamma_{-1} + \lambda) - \gamma_{+1} = 0. \end{cases}$$

Решение этой системы приводит к такому выражению для уравнения линии кратности:

$$\gamma_{+1} + \frac{1}{n} \left(1 - \frac{1}{n} \right)^{n-1} (1 - \gamma_{-1})^n = 0. \quad (12)$$

Уравнение линии нейтральности можно найти, положив в характеристическом уравнении (10) $\lambda = i\omega$ ($i = \sqrt{-1}$). Понятно, что найти выражение уравнения линии нейтральности для произвольного значения n невозможно. Однако при $n=2$ это выражение находится легко и имеет следующий вид:

$$\gamma_{-1} + 1 = 0. \quad (13)$$

Графики уравнений (11)–(13) приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, исследуемая система характеризуется наличием большого чи-

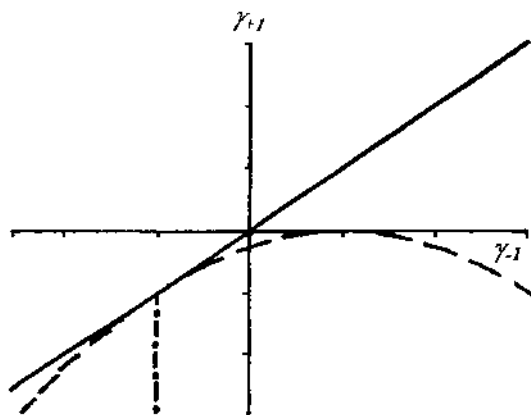


Рис. 1. Разбиение плоскости параметров γ_{+1} и γ_{-1} линиями нулевых корней (сплошная линия), кратности (пунктир) и нейтральности (штрих-пунктир) для $n=2$. Одно деление на осях соответствует единице γ_{+1} и γ_{-1} .

сла разнообразных динамических режимов. Их количество, а также расположение и площадь, занимаемая ими в параметрической плоскости $(\gamma_{+1}; \gamma_{-1})$, зависят от числа промежуточных стадий n . Мы ограничились рассмотрением случая $n=2$, поскольку при $n>2$ теоретический анализ сильно усложняется.

Очевидно, что нахождение системы вблизи линий раздела динамических режимов отвечает ее неустойчивому состоянию, когда небольшое изменение параметров γ_{+1} и γ_{-1} вызывает переход из одного динамического режима в другой. В точке $(\gamma_{+1}; \gamma_{-1})$, соответствующей пересечению с линиями нулевых корней, кратности и нейтральности, система максимально неустойчива. Здесь любое даже крайне малое отклонение от стационарного состояния способно скачкообразно перевести систему в любой режим. Как видно из рис. 1, зона максимальной неустойчивости не выходит за пределы третьего квадранта, ограниченного значениями $\gamma_{+1} = -2$; $\gamma_{-1} = -2$.

Отметим, что устойчивость системы по отношению к малым отклонениям от стационарного состояния является критерием, позволяющим отличить регулярную, но сложноорганизованную структуру от динамического хаоса [1]. Если такая устойчивость отсутствует, то детерминированное описание кинетики сложных электрохимических реакций теряет свой смысл, так как в этой области параметрического пространства сколь угодно малая неточность в определении начального состояния системы (9) нарастает во времени, и с некоторого

сильной хемосорбции ($b=10^{-3}$) на примере системы

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d\vartheta_1}{d\tau} &= \frac{1}{1+k_{+1}\vartheta_n} - \vartheta_1, \\ \frac{d\vartheta_2}{d\tau} &= \vartheta_1 - \vartheta_2, \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{d\vartheta_n}{d\tau} &= \vartheta_{n-1} - \frac{k_{-1}\vartheta_n}{\vartheta_n+b} \end{aligned} \right. \quad (18)$$

нами была выделена в пространстве параметров (k_{+1}, k_{-1}) область, в которой можно осуществить параметрический контроль без обратной связи. Эта область, в которой система становится регулярной, обозначена сплошной штриховкой (рис. 3). Как видно, она занимает достаточно большую часть параметрической плоскости (k_{+1}, k_{-1}) .

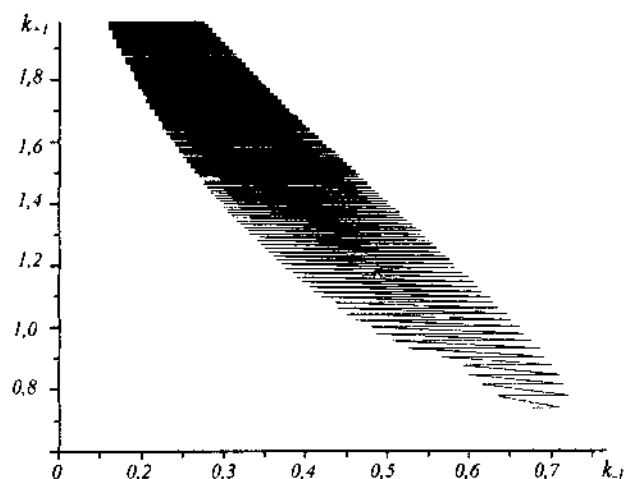


Рис. 3. Область параметрического контроля без обратной связи системы (18) для $n=3$ при $b=10^{-3}$.

Из изложенного следует, что в определенном диапазоне параметров (k_{+1}, k_{-1}) действительно становится возможным управление динамикой рассматриваемой нами системы.

Предметом дальнейших исследований должен стать выбор эффективных форм воздействия на систему, обеспечивающих расширение зоны ее устойчивости, и выявление границ этой зоны.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано математичну модель кінетики електрохімічних реакцій, що протікають на

окисдно-металевому електроді в області високих анодних поляризацій. Проведено аналіз моделі за першим наближенням, який дозволив виявити значні області нестійкості динамічної поведінки системи у просторі її параметрів. За допомогою розрахункових експериментів обґрунтовано можливість стабілізації нестійкої динаміки шляхом параметричного збудження без зворотного зв'язку.

SUMMARY. In this study the mathematical kinetic model of electrochemical reactions which proceed on a oxide-metal electrode in the field of high anode polarization has been proposed. The analysis of model on the first approximation which allowed to reveal the extensive of areas dynamic instability of system in space of its parameters has been carried out. With using of computing experiment the possibility of stabilization of dynamic instability by parametrical excitation without a feedback has been proved.

1. Лоскутов А.Ю. // Синергетика. Тр. семинара. Материалы круглого стола "Самоорганизация и синергетика: идеи, подходы и перспективы". -З. -М.: МГУ, 2000. -С. 204—223.
2. Дерюгин А.Н., Лоскутов А.Ю., Терешко В.М. // Теорет. и математ. физика. -1995. -104, № 3. -С. 507—512.
3. Лоскутов А.Ю. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. -2001. -№ 2. -С. 3—20.
4. Лоскутов А.Ю. // Там же. -№ 3. -С. 3—21.
5. Комарова Н.Л., Лоскутов А.Ю. // Математ. моделирование. -1995. -7, № 10. -С. 133—143.
6. Алексеев В.В., Лоскутов А.Ю. // Докл. АН СССР. -1987. -293, № 6. -С. 1346—1348.
7. Веліченко О.Б. Дис. ... докт. хім. наук. -Дніпропетровськ, 2002.
8. Гилеади Е., Конуэй Б.Е. // Современные аспекты электрохимии. -М.: Мир, 1967. -С. 392—495.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975.
10. Малинецкий Г.Г. Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент: Введение в нелинейную динамику. -М.: Едиториал УРСС, 2002.
11. Могиленко В.Ф., Ковтун В.Н. // Электродные процессы и методы их изучения. Тр. II Укр. респ. конф. по электрохимии. -К.: Наук. думка. 1975. -С. 127—130.
12. Могиленко В.Ф., Ковтун В.Н. // Электрохимия. -1978. -14, № 10. -С. 1473—1476.
13. Курош А.Г. Курс высшей алгебры. -М.: Физматгиз, 1963.
14. Волькенштейн Ф.Ф. Электродные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. -М.: Наука, 1987.
15. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. -М.: Наука, 1987.

Днепропетровский национальный университет

Поступила 30.10.2003

Б.Б. Остапович, М.В. Бужанська, З.Л. Турик, Є.П. Ковальчук

ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ З ГІБРИДНИМИ КАТОДАМИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНІВ І КСЕРОГЕЛЮ $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Вивчено можливість застосування електропровідних матеріалів на основі ксерогелю оксиду ванадію та співполімерів аніліну з нітроаніліном в якості гібридних катодних матеріалів для літєвого хімічного джерела струму. Показано можливість збільшення енергоємності катодних матеріалів для ХДС за рахунок зростання здатності витримувати велику кількість циклів "зарядка-розрядка" елемента.

Визначальними параметрами при оцінці конкурентної здатності перезарядних хімічних джерел струму (ХДС), найбільш перспективними серед яких вважаються літєві ХДС, є їхня собівартість, тривалість їх служби та питома енергія і ємність.

При конструюванні ХДС поряд із способом виготовлення катода важливе значення також надається матеріалу, із якого він виготовлений, оскільки ефективність деполяризатора визначається кількістю транспортованих через поверхню вглиб катода електронів і їхньою швидкістю. При виготовленні ХДС даного типу використовуються аноди із літєвих пластин і пресовані катода, які складаються із порошку V_2O_5 . Літєві гальванічні елементи системи $Li-V_2O_5$ використовуються при середніх режимах розряду і мають високу розрядну напругу ≈ 3.3 В. Із порівняння характеристик хімічних джерел струму типу $Li-V_2O_5$ і $Li-LiV_3O_8$ випливає, що у випадку використання ванадієвої бронзи в ролі катода спостерігаються нижчі значення розрядної ємності акумулятора. Ці явища можна пояснити вищими струмами розряду акумулятора, меншою глибиною розряду і меншим часом розряду, що приводить до неповного відновлення катодного матеріалу. Інша проблема комерційного застосування літєвого акумулятора визначається втратою ємності при циклюванні, яка пов'язана із необоротною перебудовою катодного матеріалу внаслідок інтеркаляції катіону літію і утворення літєвих бронз ($Li_xV_yO_z$) [1, 2]. Доцільність використання полімерметалоксидних катодних матеріалів для ХДС, у яких частинки оксидів перехідних металів (WO_3 , SnO_2 , TiO_2 , MnO_2) інкорпоровані в структуру полімеру, визначається можливістю підвищення зарядної ємності полімерних катодів з метою покращення ефективності зарядно-розрядних характеристик оборотного літєвого ХДС, що є важливим критерієм при врахуванні вимог до обмежень у габаритах ХДС.

Позитивні електроди в елементах часто виготовляють із електропровідних полімерів, найбільш дослідженим серед них є поліанілін, перспективним є також застосування нанокомпозитів електропровідних полімерів, синтезованих на оксидах перехідних металів [3, 4].

Робота присвячена вивченню розрядних характеристик літєвого елемента із гібридним катодним матеріалом на основі співполімеру аніліну із нітроанілінами, інтеркальованого в структуру ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$, що покаже, яким чином поєднання ламінарної мікроструктури матриці і властивостей провідного співполімеру впливає на зміну експлуатаційних параметрів сконструйованого ХДС. Полімерні композити [поліанілін + ксергель], [співполімер (анілін + нітроанілін) + ксергель] одержували методом полімеризаційного наповнення, перегортаючи в термостаті ампули із реакційною сумішшю, запаяні в атмосфері аргону. Ксергель одержували за методом Більца [5], після очистки і висушування при кімнатній температурі його подрібнювали, піддавали вакуумуванню при 100°C (3 год) і додавали до суміші мономерів. Згідно з даними дериватографічного аналізу, за таких умов сушки вміст зв'язаної води у ксерогелі змінюється від 1.46 до 0.5 моль H_2O на один моль V_2O_5 .

Із результатів кінетичних досліджень випливає, що в однакових умовах ізомери нітроаніліну проявляють різну реакційну здатність до співполіконденсації з молекулами аніліну [6]. Найлегше співокиснюється орто-нітроанілін, дещо повільніше — пара- і мета-нітроанілін. (Зауважимо, що в досліджуваних умовах молекули нітроаніліну між собою не вступають в реакцію окиснювальної поліконденсації).

Як видно із даних, представлених в табл. 1, одержані полімери є електропровідні і здатні

Т а б л и ц я 1

Електропровідність синтезованих зразків композитів анілін : ізомер нітроаніліну = 7:3 (мас.ч.) у вихідній реакційній суміші

Склад композиту	ρ , Ом·см	χ , См·см ⁻¹
Співполімер (анілін + мета-нітроанілін) + $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$	$56.28 \cdot 10^2$	$1.77 \cdot 10^{-4}$
Співполімер (анілін + пара-нітроанілін) + $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$	$33.48 \cdot 10^2$	$2.98 \cdot 10^{-4}$
Співполімер (анілін + орто-нітроанілін) + $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$	$40.10 \cdot 10^2$	$2.49 \cdot 10^{-4}$
Поліанілін + $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$	413.9	$2.42 \cdot 10^{-3}$

до електрохімічного окиснення–відновлення, тому їх можна використовувати як катодні матеріали в хімічних джерелах струму. Електропровідність синтезованих композитів зростає в співполімерах аніліну з нітроаніліном ~ в 10 разів порівняно з поліаніліновим композитом і знаходиться в межах $(1.77—2.49) \cdot 10^{-4}$ См/см, що задовольняє вимогам до застосування даних композитів у ролі катодних матеріалів у ХДС [7].

Одержані композиційні матеріали були використані для виготовлення літєвих джерел струму, досліджувані елементи відрізнялися між собою природою матеріалу катоду. Схеми елементів I і II відповідно наведені нижче:

Li | 1 М LiClO₄ в ацетонітрилі | полімерний композит
(поліанілін + $V_2O_5 \cdot nH_2O$)

Li | 1 М LiClO₄ в ацетонітрилі | полімерний композит
[співполімер
(анілін + орто-нітроанілін + $V_2O_5 \cdot nH_2O$)].

Нами були досліджені заряд-розрядні характеристики елементів з такими катодами: [співполімер (анілін + мета-нітроанілін) + $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$], [анілін + $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$]. Співвідношення анілін : орто-нітроанілін у вихідній суміші дорівнювало 7:3. Розряд елементів проводився при постійному опорі зовнішнього кола 2 кОм, заряд елемента відбувався в гальваностатичному режимі. Розрахунок питомих характеристик (ємкості та енергії) проводився без урахування маси електроліту та конструкційних матеріалів.

Розглядалися макети хімічних джерел струму призматичного типу, виготовлені за трьохелектродною схемою – два літєвих електроди

розміром 2×4 см і один електрод на основі композиту. При цьому в ролі електроліту використовували 1 М розчин LiClO₄ в ацетонітрилі, а сепаратором служив пористий поліпропілен. Для виготовлення позитивного електроду 3 г електроактивної суміші, до якої з метою покращення електропровідності, крім електропровідного полімеру, додавали 20 % "розширеного" графіту (ABG-81), напресовували на нікелеву сітку.

Розрядні криві дослідженого макету літєвого джерела струму з катодом на основі полімерного

композиту (поліанілін + $V_2O_5 \cdot nH_2O$) наведені на рис. 1. Питомі характеристики елемента — питома ємкість ($C_{\text{пит}}$) та питома енергія ($E_{\text{пит}}$), розраховані шляхом інтегрування розрядних кривих, знаходились в межах (248—298) А·год/кг та (158—394) Вт·год/кг.

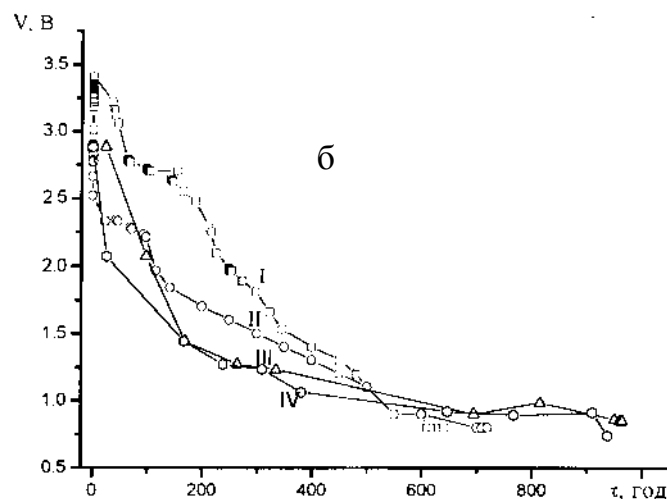
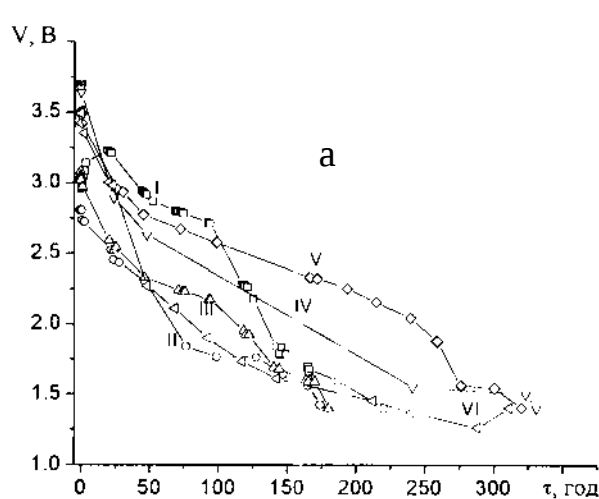
Результати досліджень розрядних характеристик подані в табл. 2. Як свідчать дані розряду першого елемента Li/ $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O \cdot (C_6H_4-NH)_n$, протягом II—III циклів спостерігається зменшення питомої ємкості з 248 до 169 А·год/кг та збільшення внутрішнього опору елемента (r_i) з наступним покращенням та стабілізацією їх значень після IV—V циклів, що може бу-

ти пояснено досягненням рівноважних умов окисно-відновної реакції та взаємодією літєвого аноду з водою, адсорбованою електролітом і деінтеркальованою

в результаті проникання рідкого електроліту в міжшарові відстані ксерогелю.

При аналізі отриманих результатів видно, що введення мономерних ланок орто-нітроаніліну приводить до деякого покращення характеристик джерела струму, зокрема, часу розряду ХДС (рис.1, 2). Значення питомих ємкості та енергії для макетів елементів, виготовлених з цим позитивним катодом, знаходились в межах (418—280) А·год/кг та (550—360) Вт·год/кг.

Згідно з літературними даними, напруга розімкненого кола ($U_{p.k.}$) ячейки не залежить від товщини полімерної плівки, проте на неї сильно впливає метод синтезу і приготування по-



Розрядні криві макетів літєвих ХДС: $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})_n$ (а)
та $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})_n \cdot (\text{o-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})_z$ (б). Римськими цифрами позначені номери циклів.

ліаніліну [8]. Значення напруги розімкненого кола заряджених елементів повільно зменшується з часом, що можна пояснити саморозрядом полімерного електроду (табл. 2). Числові значення питомої ємкості поліанілінових анодів дещо покращуються із збільшенням числа заряд-розрядних циклів, що, очевидно, можна пояснити повнішим проникненням електроліту до поверхні полімерних шарів, інтеркальованих у структуру ксерогелю, та збільшенням кількості аніонів, які допують поліанілін [8].

На підставі одержаних результатів можна

запропонувати таку послідовність реакцій, які відбуваються в елементі:

на аноді: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + 1\bar{e}$,

на катоді: $E_{\text{ox}}[(\text{композит поліанілін} + \text{o-нітроанілін} + \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}) + y\bar{e} \rightarrow E_{\text{red}}[(\text{композит поліанілін} + \text{o-нітроанілін}) + \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O})]$.

Аналізуючи представлені результати досліджень, можна зробити висновок, що полімерні композити на основі похідних аніліну, інтеркальовані в кристалічну ґратку ксерогелю $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, є добрими електроактивними матеріалами для виготовлення катодів хімічних

Т а б л и ц я 2

Розрядні характеристики макетів хімічного елементу

Элемент	Цикл	$U_{\text{ср}}$	$U_{\text{р.к}}$	i_o , мА/см ²	r_p , Ом	$C_{\text{пит}}$, А·год/кг	$E_{\text{пит}}$, Вт·год/кг
		В					
Li/V ₂ O ₅ ·0.5H ₂ O· (C ₆ H ₄ -NH) _n	I	2.51	3.62	0.09	123	248	158
	II	2.45	3.19	0.09	271	165	338
	III	2.11	3.25	0.09	112	169	379
	IV	2.23	3.82	0.10	65	266	323
	V	2.39	3.61	0.11	64	298	394
	VI	2.41	3.62		64	296	394
Li/V ₂ O ₅ ·0.5H ₂ O· (C ₆ H ₄ -NH) _n · (o-NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH) _z	I	2.91	3.67	0.09	44	418	550
	II	2.50	3.34	0.06	155	205	446
	III	2.35	3.18	0.08	201	242	339
	IV	2.68	3.20		90	280	360

джерел струму. Катодні матеріали, виготовлені з композитів типу [поліанілін + ксерогель оксиду металу з перехідною валентністю], в процесі розрядки батареї (елемента) здатні оборотно інтеркалювати в провідну полімерну матрицю катіони Li^+ (подібно до неорганічних шаруватих катодних матеріалів). Електропровідний полімер, інтеркальований в просторову ґратку ксерогелю, покращує йонну дифузію Li^+ , мінімізуючи стеричні та електростатичні обмеження при проникненні літію в матрицю ксерогелю. Наявність провідного полімерного шару в міжшаровому просторі ксерогелю дозволяє збільшити енергоємність катодних матеріалів, оскільки при цьому підвищується їхня здатність витримувати велику кількість зарядних циклів, що сприятиме збільшенню терміну служби ХДС.

РЕЗЮМЕ. Изучены электрические характеристики макетов литиевых первичных источников тока с композитными катодами, содержащими деполаризаторы на основе сополимеров анилина с нитроанилином, интеркалированные в слоистую структуру ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Показана возможность увеличения энергоемкости катодных материалов для ХДС за счет

возрастания способности выдерживать большое количество циклов заряда-разряда элемента.

SUMMARY. Electric characteristic of Lithium model of primary current sources with composite cathodes were investigated. These cathodes containing depolarizer based on copolymers aniline and nitroaniline, which were incorporated in layered structure of xerogel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. We show the possibility of increasing power intensity of cathodic materials for CSC due to improvement capability such elements to cycling.

1. *Fabrice Coustier, Jason Hill, Boone B. Owens et al.* // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**. -P. 1355—1360.
2. *Ouvrard G., Tchanbededji G., Deniard P., Prouzet E.* // J. of Power Sources. -1995. -**54**. -P. 246—249.
3. *Shembel E., Apostolova R., Nagirny V. et al.* // 9th Inter. Meet. of Lithium Bat. -Edinburg, 1998. -P. 34.
4. *Апостолова Р., Шембель Е., Нагирный В. и др.* // Вопросы химии и хим. технол., 1999. -**1**. -С. 11.
5. *Livage J.* // Solid State Ionics. -1996. -**146**. -P. 86—88.
6. *Seledets M.V., Koval'chuk E.P., Ostapovych B.B., Turyk Z.L.* // VII Polish-Ukrainian Symp. on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. -Lublin, 2003. -P. 215—216.
7. *Feldman B.J., Burgmayer P., Murray R.W.* // J. Amer. Chem. Soc. -1985. -**107**. -P. 872—878.
8. *Novak P., Muller K., Santhanam K.S.V., Haas O.* // Chem. Rev. -1997. -P. 97, 207—281.

УДК 547.863

В.О. Бондар, В.М. Брицун, О.О. Кудрявцев, М.О. Лозинський

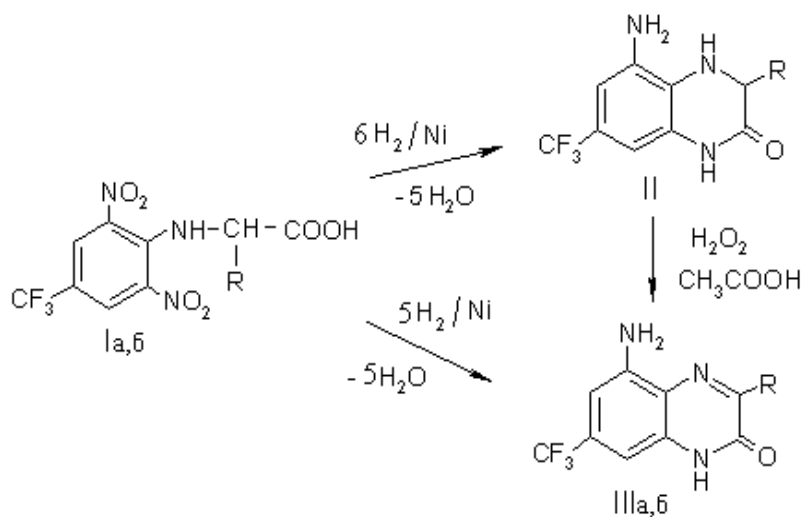
СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

5-АМІНО-7-ТРИФТОРМЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОХІНОКСАЛІН-2-ОНУ

Синтезовано 5-аміно-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагідрохіноксалін-2-он і показано, що він вступає в реакції окиснення, ацилювання, метилювання і конденсації з карбонільними сполуками, а під дією ортомурашиного естеру та сірковуглецю циклізується в 8-трифторметил-5,6-дигідро-4Н-імідазо[1,5,4-*de*]хіноксалін-5-он та 8-трифторметил-1,2,5,6-тетрагідро-4Н-імідазо[1,5,4-*de*]хіноксалін-2-тіоксо-5-он.

Похідні хіноксаліну належать до фізіологічно активних речовин — їм властива антибактеріальна, спазмолітична, антивірусна та антибластична дія [1—4]. Також відомо, що в багатьох випадках введення в структуру молекули атомів фтору підвищує фізіологічну дію сполук [5]. У зв'язку з цим було цікаво синтезувати раніше невідомі похідні хіноксалінів, до складу яких входить трифторметильна група.

Нами встановлено, що N-(4-трифторметил-2,6-динітрофеніл)-2-R-амінооцтова кислота (I а,б) при відновленні воднем на нікелі Ренея в залежності від природи R перетворюється в 5-аміно-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагідрохіноксалін-2-он (II, R = H) або в 5-аміно-3-R-7-трифторметил-1,2-дигідрохіноксалін-2-он (III а, R = CH(CH₃)₂):



I а, III а: R = CH(CH₃)₂; I б, II, III б: R = H.

Потрібно відзначити, що 1,2,3,4-тетрагідрохіноксалін-2-они раніше не вдавалося виділити із реакційної суміші внаслідок швидкого окиснення їх киснем повітря [6, 7], тоді як синтезований нами хіноксалін-2-он (II) стійкий до дії кисню повітря і зберігається у звичайних умовах кілька місяців без змін. В той же час при наявності в положенні 3 хіноксалін-2-ону ізопропільного замісника виділити із реакційної маси 1,2,3,4-тетрагідрохіноксалін-2-он не вдалось і продуктом відновлення N-(4-трифторметил-2,6-динітрофеніл)-2-ізопропіламінооцтової кислоти є 1,2-дигідрохіноксалін-2-он (III а).

1,2,3,4-Тетрагідрохіноксалін-2-он (II) має кілька реакційноздатних центрів, по яких нами було проведено ряд перетворень. Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу синтезованих сполук приведені в табл. 1, а спектри ЯМР ¹H, ІЧ- та мас-спектри — в табл. 2. В спектрах ЯМР ¹H характеристичними сигналами хіноксалінів (II—X) є синглетні сигнали протонів груп CH₂CO, NH-4 та CO—NH (відповідно 3.80—5.14, 5.32—6.44 та 10.28—12.73 м.д.), в ІЧ-спектрах характеристичними є смуги поглинання груп C=O (1680—1710 см⁻¹) та C=N (1590—1660 см⁻¹).

Знайдено, що 1,2,3,4-тетрагідрохіноксалін-2-он (II) під дією перекису водню в оцтовій кислоті легко окиснюється в 1,2-дигідрохіноксалін-2-он (III б) (аміногрупа NH₂-5 при цьому не зачіпається). Окиснення одинарного зв'яз-

Т а б л и ц я 1

Виходи, температура плавлення і результати даних елементного аналізу сполук II—X

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Обчислено, %			Брутто-формула	Знайдено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
II	89	212	46.76	3.49	18.18	$\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	46.84	3.36	18.29
III а	73	271	53.14	4.46	15.49	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	53.04	4.53	15.71
III б	67	253	47.17	2.64	18.34	$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	47.31	2.49	18.46
IV	77	320	48.72	2.97	15.49	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$	48.86	3.14	15.31
V	52	258	49.39	3.32	17.28	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	49.66	3.54	17.13
VI	67	233	60.19	3.79	13.16	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	60.33	3.55	13.32
VII	79	224	53.68	4.50	13.41	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$	53.50	4.39	13.20
VIII	47	314	49.80	2.51	17.42	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	49.69	2.37	17.20
IX*	73	356	43.96	2.21	15.38	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$	43.90	2.34	15.17
X**	56	279	45.99	2.81	14.63	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$	45.75	2.73	14.69

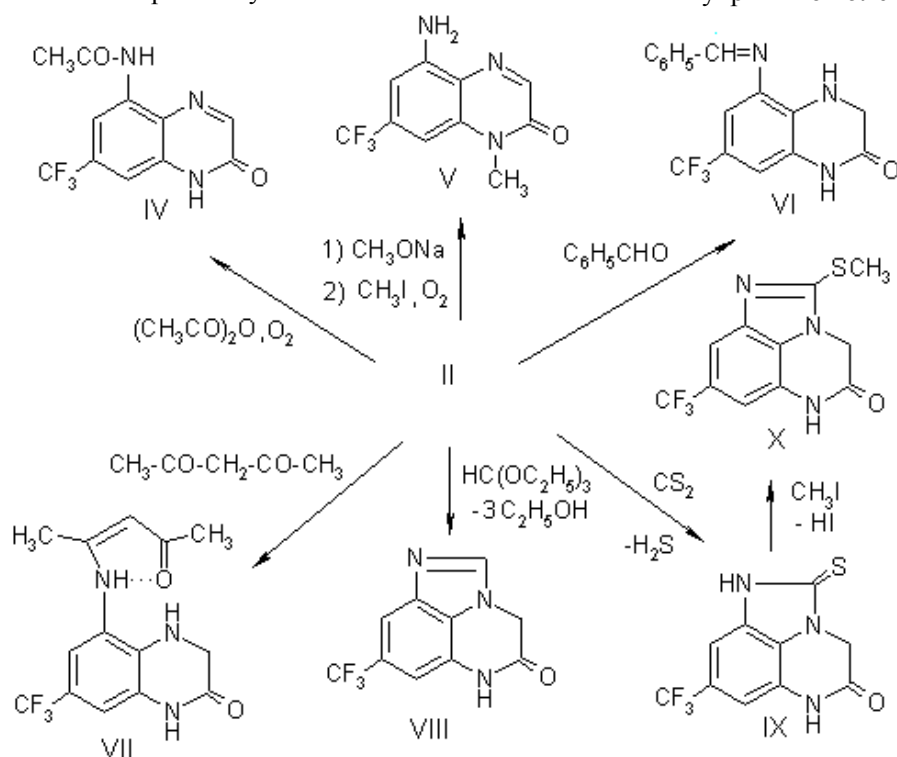
* Обчислено, %: S 11.73. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$. Знайдено, %: S 11.65. ** Обчислено, %: S 11.16. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$. Знайдено, %: S 11.42.

Т а б л и ц я 2

Дані спектроскопії ЯМР ^1H , ІЧ- та мас-спектроскопії для сполук II—X

Сполука	Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $\text{DMCO}-d_6$, TMC)	ІЧ-спектр	Мас-спектр, m/z
II	3.80 с (2H, CH_2 -3), 5.09 с (2H, NH_2), 5.52 с (1H, NH -4), 6.42 (1H, с, H-6), 6.55 (1H, с, H-8), 10.28 с (1H, NH -1)	3100, 1690, 1610, 1500	231
III а	5.26 д (6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.43 м (1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.25 с (2H, NH_2), 6.64 с (1H, H-6), 6.75 с (1H, H-8), 12.26 с (1H, NH -1)	3000, 1650, 1600, 1570, 1530, 1420	271
III б	6.42 уш.с (2H, NH_2), 6.62 с (1H, H-6), 6.75 с (1H, H-8), 8.05 с (1H, H-3), 12.36 с (1H, NH -1)	3100, 1660, 1600, 1550	229
IV	2.26 с (3H, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{N}$), 7.24 с (1H, H-6), 8.28 с (1H, H-8), 8.47 с (1H, H-3), 10.18 с (3H, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}$), 12.73 с (1H, NH -1)	3000, 1690, 1610, 1530, 1450, 1390	271
V	3.60 с (3H, $\text{CH}_3\text{N}-\text{CO}$), 6.50 уш.с. (2H, NH_2), 6.79 (1H, H-6), 6.85 (1H, H-8), 8.10 с (1H, H-3)	3100, 1680, 1600, 1540	243
VI	3.96 с (2H, CH_2 -3), 6.44 с (1H, NH -4), 6.94 с (1H, H-6), 7.27 с (1H, H-8), 7.54 м (3H, C_6H_5), 8.08 м (2H, C_6H_5), 8.83 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 10.58 с (1H, NH -1)	3000, 1700, 1590, 1550, 1500, 1400	319
VII	1.78 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.01 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 3.87 с (2H, CH_2 -3), 5.32 с (1H, NH -4), 6.21 с (1H, $\text{CO}-\text{CH}=\text{N}$), 6.96 с (1H, H-8), 7.01 с (1H, H-6), 10.63 с (1H, NH -1), 11.75 с (1H, NH -5)	2900, 1700, 1630, 1580, 1510, 1440, 1400, 1390	313
VIII	5.14 с (2H, CH_2 -4), 6.82 (1H, H-9), 7.63 с (1H, H-7), 8.38 с (1H, H-2), 11.15 с (1H, $\text{CO}-\text{NH}$)	3000, 1710, 1650, 1530	241
IX	4.58 с (2H, CH_2 -4), 6.81 с (1H, H-9), 7.07 с (1H, H-7), 11.15 с (1H, $\text{CO}-\text{NH}$), 13.07 с (1H, $\text{NH}-\text{CS}$)	3000, 1690, 1500, 1380	273
X	2.75 с (3H, SCH_3), 4.85 с (2H, CH_2 -4), 6.76 с (1H, H-9), 7.50 с (1H, H-7), 11.13 с (1H, $\text{CO}-\text{NH}$)	3000, 1690, 1660, 1610	287

ку C(3)–N(4) в подвійний киснем повітря відбувається також при ацилюванні 1,2,3,4-тетрагідроксінкаліну-2-ону (II) оцтовим ангідридом та при метилюванні (II) йодистим метилом у розчині метилату натрію. В першому випадку утворюється 5-ацетамідо-7-трифторметил-1,2-дигідроксінкаліну-2-он (IV), в другому — метилювання протікає по атому азота в положенні 1. Результатом його є 5-аміно-1-метил-7-трифторметил-1,2-дигідроксінкаліну-2-он (V), що підтверджується відсутністю характеристичного сигналу протону NH-1 ($\delta = 10.28\text{--}12.73$ м.д.) та наявністю смуги поглинання C=O (1680 см^{-1}) в ІЧ-спектрі сполуки V.



Метилювання хіноксалін-2-ону (II) по N-1 свідчить про те, що і в лужному середовищі сполука II перебуває в лактамній формі.

При взаємодії 5-аміно-1,2,3,4-тетрагідроксінкаліну-2-она (II) з бензальдегідом і ацетилацетоном утворюються сполуки VI та VII, причому зв'язок C(3)–N(4) у цих речовинах киснем повітря при протіканні реакцій не окиснюється. 5-(Пент-3-ен-2-он-4-іл)аміно-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагідроксінкаліну-2-он (VII) є похідним β -дикарбонільних сполук, що, як відомо [8], можуть існувати у вигляді *син*- і *анти*-форм, кожна з яких, в свою чергу, може знаходитися в формі *s-цис*- і *s-транс*-конформацій.

Але, виходячи із спектру ЯМР ^1H сполуки VII, можна констатувати утворення тільки однієї конформації. Слід відзначити, що сигнал протону групи Ar–NH–C= в спектрі ЯМР ^1H хіноксалін-2-ону (VII) зникає після додавання D_2O , що свідчить про швидке заміщення протію на дейтерій і є непрямым підтвердженням існування водневого зв'язку. В той же час в ІЧ-спектрі сполуки VII спостерігається смуга поглинання 1630 см^{-1} , яка належить асоційованій карбонільній групі. Тому є підстави вважати, що сполука VII утворюється в *син-s-цис*-формі, яка є найстійкішою внаслідок стабілізації внутрішньомолекулярним водневим зв'язком N–H...O=C [8].

Нами також встановлено, що хіноксалін-2-он (II) реагує з ортомурашиним естером та сірковуглецем у положеннях NH-4 та NH₂-5, при цьому утворюються відповідно 8-трифторметил-5,6-дигідро-4Н-імідазо[1,5,4-*de*]хіноксалін-5-он (VIII) та 8-трифторметил-1,2,5,6-тетрагідро-4Н-імідазо[1,5,4-*de*]хіноксалін-2-тіоксо-5-он (IX). Останній при алкілюванні йодистим метилом у лужному середовищі перетворюється в 2-метилтіо-8-трифторметил-5,6-дигідро-4Н-імідазо[1,5,4-*de*]хіноксалін-5-он (X).

В цілому, окиснення киснем повітря одинарного зв'язку C(3)–N(4) в подвійний легко проходить в тих випадках, коли замісники, пов'язані з хіноксалиновим циклом, є електронодонорними (3-ізопропіл, 1-метил, 5-ацетамідо). У випадку, коли замісники мають електронакцепторний характер (5-бензіліденамін, 5-(пент-3-ен-2-он-4-іл)аміно), зв'язок C(3)–N(4) при проходженні реакцій залишається одинарним. Цей факт можна пояснити тим, що електронакцепторні замісники відтягують до себе електронну густину і цим самим дезактивують хіноксалиновий цикл до дії електрофільних реагентів (в тому числі і до кисню повітря).

Таким чином, нами розроблено препаративний метод синтезу 5-аміно-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагідроксінкаліну-2-ону, вивчено де-

які його хімічні властивості і показано, що він має кілька реакційноздатних центрів і є перспективною сполукою для синтезу гетероциклічних систем.

Спектри ЯМР ^1H знято на приладі Varian-300 (робоча частота 300 МГц), ІЧ-спектри — на приладі UR-20 в таблетках КВг. Мас-спектри зареєстровано на приладі МХ-1303.

5-Аміно-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагідроксінюксалін-2-он (II) і 5-аміно-3-ізопропіл-7-трифторметил-1,2-дигідроксінюксалін-2-он (III а). В трьохгорлий реактор місткістю 0.5 л, обладнаний зворотним холодильником і термометром і попередньо продутий воднем, вливали 70 мл ізопропанолу, додавали 1—1.5 г суспензії нікелю Ренея в 30 мл ізопропанолу і приливали розчин 0.02 моль N-(4-трифторметил-2,6-динітрофеніл)-2-R-амінооцтової кислоти в 50 мл ізопропанолу. В реактор при перемішуванні та нагріванні до 55—60 °С пропускали водень протягом 5—6 год до припинення його поглинання. Розчин охолоджували, відфільтровували від каталізатора і випаровували розчинник у вакуумі водоструминного насосу. Речовину, що виділилась, перекристалізовували із нітродметану.

5-Аміно-7-трифторметил-1,2-дигідроксінюксалін-2-он (III б). До розчину 0.369 г (0.0016 моль) хіноксалин-2-ону (II) в 3 мл оцтової кислоти додавали 0.2 мл 33 %-го водного розчину перекису водню і нагрівали при 90—95 °С 1 год. Охолоджували і речовину, що випала в осад, відфільтровували, промивали водою (2 рази по 3 мл) і перекристалізовували з суміші ізопропанол—вода (4:1).

5-Ацетамідо-7-трифторметил-1,2-дигідроксінюксалін-2-он (IV). До розчину 0.32 г (0.0014 моль) хіноксалин-2-ону (II) в 3 мл оцтової кислоти додавали 0.51 г (0.005 моль) оцтового ангідриду і реакційну масу нагрівали при 70—80 °С 1 год. Охолоджували, додавали 20 мл води і речовину, що випала в осад, відфільтровували, сушили і перекристалізовували з суміші ізопропанол—вода (4:1).

5-Аміно-1-метил-7-трифторметил-1,2-дигідроксінюксалін-2-он (V). До розчину 0.035 г (0.0015 моль) металічного натрію в 7 мл абсолютного етанолу додавали 0.323 г (0.0014 моль) хіноксалин-2-ону (II), перемішували і прибавляли 0.23 г (0.0016 моль) йодистого метилу. Витримували при 40 °С 1 год, охолоджували і залишали на ніч. Осад, що випав, відфільтровували і перекристалізовували з ізопропанолу.

5-Бензіліденаміно-7-трифторметил-1,2,3,4-

тетрагідроксінюксалін-2-он (VI) і 5-(пент-3-ен-2-он-4-іл)аміно-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагідроксінюксалін-2-он (VII). До розчину 0.254 г (0.0011 моль) хіноксалин-2-ону (II) в 4 мл ізопропанолу додавали 0.125 г (0.0013 моль) бензальдегіду (ацетилацетону), нагрівали до кипіння, охолоджували і залишали на 5 год. Продукт, що випав у осад, відфільтровували і перекристалізовували з ізопропанолу.

8-Трифторметил-5,6-дигідро-4Н-імідазо[1,5,4-de]хіноксалин-5-он (VIII). Розчин 0.69 г (0.003 моль) хіноксалин-2-ону (II) в 3 мл ортомурашиного естеру кип'ятили 2 год, потім надлишок естеру випаровували в вакуумі водоструминного насосу. Речовину, що виділилась, перекристалізовували з метилетилкетону.

8-Трифторметил-1,2,5,6-тетрагідро-4Н-імідазо[1,5,4-de]хіноксалин-2-тіоксо-5-он (IX). До розчину 1.85 г (0.008 моль) хіноксалин-2-ону (II) в 100 мл ізопропанолу додавали 1.82 г (0.024 моль) сірковуглецю і нагрівали при 35—40 °С 5 год. Потім до реакційної маси прибавляли 0.45 г (0.008 моль) гідроксиду калію і перемішували при 50—60 °С ще 5 год. Охолоджували і реакційну масу розбавляли розчином 3 мл оцтової кислоти в 150 мл води. Кристали, що випали в осад, відфільтровували і перекристалізовували з суміші диметилформамід—вода (4:1).

2-Метилтіо-8-трифторметил-5,6-дигідро-4Н-імідазо[1,5,4-de]хіноксалин-5-он (X). До розчину 0.44 г (0.0016 моль) сполуки IX в 17 мл 0.5 %-го водного гідроксиду натрію додавали 0.022 г (0.00006 моль) тетрабутилйодиду і приливали розчин 0.29 г (0.002 моль) йодистого метилу в 15 мл хлороформу. Суміш перемішували при 20 °С 2 год і осад, що утворився, відфільтровували, сушили і перекристалізовували з толуолу.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано 5-аміно-7-трифторметил-1,2,3,4-тетрагідроксінюксалин-2-он і показано, що он окисляється, ацилюється, метилирується і конденсується з карбонільними соединениями, а при действии ортомуравьиного эфира и сероуглерода циклизуется в 8-трифторметил-5,6-дигидро-4Н-имидазо[1,5,4-de]хиноксалин-5-он и 2-тиоксо-8-трифторметил-1,2,5,6-тетрагидро-4Н-имидазо[1,5,4-de]хиноксалин-5-он.

SUMMARY. The 5-amino-7-trifluoromethyl-1,2,3, 4-tetrahydroxinoxalin-2-one was synthesized and it is shown that it can be oxidated, acylated, methylated and condensed with carbonylic compounds. It was found that under the influence of orthoformate ester and carbon disulfide it is transformed into 8-trifluoromethyl-5,6-dihydro-4Н-imidazo[1,5,4-de]xinoxalin-5-one and 2-thi-

oxo-8-trifluoromethyl-1,2,5,6-tetrahydro-4H-imidazo[1,5,4-de]xinoxalin-5-one.

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. - Харьков: Торсинг, 1998. -Т. 2. -С. 317—322.
2. *Negwer M.* Organic-chemical drugs and their synonyms. -Berlin: Academie Verlag, 1994. -Vol. III. -P. 2086.
3. *Maichsner C., Riess G., Kleim G.P., Roesner M.* // Chem. Abstr. -1995. -**123**. -228218w.
4. *Goriga M., Fiore M., Sanna P., Paglietti G.* // Farma-

co. -1995. -**50**, № 5. -P. 289—301.

5. *Ягупольский Л.М.* Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. -Киев.: Наук. думка, 1988. -С. 276.
6. *Otomasu H., Ohmiya S., Takahashi H., Yoshida K.* // Chem. Pharm. Bull. -1973. -**21**, № 2. -P. 353—357.
7. *Коренева А.Н., Фарса О., Грабалек А., Колдобский Г.И.* // Журн. орган. химии. -1999. -**35**, № 12. -С. 1857—1861.
8. *Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И.* Гидразоны. -М.: Наука, 1974. -С. 56.

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 18.02.2004

УДК 547:541.127:541.128

И.В. Шпанько, И.В. Садовая

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АРИЛОКСИРАНОВ С N-АРОИЛАРЕНСУЛЬФОНАМИДАМИ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

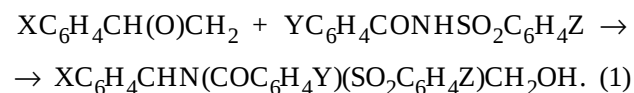
Изучена кинетика реакций арилоксиранов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ с N-ароиларенсульфонамидами $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$ в ацетонитриле при 343 К. Методом перекрестного корреляционного анализа показано, что совместное влияние заместителей X, Y и Z на скорость раскрытия оксиранового цикла является аддитивным. Обсужден механизм исследованных реакций.

Несмотря на большой интерес к оксиранам на протяжении многих десятилетий количественные закономерности, учитывающие влияние структуры, среды, температуры и других факторов на скорость, направление и механизм их химических превращений, все еще мало изучены. Среди оксирановых субстратов наиболее подходящими объектами исследования являются арилоксираны, реакционную способность которых можно широко варьировать введением различных заместителей в их бензольное ядро [1—4]. Ранее [2] при изучении кинетики реакций X-замещенных арилоксиранов с Y-замещенными бензойными кислотами мы показали необходимость учета неаддитивных эффектов структурных факторов при количественной оценке скорости процесса с помощью регрессионной модели, включающей статистически значимый коэффициент перекрестного взаимодействия ($\rho_{\text{XY}} = -1.1 \pm 0.2$).

В качестве протонодонорных реагентов, способных эффективно раскрывать оксирановый цикл, могут служить NH-кислоты, такие, например, как амиды [5—7] и имиды [8] карбо-

новых и сульфоновых кислот. Недавно [8] мы установили аддитивный характер совместных эффектов температуры и структуры симметричных аренсульфонимидов в их реакциях с фенилоксираном в диоксане.

Цель настоящей работы — количественное изучение совместного влияния заместителей X, Y и Z на скорость описываемого приведенной ниже схемой взаимодействия арилоксиранов со смешанными имидами бензойных и аренсульфоновых кислот (N-ароиларенсульфонамидами) в ацетонитриле при 343 К:



Коммерческие (фирма Merck) фенилоксиран (98 % основного вещества) и ацетонитрил использовали без дополнительной очистки. Технический 4-нитрофенилоксиран дважды перекристаллизовывали из гексана, т.пл. 85—86 °С [9]. 4-Бромфенилоксиран получали из 4-бромфенацилбромида по методике [9]. Смешанные имиды синтезировали из ароилхлоридов и арен-

сульфонамидов [10]. Полученные ими-ды имели температуры плавления, соответствующие литературным дан-ным [11].

Продуктами реакций (1) являют-ся первичные спирты — 2-(N-ароил-N-аренсульфонил)амино-2-арилэтан-олы. Их спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Gemini-200 (Varian, 200 МГц) в растворах $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ или CDCl_3 , внутренний стандарт — ТМС. В качестве примера приведен спектр ПМР 2-(N-бензоил-N-бензолсульфо-нил)амино-2-фенилэтанола — $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHN}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$, δ , м.д.: 3.38 м (2H, CH_2); 4.65 уш. т (1H, OH); 5.90 т (1H, CH); 7.10–7.71 м (15H, 3Ph). Аналогичные 2,2-дизамещенные производные этанола образуются также в реак-циях арилоксиранов с бензойными [1] и арен-сульфоновыми [12] кислотами.

Для измерения скорости процесса исполь-зовали методику [1]. Кинетику процесса изуча-ли при более чем десятикратном избытке эпок-сидного субстрата (S) относительно начальных концентраций имида (NH): $[\text{S}]_0 \gg [\text{NH}]_0 = 0.03 - 0.2$ моль/л. В этих концентрационных усло-виях выполняется общий второй порядок (пер-вый по обоим реагентам), так что скорость про-цесса описывается уравнением:

$$-d[\text{NH}]/dt = k_1[\text{NH}] = k_2[\text{S}]_0[\text{NH}]. \quad (2)$$

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка k_1 , с^{-1} сохра-няли постоянство значений по ходу процесса до глубины конверсии кислотного реагента 70—80 % (погрешность определения k_1 не превы-шала 5 %). Константы скорости второго по-рядка k_2 , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ определяли из соотноше-ния $k_2 = k_1/[\text{S}]_0$. Их значения оставались по-стоянными при изменении начальных концен-траций реагентов.

Константы k_2 реакций (1) приведены в табл. 1. Они заметно уменьшаются с усилением электроноакцепторных свойств заместителей X в эпоксиде. Наряду с этим ослабление элект-ронодонорных и усиление электроноакцептор-ных свойств заместителей Y и Z в имиде при-водит к увеличению k_2 . Для количественной оцен-ки влияния структурных факторов на скорость процесса использовано уравнение Гаммета:

$$\lg k_{ij} = \lg k_{oj} + \rho_i^j \sigma_i, \quad (3)$$

Т а б л и ц а 1

Значения констант скорости $k_2 \cdot 10^6$ ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) для реакций арилоксиранов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ с N-ароиларенсульфонамида-ми $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$ в ацетонитриле при 343 К

X	Z	Y				
		4-CH ₃	H	3-F	4-Cl	4-NO ₂
H	4-OCH ₃	—	3.49	10.3	—	47.7
H	4-CH ₃	3.18	5.07	14.5	—	56.8
H	H	4.96	8.57	29.7	18.6	104
H	3-NO ₂	55.7	82.9	251	—	—
4-Br	H	1.10	1.75	5.40	3.35	19.9
4-NO ₂	H	0.102	0.171	—	0.317	1.53

где индексы i, j относятся к любой паре заместителей X, Y или Z, причем подстрочный и над-строчный индексы при коэффициенте чувстви-тельности ρ_i^j характеризуют соответственно варьируемый и закрепленный заместители.

Значения ρ_i^j для семейства частных реак-ционных серий приведены в табл. 2. Небольшое уменьшение ρ_X^Y и ρ_Y^X по мере усиления элект-роноакцепторных свойств закрепленных за-местителей Y и X (Z=H) указывает на прояв-ление слабого взаимодействия между их элект-ронными эффектами. Это подтверждается ма-лыми величинами коэффициента перекрестно-го взаимодействия ρ_{XY} , равного угловым на-клонам линейных зависимостей $\rho_X^Y = (-2.13 \pm \pm 0.01) + (-0.22 \pm 0.03)\sigma_Y$, $S_0 = 0.026$, $r = 0.976$; $\rho_Y^X = (1.40 \pm 0.01) + (-0.21 \pm 0.01)\sigma_X$, $S_0 = 0.0078$, $r = 0.998$.

Совместное влияние заместителей X и Y на скорость процесса с учетом взаимодействия их электронных эффектов может быть описано уравнением перекрестной корреляции:

$$\lg k_{XY} = \lg k_{HH} + \rho_X^{Y=H} \sigma_X + \rho_Y^{X=H} \sigma_Y + \rho_{XY} \sigma_X \sigma_Y. \quad (4)$$

При обработке кинетических данных (табл. 1) для реакций X-замещенных арилоксиранов с Y-замещенными имидами (Z=H), согласно уравнению (4), по программе мультилинейного регрессионного анализа (доверительный уро-вень 95 %) был получен следующий результат:

$$\lg k_{XY} = (-5.15 \pm 0.05) + (-2.1 \pm 0.1)\sigma_X + (1.4 \pm 0.1)\sigma_Y + (-0.2 \pm 0.3)\sigma_X \sigma_Y; \quad (5)$$

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов чувствительности ρ_i^j в уравнении (3) для реакций (1)

Y	$-\rho_X^{Y*} (Z=H)$	X	$\rho_Y^{X**} (Z=H)$	Z	$\rho_Y^{Z**} (X=H)$	Y	$\rho_Z^{Y*} (X=H)$
4-CH ₃	2.1 ± 0.2	H	1.40 ± 0.04	4-OCH ₃	1.46 ± 0.04	4-CH ₃	1.44 ± 0.05
H	2.1 ± 0.3	4-Br	1.34 ± 0.03	4-CH ₃	1.33 ± 0.01	H	1.40 ± 0.02
4-Cl	2.2 ± 0.3	4-NO ₂	1.23 ± 0.01	H	1.40 ± 0.04	3-F	1.41 ± 0.06
4-NO ₂	2.3 ± 0.2			3-NO ₂	1.3 ± 0.1	4-NO ₂	1.3 ± 0.2

* Коэффициент корреляции $r \geq 0.989$; ** $r \geq 0.997$.

$$S_0 = 0.106; F = 265; r = 0.989; n = 14.$$

Хотя величины $\lg k_{HH}$, $\rho_X^{Y=H}$ и $\rho_Y^{X=H}$ определены с высокой надежностью, регрессия (5) не может быть рекомендована для описания рассматриваемой перекрестной реакционной серии, поскольку коэффициент ρ_{XY} при перекрестном члене статистически не значим. Поэтому для количественного учета совместных эффектов заместителей X и Y следует использовать основанное на принципе аддитивности соотношение без перекрестного члена:

$$\lg k_{XY} = (-5.13 \pm 0.04) + (-2.18 \pm 0.09)\sigma_X + (1.31 \pm 0.08)\sigma_Y; \quad (6)$$

$$S_0 = 0.104; F = 413; r = 0.988; n = 14.$$

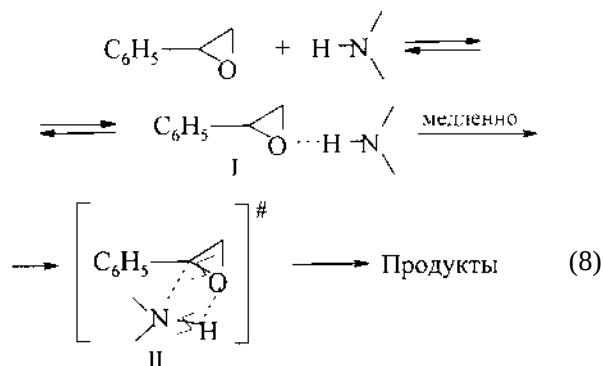
Что касается влияния заместителей Y и Z на скорость реакций фенилоксирана (X=H) с Y,Z-дизамещенными имидами, то оно также является аддитивным. Об этом свидетельствует постоянство значений параметров чувствительности ρ_Y^Z и ρ_Z^Y в пределах погрешности их определения при переходе от одних закрепленных заместителей, соответственно Z и Y, к другим (табл. 2), а также то, что данная перекрестная реакционная серия с высокой надежностью описывается регрессией:

$$\lg k_{YZ} = (-5.05 \pm 0.01) + (1.38 \pm 0.02)\sigma_Y + (1.41 \pm 0.02)\sigma_Z; \quad (7)$$

$$S_0 = 0.03; F = 2646; r = 0.998; n = 14.$$

Учитывая то, что рассматриваемые реакции имеют общий второй порядок, первый по фенилоксирану и по имиду (>N-H), можно предположить механизм процесса (схема (8)), согласно которому в первой равновесной стадии образуется Н-комплекс (I), который затем во второй медленной стадии превращается в циклическое

переходное состояние (ПС) (II) вследствие нуклеофильной атаки атомом азота имина α-углеродного атома оксиранового цикла. Именно такому направлению раскрытия оксиранового цикла соответствует образование в качестве продуктов реакций (1) 2-(N-ароил-N-аренсульфонил)-амино-2-арилэтанола. Аналогичный механизм предложен нами для реакций фенилоксирана с аренсульфонимидами [8]. Участие ПС циклического строения в реакциях оксиранов со спиртами и карбоновыми кислотами обсуждается в ряде работ (см., например, [13—15]).



По характеру совместных эффектов заместителей X и Y реакции (1) с участием смешанных имида существенно отличаются от ранее изученных реакций с участием бензойных кислот [2]. В первом случае, как показано выше, отсутствует взаимодействие структурных факторов ($\rho_{XY}=0$), а во втором оно ярко проявляется ($\rho_{XY}=-1.1 \pm 0.2$). Наиболее вероятной причиной этого является различие механизмов сравниваемых процессов. В работе [2] мы пришли к выводу о том, что неаддитивное влияние заместителей X и Y на скорость реакций арилоксиранов с бензойными кислотами обусловлено взаимодействием их электронных эффектов на

равновесной стадии образования Н-комплекса типа (I) из эпоксидного субстрата и кислотного реагента. Принимая во внимание сравнительно высокую кислотность используемых иминов, следует ожидать существенного переноса протона в комплексе (I) и, как следствие этого, проявления характерного для подобных кислотно-основных равновесий значительного взаимодействия структурных факторов [2, 16]. Однако отсутствие такого взаимодействия в реакциях (1) дает нам основание предложить механизм, который предусматривает формирование циклического ПС типа (II) в одну стадию без предварительного образования Н-комплекса.

Параметр $\rho_Y^Z(\rho_Z^Y)$, оценивающий чувствительность процесса к электронным эффектам заместителей Y (Z), является сложной величиной. Его эффективное значение будет определяться степенью переноса протона к кислороду оксиранового цикла в ПС, $\rho_{H-O} > 0$, а также степенью образования связи N–C, $\rho_{N-C} < 0$, вследствие чего $\rho_Y^Z(\rho_Z^Y) = \rho_{H-O} - \rho_{N-C}$. Приведенные в табл. 2 положительные значения $\rho_Y^Z(\rho_Z^Y)$ указывают на то, что $\rho_{H-O} > |\rho_{N-C}|$. Следовательно, электрофильное содействие кислотного реагента раскрытию оксиранового цикла при формировании циклического ПС является решающим фактором, определяющим влияние заместителей Y (Z) на скорость реакций (1). В таком ПС разрыв связи C–O будет преобладать над образованием связи C–N, что приведет к увеличению положительного заряда на α -углеродном атоме оксиранового цикла в активационном процессе. Об этом свидетельствуют большие отрицательные значения ρ_X^Y для исследованных частных реакционных серий (табл. 2).

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакцій арилоксиранів $XC_6H_4CH(O)CH_2$ з N-аройларенсульфонамідами $YC_6H_4CONHSO_2C_6H_4Z$ в ацетонітрилі при 343 К. Мето-

дом перехресного кореляційного аналізу показано, що сумісний вплив замісників X, Y і Z на швидкість розкриття оксиранового циклу є адитивним. Обговорено механізм досліджених реакцій.

SUMMARY. The kinetics of reactions between aryl-oxiranes $XC_6H_4CH(O)CH_2$ and N-arylarenesulfonamides $YC_6H_4CONHSO_2C_6H_4Z$ in acetonitrile at 343 K have been studied. Combined effects of substituents X, Y and Z on the rate of epoxide ring opening are additive. The mechanism of the investigated reactions is discussed.

1. Шпанько И.В., Садовая И.В., Китайгородский А.М. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 6. -С. 111—115.
2. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Теорет. и эксперим. химия. -2002. -**38**, № 2. -С. 116—119.
3. Dormer J., Moodie R.B. // J. Chem. Soc. Perkin II. -1994. -№ 6. -P. 1195—1200.
4. Biggs J., Chapman N.B., Finch A.F., Wray V. // J. Chem. Soc (B). -1971. -№ 1. -P. 55—63.
5. Клебанов М.С., Карат Л.Д., Стрельцов В.И. и др. // Кинетика и катализ. -1991. -**32**, вып. 1. -С. 50—54.
6. Карат Л.Д., Карпов О.Н., Стрельцов В.И. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 4. -С. 442—444.
7. Карат Л.Д., Стрельцов В.И. // Журн. прикл. химии. -1993. -**66**, вып. 5. -С. 1069—1073.
8. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 4. -С. 104—107.
9. Fuchs R., Vander-Werf C.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -**76**, № 6. -P. 1631—1634.
10. Деркач Г.И., Дрегваль Г.Ф., Кирсанов А.В. // Журн. общ. химии. -1960. -**30**, вып. 10. -С. 3402—3407.
11. Кретов А.Е., Шевченко В.И. // Укр. хим. журн. -1957. -**23**, вып. 4. -С. 493—495.
12. Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V., Kitaigorodskii A.M. // Mendeleev Commun. -2001. -№ 2. -P. 83, 84.
13. Сорокин М.Ф., Гершианова Э.Л. // Кинетика и катализ. -1967. -**8**, вып. 3. -С. 512—519.
14. Швец В.Ф., Лебедев Н.Н., Тюкова О.А. // Журн. орган. химии. -1971. -7, вып. 9. -С. 1851—1856.
15. Батог А.Е., Степко О.П., Никонова Л.П. // Там же. -1980. -**16**, вып. 6. -С. 1126—1131.
16. Clotman D, Muller J.P., Zeegers-Huyskens T. // Bull. Soc. chim. belg. -1970. -**79**, № 11—12. -P. 689—698.

В.О. БОНДАР, В.М. БРИЦУН, О.О.
КУДРЯВЦЕВ, М.О. ЛОЗИНСЬКИЙ

Синтез та хімічні властивості 5-аміно-7-
трифторметил-1,2,3,4-тетрагідрокіноксалін-2-
ону

Вплив структурних факторів на швидкість
і механізм реакцій арилоксиранів з N-
ароїларенсульфонамідами в ацетонітрилі

Influence of structural factors on kinetics and
mechanism of reactions between aryloxiranes and
N-aroylarenesulfonamides in acetonitrile

И.В. ШПАНЬКО, И.В. САДОВАЯ

Влияние структурных факторов на
скорость и механизм реакций арилоксиранов
с N-ароиларенсульфонамидами в ацетонитриле

УДК 541.144.8

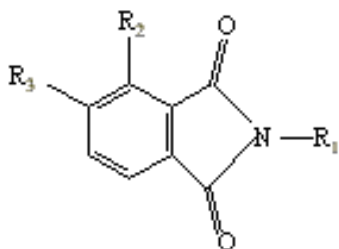
Л.Ф. Авраменко, Н.П. Ещенко, П.А. Кондратенко, Е.А. Новикова, В.Г. Сыромятников

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ ФОТОДИССОЦИАЦИИ АЗИДОВ ФТАЛИМИДА *

Проведены теоретические (квантово-химические) и экспериментальные исследования спектроскопических и фотохимических свойств азидов фталимида и спектроскопические свойства соответствующих им нитро- и аминопроизводных, а также незамещенного фталимида и продуктов фотолиза азидов. Показано, что спектры поглощения азидов формируются $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантовыми переходами, а фотолиз 3- и 4-азидофталимидов осуществляется вследствие преддиссоциации энергии возбуждения молекулы в синглетное $S(\pi\sigma^*)$ - и триплетное $T(\pi\sigma^*)$ -состояния, являющиеся практически диссоциативными. Существование барьера на потенциальной поверхности синглетного состояния приводит к тому, что диссоциация осуществляется преимущественно из триплетного состояния. Установлено, что в возбужденном состоянии молекулы азиды существуют конкурирующие с диссоциацией процессы, связанные с изменением геометрической структуры азиды (поворотом азидогруппы вокруг C–N-связи) до состояния, в котором диссоциация не осуществляется. Эти процессы снижают величину квантового выхода фотолиза 3-азидофталимида до 0.40, а 4-азидофталимида — до 0.55.

Азиды фталимидов благодаря своей светочувствительности предложены как составляющие фотополимеризующихся композиций для фоторезистов, исходные соединения для синтеза азидосодержащих полимеров на основе поливинилового спирта, светочувствительные составляющие везикулярных слоев [1]. Фотохимическим исследованиям ароматических азидов посвящено большое количество работ [2–6], однако систематическое изучение механизмов фотолиза азидов фталимида (1,3-изоиндолиндина) и роли промежуточных и конечных продуктов их фотолиза в фотоувствительном слое и формировании изображения не проводилось.

В работе представлены исследования спектроскопических и фотохимических свойств, а также механизмов фотолиза азидов фталимида общей формулы:



I: $R_1=R_3=H$, $R_2=-N_3$; II: $R_1=R_2=H$, $R_3=-N_3$; III: $R_1=-CH_3$, $R_2=-N_3$, $R_3=H$; IV: $R_1=-CH_3$, $R_2=H$, $R_3=-N_3$.

Спектроскопические свойства соответствующих им нитро- и аминопроизводных, а также незамещенного фталимида описаны нами в работе [7].

Спектры поглощения этанольных растворов исходных соединений и конечных продуктов фотолиза в ультрафиолетовой и инфракрасной областях, а также кинетика фотолиза соединений I–IV исследованы с использованием спектрофотометров Specord M-40, Specord UV-Vis и UR-20.

На рис. 1 приведены спектры поглощения 4-азидофталимида (соединение I), соответствующих нитро- и аминозамещенных и незамещенного фталимида, а также конечных продуктов фотолиза азиды. Анализ последнего спектра показывает, что в состав продуктов фотолиза входят все указанные компоненты. Наличие аминно- и нитрозамещенных фталимида среди продуктов фотолиза следовало ожидать, поскольку первичный продукт фотолиза азиды — нитрен — может захватить на себя молекулу кислорода либо два атома водорода от растворителя. В то же время, присутствие среди продуктов фотолиза незамещенного фталимида до конца остается невыясненным. Скорее всего, он образуется в результате протекания вторичных химических процессов с продуктами фотолиза азиды.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения и науки Украины.

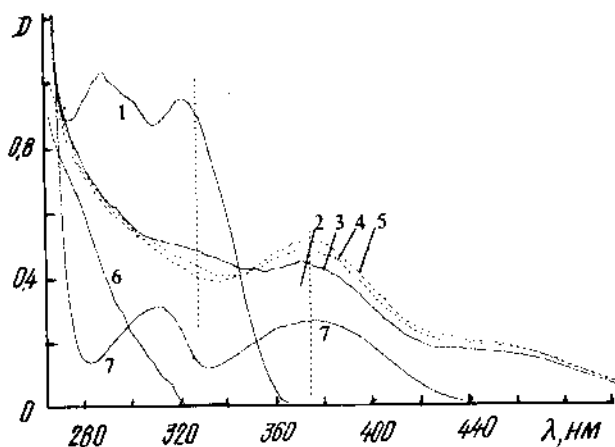


Рис. 1. Спектр поглощения 4-азидофталимида ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (1), продукта фотолиза азида при облучении в течение 30, 60, 90 и 120 с (2—5), а также 4-нитрофталимида ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (6) и 4-аминофталимида ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (7).

Измерения квантового выхода фотолиза спиртовых растворов азидов, а также полимерных слоев, содержащих азиды (в качестве полимерного связующего выступал сополимер ВНМ-16), осуществлялось с использованием фильтрованного излучения ртутной лампы ($\lambda = 334$ нм). В одинаковых условиях записывалась кинетика фотолиза ферриоксалата калия ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в водном растворе 0.1 М H_2SO_4 и спиртовые растворы азидов ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и определялось характеристическое время фотолиза τ ($\frac{1}{\tau} = \frac{dD}{Ddt} \Big|_{t \rightarrow 0}$). Зная концентрации азида [A] и ферриоксалата калия [F], а также оптическую плотность исследуемого раствора на длине волны излучения $D(\lambda)$, находим:

$$\Phi_A = \Phi_F \frac{\tau_F [A]}{\tau_A [F] \{1 - \exp(-D_A(\lambda))\}}.$$

Здесь учтено, что раствор ферриоксалата обеспечивает полное поглощение света. Используемая в формуле натуральная оптическая плотность превышает десятичную в 2.303 раза. В результате проведенных исследований и расчетов величины τ на различных участках спектра поглощения найдены значения квантовых выходов фотолиза азидов. Для 3-азидофталимида $\Phi = 0.40$, а для 4-азидофталимида $\Phi = 0.55$. Таким образом, оба азиды обладают высокой фотохимической активностью. Однако квантовый выход для 4-азидофталимида оказался в 1.4 раза выше, чем для 3-азидофталимида.

Для выяснения механизмов фотолиза азидов и отличия величин квантовых выходов фотолиза исследованных азидов, а также для изучения их энергетической и электронной структур и идентификации полос поглощения использовали квантово-химические расчеты (методы MNDO и AM1 [8, 9]).

Эти расчеты позволили сопоставить полосы в спектре поглощения азидов с квантовыми переходами между занятыми и свободными молекулярными орбиталями (МО), а также показать, что обе молекулы азидов представляют собой плоские структуры, причем возможны две ориентации азидогрупп. В то время как для 4-азидофталимида обе ориентации практически равновероятны (разность энергий между двумя изомерными состояниями равна 0.004 эВ, высота барьера для перехода между состояниями — 0.184 эВ), то для 3-азидофталимида предпочтительна ориентация, при которой азидогруппа отклонена в сторону карбонильной группы (разность энергий составляет 0.16 эВ, высота барьера для перехода в энергетически выгодное состояние — 0.134 эВ). Указанные величины потенциальных барьеров между конфигурациями азидов обеспечивают возможность установления теплового равновесия между ними при комнатной температуре, так что для 4-азидофталимида обе конфигурации будут практически равновероятными, а для 3-азидофталимида практически все молекулы будут в конфигурации с более низкой энергией.

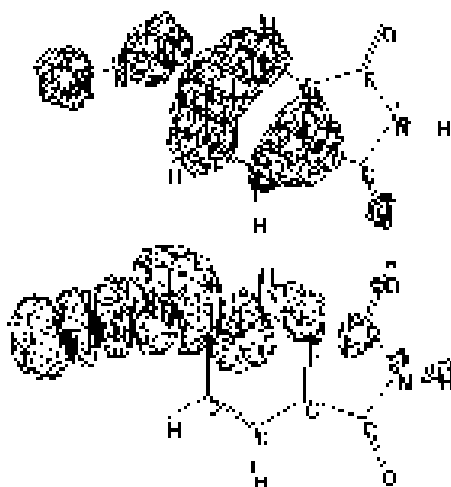
Все полосы поглощения, которые проявляются в спектре поглощения, соответствуют квантовым переходами между π -МО. Однако эти квантовые переходы не обеспечивают фотолиза азидов.

На диссоциирующей N—N-связи локализованы две молекулярные орбитали — связывающая σ -МО и разрыхляющая σ^* -МО. При этом σ -МО, образованная взаимодействием $2p_z$ -атомных орбиталей (АО) всех трех атомов азота и атома углерода, является связывающей МО по всем трем связям (C—N=N=N), в то время как σ^* -МО обеспечивает связывание по крайним связям и разрыхляет по центральной N=N-связи. Прямое $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -возбуждение обязательно приведет к диссоциации центральной связи с образованием молекулы азота и нитрена. Однако такое возбуждение возможно только при использовании излучения в далекой УФ-области спектра. В то же время оказалось, что фотохимическую активность азида может обеспечить и квантовый переход из верхней занятой

π -МО (ВЗМО) на σ^* -МО, представляющую собой свободную МО (СМО) с № 4:



ВЗМО и СМО № 4 3-азидофталимида,



ВЗМО и СМО № 4 4-азидофталимида.

Для такого процесса потребуется существенно меньшая энергия возбуждения. Однако, как следует из таблицы, сила осциллятора $\pi \rightarrow \sigma^*$ -пе-

рехода незначительна, а максимум полосы поглощения для равновесной конфигурации азидиды лежит в глубине интенсивного $\pi \rightarrow \pi^*$ -поглощения (примерно на 40 нм дальше в коротковолновую область). Оказалось, однако, что при удлинении диссоциирующей N–N-связи энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода быстро повышается, а потенциальная поверхность $\pi\sigma^*$ -состояния пересекает поверхности $\pi\pi^*$ -состояний, то есть $\pi\sigma^*$ -состояние становится нижним энергетическим состоянием возбужденной молекулы (рис. 2). Таким образом, возбуждение молекулы в любое $\pi\pi^*$ -состояние приведет к быстрой преддиссоциации в синглетное $S(\pi\sigma^*)$ - либо триплетное $T(\pi\sigma^*)$ -состояние, из которых и осуществится диссоциация молекулы. Отметим, что к такому выводу мы пришли значительно раньше [5, 6], исходя из качественных соображений по поводу образования химической связи между нитреном и молекулой азота.

Аналогичную картину мы наблюдали при исследовании таких светочувствительных азосодержащих соединений как пентазидиены-1,4 [10]. При увеличении расстояния между атомами N_2 и N_3 состояния $T(\sigma\pi_1^*)$, $T(\pi\pi_1^*)$, $S(\sigma\pi_1^*)$ и $S(\pi\pi_1^*)$ характеризуются потенциальными кривыми с глубокими ямами. В то же время состояния $T(\pi\sigma^*)$, $T(\sigma\sigma^*)$, $S(\pi\sigma^*)$ и $S(\sigma\sigma^*)$ таких ям не имеют или имеют неглубокие ямы. Это очень важно, поскольку для разрыва N_2 – N_3 -связи необходимо, чтобы электрон в возбужденном состоянии молекулы локализовался на σ^* -МО (в наших случаях в $T(\pi\sigma^*)$ -состоянии), локализованной на данной связи. А понижение энергии соответствующего терма при удлинении связи и обеспечивает необходимую локализацию электрона. Следовательно, для диссоциации молекулы электрон с НСМО в возбуж-

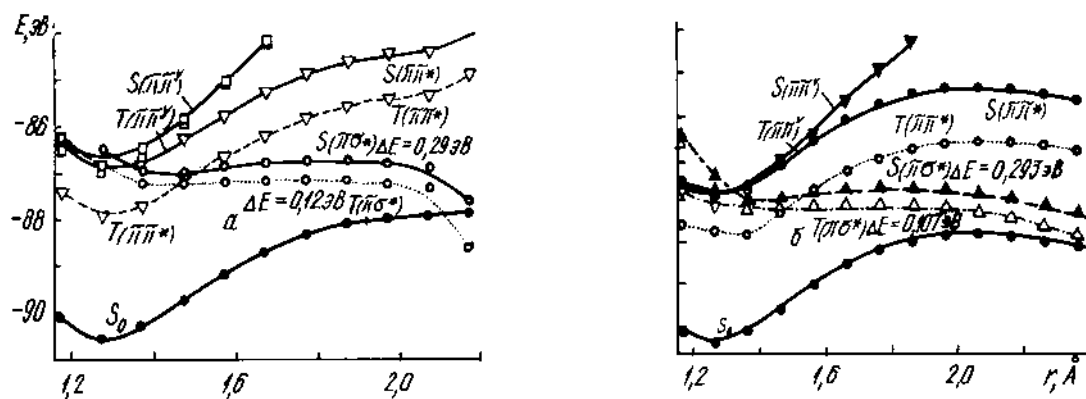


Рис. 2. Энергетические диаграммы 3-азидофталимида (а) и 4-азидофталимида (б) (r — длина N–N-связи).

денном состоянии молекулы должен перескочить на σ^*_{N-N} -МО, то есть, должна состояться преддиссоциация.

Существование небольшого барьера на потенциальных поверхностях $T(\pi\sigma^*)$ -состояния (0.12 и 0.11 эВ для 3- и 4-азидофталимида соответственно) не должно существенно влиять на квантовый выход фотодиссоциации при 300 К (возможное уменьшение константы скорости перехода процесса — в 40–50 раз). В то же время при 77 К константа скорости перехода из равновесного состояния уменьшится в $1.6 \cdot 10^6$ и $5.9 \cdot 10^6$ раз соответственно. Если же диссоциация протекает из неравновесного возбужденного состояния (из точки пересечения потенциальных поверхностей $\pi\pi^*$ - и $\pi\sigma^*$ -состояний), роль температуры будет практически исключена. В случае синглетного $S(\pi\sigma^*)$ -состояния уже при комнатной температуре уменьшение константы скорости процесса диссоциации составляет 4 порядка, а при 77 К — 16 порядков, то есть вероятность диссоциации азидов из синглетного состояния во всех случаях мала.

Итак, высокий квантовый выход фотодиссоциации молекул азидов обусловлен $S(\pi\pi^*) \rightarrow T(\pi\sigma^*)$ -преддиссоциацией и диссоциацией из триплетного $T(\pi\sigma^*)$ -состояния. Теперь необходимо выяснить причину заметного отличия между величинами квантовых выходов фотолиза 3- и 4-азидофталимида. Из рис. 2 невозможно извлечь необходимую для этого информацию. Поэтому мы осуществили расчет потенциальных поверхностей обеих молекул азидов при вращении азидогруппы вокруг C–N-связи с тем, чтобы иметь более полное представление о форме потенциальной поверхности $S(\pi\pi^*)$ - и $T(\pi\sigma^*)$ -состояний. При этом следует ожидать, что изменение геометрии молекулы наиболее вероятно будет осуществляться в направлении градиента энергии потенциальной поверхности.

Расчет величины энергии квантового перехода от угла поворота азидогруппы относительно C–N-связи (рис. 3) показал, что после релаксации энергии возбуждения азидов в $S_1(\pi\pi^*)$ -состояние обязательно должно осуществляться вращение азидогруппы, поскольку энергия S_1 -состояния понижается вплоть до поворота азидогруппы на угол 40° . При этом снижение энергии составляет 0.55 эВ для 3-азидофталимида и 0.57 эВ для 4-азидофталимида. Аналогично, для низколежащих триплетных состояний также имеет место снижение энергии состояния. Однако угол, при котором энергия достигает

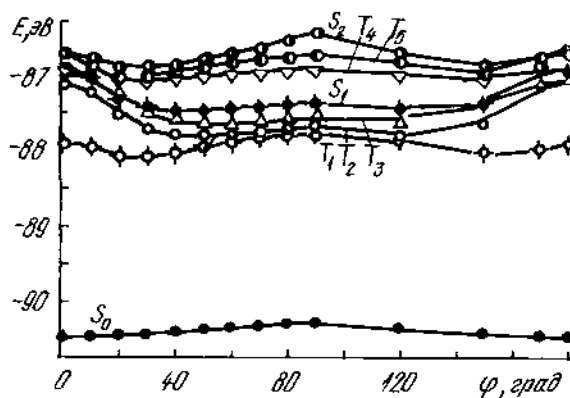


Рис. 3. Зависимость энергии основного и возбужденных состояний 4-азидофталимида от угла поворота азидогруппы вокруг C–N-связи.

минимума, несколько отличается от 40° .

При дальнейшем повороте азидогруппы (от 40° до 140°) энергия S_1 -состояния изменяется незначительно. В случае 3-азидофталимида барьер составляет всего 0.06 эВ, а 4-азидофталимида — 0.11 эВ. Следовательно, азидогруппа может осуществлять слабо заторможенные колебательные движения между двумя минимумами энергии (40° до 140°). В процессе этих движений S_1 -состояние может пересекаться с одним из триплетных состояний, что вызовет большую вероятность интерконверсии в T_1 -состояние. Интересно, что в этом состоянии высота барьера для процесса вращения азидогруппы в 3-азидофталемиде составляет 0.23 эВ, и потенциальная яма более глубокая для 25° -ой ориентации азидогруппы, то есть существует наиболее вероятная ориентация азидогруппы в T_1 -состоянии.

В случае 4-азидофталимида две наиболее вероятные ориентации оказываются примерно изоэнергетическими, а потенциальный барьер между ними составляет 0.27 эВ.

Обращает на себя внимание тот факт, что при выходе азидогруппы из плоскости молекулы симметрия молекулы понижается, вследствие чего пересечение уровней энергии различных состояний оказывается невозможным вследствие проявления резонанса между ними. В итоге при малых длинах диссоциирующей связи нижнее триплетное состояние представлено $T(\pi\pi^*)$ -состоянием, при удлинении связи оно смешивается с $T(\pi\sigma^*)$ -состоянием, а затем становится чистым $T(\pi\sigma^*)$ -состоянием. Такая природа нижнего триплетного состояния обуславливает наличие высокого потенциального барьера при удлинении связи.

Рассчитанные и экспериментальные данные по структуре спектров поглощения 3- и 4-азидофталимида

Азид	$S_0 \rightarrow T_n$ -возбуждение		$S_0 \rightarrow S_n$ -возбуждение			
	λ , нм	Квантовый переход	λ , нм	$f_{\text{теор}}, \epsilon_{\text{эксп}}$	Квантовый переход	
I 3-Азидофталимид	466.9	$\pi_{\text{PhN}_3} \rightarrow \pi$ ($-1 \rightarrow 0, -1 \rightarrow 1$) ($S_0 \rightarrow T_1$)	341.3	0.151	$-1 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_1)$
			331.1	0.0005	$-1 \rightarrow 2$	$\pi \rightarrow \pi_{N_3}^y (S_0 \rightarrow S_2)$
			311.8	0.096	$-1 \rightarrow 1, -2 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_3)$
			302.4	0.0016	$-1 \rightarrow 4$	$\pi \rightarrow \sigma (S_0 \rightarrow S_4)$
	329.0	$\pi \rightarrow \sigma (-1 \rightarrow 4)$ ($S_0 \rightarrow T_5$)	262.4	0.369	$-2 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_5)$
			231.8	0.354	$-1 \rightarrow 3, -2 \rightarrow 1$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_6)$
			215.3	0.698	$-1 \rightarrow 3, -3 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_7)$
			206.4	0.763	$-1 \rightarrow 3, -3 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_8)$
			335	4000		($S_0 \rightarrow S_1$)
			260	10800		($S_0 \rightarrow S_5$)
			230	30000		($S_0 \rightarrow S_6$)
			205	52500		($S_0 \rightarrow S_7$), ($S_0 \rightarrow S_8$)
II 4-Азидофталимид	497.7	$\pi \rightarrow \pi (-1 \rightarrow 0)$ ($S_0 \rightarrow T_1$)	346.6	0.0007	$-1 \rightarrow 2$	$\pi \rightarrow \pi_{N_3}^y (S_0 \rightarrow S_1)$
			334.7	0.316	$-1 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_2)$
			299.8	0.0004	$-1 \rightarrow 4$	($S_0 \rightarrow S_3$)
			246.3	0.527	$-1 \rightarrow 1, -2 \rightarrow 0, -3 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_5)$
	324.1	$\pi \rightarrow \sigma (-1 \rightarrow 4)$ ($S_0 \rightarrow T_5$)	237.2	0.411	$-2 \rightarrow 1$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_6)$
			219.4	0.622	$-1 \rightarrow 3, -2 \rightarrow 0$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_7)$
			209.6	0.615	$-1 \rightarrow 3, -2 \rightarrow 1$	$\pi \rightarrow \pi (S_0 \rightarrow S_8)$
			323	4000		($S_0 \rightarrow S_2$)
			252	25500		($S_0 \rightarrow S_4$)
			237	17500		($S_0 \rightarrow S_5-S_8$)

С другой стороны, поскольку суммарная энергия конечных продуктов фотолиза азидов не зависит от угла поворота азидогруппы относительно C–N-связи, то снижение энергий возбужденных синглетного и триплетных состояний при повороте азидогруппы должно привести к заметному увеличению величины энергетического барьера для процесса разрыва N–N-связи из наиболее вероятной ориентации азидогруппы в T_1 -состоянии по сравнению с рассмотренным выше случаем диссоциации плоской молекулы азиды. И действительно, в случае 3-азидофталимида высота барьера для диссоциации из T_1 -состояния равна 0.4, а из S_1 -состояния — 0.45 эВ. Аналогично, в случае 4-азидофталимида эти величины составляют 0.39 и 0.32 эВ соответственно. Наличие такого барьера способно существенно затормозить или пол-

ностью остановить процесс диссоциации молекулы, вследствие чего безызлучательные процессы релаксации возбуждения молекулы приведут к существенному понижению квантового выхода фотолиза азидов.

Оценки показывают, что в случае диссоциации возбужденной молекулы именно из наиболее вероятной конфигурации молекулы в T_1 -состоянии следовало бы ожидать незначительного квантового выхода фотолиза азидов. Однако, если он все же присутствует, то квантовый выход фотолиза 4-азидофталимида будет несколько выше, чем 3-азидофталимида (меньше барьеры на пути разрыва связи). Наличие же высокого квантового выхода свидетельствует о том, что основным каналом фотолиза азидов является диссоциация молекулы из нетермализованного состояния, то есть процессы

диссоциации начнутся практически сразу же после преддиссоциации из S_1 - в $T(\pi\sigma^*)$ -состояние (пересечение потенциальных поверхностей этих состояний осуществляется в минимуме S_1 -состояния для обоих азидов). Конкурирующим процессом к диссоциации будет поворот азидогруппы. Если считать, что преддиссоциация азидов осуществляется с вероятностью w_1 , а поворот азидогруппы с вероятностью w_2 , причем поворот азидогруппы устраняет возможность диссоциации молекулы, тогда величина квантового выхода фотолиза азидов определится соотношением: $\phi = w_1/(w_1 + w_2)$. Отсюда следует, что для 3-азидофталимида соотношение $w_1/w_2 = 0.67$, а для 4-азидофталимида — 1.22, то есть в первом случае поворот азидогруппы оказался относительно ускоренным.

Исследования фотохимических свойств растворов азидов III и IV показало, что введение метильного заместителя в положение 1 практически не влияет на спектроскопические характеристики и механизмы фотолиза азидов.

Таким образом, в настоящей работе в результате экспериментальных и теоретических исследований фотохимических свойств 3- и 4-азидофталимида показано, что спектры поглощения азидов формируются $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантовыми переходами. Фотолиз 3- и 4-азидофталимида осуществляется вследствие преддиссоциации энергии возбуждения молекулы в синглетное $S(\pi\sigma^*)$ - и триплетное $T(\pi\sigma^*)$ -состояния, являющиеся практически диссоциативными. Существование небольшого барьера на потенциальных поверхностях триплетного состояния (0.12 и 0.11 эВ для 3- и 4-азидофталимида соответственно) влияет несущественно на процесс диссоциации N–N-связи при 300 К, в то же время при 77 К уменьшение константы скорости диссоциации из равновесного состояния достигнет $1.6 \cdot 10^6$ и $5.9 \cdot 10^6$ раз соответственно, что полностью исключит такой механизм фотолиза азидов. Влияние температуры на процессы фотолиза практически исключается, если диссоциация протекает из неравновесного $T(\pi\sigma^*)$ -состояния, то есть из точки пересечения $S_1(\pi\pi^*)$ - и $T(\pi\sigma^*)$ -состояний. Вероятность диссоциации азидов из синглетного $S(\pi\sigma^*)$ -состояния во всех случаях мала. Конкурирующим с процессами каналов диссоциации выступает поворот азидогруппы в $S_1(\pi\pi^*)$ -состоянии, приводящий к дополнительной локализации возбуждения молекулы и увеличению потенциального барьера для процесса диссоциации. Взаимодействие между

азидогруппой и атомом кислорода в молекуле 3-азидофталимида ускоряет конкурирующий процесс поворота азидогруппы, что обеспечивает относительное уменьшение квантового выхода фотолиза этого азидов по сравнению с 4-азидофталимидом.

РЕЗЮМЕ. Проведені теоретичні (квантово-хімічні) і експериментальні дослідження спектроскопічних і фотохімічних властивостей азидів фталіміду і спектроскопічні властивості відповідних їм нітро- та амінопохідних, а також незаміщеного фталіміду та продуктів фотолізу азидів. Показано, що спектри поглинання азидів формуються $\pi \rightarrow \pi^*$ -квантовими переходами, а фотолиз 3- і 4-азидофталімідів здійснюється внаслідок преддисоціації енергії збудження молекули в синглетний $S(\pi\sigma^*)$ - і триплетний $T(\pi\sigma^*)$ -стан, які є практично диссоціативними. Існування бар'єру на потенціальній поверхні синглетного стану приводить до того, що дисоціація здійснюється переважно з триплетного стану. Встановлено, що в збудженому стані молекули азиду існують конкуруючі з дисоціацією процеси, пов'язані зі зміною геометричної структури азиду (поворотом азидогрупи навколо C–N-зв'язку) до стану, в якому дисоціація не здійснюється. Ці процеси знижують величину квантового виходу фотолізу 3-азидофталіміду до 0.40, а 4-азидофталіміду — до 0.55.

SUMMARY. In this work theoretical (quantum-chemical) and experimental researches of spectroscopic and photochemical properties of azides of phthalimide and spectroscopic properties corresponding nitro- and amino-derivatives, and also non-substituted phthalimides and products of azides photolysis are carried out. The spectra of absorption azides is shown to be formed $\pi \rightarrow \pi^*$ -quantum transitions, and photolysis 3- and 4-azidophthalimides is carried out owing to pre-dissociation of energy of excitation of a molecule in singlet $S(\pi\sigma^*)$ - and triplet $T(\pi\sigma^*)$ -condition being practically dissociative. The existence of a barrier on a potential surface of a singlet condition results that singlet is carried out mainly from a triplet condition. In the excited condition a molecule azide competing dissociative processes connected with changes of geometrical structure of azide (by reversion of azidogroup around C–N bond) is shown to exist up to a condition, in which dissociation is failed. These processes reduce value of a quantum yield of photolysis of 3-azidophthalimide up to 0.40, and 4-azidophthalimide up to 0.55.

1. Пат. США 4197133. -Опубл. 08.04.1980.
2. Грицан Н.П., Черепанова Е.В., Плац М.С. // Оптика и спектроскопия. -1997. -**83**, № 5. -С. 806.
3. Грицан Н.П., Притчина Е.А. // Успехи химии. -1992. -**61**, № 5. -С. 910—939.
4. Budyka M.F., Zyubina T.S. // J. of molecular Structure. -1997. -**419**. -Р.191.
5. Жарков И.П., Кондратенко П.А., Починок А.В. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. -1981. -Вып. 12. -С. 93—98.

6. Кондратенко П.А., Шрубович Е.В. // Там же. -1988. -Вып. 19. -С. 30—35.
7. Авраменко Л.Ф., Кондратенко Н.П., Григоренко Т.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -64, № 9. -С. 53—61.
8. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -99, № 10. -Р. 4899—4907.

9. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // Ibid. -1985. -107, № 13. -Р. 3902—3909.
10. Kondratenko N.P., Avramenko L.F., Kondratenko P.A., Syromyatnikov V.G. // Functional Materials. -2000. -7, № 4(1). -Р. 613—618.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 27.10.2003

УДК 541.64+542.943+66.094.38

Н.И. Лицов, В.И. Николаевская, А.Н. Лицов

ФОТОГЕНЕРИРОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК К ТЕРМООКИСЛЕНИЮ

Методом определения периода индукции (τ) термоокисления ПЭП, содержащих 1,4-НХ в качестве фотосенсибилизатора сшивания, установлено, что при УФ-облучении образуются два стабильных привитых фотопродукта, отнесенных к полухинону и восстановленному НХ, которые проявляют свойства антиоксидантов. Изучена зависимость τ от концентрации фотогенерированных форм, определены верхняя и нижняя критические концентрации антиоксидантов, соответственно равные 0.018 и 0.004 моль/кг. Вычислено, что эффективная энергия активации окисления (E) при 400—433 К равна 76 кДж/моль, при температурах 433—460 К — 180 кДж/моль, а эффективная константа скорости расходования полухинона при 423 К соответствует $k_3 = (4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Длительная эксплуатация полиэтиленовых пленок (ПЭП) различного назначения возможна лишь при введении в их состав специальных добавок (антиоксидантов), снижающих скорость их старения при повышенных температурах.

Ранее [1] нами было установлено, что при осуществлении фотосенсибилизированного нафтохинонами (НХ) сшивания ПЭП происходит как сшивание ПЭП, так и повышение их стойкости к термоокислению. Исследование термоокислительной деструкции ПЭП, фотохимически сшитых в присутствии других хинонов и карбонилсодержащих ароматических соединений, показало, что устойчивость таких пленок к термоокислению, по сравнению с несшитыми, как правило, падает [2]. Лишь в присутствии НХ и его производных (2,3-дихлорнафтохинона) повышается стойкость фотооблученного ПЭ к термоокислению [1, 2]. При этом антиоксидантами выступают продукты фотопревращения сенсибилизатора сшивания.

При промышленном производстве модифицированных ПЭП это свойство является ценным, так как отпадает необходимость проведения двухстадийного процесса — сначала модификации, а затем введения антиоксидантов. Фотоинициатор сшивания ПЭП в процессе фото-

реакции превращается в стабилизатор термоокисления. Основное отличие такого способа "введения" антиоксидантов от общепринятых заключается в прививке фотопродукта к макромолекулам ПЭ при УФ-облучении фотоинициатора сшивания ПЭ [1, 3]. Именно это свойство устраняет миграцию антиоксиданта на поверхность ПЭП (например, при длительном хранении) и уменьшение срока эксплуатации изделий.

Как известно [4], для полимерной матрицы характерно явление нивелировки реакционной способности стабилизаторов в пределах одного класса. Поэтому изменение их строения, введение заместителей, относительно слабо изменяют их реакционную способность в твердом полимере и при подборе стабилизаторов на первый план выступают такие их характеристики, как совместимость с полимером, летучесть, химическая стойкость в условиях переработки и эксплуатации. Привитой стабилизатор отвечает всем этим требованиям.

В этой связи представляется целесообразным исследовать общие закономерности термоокислительной деструкции ПЭП в присутствии привитого фотогенерированного антиоксиданта и сравнить с обычными ингибированными про-

цессами, а также оценить их активность в процессах термоокисления ПЭ.

Использовали ПЭНП марки 15803-020 (ГОСТ 16336-77) с $\rho=920 \text{ кг/м}^3$, $M_n=20 \cdot 10^3$, $M_w=330 \cdot 10^3$ [5], 1,4-нафтохинон (НХ), очищенный перекристаллизацией в спирте. Введение фотоинициаторов осуществляли на лабораторном смесителе. Пленки толщиной $0.4 \pm 0.02 \text{ мм}$ прессовали при 423 К. Облучение проводили на воздухе суммарным светом лампы ДРТ-1000 на расстоянии 25 мм. Содержание гель-фракции (Г) определяли кипячением ПЭП в ксилоле в течение 8 ч, со сменой растворителя. Термоокислительную стабильность пленок оценивали по величине индукционного периода (τ) поглощения кислорода в статических условиях при давлении O_2 , равном 150 Торр, а также по степени окисления при их выдерживании в сушильном шкафу при температурах 373—473 К. Степень окисления определяли ИК-спектроскопически по накоплению в пленках C=O групп. ИК- и УФ-спектры записывали соответственно на спектрофотометрах Specord-71 IR и СФ-8.

На рис. 1 приведены зависимости Г (кривая 1) и τ (кривые 2–4) от времени УФ-облучения для ПЭП с различным содержанием НХ. Видно, что τ облученных ПЭП значительно превышают значения, соответствующие для необлученных образцов. Наибольший стабилизирующий эффект для любых концентраций НХ в ПЭП достигается при кратковременном УФ-облуче-

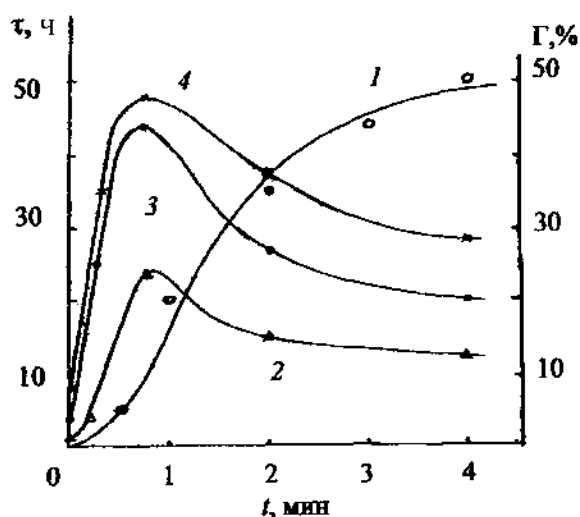


Рис. 1. Зависимость Г (1) и τ (2–4) при 423 К от времени УФ-облучения ПЭП, содержащих НХ в количестве соответственно 0.003 (2), 0.012 (1, 3) и 0.024 моль/кг (4).

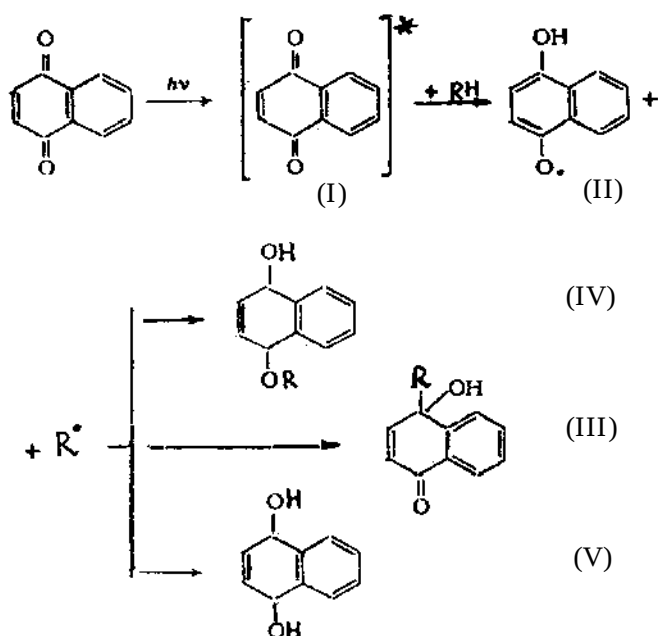
нии ПЭП в течение 45 с. При дальнейшем облучении ПЭП величина падает до значения, приблизительно в 2 раза меньше максимального.

Поскольку количество образующегося фотопродукта пропорционально времени облучения, то кривые зависимости от времени облучения фактически являются зависимостью τ от концентрации стабилизатора, максимальная величина которого, при условии 100 %-го превращения НХ в стабилизатор, соответствует концентрации введенного в ПЭП НХ до его облучения. Следовательно, при увеличении времени УФ-облучения, то есть при увеличении концентрации антиоксиданта, начиная с некоторой величины (после 45 с облучения), наблюдается сокращение периода индукции.

Однако в нашем случае следует учесть, что максимум τ наблюдается для пленок с разной концентрацией НХ, но облученных в течение одного и того же времени (45 с). За это время полностью расходуется весь НХ [1], что говорит об образовании в каждом случае своей определенной концентрации фотопродукта, то есть последующее падение τ происходит при разных концентрациях возникшего после облучения фотопродукта-стабилизатора. Именно это обстоятельство свидетельствует о том, что уменьшение τ при дальнейшем облучении ПЭП связано не с концентрацией антиоксиданта, а с длительностью облучения.

При УФ-облучении НХ в ПЭП происходит фотовосстановление хинона за счет дегидрирования макромолекул ПЭ возбужденными молекулами НХ, образование макрорадикалов ПЭ, приводящих к его сшиванию, а также прививка фотопродуктов НХ к полимерным цепям. Данный процесс можно представить схемой (см. с. 72).

Молекула НХ в триплетном состоянии (I) дегидрирует ПЭ с образованием семихинон-радикала (II), который, в свою очередь, в процессе последующих реакций приводит к набору продуктов (III—V). Полухинон (III) и восстановленная форма (IV) являются привитыми фотопродуктами и обуславливают сдвиг характеристических полос поглощения в ИК-спектрах при регенерации. Все стабильные фотопродукты НХ, по-видимому, могут быть стабилизаторами термоокисления ПЭП. Однако, согласно спектральным данным, при кратковременном облучении образуется в основном форма III, которая, как можно предположить по данным рис. 1, и является более эффективным антиоксидантом, чем полностью восстановленные формы IV и V.



Таким образом, метод определения τ при фотохимической модификации ПЭП позволил обнаружить наличие двух фотопродуктов во время непродолжительного облучения ПЭП с НХ, что по спектральным данным четко не фиксируется из-за отсутствия в ИК-спектре характерных полос полностью восстановленных форм. Следовательно, он может быть дополнительным методом анализа механизма превращений некоторых фотосенсибилизаторов.

Как известно [7], при ингибированном окислении органических веществ наблюдается критическая концентрация ингибитора ($i_{кр}$), выше которой реакция протекает медленно, а ниже — с самоускорением. Критической концентрации отвечает начало быстрого подъема кривой зависимости периода индукции от начальной концентрации антиоксиданта.

На рис. 2 приведены зависимости τ ПЭП от начальной концентрации (i_0) НХ при фиксированных временах их облучения. Кривые 2 и 3 соответствуют кратковременному облучению, когда происходит быстрое превращение фотовозбужденных молекул НХ в полухинон. Однако, как показывают спектральные исследования [1], кривая 2 соответствует наличию в ПЭП смеси полухинона и исходного частично непревращенного НХ. Кривая 3 соответствует времени облучения, когда происходит полное фото-превращение одной формы (ис-

ходной) НХ в другую (полувосстановленную). Кривые 4 и 5 отражают появление в ПЭП продуктов дальнейшего фотопревращения полухинона, то есть в полимере, очевидно, присутствует смесь различных фотовосстановленных форм.

Анализ кривых 3—5 показывает, что область наиболее эффективных значений τ лежит в пределах НХ 0.010—0.018 моль/кг, а в области концентраций 0.003—0.015 моль/кг τ растет практически пропорционально i_0 . Увеличение i_0 свыше 0.18 моль/кг не приводит к заметному росту τ , что свидетельствует о присутствии в данной системе и при данных температурах окисления, по классификации [7], антиоксиданта средней силы и о верхней критической концентрации ($i_{кр2}$), выше которой, согласно расчетам [7], происходит замедление роста или даже его сокращение [8, 9]. В нашем случае, как следует из рис. 1, $i_{кр2}$ равно 0.018 моль/кг.

Формы кривых $\tau(i_0)$ соответствуют тому, что индуцируемый УФ-излучением продукт (его смеси) расходуется по закону первого порядка. Следовательно, согласно [9], можно оценить параметры ингибированного фотопродуктом окисления ПЭП:

$$\tau - \tau_{кр} = \frac{1}{k_3} \cdot \ln\left(\frac{i_0}{i_{кр}}\right),$$

где i_0 , $i_{кр}$ — начальная и критическая концентрация ингибитора; $\tau_{кр}$ — значения τ при $i = i_{кр}$; k_3 — эффективная константа скорости распада ингибитора. Откуда, построив график

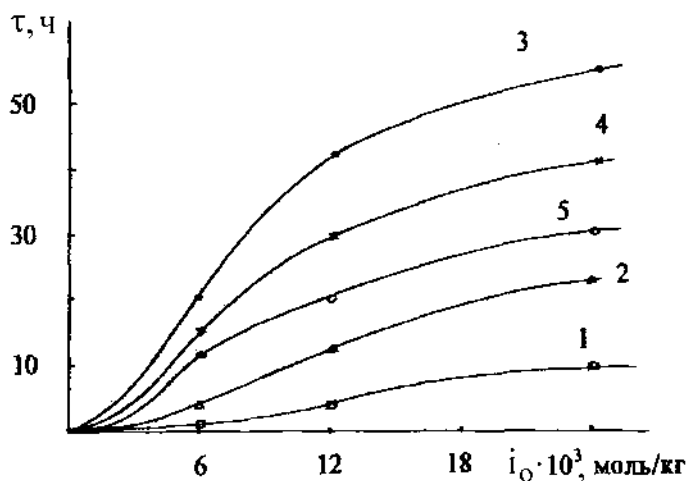


Рис. 2. Зависимость τ от концентрации i_0 НХ в ПЭП при облучении в течение: 1 — 0; 2 — 20; 3 — 45; 4 — 90; 5 — 180 с.

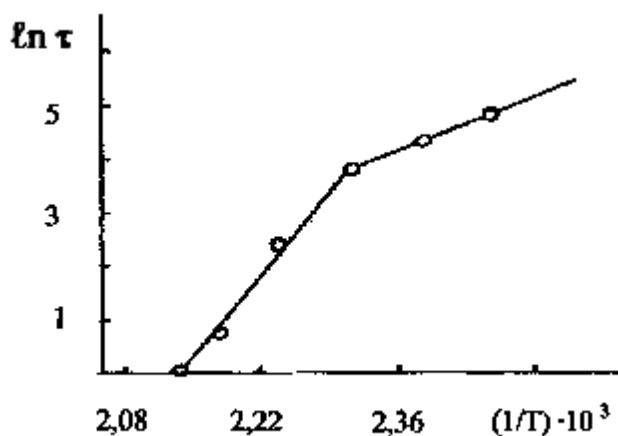


Рис. 3. Зависимость τ от температуры в координатах уравнения Аррениуса (0,012 моль/кг НХ, облучение 45 с).

зависимости τ от логарифма концентрации ингибитора, получаем, что при 423 К $i_{кр} = (4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ моль/кг, а константа расходования ингибитора $k_3 = (4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; разброс значений $i_{кр}$ и k_3 обусловлен зависимостью τ от времени облучения. Значения указанных параметров в 2—5 раз выше таковых для непривитых антиоксидантов средней силы при ингибированном окислении полиолефинов [9], что обусловлено снижением подвижности молекул антиоксиданта при прививке. Снижение подвижности приводит к уменьшению числа молекул, участвующих в обрыве цепи, а, значит, к повышению критической концентрации.

Исследования антиокислительного действия полухинона (облучение ПЭП 45 с) в широком температурном интервале 400—473 К показали, что зависимость от температуры в координатах Аррениуса трансформируется в прямую с изломом при 400 К (рис. 3). Эффективная энергия активации окисления (E) при 400—433 К равна $76 (\pm 5)$ Кдж/моль, а при температурах 433—460 К — $180 (\pm 5)$ Кдж/моль. Выше 460 К ингибирование окисления ПЭ прекращается, и значение E соответствует величине энергии активации окисления чистого ПЭ [10].

Следовательно, фотоиндуцированное продуктами НХ ингибирование процесса окисления ПЭ весьма эффективно в области повышенных температур лишь до 430 К. Ограничение верхнего температурного предела ингибированного окисления ПЭП является особенностью данной системы и, очевидно, связано с термоокислительной стабильностью самих привитых фотопродуктов. При температурах выше

430 К осуществляется, по-видимому, их интенсивное окисление. Подобный процесс ранее мы наблюдали при введении в ПЭП высокомолекулярных стабилизаторов — алкилфеноламинной смолы Октофор [10].

Таким образом, привитой антиоксидант, генерируемый при УФ-облучении НХ в ПЭП, является антиоксидантом средней силы лишь в диапазоне температур до 433 К, а в области температур 433—460 К — слабым антиоксидантом. Следует заметить, что подобные изменения характерны для ряда других стабилизаторов. Так, например, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенилфенол в полипропилене вблизи 423 К является антиоксидантом средней силы, а при 473 К — слабым антиоксидантом [9].

РЕЗЮМЕ. Методом визначення періоду індукції термоокиснення ПЕП, що містять 1,4-НХ як фотосенсибілізатор зшивання, встановлено, що при УФ-опроміненні утворюються два стабільних фотопродукти, віднесених до напівхінона і відновленого НХ, які проявляють властивості антиоксидантів. Вивчено залежність τ від концентрації фотогенерованих форм, визначено верхню та нижню концентрації антиоксидантів, які відповідно становлять 0,018 і 0,004 моль/кг. Вираховано, що ефективна енергія окиснення ПЕП при 400—433 К дорівнює 76 кДж/моль, при температурах 433—460 К — 180 кДж/моль, а ефективна константа швидкості витрат напівхінону (k_e) при 423 К становить $(4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

SUMMARY. By a method of definition the induction period of the thermooxydation PE films, containing 1,4-naphthoquinone (NQ) as a photosensitizer of cross-linking of PE, it is established, that at UV irradiation two stable grafted photoproducts are formed, referred to semiquinone and reduction NQ, which shows properties of antioxidants. The dependence τ on the from concentration of the photogenerated forms is investigated, the upper and lowest critical concentrations of antioxidants which accordingly equal of 0.18 and 0.04 mol/kg are determined. It is calculated, that the effective energy of activation of oxidation at 400—433 K is equal $E=76 \text{ KJ/mol}$, at temperatures 433—460 K, $E=180 \text{ KJ/mol}$ and the effective constant of speed of an spending semiquinon at 423 K corresponds $k_e = (4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

1. Лицов Н.И., Яковлев В.Б., Николаевская В.И. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 3. -С. 327—330.
2. Яковлев В.Б., Лицов Н.И., Скубин В.К. // Высокомолекуляр. соединения. Б. -1989. -31, № 3. -С. 227—229.
3. Замотаев П.В., Яковлев В.Б., Лицов Н.И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -1983. -39, № 5. -С. 813—816.
4. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физи-

- ка старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
5. Будтов В.П., Пономарева Е.Л., Беляев В.М. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1980. -22, № 9. -С. 2152—2156.
6. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. -Л.: Наука, 1967.
7. Шляпников Ю.А. // Успехи химии. -1981. -50, №

6. -С. 1105—1140.
8. Юргелените А.Р., Шляпников Ю.А., Кайкарис П.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. -1972. -14, № 10. -С. 703—706.
9. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. -М.: Химия, 1986.
10. Лицов Н.И., Николаевская В.И., Яковлев В.Б. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 5. -С. 534—537.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 06.10.2003