

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 80
июнь
2014

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КАПРАН А.Ю. Розклад метанолу на каталізаторах $\text{ZnO}(\text{CeO}_2)\text{--CuO--NiO/Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит 73
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., БЕВЗЮК К.В., СНИГУР Д.В. Кислотно-основні та спектрофотометричні характеристики 5-гідрокси-1-(*n*-сульфофеніл)-4-[(*n*-сульфофеніл)-азо]-піразол-3-карбонової кислоти в розчинах 79
- ВОЛКОВ С.В., БАРАНЕЦЬ С.О., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.С. Структура селеноброміду родію $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ 85
- БУРЯК М.І. Покриття ренієм в карбамід-хлоридному розплаві заліза та міді 87
- АСАДОВ З.Г., АХМЕДОВА Г.А., РАГІМОВ Р.А., НАЗАРОВ І.Г., МАМЕДОВА Х.А. Синтез та дослідження нових поверхнево-активних речовин на основі рослинних масел і діетилентриаміну 90

Органічна хімія

- КРАВЧЕНКО В.В., КОТЕНКО А.О., ЛУЦЮК А.Ф. Кінетика та механізм реакцій амінолізу 4,5-дигалоген-2-феніл-3(2H)-піридазинонів в ацетонітрилі 95
- ГАЛІСТЯН А.Г. Окислення заміщених толуолу озonom у середовищі оцтового ангідриду 99
- ДУТКА В.С., ЩОДРИЙ В.Б., ДУТКА Ю.В. Термічний розклад дидеканойлдиперадипінату в змішаних розчинниках 105

Хімія високомолекулярних сполук

- САМОЙЛЕНКО Т.Ф., ЯРОВА Н.В., МЕНЖЕРЕС Г.Я., БРОВКО О.О. Кінетика УФ-ініційованого формування епоксид-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток за різних умов тверднення 110
- БРАТИЧАК М.М., БАШТА Б.Б., ДОНЧАК В.А., АСТАХОВА О.Т. Олігомери на основі піромелітового діангідриду та їх застосування в епоксид-олігоестерних сумішах 117
- ТОЛСТОВ О.І. Вплив будови аміновмісних олігоуретанів на закономірності стабілізації наночастинок срібла 123

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- КАПРАН А.Ю. Разложение метанола на катализаторах $\text{ZnO}(\text{CeO}_2)\text{--CuO--NiO/Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит 73
- ЧЕБОТАРЕВ А.Н., БЕВЗЮК Е.В., СНИГУР Д.В. Кислотно-основные и спектрофотометрические характеристики 5-гидрокси-1-(*n*-сульфофенил)-4-[(*n*-сульфофенил)-азо]-пиразол-3-карбоновой кислоты в растворах 79
- ВОЛКОВ С.В., БАРАНЕЦ С.А., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е. Структура селенобромида родия $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ 85

БУРЯК Н.И. Покрытие рением в карбамид-хлоридном расплаве железа и меди	87
АСАДОВ З.Г., АХМЕДОВА Г.А., РАГИМОВ Р.А., НАЗАРОВ И.Г., МАМЕДОВА Х.А. Синтез и исследование новых поверхностно-активных веществ на основе растительных масел и диэтиленetriамина	90

Органическая химия

КРАВЧЕНКО В.В., КОТЕНКО А.А., ЛУЦЮК А.Ф. Кинетика и механизм реакций аминолита 4,5-дигалоген-2-фенил-3(2Н)-пиридазинонов в ацетонитриле	95
ГАЛСТЯН А.Г. Окисление замещенных толуола озонем в среде уксусного ангидрида	99
ДУТКА В.С., ЩОДРЫЙ В.Б., ДУТКА Ю.В. Термическое разложение дидеканоилдиперадипината в смешанных растворах	105

Химия высокомолекулярных соединений

САМОЙЛЕНКО Т.Ф., ЯРОВАЯ Н.В., МЕНЖЕРЕС Г.Я., БРОВКО О.О. Кинетика УФ-иницированного формирования эпокси-акрилатных взаимопроникающих полимерных сеток при разных условиях отверждения	110
БРАТЫЧАК М.Н., БАШТА Б.Б., ДОНЧАК В.А., АСТАХОВА Е.Т. Олигомеры на основе пиромеллитового диангидрида и их использование в эпокси-олигоэфирных смесях	117
ТОЛСТОВ А.Л. Влияние строения аминоксодержащих олигоуретанов на закономерности стабилизации наночастиц серебра	123

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

KAPRAN A.Yu. Methanol decomposition on $ZnO(CeO_2)-CuO-NiO/Al_2O_3/cordierite$ catalysts	73
CHEBOTARYOV A.N., BEVZIUK Ye.V., SNIGUR D.V. Acid-base and spectrophotometric characteristics of 1-(4-sulfonatophenyl)-4-(4-sulfonatophenylazo)-5-pyrazolone-3-carboxylic acid in solution	79
VOLKOV S.V., BARANETS S.A., YANKO O.G., KHARKOVA L.B., DEMCHENKO P.Yu., GLADYSHEVSKII R.Ye. Structure of rhodium selenobromide $Rh_2Se_9Br_6$	85
BURYAK N.I. Rhenium coatings in a ferrum and cuprum carbamide-chloride melt	87
ASADOV Z.G., AHMEDOVA G.A., RAGIMOV R.A., NAZAROV I.G., MAMEDOVA X.A. Synthesis and investigation of new surfactants based on vegetable oils and diethylene triamine	90

Organic Chemistry

KRAVCHENKO V.V., KOTENKO A.A., LUTSYUK A.F. Kinetics and mechanism of aminolysis 4,5-dihalo-2-phenyl-3(2H)-pyridazinone in acetonitrile	95
GALSTJAN A.G. Ozone oxidation of substituted toluene in acetic anhydride	99
DUTKA V.S., SHCHODRYI V.B., DUTKA Yu.V. Thermal decomposition of dydecanoyldiperadipinate in mixed solutions	105

Chemistry of High-Molecular Compounds

SAMOILENKO T.F., YAROVAYA N.V., MENZHERES G.Ya., BROVKO O.O. The kinetics of UV initiated formation of epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks in different curing conditions	110
BRATYCHAK M.N., BASHTA B.B., DONCHAK V.A., ASTAKHOVA Ye.T. Oligomers on the basis of pyromellite dianhydride and their application in epoxy-oligoesteric mixtures	117
TOLSTOV A.L. Effect of the structure of amine-containing oligourethanes on stabilization of silver nanoparticles	123

УДК 544.47:544.344

А.Ю.Капран

РОЗКЛАД МЕТАНОЛУ НА КАТАЛІЗАТОРАХ $\text{ZnO}(\text{CeO}_2)\text{--CuO--NiO/Al}_2\text{O}_3/\text{КОРДІЄРИТ}$ *

З'ясовано з використанням методів СЕМ, РФА, ТПВВ вплив оксиду нікелю в складі каталізаторів $\text{ZnO}(\text{CeO}_2)\text{--CuO--NiO/Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ на перебіг процесу розкладу метанолу. Показано, що NiO забезпечує промотуючий ефект з досягненням показників виходу цільового продукту водню 90—96 % при температурах 270—320 °С, який може бути обумовлений зниженням здатності до відновлення оксиду міді в складі каталізаторів.

ВСТУП. Реакція розкладу метанолу (РМ) $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H^\circ = +91$ кДж/моль привертає все більшу увагу як джерело водню для практичного застосування *in situ*, в тому числі для високотемпературних твердооксидних паливних комірок [1—3]. Каталізатори процесу РМ автори роботи [2] поділяють на дві групи: Cu-вмісні (зокрема Cu/ZnO , $\text{Cu/Cr}_2\text{O}_3$ та ін.) і на основі елементів 8 групи (Ni, Ni-Pt, Pt, Pd, Rh, нанесені на SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2). Cu–ZnO-каталітичні системи, що використовують у промисловому синтезі метанолу, викликають закономірний інтерес дослідників. Проте, на відміну від реакцій окиснювального риформінгу [4, 5], стосовно РМ ці каталізатори характеризуються невисокою активністю, насамперед внаслідок навуглецювання і спікання, що зумовлює необхідність пошуку допантів-промоторів. Серед промотуючих добавок оксиди рідкісно-земельних елементів і нікелю є одними з найбільш ефективних [2, 3, 6].

У публікаціях [7, 8] показано, що діоксид церію забезпечує високопродуктивний перебіг процесу РМ у присутності нанокомпозитних каталізаторів $\text{CeO}_2\text{--ZnO--CuO/Al}_2\text{O}_3$ на структурованих керамічних носіях (кордієрит) з високими експлуатаційними характеристиками [9] при температурах, що перевищують 450 °С.

У даній роботі представлено результати дослідження впливу оксиду нікелю як складового компонента ZnO--CuO -вмісних композицій, у тому числі модифікованих добавками CeO_2 , на мо-

нолітних керамічних носіях у реакції розкладу метанолу. В центрі уваги — зниження температур процесу порівняно з перебігом РМ у присутності каталізаторів $\text{CeO}_2\text{--ZnO--CuO/Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В ролі каркасу каталізаторів використано керамічні блокові матриці (синтетичний кордієрит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) стільникової структури з розміром комірок 1.0×1.0 мм; товщиною стінок 0.2 мм; питомою поверхнею (s) $0.45 \text{ м}^2/\text{г}$, яку визначали методом теплової десорбції аргону. Механічна міцність щодо роздавлювання уздовж вісей каналів складала 50, впоперек вісей — 20 МПа.

Елементи зазначених монолітів просочували розчином оксинітрату алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сушили і прожарювали (550 °С) для формування шару підложки у вигляді дрібнодисперсного Al_2O_3 ($s_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}} = 6.0 \text{ м}^2/\text{г}$). Активні компоненти наносили з водних розчинів $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; сушили і прожарювали при температурах розкладу: 800 °С — $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 600 °С — $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 550 °С — $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 350 °С — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенівські дифрактограми ряду зразків металоксидних композицій, нанесених на Al_2O_3 , реєстрували за допомогою прилада Bruker AXS GmbH D8 Advance в монохроматизованому (нікелевий фільтр) CuK_α -випромінюванні ($\lambda = 0.15184$ нм); фазовий склад визначали з використанням бази даних PDF-2 2006. Область когерен-

* Роботу виконано в рамках проекту “Розвиток наукових засад отримання водневого палива шляхом риформінгу нижчих вуглеводнів і оксигенатів на структурованих каталізаторах” цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми водневої енергетики”.

Т а б л и ц я 1

Структурно-розмірні характеристики зразків металоксидних каталізаторів

Зразок	Проіндексовані фази	Параметри елементарної комірки	ОКР, нм
Al_2O_3	Al_2O_3 , рентгеноаморфна	—	—
$\text{ZnO-CuO/Al}_2\text{O}_3$	ZnAl_2O_4 , кубічна	$a = 8.05 \text{ \AA}$	22
	CuO , моноклінна	$a = 4.662, b = 3.416, c = 5.118 \text{ \AA}$ $\beta = 99.48^\circ, \alpha = \gamma = 90.00^\circ$	24
$\text{CuO-NiO/Al}_2\text{O}_3$	CuO , моноклінна	$a = 4.653, b = 3.41, c = 5.108 \text{ \AA}$ $\beta = 99.48^\circ, \alpha = \gamma = 90.00^\circ$	32
	NiO , кубічна	$a = 4.172 \text{ \AA}$	29
$\text{ZnO-CuO-NiO/Al}_2\text{O}_3$	CuO , моноклінна	$a = 4.684, b = 3.425, c = 5.129 \text{ \AA}$ $\beta = 99.47^\circ, \alpha = \gamma = 90.00^\circ$	29
	NiO , кубічна	$a = 4.177 \text{ \AA}$	22
	ZnAl_2O_4 , кубічна	$a = 8.05 \text{ \AA}$	Не визначена

тного розсіювання (ОКР) — середній розмір відповідних частинок — розраховували за формулою Шеррера: $L = 0.9 \lambda / \Delta \cdot \cos 2\theta$.

Морфологію поверхні каталізаторів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на приладі JEOL JSM-6490 LV.

Температурно-програмоване відновлення воднем (ТПВВ) зразків каталітичних композитів здійснювали в потоці газової суміші 10 % об. H_2 – Ar в інтервалі 20–800 °C зі швидкістю нагріву 17 °C/хв на установці проточного типу, обладнаній хроматографом (детектор по теплопровідності) для безперервного вимірювання кількості водню, витраченого на відновлення каталізатора. Попередньо зразки (0.5–0.6 г) прогрівали в потоці аргону при 250 °C протягом 1 год.

Реакцію РМ досліджували при атмосферному тиску, пропускаючи газову суміш CH_3OH – Ar (4 % об. CH_3OH , 30 см³/хв, об'ємна швидкість 2500 год^{–1}) через мікрореактор із зразком каталізатора (0.5–0.6 г). Метанол і продукти розкладу (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) аналізували газохроматографічно, використовуючи детектори по теплопровідності і аргон як газ-носіє.

Процес характеризували показниками конверсії метанолу (X , %), селективності (S , %) і виходу (Y , %) по водню, селективності по монооксиду вуглецю і побічним продуктам — діоксиду вуглецю і метану:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = (C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(t)}) \cdot 100 / C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}};$$

$$S_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2}(t) \cdot 100 / 2(C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(t)});$$

$$Y_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2}(t) \cdot 100 / 2C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}};$$

$$S_{\text{CO/CO}_2/\text{CH}_4} = C_{\text{CO/CO}_2/\text{CH}_4}(t) \cdot 100 / (C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(t)}),$$

де $C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}}$ — початкова (на вході в реактор) концентрація метанолу; $C_{\text{CH}_3\text{OH}(t)}$, $C_{\text{H}_2}(t)$, $C_{\text{CO}(t)}$, $C_{\text{CO}_2}(t)$, $C_{\text{CH}_4}(t)$ — концентрація метанолу і продуктів розкладу на виході з реактору; t — температура, °C. Враховуючи збільшення об'єму внаслідок перебігу процесу РМ при $C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} = 4$ % об., розраховані згідно з наведеними формулами значення S , Y множили на коефіцієнт 1.08.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1 представлено рентгенівські дифрактограми металоксидних композицій, нанесених на Al_2O_3 . На основі рентгенофазового аналізу визначено структурно-розмірні характеристики складових компонентів каталізаторів (табл. 1).

Оксид алюмінію є рентгеноаморфним внаслідок дрібнодисперсності. Цинквмісний компонент ідентифіковано як структурну складову гніту — алюмінату ZnAl_2O_4 кубічної модифікації із середнім розміром частинок 22 нм ($\text{ZnO-CuO/Al}_2\text{O}_3$). Для зразка $\text{ZnO-CuO-NiO/Al}_2\text{O}_3$ ОКР кристалітів ZnAl_2O_4 не визначено внаслідок суперпозиції найбільш інтенсивного рефлекса алюмінату цинку ($2\theta \sim 37^\circ$) і відповідного рефлекса NiO . Частинок NiO у складі $\text{CuO-NiO/Al}_2\text{O}_3$ і $\text{ZnO-CuO-NiO/Al}_2\text{O}_3$ ідентифіковано як криста-

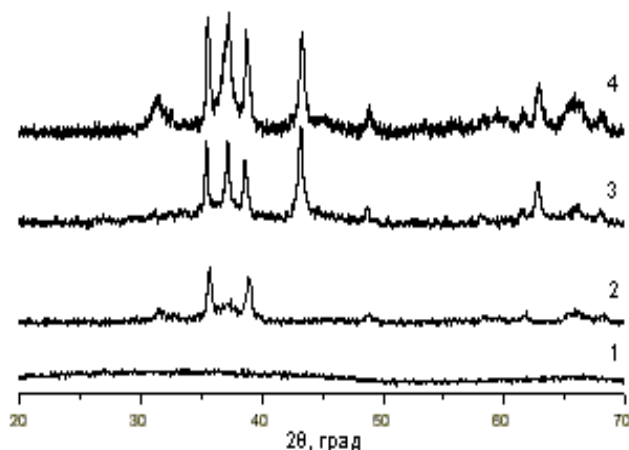


Рис. 1. Дифрактограми зразків: Al_2O_3 (1); $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2); $\text{CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3); $\text{ZnO-CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4).

літи кубічної модифікації із середнім розміром 29 і 22 нм відповідно. Оксид міді в складі $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{ZnO-CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ присутній у вигляді кристалітів моноклінної модифікації із середнім розміром у діапазоні 24—32 нм (частинки діоксиду церію — кристаліти кубічної модифікації (6 нм) [7, 8]).

Згідно з отриманими результатами (рис. 2, а, б, табл. 2), розклад метанолу в присутності бінарної (CuO-NiO) і трикомпонентної (ZnO-CuO-NiO) композицій характеризується показниками селективності і виходу по водню 90—96 % при помірних температурах (270—320 °С). Серед С-вмісних продуктів РМ реєстрували переважно монооксид вуглецю, натомість як селективність по CO , не перевищувала 4 %. При подальшому

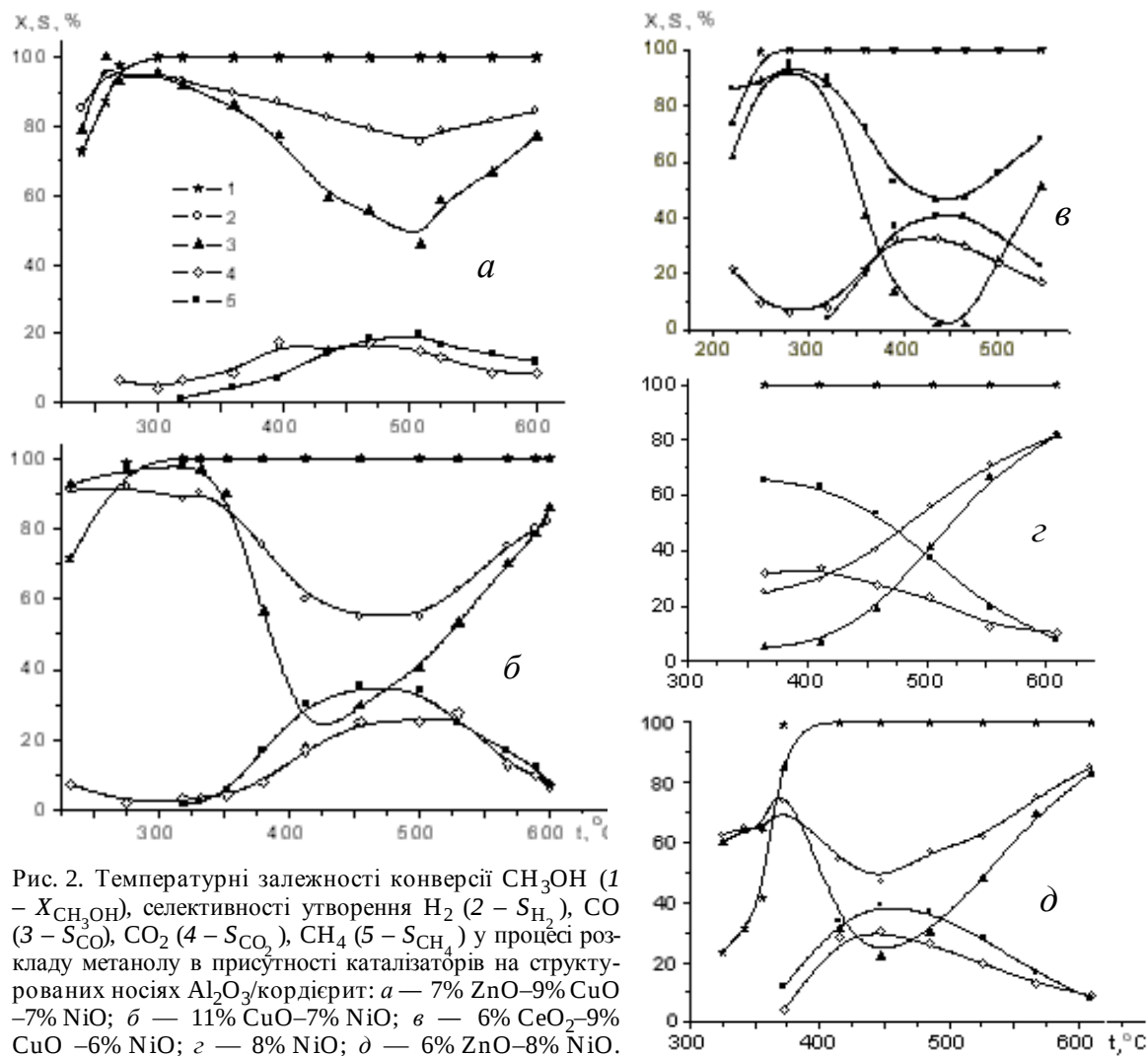


Рис. 2. Температурні залежності конверсії CH_3OH (1 — $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$), селективності утворення H_2 (2 — S_{H_2}), CO (3 — S_{CO}), CO_2 (4 — S_{CO_2}), CH_4 (5 — S_{CH_4}) у процесі розкладу метанолу в присутності каталізаторів на структурованих носіях Al_2O_3 /кордієрит: а — 7% ZnO –9% CuO –7% NiO ; б — 11% CuO –7% NiO ; в — 6% CeO_2 –9% CuO –6% NiO ; г — 8% NiO ; д — 6% ZnO –8% NiO .

Т а б л и ц я 2

Показники виходу водню в процесі розкладу метанолу на металоксидних каталізаторах на структурованих носіях Al_2O_3 /кордієрит

Склад каталізатора, % мас.	t , °C	Вихід H_2 , %
7% ZnO –9% CuO –7% NiO	270–320	92–96
11% CuO –7% NiO	275–320	90–92
6% CeO_2 –9% CuO –6% NiO	275–320	90–95
6% ZnO –8% NiO	610	85
8% NiO	610	82

нагріві (450–500 °C) мало місце поступове зниження показників S_{H_2} і S_{CO} , а на виході з реактора реєстрували метан — продукт побічної реакції $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, на що вказує зниження вибірконості по синтез-газу симбатно зростанню S_{CH_4} . З підвищенням температури (500–600 °C) спостерігалась зворотня тенденція — зростання селективності по CO і H_2 та зниження показників S_{CH_4} (водночас із S_{CO_2}), імовірно, внаслідок вуглекислотного риформінгу метану $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$. Утворення діоксиду вуглецю може бути обумовлено перебігом реакції водяного зсуву $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (H_2O утворюється внаслідок зазначеної вище побічної реакції метанування).

Розклад метанолу в присутності CuO – NiO -вмісного зразка, модифікованого діоксидом церію, ілюструють рис. 2, в і табл. 2. Як видно, перебіг процесу є подібним до РМ на зразках CuO – NiO - і ZnO – CuO – NiO -композицій.

У той же час у присутності NiO - і ZnO – NiO -вмісних зразків каталізаторів на структурованих носіях істотно перетворення метанолу в продукти розкладу при помірних температурах (до 330 °C) не спостерігали, а показники S_{H_2} (Y_{H_2}), що перевищують 80 %, досягаються лише при >600 °C (рис. 2, з, д, табл. 2). Водночас основним продуктом РМ у присутності композиту $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит у діапазоні температур 350–450 °C є метан, що характерно для каталітичних систем на основі нікелю [2, 10].

Зазначене вище свідчить, що досягнення високого виходу водню (90–96 %) при температурах 270–320 °C забезпечує присутність як оксиду міді, так і нікелю в складі структурованих композитних каталізаторів.

Для з'ясування ролі NiO доволі інформативними є дані ТПБВ, представлені на рис. 3. Видно, що помітне відновлення CuO у складі CuO – NiO - і ZnO – CuO – NiO -композицій починається при температурах близько 250 і 300 °C відповідно. Враховуючи ТПБВ зразка $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит (крива 5), максимум в області більш високих температур кривої 3 характеризує відновлення NiO у структурі бінарної композиції CuO – NiO , а профіль 4 є суперпозицією кривих відновлення CuO і NiO трикомпонентного каталізатора ZnO – CuO – NiO . В той же час відновлення оксиду міді в складі зразка ZnO – CuO (неефективного стосовно РМ) і ZnO – CeO_2 – CuO (активного при температурах, що перевищують 450 °C [7, 8]) починається вже при температурах 200–220 °C (криві 1, 2) і перебігає інтенсивно в зазначеному інтервалі (270–320 °C) високопродуктивного режиму РМ у присутності CuO – NiO і ZnO – CuO – NiO -композицій.

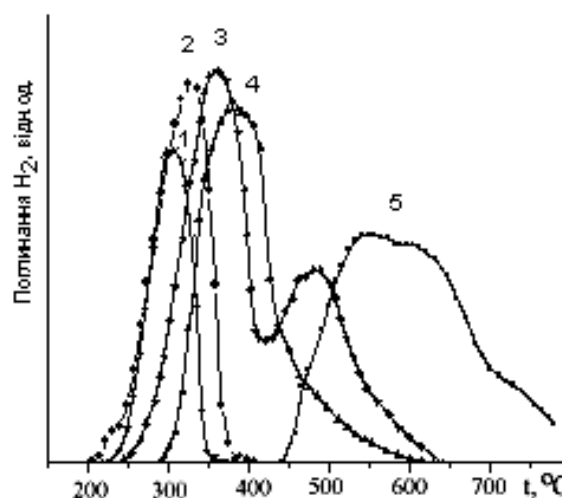


Рис. 3. Профілі ТПБВ каталізаторів ZnO – CuO (1), ZnO – CeO_2 – CuO (2), CuO – NiO (3), ZnO – CuO – NiO (4), NiO (5) на структурованих носіях Al_2O_3 /кордієрит.

Отже, аналіз профілів ТПБВ дає підставу припустити, що оксид нікелю в складі CuO -вмісних композицій знижує здатність оксидної форми міді (ключового компоненту отримання водню) до відновлення в процесі РМ в інтервалі температур 270–320 °C. Про часткове інгібування відновлення CuO в складі Zn – Cu – Ni -вмісних композицій внаслідок впливу NiO повідомляється в роботі [6]. Зниження здатності оксидної форми міді до відновлення в складі ZnO – CuO –

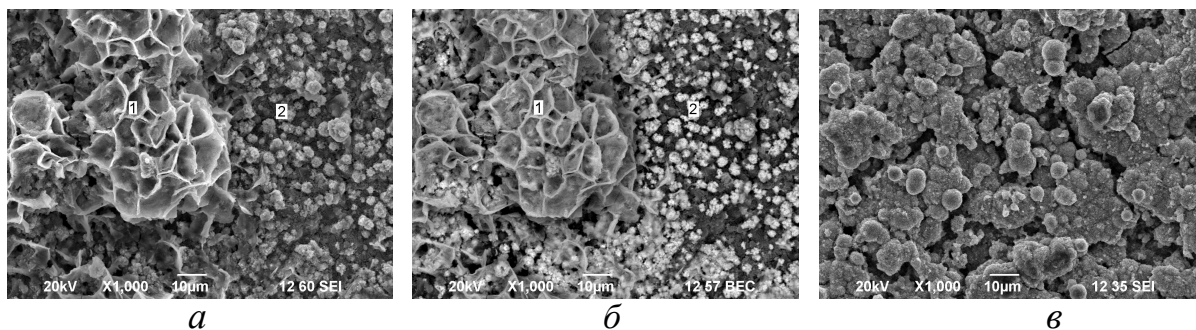


Рис. 4. Мікрофотографії СЕМ зразків $\text{NiO-CuO/Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (*a* — в режимі SEI, *б* — в режимі BEC), $\text{ZnO-CuO-NiO/Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (*в* — в режимі SEI).

NiO може бути зумовлено тим, що взаємодія водню з поверхнею каталізатора перебігає через дисоціативну адсорбцію на оксиді нікелю з наступним спіловим (лімітуюча стадія) на мідь-вмісну фазу, що спричиняє зсув відповідних профілів ТПВВ в область більш високих температур.

Про високу активність оксидних форм міді в процесах риформінгу метанолу повідомляється в багатьох роботах, в тому числі [7, 8, 11–14]. Дезактивація каталізаторів зумовлена, головним чином, зміною ступеня окиснення міді під впливом реакційного середовища. В літературі наводять аргументи як на користь дво- (Cu^{2+}), так і однозарядних (Cu^+) катіонів — активних щодо процесів риформінгу. При цьому висновки відносно ключової ролі однозарядних катіонів міді обґрунтовують тим, що саме катіони Cu^+ , розчинені в ґратці ZnO , розглядають як активні центри синтезу метанолу [15, 16], і цей висновок переносять також і на процеси риформінгу [14]. В той же час у роботі [13] наводять аргументи на користь катіонів Cu^{2+} як активних центрів парової конверсії і розкладу метанолу.

Необхідно зазначити, що для зразка $\text{ZnO-CuO-NiO/Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ зниження селективності по водню з підвищенням температури (рис. 1, *a*) проявляється не так помітно, як для $\text{CuO-NiO/Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ (рис. 1, *б*). Ці відмінності в каталітичній активності можуть бути зумовлені особливостями морфології поверхні каталізаторів, які ілюструють мікрофотографії СЕМ (рис. 4). Як видно, на поверхні бінарного CuO-NiO -вмісного зразка присутні конгломерати кластерів характерної „черепашкоподібної” форми (рис. 4, *a, б*). Співставлення вмісту нікелю, міді і кисню за даними електронного мікрозондового

Т а б л и ц я 3

Дані електронного мікрозондового аналізу ділянок 1, 2 (рис. 4, *a, б*) поверхні композита $\text{NiO-CuO/Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$

Елемент	Ділянка 1		Ділянка 2	
	% мас.	% ат.	% мас.	% ат.
O	18.46	43.51	7.20	22.19
Al	6.40	8.95	2.35	4.29
Ni	60.23	38.69	12.90	10.84
Cu	14.91	8.85	75.19	58.39
Mg	0.00	0.00	0.51	1.04
Si	0.00	0.00	1.85	3.25

аналізу окремих ділянок поверхні (табл. 3) свідчить, що зазначені конгломерати — кластери частинок NiO , водночас відносно дрібні включення — Cu -вмісні частинки. Істотне зниження вмісту кисню на збагачених міддю ділянках порівняно з конгломератами NiO є закономірним, оскільки зразки перед дослідженням методом СЕМ витримували в потоці $\text{Ar-CH}_3\text{OH}$ при 350°C — за температурних умов відновлення міді продуктами цільової реакції, не достатніх для відновлення нікелю. Аргументом на користь віднесення „черепашкоподібних” кластерів до Ni -вмісних частинок є також знімок СЕМ в режимі BEC (на додаток до SEI), на якому вказані конгломерати помітно темніші порівняно з яскравими з більшою атомною масою частинками міді (рис. 4, *б*). В той же час на поверхні трикомпонентної ZnO-CuO-NiO -композиції зазначені кластери не спостерігаються (рис. 4, *в*), що вказує на більш рівномірний розподіл частинок. Отже,

рівномірність диспергування може обумовлювати „поліпшену каталітичну поведінку” трикомпонентної композиції порівняно з бінарною.

Відмінності в активності ZnO–CuO–NiO- і CuO–NiO-композицій можуть бути пов’язані також і з певними відмінностями в їх здатності до відновлення: ТПВВ трикомпонентного зразка починається при більш високих (на 45 °С) температурах порівняно з бінарним (рис. 3). Наявність чітко окресленого піку відновлення оксиду нікелю на кривій ТПВВ CuO–NiO-каталізатора можна пояснити зазначеною вище агломерацією частинок NiO в ізольовані кластери, тоді як відображення поглинання водню кривою з одним максимумом, що спостерігається для зразка ZnO–CuO–NiO/Al₂O₃/кордієрит, може бути пов’язано з більш рівномірним диспергуванням компонентів з утворенням квазігомогенних частинок.

ВИСНОВКИ. В результаті проведених досліджень виявлено промотуючий ефект оксиду нікелю в складі каталізаторів ZnO(CeO₂)–CuO–NiO/Al₂O₃ на структурованих керамічних носіях у реакції розкладу метанолу. Показано, що NiO забезпечує досягнення високих показників виходу водню (90—96 %) при температурах 270—320 °С. Зазначений промотуючий ефект може бути обумовлений зниженням здатності до відновлення оксиду міді в складі каталізаторів.

Автор вдячний В.О.Тінькову (Токуо Boeki Ltd.) за СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків.

РЕЗЮМЕ. Определено с использованием методов СЭМ, РФА, ТПВВ влияние оксида никеля в составе катализаторов ZnO(CeO₂)–CuO–NiO/Al₂O₃/кордиерит на процесс разложения метанола. Показано, что NiO обеспечивает промотирующий эффект с достижением показателей выхода целевого продукта водорода 90—96 % при температурах 270—320 °С, который может быть обусловлен снижением способности к восстановлению оксида меди в составе катализаторов.

SUMMARY. An influence of nickel oxide as a component of ZnO(CeO₂)–CuO–NiO/Al₂O₃/cordierite catalysts on proceeding of methanol decomposition process is studied. The results obtained, including with use of SEM, XRD, H₂-TPR techniques, show that NiO-doping causes promoting effect achieving 90—96 % of hydrogen yield as a target product at temperatures of 270—320 °C. This effect may be attributed to a decrease in reducibility of the copper oxide within the catalyst composition.

ЛІТЕРАТУРА

1. Cheng W.-H. // Appl. Catal. A: Gen. -1995. -**130**, № 1. -P. 13—30.
2. Shiozaki R., Hayakawa T., Liu Y. et al. // Catal. Lett. -1999. -**58**, № 2–3. -P. 131—140.
3. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // Chem. Eng. Sci. -2006. -**61**, № 8. -P. 2540—2549.
4. Schuyten S., Wolf E.E. // Catal. Lett. -2006. -**106**, № 1–2. -P. 7—14.
5. Yong S.T., Ooi C.W., Chai S.P., Wu X.S. // J. Intern. Hydrogen Energy. -2013. -**38**, № 22. -P. 9541—9552.
6. Xi J., Wang Z., Lu G. // Appl. Catal. A: Gen. -2002. -**225**, № 1–2. -P. 77—86.
7. Капран А.Ю. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 7. -С. 32—37.
8. Kapran A.Yu., Soloviev S.O., Orlyk S.N. // Reac. Kinet. Mech. Cat. -2010. -**101**, № 2. -P. 343—353.
9. Cybulski A., Moulijn J.A. // Catal. Rev.: Sci. Eng. -1994. -**36**, № 2. -P. 179—270.
10. De Bokx P.K., Balkenende A.R., Geus J.W. // J. Catal. -1989. -**117**, № 2. -P. 467—484.
11. Houteit A., Mahzoul H., Ehrburger P. et al. // Appl. Catal. A: Gen. -2006. -**306**. -P. 22—28.
12. Matter P.H., Braden D.J., Ozkan U.S. // J. Catal. -2004. -**223**, № 2. -P. 340—351.
13. Choi Y., Stenger H.G. // Appl. Catal. B: Environ. -2002. -**38**, № 4. -P. 259—269.
14. Wu G.-S., Mao D.-S., Lu G.-Z et al. // Catal. Lett. -2009. -**130**, № 1–2. -P. 177—184.
15. Herman R.G., Klier K., Simmons G.W. et al. // J. Catal. -1979. -**56**, № 3. -P. 407—429.
16. Chinchin G.C., Denny P.J., Jennings J.R. et al. // Appl. Catal. -1988. -**36**, № 1–2. -P. 1—65.

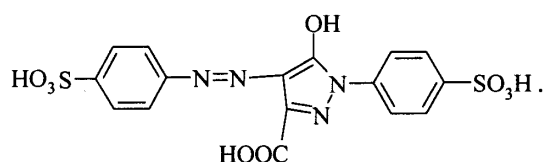
О.М.Чеботарьов, К.В.Бевзюк, Д.В.Снігур

**КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
5-ГІДРОКСИ-1-(*n*-СУЛЬФОФЕНІЛ)-4-[(*n*-СУЛЬФОФЕНІЛ)-АЗО]-ПІРАЗОЛ-3-КАРБОНОВОЇ
КИСЛОТИ В РОЗЧИНАХ**

Методами спектрофотометрії та кольориметрії вивчено кислотні властивості 5-гідрокси-1-(*n*-сульфофеніл)-4-[(*n*-сульфофеніл)-азо]-піразол-3-карбонової кислоти (тартазин). Визначено константи іонізації функціональних груп тартазину в водних розчинах і в присутності поверхнево-активних речовин. Запропоновано ймовірну схему дисоціації функціональних груп і діаграму розподілу існуючих рівноважних форм у залежності від кислотності середовища. Обчислено основні спектрофотометричні та кольориметричні характеристики окремих форм реагенту.

ВСТУП. Азосполуки (АС) — один з найбільш важливих класів органічних сполук серед яких азобарвники (АБ) знайшли широке застосування у хімії, біології, медицині та інших галузях науки, а також у харчовій та текстильній промисловості. Особлива увага до представників АС обумовлена їх хромоформними властивостями та здатністю приймати участь майже у всіх відомих хімічних реакціях і процесах. Реакційна здатність АС пов'язана з наявністю в їх структурі азогрупи $-N=N-$, а також природою і положенням різних функціональних груп (ФГ): $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3H$ тощо у структурних фрагментах молекули [1, 2]. За рахунок неподіленої пари електронів на атомах нітрогену азогрупи АБ проявляють слабкі основні властивості. З огляду на реакційну здатність інтерес викликають АС, у структурі яких є замісники кислотної природи в *орто*-положенні по відношенню до азогрупи, перетворюючись при цьому на азореагент з функціонально-аналітичною групою, що здатна до утворення стійких комплексних сполук з іонами металів циклічної структури [1, 2].

При введенні поверхнево-активних речовин (ПАР) або органічних розчинників у водні розчини АС можлива зміна кислотно-основних властивостей їх ФГ. При цьому взаємодія молекул водно-органічного середовища з азореагентами, як правило, впливає також на їх спектральні і хіміко-аналітичні характеристики [3, 4]. Одним з представників класу АС, у структурі якого в *орто*-положенні до азогрупи знаходиться OH -група, є 5-гідрокси-1-(*n*-сульфофеніл)-4-[(*n*-сульфофеніл)-азо]-піразол-3-карбонова кислота (тартазин — ТАН):



Тартазин широко застосовується в якості харчової добавки (Е 102) — водорозчинного барвника жовтого кольору для фарбування безалкогольних напоїв, желе, кондитерських виробів, консервованих фруктів, овочів [5], що обумовлено його високою стійкістю забарвлення, як у твердому стані, так і у водному розчині.

Для детального вивчення та практичного використання харчових барвників і біологічно-активних добавок необхідно оперувати їх основними фізико-хімічними та хіміко-аналітичними характеристиками в розчинах різної природи. Особливо важливим є встановлення показників константи іонізації (pK) їх ФГ, оскільки величина pK визначає можливість протікання кислотно-основних реакцій в даному середовищі, їх напрямки та інтенсивність, характер електростатичних взаємодій, а також впливає на всі транспортні властивості речовини в живих організмах [6]. Встановлення величин pK є задачею різних фізико-хімічних методів — потенціометрії, кондуктометрії, спектрофотометрії, кольориметрії та інших. Так, дослідженню протолітичних властивостей ТАН присвячено лише одну роботу [7], в якій методами капілярного електрофорезу та спектрофотометрії визначено константу іонізації для однієї з ФГ — pK 9.49 та 9.40 відповідно. Авто-

рами не виконано віднесення даної pK до тієї або іншої ФГ, а також не вивчені протолітичні властивості ряду інших ФГ ТАН. Відсутність цілісних даних про кислотно-основні властивості ТАН, спектральних характеристик окремих форм реагенту в розчинах певною мірою ускладнює опис процесів його взаємодії з компонентами різних хімічних або біологічних систем.

Отже, виходячи з викладеного вище, мета даної роботи полягає у спектрофотометричному та кольориметричному дослідженні кислотно-основних рівноваг ТАН у водному розчині і в присутності ПАР у широкому діапазоні кислотності середовища (pH 1–12) та визначенні спектрофотометричних і кольориметричних характеристик існуючих рівноважних форм.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Використовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а. Вихідний розчин ТАН з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готували шляхом розчинення визначеної наважки АВ у дистильованій воді; вихідні розчини ПАР з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ — розчиненням відповідних наважок додецилсульфату натрію (ДДСNa), цетилпіридиній хлориду (ЦПCl) та тритону X-100 (ТХ-100). Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. Необхідну кислотність створювали розчинами сульфатної кислоти і натрій гідроксиду та контролювали за допомогою скляного електрода ЭСЛ-43-07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1МЗ на іонімірі И-130, відкаліброваному за стандартними буферними розчинами.

Для визначення pK у ряд мірних колб ємністю 50 мл вносили по 10 мл розчину ТАН з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. У кожній створювали відповідну кислотність середовища в діапазоні pH 1–12 з дискретністю зміни pH 0.10 од. Іонну силу розчинів підтримували постійною на рівні 0.05 М КCl. Електронні спектри поглинання отриманих розчинів реєстрували на спектрофотометрі СФ-56 (ОКБ "ЛОМО-Спектр", С.-Петербург, РФ) у кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см в інтервалі довжин хвиль 380–780 нм. Використовували такі кольориметричні функції (КФ): X , Y , Z — координати кольору в системі CIEXYZ; L , A , B — координати кольору в системі CIELAB; насиченість кольору (S) і питому колірну відмінність (SCD),

повне колірне розрізнення (ΔE_{76}) та показник жовтизни (Y_I) [8–13]. Останні КФ для досліджуваних розчинів отримували виходячи з координат кольору в системі CIEXYZ, розрахованих на підставі зареєстрованих спектрів світлопоглинання за методом обраних ординат, застосовуючи базове програмне забезпечення спектрофотометра. Значення КФ ΔE_{76} та Y_I обчислювали відповідно до рівнянь:

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}. \quad (1)$$

де $\Delta L = L_1 - L_2$, $\Delta A = A_1 - A_2$, $\Delta B = B_1 - B_2$; L, A, B — координати кольору в системі CIELAB;

$$Y_I = \frac{100 \cdot (1.28X - 1.06Z)}{Y}, \quad (2)$$

де X, Y, Z — координати кольору в системі CIEXYZ.

Величини SCD розчинів тартразину визначали за формулою:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH}, \quad (3)$$

де $\Delta pH = pH' - pH''$; $\Delta S = |S' - S''|$; S', S'' — насиченість кольору досліджуваних розчинів при pH' та pH'' відповідно.

Кольориметричну функцію насиченості кольору обчислювали за формулою:

$$S = \sqrt{A^2 + B^2}, \quad (4)$$

де A, B — координати кольору в системі CIELAB.

Функцію S використовували для обчислення pK за виразом:

$$pK = pH_1 + \frac{(pH_2 - pH_1)(\Delta S'_1 - \Delta S_1)}{(\Delta S_2 - \Delta S'_2) + (\Delta S'_1 - \Delta S_1)}, \quad (5)$$

де pH_1 та pH_2 — величини pH поблизу ймовірного значення pK ; $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S'_1, \Delta S'_2$ — зміна насиченості кольору розчину ТАН при двох різних концентраціях (1 та 2) у залежності від того, зсувається рівновага з лужного середовища в кисле або навпаки.

Розрахунки та обробку результатів проводили на створеній нами програмі "Кольориметричний калькулятор", написаній мовою C#.

В якості альтернативного методу кольориметрії застосовували спектрофотометрію із збереженням ідентичних умов експерименту. Для визначення pK спектрофотометричним методом отримані електронні спектри поглинання оброб-

ляли за допомогою програми SpectroCalc-H₅A. Алгоритм розрахунку рК, заснований на методах ітерації і множинного лінійного регресійного аналізу за методом найменших квадратів, придатний для дослідження речовин навіть у разі значного перекривання смуг у спектрах поглинання окремих форм [14].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Хромофорні властивості молекули ТАН як типового представника АБ обумовлені наявністю азогрупи, поєднаної з ауксохромною гідроксогрупою через π -системи ароматичних ядер. Враховуючи негативні заряди двох зовнішньообернених сульфогруп, які відповідають тільки за розчинність ТАН у воді, світлопоглинаючу частинку можна представити у вигляді H_2R^{2-} . Нами досліджено світлопоглинання розчинів ТАН у широкому інтервалі кислотності середовища (рН 1–12) і отримані відповідні електронні спектри поглинання (рис. 1).

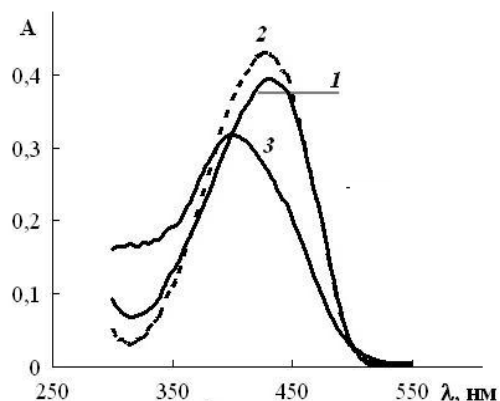


Рис. 1. Спектри світлопоглинання водного розчину тартразину: 1 — рН 1; 2 — рН 7; 3 — рН 12. $C=2 \cdot 10^{-5}$ М.

Як видно з рис. 1 (крива 1), у кислому середовищі (рН 1) в електронному спектрі водного розчину ТАН присутня одна широка, досить інтенсивна смуга світлопоглинання з $\lambda_{\text{макс}}=430$ нм. Підвищення кислотності до рН 7 (крива 2) приводить до незначного гіпсохромного зсуву ($\Delta\lambda \approx 5$ нм) відносно смуги поглинання (рН 1, крива 1) та помітним гіперхромним ефектом. У лужному середовищі при рН 12 ТАН переходить в іншу кислотно-основну форму, про що свідчить гіпсохромний зсув ($\Delta\lambda \approx 30$ нм) смуги поглинання та зниження її інтенсивності (крива 3). Для дослідження протолітичних рівноваг ТАН у розчинах отриманий масив спектрофотометричних даних опрацьовували за допомогою мето-

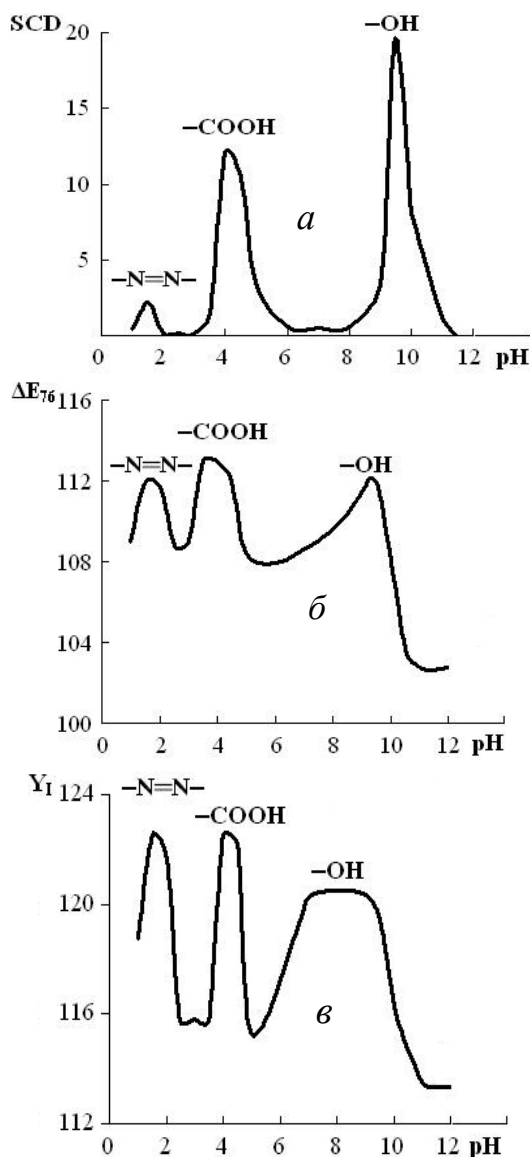


Рис. 2. Залежність величини кольориметричної функції водних розчинів тартразину від кислотності середовища: а — питома відмінність кольору; б — повне колірне розрізнення; в — показник жовтизни.

ду кольориметрії. Залежність величини КФ розчинів ТАН від кислотності середовища (рис. 2) використовували для графічного визначення рК.

Вид представлених кривих (рис. 2) у досліджуваному діапазоні рН вказує на існування у розчині чотирьох кислотно-основних форм ТАН, які знаходяться у динамічній рівновазі в залежності від рН. Точки перелому на кривих (рис. 2) відповідають областям переходу з однієї форми

ТАН в іншу. Знаходженням абсциси кожного максимуму, згідно з рекомендаціями [8—13], одержано значення рН, яке чисельно дорівнює відповідній рК. Встановлено, що величини рК, визначені графічно за допомогою усіх трьох КФ, близькі між собою. Отримані вибірки опрацьовували методами математичної статистики [15]. Із застосуванням критерію Фішера показано, що вибірки однорідні, а за критерієм Ст'юдента доведено відсутність суттєвої різниці між вибірковими середніми, що дозволило провести метрологічну обробку об'єднаних результатів для трьох КФ (табл. 1).

З таблиці видно, що рК ТАН, встановлені з допомогою графічного і розрахункового варіантів кольорометрії та обчислені за спектрофотометричними даними, корелюють між собою. Відсутність значної різниці між величинами рК, визначеними за цими методами, доведена з використанням критерію Ст'юдента, що вказує на правильність отриманих результатів і придатність методу кольорометрії для дослідження та кількісного описання кислотно-основних властивостей органічних реагентів у розчинах.

Т а б л и ц я 1

Константи іонізації тартразину в водних розчинах ($n=9$, $P=0.95$)

Метод	рК		
	—N=N—	—COOH	—OH
Кольорометрія (графічний варіант)	1.50 ± 0.11	4.00 ± 0.12	9.50 ± 0.10
Кольорометрія (розрахунковий метод)	1.52 ± 0.13	4.10 ± 0.12	9.50 ± 0.11
Спектрофотометрія	1.51 ± 0.11	3.95 ± 0.10	9.62 ± 0.12

Авторами роботи [9] запропоновано для характеристики органічних аналітичних реагентів додатково до молярних коефіцієнтів світлопоглинання застосовувати молярні коефіцієнти кольорометричних функцій, які обчислюють, виходячи із залежностей, аналогічних закону Бугера–Ламберта–Бера, та оперувати ними в кількісному аналізі. Нами обчислені молярні коефіцієнти світлопоглинання та молярні коефіцієнти кольорометричних функцій для кожної окремої кислотно-основної форми ТАН у водних розчинах (табл. 2).

Кисотно-основні форми ТАН характери-

Т а б л и ц я 2

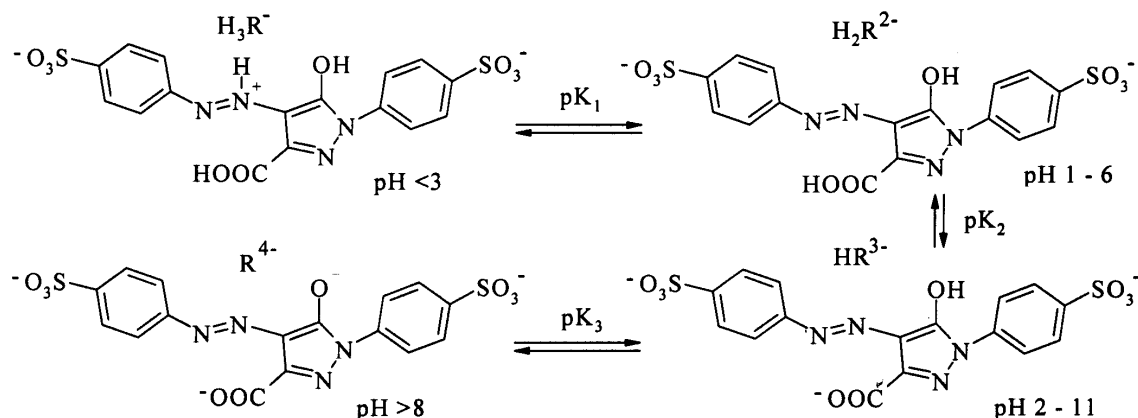
Спектрофотометричні характеристики тартразину в водних розчинах

Форма	$H_3R^- \overset{ }{\rightleftharpoons} H_2R^{2-}$	HR^{3-}	R^{4-}	
pH	> 3	1–6	2–11	< 8
$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$	430	430	425	400
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	1.9	2.0	2.1	1.5
$S \cdot 10^{-6}$	2.14	2.10	2.09	1.26
$Y_1 \cdot 10^{-7}$	1.21	1.19	1.26	1.23
$\Delta E_{76} \cdot 10^{-7}$	1.25	1.22	1.17	1.15

зуються достатньо високими величинами молярних коефіцієнтів світлопоглинання та молярними коефіцієнтами кольорометричних функцій, які більші за відповідні молярні коефіцієнти світлопоглинання на 2–3 порядки (табл. 2). Така значна різниця свідчить про можливість підвищити чутливість методик кількісного аналізу та знизити нижню межу визначення без погіршення основних метрологічних характеристик.

Відомо, що для абсолютно білого тіла $Y_1=0$, для жовтих і червоних $Y_1>0$, синіх і зелених — $Y_1<0$. Так, розчини ТАН забарвлені у жовті кольори у широкому діапазоні рН, про що свідчить величина та знак Y_1 (рис. 2, в). Близькість між собою величин ΔE_{76} для окремих форм ТАН (рис. 2, б) вказує на відсутність значної зміни хромофорних властивостей АБ при його ступінчастій іонізації. У цілому слід констатувати, що при незмінній густині негативних зарядів на зовнішньообернених сульфогрупах у результаті протолізу ФГ молекула ТАН може існувати в чотирьох рівноважних іонних формах, згідно з представленою схемою.

На наш погляд, у достатньо кислому середовищі (рН 0–3) відбувається протонування азогрупи (H_3R^-), яке практично не впливає на хромофорні властивості світлопоглинаючих частинок, що підтверджується сталістю значень довжин хвиль $\lambda_{\text{макс}}=430 \text{ нм}$ для двох співіснуючих іонних форм ТАН: H_3R^- та H_2R^{2-} (табл. 2). В ши-



рокому інтервалі рН 2–11 можлива дисоціація карбоксильної групи, яка не супроводжується внутрішньомолекулярною перебудовою, з утворенням у розчині частинки складу HR^{3-} , світлопоглинальні властивості якої мало відрізняються від частинки H_2R^{2-} (табл. 2). Гіпсохромний зсув смуги поглинання ТАН в інтервалі рН 8–12 можна пояснити перерозподілом електронної густини при відщепленні протону від гідроксильної групи, яка знаходиться в *орто*-положенні до азогрупи.

Кислотно-основні форми ТАН, які існують у водному розчині, знаходяться в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища і можуть бути представлені у вигляді відповідної діаграми розподілу (рис. 3).

Відомо [4], що ПАР різної природи (аніонні — АПАР, катіонні — КПАР, неіоногенні — НПАР), змінюючи макрофізичні характеристики водного середовища можуть змінювати фізико-хімічні та хіміко-аналітичні характеристики розчинених органічних реагентів. Виходячи з цього, інтерес викликає дослідження властивостей розчинів ТАН ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) в присутності ПАР у діапазоні концентрацій ($1 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

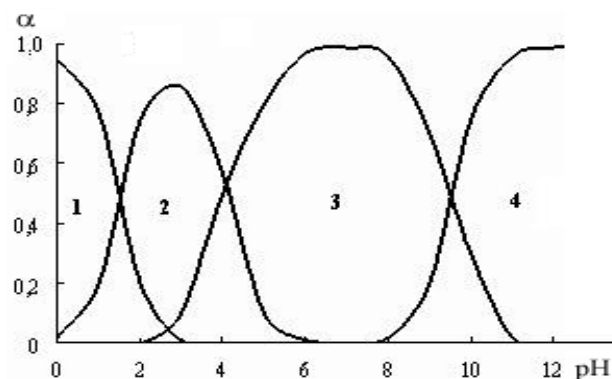


Рис. 3. Діаграма розподілу іонних форм тартразину в залежності від кислотності водних розчинів: 1 — H_3R^- ; 2 — H_2R^{2-} ; 3 — HR^{3-} ; 4 — R^{4-} .

З даних, представлених у табл. 3, видно, що введення у водний розчин ТАН органічних компонентів у вигляді відповідних АПАР (ДДСNa) та НПАР (ТХ-100), здатних до перетворення середовища, значно не впливає на константи іонізації ФГ, які близькі до їх значень у воді (табл. 1). Проте необхідно відмітити, що в присутності КПАР (ЦПСІ) значення pK зменшуються на 0.2—0.3 од., що може бути пов'язано з електро-

Т а б л и ц я 3

Константи іонізації тартразину в присутності ПАР ($n=3$; $P=0.95$; $C_{\text{ПАР}}=6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³)

Метод ПАР	Спектрофотометрія			Кольорометрія		
	$pK_{N=N}$	pK_{COOH}	pK_{OH}	$pK_{N=N}$	pK_{COOH}	pK_{OH}
ЦПСІ	1.31 ± 0.11	3.76 ± 0.12	9.23 ± 0.12	1.40 ± 0.10	3.75 ± 0.12	9.25 ± 0.13
ТХ-100	1.44 ± 0.13	4.47 ± 0.11	9.57 ± 0.11	1.45 ± 0.11	4.05 ± 0.11	9.50 ± 0.10

статичною взаємодією між молекулою ЦПСІ та двома сульфогрупами молекули ТАН з утворенням іонного асоціату складу ТАН:ЦПСІ = 1:2. Орієнтація надлишкової кількості ПАР навколо іонної пари буде сприяти полегшенню депротонізації ФГ ТАН, що робить їх більш кислотними, а, з другого боку, подальша взаємодія катіонів ЦПСІ з карбоксильною та гідроксильною групами ТАН є стерично ускладненою. Виходячи з цього, слід констатувати, що введення в водний розчин тартразину ПАР різних типів істотно не впливає на хіміко-аналітичні характеристики окремих кислотно-основних форм ТАН.

Таким чином, у даній роботі вивчені протолітичні рівноваги і встановлені відповідні константи іонізації функціональних груп 5-гідрокси-1-(*n*-сульфофеніл)-4-[(*n*-сульфофеніл)-азо]-піразол-3-карбонової кислоти в водних розчинах та в присутності поверхнево-активних речовин. Запропоновано ймовірну схему протолізу тартразину, діаграму розподілу його кислотно-основних форм у залежності від кислотності середовища та обчислені їх спектрофотометричні та кольориметричні характеристики.

РЕЗЮМЕ. Методами спектрофотометрії і цветометрії изучены кислотно-основные свойства 5-гидрокси-1-(*n*-сульфофенил)-4-[(*n*-сульфофенил)-азо]-пиразол-3-карбоновой кислоты (тартразин). Определены константы ионизации функциональных групп тартразина в водных растворах и в присутствии поверхностно-активных веществ. Предложена вероятная схема диссоциации функциональных групп и диаграмма распределения существующих равновесных форм в зависимости от кислотности среды. Рассчитаны основные спектрофотометрические и цветометрические характеристики отдельных форм реагента.

SUMMARY. The acid-base properties of 1-(4-sulfonatophenyl)-4-(4-sulfonatophenylazo)-5-pyrazolone-3-

carboxylic acid (tartrazine) were studied by spectrophotometric and chemical chromaticity methods. Ionization constants of tartrazine functional groups were determined in aqueous solutions and in the presence of surfactants. There were proposed a probable scheme of tartrazine functional groups dissociation and the distribution diagram of its forms depending on the medium acidity. The major spectrophotometric and chromaticity characteristics of individual reagent's forms were calculated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Резников В.А. Химия азотсодержащих органических соединений. -Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2006.
2. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
3. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
4. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
5. СанПин 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. -М.: Минздрав России, 2002.
6. Азатян В.В., Денисов Е.Т. Ингибирование цепных реакций. -М.: Черноголовка, 1997.
7. Perez-Urquiza M., Beltran J.L. // J. Chromatogr. A. -2001. -**917**, № 1-2.-Р. 331—336.
8. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. // Talanta. -1996. - **43**, № 8. -Р. 1187—1206.
9. Иванов В.М., Кузнецова О.В. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 5. -С. 411—428.
10. Чеботарьев О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. // Методы и объекты хим. анализа. -2011. -**6**, № 4. -С. 207—213.
11. Чеботарев А.Н., Снігур Д.В., Єфімова І.С., Бевзюк Е.В. // Укр. хим. журн.- 2013. -**79**, № 1. -С. 18—21.
12. Чеботарев А.Н., Снігур Д.В., Гузенко Е.М. и др. // Вестн. Одесск. ун-та. Сер. Химия. -2012. -**16**, № 4. -С. 28—33.
13. Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. // Там же. -2013. -**18**, № 2. -С. 35—40.
14. Совин О.Р., Пацай І.О. // Методы и объекты хим. анализа. -2012. -**7**, № 2. -С. 74—80.
15. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. -Омск: Изд-во ОмГУ, 2005.

Одеський національний університет
ім. І.І.Мечникова

Надійшла 26.02.2014

S.V.Volkov, S.A.Baranets, O.G.Yanko, L.B.Kharkova, P.Yu.Demchenko, R.Ye.Gladyshevskii

STRUCTURE OF RHODIUM SELENOBROMIDE $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$

Reaction of interaction of crystalline hydrate of rhodium tribromide with excess of selenium monobromide present favourable conditions for the synthesis of dirhodium nonaselenium hexabromide $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$. The structure of the molecule was determined and were presented parameters of molecule. This compound has an allotropic form Se_9 , stabilized by two RhBr_3 molecules. $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$; tetragonal, $I4_1/a$ (no. 88), $a = 12.39996$ (12), $c = 24.8813$ (3) Å, $V = 3825.72$ (7) Å³, $Z = 8$, $R_I = 0.0181$, $R_F = 0.0184$, $R_p = 0.0354$, $R_{wp} = 0.0494$, $R_{exp} = 0.0235$, $\chi^2 = 4.43$, $T = 297$ K.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION.

Dirhodium nonaselenium hexabromide $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ was prepared from $\text{RhBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 g) and Se_2Br_2 (10 ml). The synthesis was carried out in an L-shaped glass reactor. The lower part of the reactor, containing the reaction mixture, was subjected to heating whereas the upper part acted as a backflow condenser. The first stage of the synthesis was carried out at 80–90 °C for 120 h in the open reactor to remove the gaseous products H_2Se and HBr . At the second stage, the reactor was sealed and heating was continued at 100 °C for another 180 h. The solid product was separated from the liquid phase by transferring the mother liquor into the upper part of the reactor. Then the reactor was cooled down to 20 °C and opened. The solid phase was washed with CCl_4 and dried under vacuum.

For metastable solid-state allotropes of selenium only the cyclic Se_6 [1] and Se_8 [2–5] are observed and completely structurally characterized. But various "neutral" chalcogen ring-species can be stabilized in a solid matrix of metal halides, carbonyls, metal-organics, e.g. cyclic Te_6 in $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ [6], Te_9 in $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$ [7], Se_7 in $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$ [8], Se_{12} in $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{FAl}(\text{OC}(\text{C}_5\text{F}_5)_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2]$ [9], etc. Recently, we reported on the first Se_9 cyclic cluster observed in solid state, which is stabilized by two RhCl_3 molecules in $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ [10]. Here we present another example of nonaselenium ring observed in isostructural compound $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ (figure).

The selenium atoms are interconnected *via* covalent and near-covalent bonds ($\delta = 2.354$ – 2.457 Å) to form Se_9 rings in "crown" conformation. The longest bonds in the Se_9 -ring ($2 \cdot \delta(\text{Se1} - \text{Se3}) = 2.457$ Å

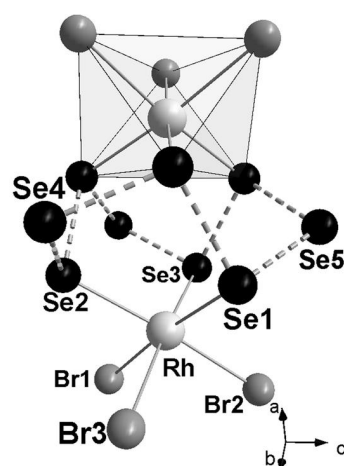
Structure of $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ molecule.

Table 1

Data collection and hadling

Parameters	Hadling
Powder	Brownish black, size <0.04 mm
Wavelength	$\text{CuK}\alpha_1$ radiation (1.540598 Å)
μ	48.08 mm ⁻¹
Diffractometer	STOE STADI P (transmission mode)
$2\theta_{\text{max}}$, stepwidth	105.705°, 0.015°
$N(\text{points})_{\text{measured}}$	6848
$N(hkl)_{\text{measured}}$	1140
$N(\text{param})_{\text{refined}}$	87
Programs	STOE WinXPOW [11], N-TREOR09 [12], EXPO2009 [13], FullProf.2k [14], STRUCTURE TIDY [15], DIAMOND [16]

Table 2

Atomic coordinates and displacement parameters (in Å²)

Atom	Site	x	y	z	U _{iso}
Rh(1)	16f	0.14074(20)	0.14243(19)	0.39158(7)	0.0163(15)
Se(1)	16f	0.0051(2)	0.3925(3)	0.32950(11)	0.018(2)
Se(2)	16f	0.0338(2)	0.1587(2)	0.47227(11)	0.026(3)
Se(3)	16f	0.3300(2)	0.1703(2)	0.12554(10)	0.018(3)
Se(4)	16f	0.3599(2)	0.0815(2)	0.04190(10)	0.023(2)
Se(5)	8e	0.0	0.25	0.26704(17)	0.021(3)
Br(1)	16f	0.0961(2)	0.0455(3)	0.20276(10)	0.036(3)
Br(2)	16f	0.1240(3)	0.0159(2)	0.06409(10)	0.023(2)
Br(3)	16f	0.3754(2)	0.5581(2)	0.09365(11)	0.028(2)

and $\delta(\text{Se2-Se2}) = 2.414 \text{ Å}$ are between two $\mu\text{-Se}$ atoms, which belong to different $\text{Rh}[\text{Se}_3\text{Br}_3]$ distorted octahedra. These octahedra are formed by three Se atoms on one side and three Br atoms on the other side. Isolated "dimeric" molecular units $(\text{Br}_3\text{Rh})_2\text{Se}_9$ with local symmetry C_2 arrange so that 3D-packing with tetragonal symmetry appears. The Rh-Se bond distances of 2.389–2.417 Å are typical for rhodium μ -complexes with selenium, and the Rh-Br bond distances of 2.454, 2.483 and 2.522 Å agree well with mean Rh-Br⁻ distance of 2.457 Å [17]. Data collection and handling, atomic coordinates and displacement parameters (in Å²) were presented in the tables 1, 2.

РЕЗЮМЕ. Реакция взаимодействия кристаллогидрата трибромида родия с избытком монобромида селена создает благоприятные условия для синтеза селенобромида родия $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$. Для данного соединения установлена структура и представлены параметры молекулы. Вещество содержит аллотропную форму Se_9 , стабилизированную двумя молекулами RhBr_3 . $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии, $I4_1/a$ (по. 88), $a = 12.39996(12) \text{ Å}$, $c = 24.8813(3) \text{ Å}$, $V = 3825.72(7) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $R_I = 0.0181$, $R_F = 0.0184$, $R_p = 0.0354$, $R_{wp} = 0.0494$, $R_{exp} = 0.0235$, $\chi^2 = 4.43$, $T = 297 \text{ K}$.

РЕЗЮМЕ. Реакція взаємодії кристаллогідрату триброміду родію з надлишком моноброміду селену створює сприятливі умови для синтезу селеноброміду родію $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$. Для даної сполуки визначено структуру та представлено параметри молекули. Речовина містить алотропну форму Se_9 , стабілізовану двома молекулами RhBr_3 . $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ кристалізується у тетрагональній сингонії, $I4_1/a$ (по. 88), $a = 12.39996(12) \text{ Å}$, $c = 24.8813(3) \text{ Å}$, $V = 3825.72(7) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $R_I = 0.0181$, $R_F = 0.0184$, $R_p = 0.0354$, $R_{wp} = 0.0494$, $R_{exp} = 0.0235$, $\chi^2 = 4.43$, $T = 297 \text{ K}$.

REFERENCES

1. Miyamoto Y. // Jpn. J. Appl. Phys. -1980. -19, № 10. -P. 1813–1819.
2. Burbank R.D. // Acta Cryst. -1951. -4, № 2. -P. 140–148.
3. Cherin P., Unger P. // Ibid. -1972. -B28, № 1. -P. 313–317.
4. Marsh R.E., Pauling L., McCullough J.D. // Ibid. -1953. -6, № 1. -P. 71–75.
5. Foss O., Janickis V. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1980. -4. -P. 624–627.
6. Mironov Y.V., Pell M.A., Ibers J.A. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. -1996. -35, № 22–23. -P. 2854–2856.
7. Gunther A., Isaeva A., Baranov A.I., Ruck M. // Chem. Eur. J. -2011. -17, № 23. -P. 6382–6388.
8. Bacchi A., Baratt W., Calderazzo F. et al. // Angew. Chem. -1994. -106, № 2. -P. 206–207.
9. Kochner T., Trapp N., Engesser T.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2011. -50, № 47. -P. 11253–11256.
10. Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -46, № 25. -P. 4520–4522.
11. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany). -2010.
12. Altomare A., Campi G., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -42, № 5. -P. 768–775.
13. Altomare A., Camalli M., Cuocci C. et al. // Ibid. -2009. -42, № 6. -P. 1197–1202.
14. Rodriguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -26. -P. 12–19.
15. Gelato L.M., Parthe E. // J. Appl. Crystallogr. -1987. -20, № 2. -P. 139–143.
16. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g // Crystal Impact, Bonn (Germany). -2011.
17. Bergerhoff G., Brandenburg K. // International Tables for Crystallography. -2006. -C, Ch. 9.4. -P. 783.

V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, Ukrainian NAS, Kiev
Ivan Franko National University of Lvov

Received 26.05.2014

М.І.Буряк

ПОКРИТТЯ РЕНІЄМ В КАРБАМІД-ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ ЗАЛІЗА ТА МІДІ

Встановлено за спектроскопічними даними, що при анодному розчиненні Re в карбамід-хлоридному розплаві при 130 °С утворюються квазіоктаедричні комплекси $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$ симетрії D_{4h} . Розроблено метод синтезу ренієвого покриття на підложках із заліза та міді при електролізі досліджуваних розплавів.

Для підвищення показників технологічних процесів замість металу використовують його наночастинки, які зберігають усі властивості чистих металів [1—4].

Нині увага дослідників зосереджена на отриманні наночастинок металів, які формуються на поверхні різних неорганічних часток або на поверхні основ плоских підложок, що розглядаються як технологічні прості методи створення перспективних наноматеріалів [5]. Унікальні властивості наночастинок металів відкривають широкі перспективи одержання на їх основі матеріалів з покращеними характеристиками, такими як спектральні (поглинання та відбиття), електромагнітні, хімічні; біологічні та інші параметри [6]. Тому розробка методів синтезу металевих наночастинок у розплавах із застосуванням комплексних сполук сприятиме створенню нових способів нанесення гальванічних покриттів, зокрема ренієм.

Мета даної роботи — розроблення методу низькотемпературних перетворень комплексних сполук Re до металевих наночастинок, у тому числі на поверхні матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У дослідженнях застосовували наступні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) (Specord UV-Vis), ІЧ-спектроскопію (Specord M-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), скануючу (РЕМ-101) електронну мікроскопію.

З використанням ЕСП та ІЧ-спектроскопії вивчено стан і поведінку утворюваних комплексних сполук Re при анодному розчиненні ($j = 10\text{—}100 \text{ мА/см}^2$) металевого ренію в розплаві $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ при 130 °С. Утворення Re(III) при 130 °С у розплаві зафіксовано гравіметричним та спектроскопічними методами. Виміри проводили в кварцевій сумісній спектроскопічно-

електрохімічній комірці з товщиною поглинаючого шару 5 мм.

При анодному розчиненні ренію в досліджуваному розплаві отримані смуги в електронному спектрі поглинання, які характеризуються максимумами 22000 і 16000 см^{-1} (рис. 1). Відповідно до літературних даних [7, 8] характер смуг поглинання, область їх знаходження притаманні комплексам Re(III) квазіоктаедричної будови. Тоді у відповідності з енергетичною схемою рівнів для d^4 -електронної конфігурації [8] смуги поглинання, які спостерігаються для комплексів Re(III) в карбамід-хлоридному розплаві, мають бути віднесені до переходів ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E$ і ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$ відповідно. Величина розщеплення стану рівня ${}^5T_{2g}$ (6000 см^{-1}) при симетрії D_{4h} характерна для аксіально спотворених комплексів d^4 [7, 8].

Для з'ясування питання про координацію Re(III) у карбамід-хлоридному розплаві отримували ІЧ-спектри швидко охолоджуваних “загартованих” зразків розплавів. Правомірність використання методики ІЧ-спектрів “загартованих” розплавів для встановлення координації в розплавах доведена нами раніше [7].

Відомо, що координація карбаміду іонами металу може відбуватись через атоми азоту або кисню, що відтворюється на частотах валентних коливань зв'язків C–N, N–H, C–O.

В ІЧ-спектрах “загартованих” зразків, які в досліджуваному розплаві карбамід-хлориду мають комплекси Re(III) , зафіксовано зменшення частот валентних коливань зв'язків C–N з 1471 см^{-1} (індивідуальний карбамід) до 1450 см^{-1} та зв'язків N–H — з 3390 до 3370 см^{-1} , а головне — в спектрі спостерігається частота коливань зв'язку $\nu_3(\text{Re–Cl})$ — 300 см^{-1} [9].

Дані ІЧ-спектрів свідчать про те, що в розплаві карбамід-хлориду іони Re(III) коорди-

нуються як іонами СГ, так і молекулами карбаміду (через атоми азоту) з утворенням, як зазначалося, квазіоктаедричних комплексів $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$. По мірі подальшого анодного розчинення ренію іони $\text{Re}(\text{III})$ накопичуються в розплаві у вигляді комплексів $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$, що відображається в збільшенні інтенсивності смуг поглинання в ЕСП (рис. 1). При досягненні концентрації іонів $\text{Re}(\text{III})$ порядку 0.01 моль/л в ЕСП фіксується лише край смуг поглинання, який зупиняється при 13000 см^{-1} (рис. 1, крива 7). Подальше анодне розчинення ренію не приводить до зростання концентрації іонів $\text{Re}(\text{III})$ в розплаві, оскільки на катоді формується покриття. Проведений рентгенофазовий аналіз осадів на катодній поверхні електродів із міді та заліза в досліджуваних системах показав утворення на поверхні металу ренію. Величина кристалітів Re , оцінена по фізичному розширенню піків [10], становить $\sim 7 \text{ нм}$. Швидкість анодного розчинення Re при значенні гу-

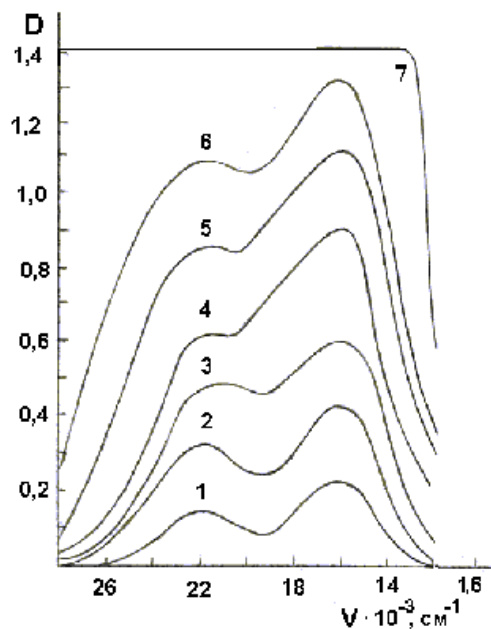


Рис. 1. ЕСП комплексів $\text{Re}(\text{III})$ в розплаві $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (130°C) при анодному розчиненні ренію за час (τ, хв): 1 — 1–10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 90–120.

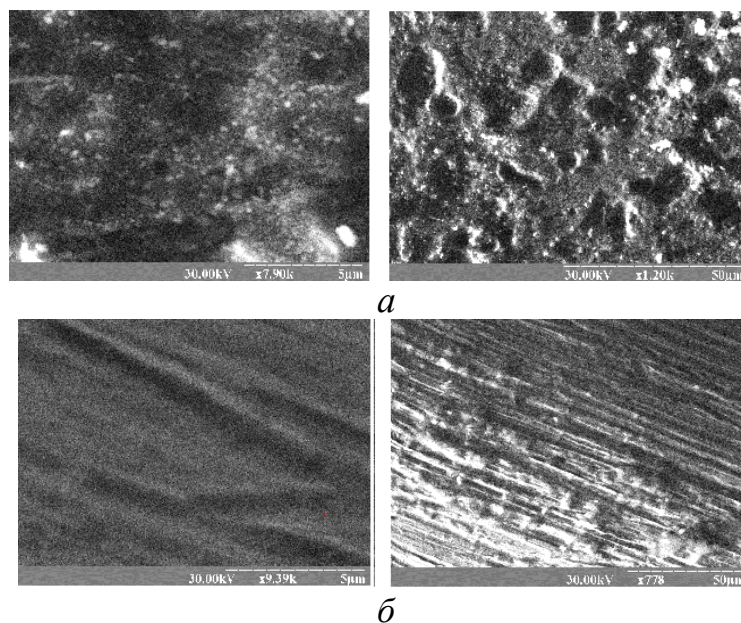


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні заліза (а) та міді (б) після покриття металевими наночастинками ренію (7 нм) при електролізі розплаву $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (130°C) з розчинним ренієвим анодом (отримано на мікроскопі РЕМ-101).

стини струму $j = 10\text{—}100 \text{ мА/см}^2$ дорівнює швидкості електроосаду Re на катоді. Ренієві покриття рівномірні, мають сірий колір до товщини покриття 5 мкм (залежно від часу електролізу) при хорошій адгезії до основ із міді та заліза (рис. 2).

Таким чином, у карбамід-хлоридному розплаві можна отримувати ренієві покриття.

Розроблений метод синтезу ренієвого покриття із комплексних сполук $\text{Re}(\text{III})$ в карбамід-хлоридному розплаві може бути використаний при створенні нових каталізаторів, селективних адсорбентів, медичних препаратів та інш.

РЕЗЮМЕ. Установлено по спектроскопічним даним, що при анодному розчиненні ренію в карбамід-хлоридному розплаві при 130°C утворюються комплекси $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$ симетрії D_{4h} . Розроблений метод синтезу ренієвого покриття на підложках із заліза та міді при електролізі досліджуваних розплавів.

SUMMARY. It has been found from spectroscopic data that quasi-octahedral $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$ complexes of D_{4h} symmetry are formed on the anodic

dissolution of Re in a carbamide-chloride melt at 130 °C. Method for the synthesis of rhenium coatings on ferrume and cuprum substrates by the electrolysis of melts under investigation have been developed.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
2. *Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S.* // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 20. -Р. 6620—6625.
3. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катиева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
4. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лиш-*

кин Г.В. Успехи химии.-2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.

5. *Зайцев С.Ю., Соловьева Д.О., Набиев И.Р.* // Там же. -2014. -**83**, № 1. -С. 38—81.
6. *Гмошинский И.В., Хотимченко С.А., Попов В.О. и др.* // Там же. -2013. -**82**, № 1. -С. 48—76.
7. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
8. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
9. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 19.03.2014

УДК 661.185

З.Г.Асадов, Г.А.Ахмедова, Р.А.Рагимов, И.Г.Назаров, Х.А.Мамедова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА

Обсуждены результаты синтеза поверхностно-активных веществ на основе фракции кислот, выделенной из растительных масел (кукурузного и подсолнечного) методом щелочного гидролиза, и диэтилентриамин при различных мольных соотношениях. Методами ИК- и ПМР-спектроскопии проведена идентификация состава и структуры полученных продуктов, определены их некоторые физико-химические показатели. Тензиометрическими измерениями выявлена высокая поверхностная активность синтезированных продуктов на границе вода—воздух и рассчитаны их коллоидно-химические параметры. Лабораторными испытаниями показано, что сами реагенты и их 5 %-е водные растворы обладают нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способностью.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящий момент в мире остро стоит проблема загрязнения вод мирового океана в результате техногенной деятельности человека. Одной из главных опасностей для мирового океана является нефть. Она попадает в водные системы в результате аварий на различных сооружениях по добыче, транспортировке, хранению и переработке нефти. Нефтепродукты проникают в водоемы вместе со сточными водами нефтеперегонных заводов, а также нефтебаз и танкеров [1, 2].

Независимо от механизма образования нефтяной пленки она экологически опасна, так как отрицательно влияет на газо-, водо- и энергообмен между гидросферой и атмосферой, а также на все другие процессы, протекающие на границе этих сред [3].

Толстый слой нефти, разлитый на водную поверхность, удаляется механическим способом [4—6]. Для удаления же тонкой пленки используют особые виды поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, наряду с высокой нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способностью, должны быть экологически безвредными [7—9]. В литературе встречается информация о получении и исследовании ПАВ на основе триглицеридов растительных масел [10—12]. С целью исследования нефтесобирающей и диспергирующей эффективности такого типа экологически чистых ПАВ синтезированы реагенты на основе кислотных фракций, выделенных из растительных масел, и диэтилентриамин (ДЭТА).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе использовали в виде реактивных продуктов: ДЭТА фирмы Alfa Aesar GmbH & Co KG (Германия), чистотой 99 %, гидроксид натрия марки ч.д.а. фирмы Chemapol (Чехия), соляную кислоту с концентрацией 36.5 %. В качестве растительных масел применяли кукурузное (КМ) и подсолнечное (ПМ) масло в виде товарных продуктов, произведенных ОАО AZER-SUN (Азербайджан). Кислотные фракции из этих масел выделяли методом щелочного гидролиза. После нейтрализации соляной кислотой полученный продукт промывали и высушивали. Определены некоторые физико-химические показатели кислотных фракций кукурузного (КФ-КМ) и подсолнечного (КФПМ) масел соответственно: средняя молекулярная масса, г/моль — 237 и 239; кислотное число, мг КОН/г — 238 и 242; иодное число, г I_2 /100 г — 112 и 116; плотность при 20 °С, кг/м³ — 895.3 и 884.5.

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР снимали на импульсном Фурье-спектрометре фирмы Bruker (ФРГ) при рабочей частоте 300 МГц. В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид (ДМСО) и CCl₄. ИК-спектры получали на спектрометре ALPNA (фирмы Bruker, Германия), в диапазоне волновых чисел 600—4000 см⁻¹. Поверхностное натяжение определяли с применением кольца Дью Нуи на границе воздух—вода [13].

Исследование нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способности синтезированных ПАВ проводили в лабораторных условиях. Мо-

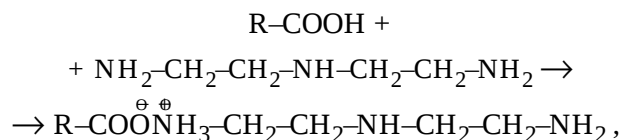
делировалась ситуация, когда нефть (Раманинское месторождение, Апшеронский полуостров, Азербайджан) в виде тонкой пленки (толщина 0.17 мм) разливается на поверхности 3 типов вод — дистиллированной, пресной и морской. Об эффективности реагента судили по изменению размеров нефтяного пятна на поверхности воды под действием этих реагентов, которые использовали в неразбавленном состоянии и в виде водных растворов 5 % мас. Нефтесобирающую активность оценивали кратностью собирания K (отношение исходной площади поверхности разлитой нефтяной пленки к площади поверхности нефти, собранной под действием реагента) и временем удерживания собранной нефти τ . Эффективность реагента при диспергировании нефтяной пленки характеризовали степенью очистки водной поверхности K_d (в процентах).

Из сравнения ИК-спектров исходного КМ и выделенной из нее кислотной фракции можно заключить, что в спектре КФКМ имеется широкая полоса валентных колебаний от ОН-группы при 3150—3455 см^{-1} . Вместе с тем в ИК-спектре КМ полоса поглощения, соответствующая связи С=О, присутствует при 1737 см^{-1} , а в спектре КФКМ эта полоса смещена несколько вправо и наблюдается при 1709 см^{-1} .

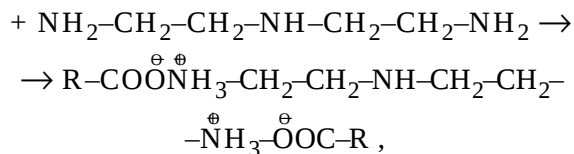
Аналогичные изменения обнаружены и в ИК-спектрах ПМ и КФПМ.

Сопоставительный анализ спектров показывает, что описанный выше способ гидролиза растительных масел позволяет выделить кислотную фракцию, не содержащую в своем составе моно-, ди- и триглицериды.

Реакции КФКМ и КФПМ с ДЭТА (с каждой кислотной фракцией в отдельности) проводили при комнатной температуре в двух мольных соотношениях — 1:1 и 2:1. Предполагается образование основных и побочных продуктов реакции. Варианты протекания реакции схематически можно изобразить следующим образом:



где R — углеводородный радикал КФКМ (реагент 1) и КФПМ (реагент 3),



где R — углеводородный радикал КФКМ (реагент 2) и КФПМ (реагент 4).

Реагент 1 — вазелиноподобное вещество темно-желтого цвета, с аминным числом, равным 45.6 мг HCl/г, pH 0.1 м водного раствора этого вещества равен 10.1. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3268 (NH), 3008 (—CH=CH—), 2921, 2851 (CH), 1646, 1399 (COO^-), 720 (CH_2)_x. Спектр ^1H ЯМР (300.13 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 0.88 (CH_3), 1.22–1.29 (CH_2 цепи), 1.95 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), 2.68 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}$), 2.80 ($\text{NH}_3^+\text{-CH}_2$), 3.19 ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}$), 4.63 (NH), 5.27 (—CH=CH—), 7.97 (NH_3^+). Спектр ^{13}C ЯМР (75.46 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 14.1 (CH_3), 23.0–32.0 (CH_2 цепи), 37.7 ($\text{CH}_2\text{-COO}^-$), 128.0 (—CH=CH—) и 178.0 (COO^-).

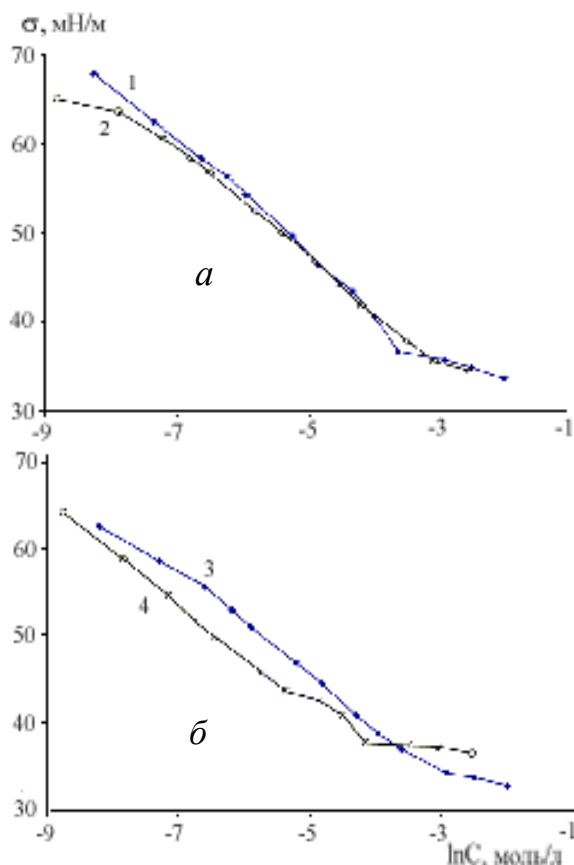
Реагент 2 — вазелиноподобное вещество темно-желтого цвета, аминное число — 56.2 мг HCl/г, pH 0.1 м его водного раствора — 9.8. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3268 (NH), 3008 (—CH=CH—), 2921, 2852 (CH), 1548, 1398 (COO^-), 1117 (C—N), 721 (CH_2)_x. Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР идентичны таковым у реагента 1.

Реагент 3 — вазелиноподобное вещество светло-желтого цвета, аминное число — 83.2 мг HCl/г, pH 0.1 м водного раствора — 10.9. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3280 (NH), 3008 (CH=CH), 2921, 2852 (CH), 1554, 1396 (COO^-), 720 (CH_2)_x. Спектр ^1H ЯМР (300.13 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 0.90 (CH_3), 1.22–1.27 (CH_2 цепи), 1.89 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), 2.50 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2.75 ($\text{NH}_3^+\text{-CH}_2$), 3.18 ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 5.13 (NH), 5.30 (—CH=CH—), 7.12 (NH_3^+). Спектр ^{13}C ЯМР (75.46 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 14.1 (CH_3), 23.5–32.5 (CH_2 цепи), 37.5 (CH_2COO^-), 129.0 (—CH=CH—) и 178.0 (COO^-).

Реагент 4 — вазелиноподобное вещество светло-желтого цвета, аминное число — 26.2 мг HCl/г, pH 0.1 м водного раствора — 10.3. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3280 (NH), 3008 (CH=CH), 2921, 2851 (CH), 1633, 1399 (COO^-), 720 (CH_2)_x. Спектр ^1H ЯМР (300.13 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 0.73 и 0.90 (CH_3), 1.15 и 1.22–1.29 (CH_2 цепи), 1.95 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), 2.70 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2.80 ($\text{NH}_3^+\text{-CH}_2$), 3.35 ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 5.34 (—CH=CH—),

7.28 (NH_3^+). Спектр ^{13}C ЯМР (75.46 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 14.1 (CH_3), 23.0–32.0 (CH_2 цепи), 37.7 (CH_2COO^-), 128.0 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) и 178.0 (COO^-).

По измеренным значениям поверхностного натяжения была построена изотерма поверхностного натяжения в координатах $\sigma-\ln C$ [14].



Изотермы поверхностного натяжения, построенные для реагентов 1 (1) и 2 (2) (а), 3 (3) и 4 (4) (б).

По данным рисунка графическим методом определено значение $d\sigma/d\ln C$. Подставив это значение в уравнение Гиббса, рассчитываем значение адсорбции Γ :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d\ln C},$$

где $d\sigma/d\ln C$ — поверхностная активность (тангенс угла наклона зависимости σ от $\ln C$ при постоянной температуре T); R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К).

Минимальная площадь поперечного сече-

ния полярной группы синтезированных ПАВ была рассчитана по формуле:

$$A_{\text{мин}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{макс}} \cdot N_A},$$

где N_A — число Авогадро ($6.023 \cdot 10^{23}$).

Значение экономичности (pC_{20}), характеризующей концентрацию, при которой поверхностное натяжение снижается на 20 мН/м, вычислено по уравнению:

$$pC_{20} = -\lg C_{(-\Delta\sigma = 20)}.$$

Поверхностное давление или эффективность (π) водных растворов синтезированных веществ на границе вода—воздух определено по формуле:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}},$$

где σ_0 — поверхностное натяжение в отсутствие ПАВ; $\sigma_{\text{ККМ}}$ — поверхностное натяжение раствора при ККМ.

Из литературы известно, что для неионогенных ПАВ термодинамические параметры мицеллообразования, а именно изменение свободной энергии Гиббса, рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G_{\text{миц}} = -RT \ln X_{\text{ККМ}},$$

где $X_{\text{ККМ}}$ — концентрация ПАВ в точке ККМ.

При ККМ 10^{-2} М и ниже уравнение принимает вид:

$$\Delta G_{\text{ад}} = -RT \ln(\text{ККМ}/\omega),$$

где ω характеризует число молей в 1 литре воды при постоянной температуре.

Свободную энергию Гиббса процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{ад}}$) на границе вода—воздух можно определить по следующему уравнению:

$$\Delta G_{\text{ад}} = RT \ln \text{ККМ} Q / \omega - 6.023 \cdot \pi A_{\text{мин}},$$

$$\Delta G_{\text{ад}} = \Delta G_{\text{миц}} - 6.023 A_{\text{мин}}.$$

В табл. 1 сведены рассчитанные значения коллоидно-химических параметров синтезированных комплексов.

В лабораторных условиях изучена нефтесобирающая и нефтедиспергирующая способность полученных комплексов (табл. 2). Исследования показали, что все четыре синтезированных образца — на основе КФКМ и ДЭТА и на основе КФПМ и ДЭТА обладают указанными выше свойствами и эффективны более 7 сут.

Т а б л и ц а 1

Коллоидно-химические параметры синтезированных ПАВ

Реагент	ККМ·10 ² , моль·дм ⁻³	Γ _{макс} ·10 ¹⁰ , моль·см ⁻²	A _{мин} ·10 ² , нм ⁻²	σ _{ккм}	π _{ккм}	pC ₂₀	-ΔG _{миц}	-ΔG _{ад}
				мН·м ⁻¹			кДж·моль ⁻¹	
1	3.63	1.37	120.6	33.8	38.2	2.43	8.2	11.0
2	5.98	1.28	129.4	34.7	37.3	2.52	6.9	9.9
3	5.47	1.25	133.3	33.0	39.0	2.65	7.2	10.3
4	1.59	1.22	136.7	36.6	35.4	2.95	10.3	13.2

Т а б л и ц а 2

Результаты исследований нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способности синтезированных реагентов

Реагент	Состояние реагента при подаче на нефтяную пленку	Вода					
		Дистиллированная		Пресная		Морская	
		$\tau, \text{ ч}$	$K (K_D)$	$\tau, \text{ ч}$	$K (K_D)$	$\tau, \text{ ч}$	$K (K_D)$
1	Неразбавленный	0–24	12.2	0	86.8 %	0–1	78.6 %
		48–168	97.7 %	1–168	12.2	24–168	97.7 %
	5 %-й раствор	0–1	15.2	0–24	97.7 %	0–1	98.9 %
		24–168	91.1 %	48–168	84.7 %	24–168	80.6 %
2	Неразбавленный	0–24	11.1	0–1	86.8 %	0–1	84.7 %
		48–52	10.1	24–52	12.2	24–52	10.1
	5 %-й раствор	0	10.1	0–1	12.2	0–24	97.8 %
		1–168	89.0 %	24–168	9.4	48–168	98.2 %
3	Неразбавленный	0–4	11.1	0–4	20.3	0–2	12.2
		18–168	97.7 %	18–168	8.7	18–168	97.8 %
	5 %-й раствор	0	93.3 %	0–2	15.2	0	97.7 %
		2–168	12.2	4–168	20.3	18–168	8.7
4	Неразбавленный	0–2	15.2	0–4	11.5	0	98.9 %
		18–168	98.9 %	18–168	19.3	2–168	15.2
	5 %-й раствор	0–2	17.4	0–2	13.4	0–2	99.2 %
		4–168	9.9	18–168	11.5	4–168	15.2

Как видно, при применении реагентов в неразбавленном состоянии в среде дистиллированной воды наибольшую нефтедиспергирующую активность проявляют реагенты 1 ($K_D=97.7\%$), 2 ($K_D=97.7\%$) и 4 ($K_D=98.9\%$). В среде пресной воды более высокой нефтесобирающей способностью отличаются реагент 3 ($K=20.3$) и 4 ($K=19.3$). В среде морской воды высокой нефтедиспергирующей способностью выделяются реагенты 1 ($K_D=97.7\%$), 3 ($K_D=97.8\%$) и 4 ($K_D=98.9\%$).

При использовании реагентов в виде водных растворов в среде дистиллированной воды наибольшую нефтедиспергирующую и нефтесобирающую активность проявляют реагенты 1 ($K_D=91.1\%$), 3 ($K_D=93.3\%$) и 4 ($K=17.4$), а в среде пресной воды — реагенты 1 ($K_D=97.7\%$) и 3 ($K=20.3$). В среде морской воды сильными диспергаторами являются реагенты 1 ($K_D=98.9\%$), 2 ($K_D=98.2\%$) и 4 ($K_D=99.2\%$).

Таким образом, щелочным гидролизом кукурузного и подсолнечного масел выделены и охарактеризованы соответствующие фракции высших алифатических монокарбоновых кислот — КФКМ и КФПМ. Взаимодействием этих фракций с ДЭТА синтезирован и охарактеризован ряд поверхностно-активных комплексов, обладающих высокой нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способностью.

РЕЗЮМЕ. Обговорено результати синтезу поверхнево-активних речовин на основі фракції кислот, виділеної з рослинних масел (кукурузного і соняшникового) методом лужного гідролізу, і діетилентриаміну при різних мольних співвідношеннях. Методами ІЧ- і ПМР-спектроскопії проведено ідентифікацію складу і структури одержаних продуктів, визначено їх деякі фізико-хімічні показники. Тензіометричними вимірюваннями виявлено високу поверхневу активність синтезованих продуктів на межі вода—повітря і розраховано їх колоїдно-хімічні параметри. Лабораторні-

ми дослідженнями показано, що самі реагенти та їх 5 %-і водні розчини мають нафтозбираючу і нафто-диспергуючу властивості.

SUMMARY. The results of synthesis of surfactants based on acid fractions, derived from vegetable oils (corn and sunflower) by alkaline hydrolysis method, and diethylene triamine at different molar ratios were discussed. The composition and structure of these products were identified by IR- and NMR-spectroscopy methods, some of their physico-chemical indices have been determined. High surface activity of the synthesized products have been revealed by tensiometric measurements at the air—water interface and their colloid-chemical parameters were calculated. By laboratory tests it has been shown that these reagents themselves and their 5 % aqueous solutions possess good of petroleum-collecting and petroleum-dispersing properties.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mariano A.J., Kourafalou V.H., Srinivasan A., Kang H. et al. // Dynamics of Atmospheres and Oceans. -2011. -52, № 1-2. -P. 322—340.*
2. *Levy J.K., Gopalakrishnan Ch. // J. Natural Resources Policy Res. -2010. -2, № 3. -P. 297—315.*

3. *Wang Z., Stout S. Oil spill enviromental forensics: fingerprinting and source identification. -London: Elsevier, 2010.*
4. *Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. -М.: Ин-октаво, 2005.*
5. *Kostka J.E., Prakash O., Overholt W.A. et al. // Appl. Environ. Microbiol. -2011. -77, № 22. -P. 7962—7974.*
6. *Zhu K., Shang Y-Y., Sun P.-Z. et al. // Frontiers Materials Science. -2013. -7, № 2. -P. 170—176.*
7. *Mahmoud S.A., Abd El-Rahman T.M. // Petroleum Science and Technology. -2010. -28, № 14. -P. 1394—1406.*
8. *Rahimov R.A., Asadov Z.H. // J. Molecular Liquids. -2013. -182, № 6. -P. 70—75.*
9. *Rahimov R.A., Asadov Z.H. // J. Oil Palm Res. -2013. -25, № 3. -P. 336—342.*
10. *Asadov Z.H., Ahmadova G.A., Rahimov R.A., Mammadova Kh.A. // J. Korean Chem. Soc. -2011. -55, № 6. -P. 1012—1017.*
11. *Asadov Z.H., Rahimov R.A., Salamova N.V. // J. Amer. Oil Chem. Soc. -2012. -89, № 3. -P. 505—511.*
12. *Asadov Z.H., Rahimov R.A., Ahmadova G.A. // Materials Res. Innovations. -2010. -14. -P. 327—331.*
13. *Трифонов М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 1. -С. 28—32*
14. *Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena, 3-rd edn. -New York: John Wiley, 2004.*

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку
Бакинский филиал Московского государственного
университета им. М.В.Ломоносова

Поступила 24.02.2014

УДК 547.381:541.127

В.В.Кравченко, А.А.Котенко, А.Ф.Луцюк

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АМИНОЛИЗА

4,5-ДИГАЛОГЕН-2-ФЕНИЛ-3(2Н)-ПИРИДАЗИНОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

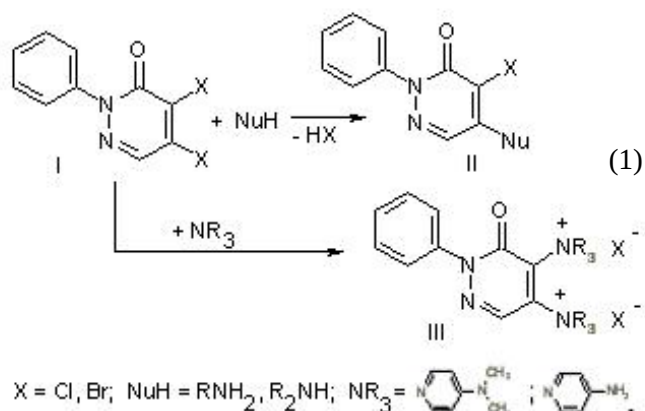
Изучены реакции аминотриза 4,5-дигалоген-2-фенил-3(2Н)-пиридазинов алифатическими и гетероциклическими аминами различных классов (первичные, вторичные и третичные) в ацетонитриле при 55 °С. Показано, что в случае реакций с первичными и вторичными аминами количественно образуются продукты монозамещения — соответствующие β-аминопроизводные. В то же время при взаимодействии с третичными аминами (4-аминопиридином и 4-*N,N*-диметиламинопиридином) конечными продуктами реакции являются продукты дизамещения — соответствующие α,β-пиридиновые ди-соли. Проведена количественная оценка влияния структуры аминов и природы уходящей группы на скорость исследуемых процессов.

Реакции аминотриза 4,5-дигалоген-3(2Н)-пиридазинов представляют значительный практический интерес, поскольку образующиеся при этом аминотризные соединения обладают фунгицидной и гербицидной активностью [1, 2], а также используются в синтезе проявляющих биологическую активность пиридазинооксазинов [3]. В то же время следует отметить тот факт, что кинетический аспект реакций нуклеофильного замещения с участием 4,5-дигалоген-3(2Н)-пиридазинов до настоящего времени остается не выясненным. Между тем данная информация необходима как для детализации механизма протекания указанных реакций, так и для подбора оптимальных условий получения практически важных аминотризных производных.

С этой целью изучена кинетика реакций 4,5-дигалоген-2-фенил-3(2Н)-пиридазинов с алифатическими и гетероциклическими аминами различных классов (первичными, вторичными и третичными) при широком варьировании структуры последних в ацетонитриле при 55 °С (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Контрольными опытами было показано, что в ацетонитриле соединение I количественно и необратимо реагирует с первичными и вторичными аминами с образованием продуктов замещения только β-атома галогена (II). Аналогичный результат — получение исключительно монозамещенных 4-галоген-5-амино-2-фенил-3(2Н)-пиридазинов (II) наблюдали ранее для реакций этих же аминов в протоактивных сре-

дах (спирты, вода) авторы работ [1, 2, 4]:



Селективное протекание реакций аминотриза 2-замещенных 4,5-дихлор-3(2Н)-пиридазинов обусловлено активирующим действием кетогруппы на 5 положение пиридазинового кольца [4, 5].

Известны единичные случаи нуклеофильного замещения преимущественно в 4 положении 4,5-дихлор-3(2Н)-пиридазинов как, например, в реакции с бромистоводородной кислотой [6], но для *N*-нуклеофилов они в литературе не описаны. Следует отметить и тот факт, что оказались неудачными все попытки синтеза продуктов дизамещения — соответствующих 4,5-диамино-3(2Н)-пиридазинов в реакциях с первичными и вторичными аминами, которые привели лишь к получению смеси изомерных α- и β-аминопроизводных [1, 7].

© В.В.Кравченко, А.А.Котенко, А.Ф.Луцюк, 2014

Т а б л и ц а 1

Константы скорости реакций 4,5-дихлор-2-фенил-3(2Н)-пиридазинона с аминами в ацетонитриле при 55 °С

Нуклеофил	$k \cdot 10^4$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Нуклеофил	$k \cdot 10^4$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
4-N,N-Диметил-аминопиридин	148 ± 12	Диизобутиламин	2.51 ± 0.09
4-Аминопиридин	47.1 ± 0.9	Циклогексиламин	1.62 ± 0.12
Пиперидин	18.0 ± 0.8	Бутиламин	1.47 ± 0.11
Гексаметиленмин	17.5 ± 0.4	<i>трет</i> -Октиламин	1.10 ± 0.09
Метилпропиламин	6.88 ± 0.37	Аллиламин	0.919 ± 0.026
Диэтиламин	4.46 ± 0.31	Бензиламин	0.815 ± 0.034

Сведений о взаимодействии 4,5-дигалоген-3(2Н)-пиридазинов с третичными аминами до нашего исследования в литературе не было.

В настоящей работе обнаружено, что при аминолизе 4,5-дихлор-2-фенил-3(2Н)-пиридазинона (I) гетероциклическими третичными аминами — 4-аминопиридином и 4-N,N-диметиламинопиридином — конечными продуктами являются не описанные ранее в литературе соответствующие α,β-дипиридиниевые соли (III), строение которых подтверждено данными ПМР- и ИК-спектроскопии, а также элементного анализа.

Тот факт, что под действием 4-N,N-диметиламинопиридина и 4-аминопиридина в соединении I замещаются оба атома галогена можно объяснить тем, что указанные пиридиниевые основания являются стерически малозатрудненными высокоактивными нуклеофильными реагентами. В реакциях $S_N\text{Vin}$ -замещения с участием таких активированных α,β-дигалогенвинильных соединений как *транс*-1,2-ди(органилсульфонил)-1,2-дихлорэтенy наблюдается сходная картина: с 4-N,N-диметиламинопиридином также образуются продукты дизамещения — соответствующие α,β-дипиридиниевые соли, в то время как в случае стерически более затрудненных вторичных алкиламинов обнаруживаются только продукты монозамещения — соответствующие β-виниламины [8].

Сопоставление полученных констант скорости для реакций аминолиза 4,5-дихлор-2-фенил-3(2Н)-пиридазинона (табл. 1) показывает, что структура амина существенно влияет на его нуклеофильную реакционную способность в рассмат-

риваемом процессе. В ряду изученных аминов различия в реакционной способности достигают более двух порядков. Здесь важное значение имеют как электронный эффект углеводородного радикала, так и его пространственное строение. Для количественной оценки влияния пространственной и электронной структуры алифатических аминов на их нуклеофильную реакционную способность в процессах $S_N\text{Vin}$ -замещения применимо следующее уравнение [9, 10]:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N, \quad (2)$$

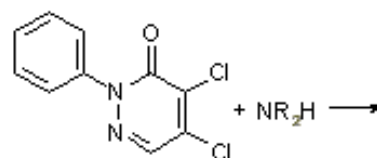
где $\Sigma \sigma^*$ характеризует индукционное влияние заместителей у атома азота; E_N — стерический эффект всего амина; ρ^* и δ — чувствительность реакционной серии к этим эффектам.

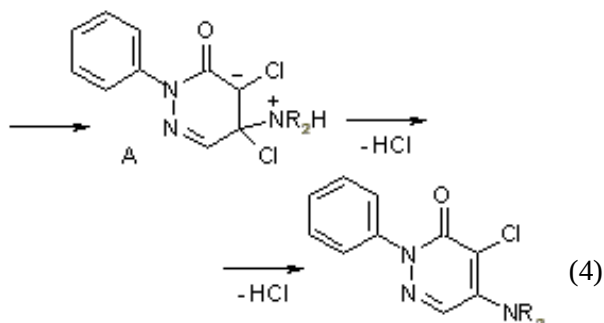
При расчете параметров уравнения (2) с использованием данных табл. 1 получено выражение:

$$\begin{aligned} \lg k = & -(1.99 \pm 0.08) - (1.69 \pm 0.10) \Sigma \sigma^* + \\ & + (0.44 \pm 0.05) E_N, \quad (3) \\ S = & 0.12, \quad R = 0.988, \quad N = 12. \end{aligned}$$

Статистические показатели уравнения (3) свидетельствуют о его достаточно высокой надежности. Тот факт, что реакционная способность первичных, вторичных и третичных аминов описывается одной корреляционной зависимостью (уравнение (3)) свидетельствует о едином механизме замещения β-атома хлора в 4,5-дихлор-2-фенил-3(2Н)-пиридазинонах в реакциях с аминами разных классов.

На основании полученных нами ранее [11] и литературных данных (обзор [4]) для реакций аминолиза активированных α,β-дигалогенвинильных соединений можно полагать, что реакции нуклеофильного замещения 4,5-дихлор-2-фенил-3(2Н)-пиридазинов с различными аминами в ацетонитриле будут происходить по двухстадийному механизму присоединения-отщепления с образованием на первой стадии цвиттер-ионного интермедиата (А):





Для выяснения деталей этого механизма — определения лимитирующей скорости стадии процесса — необходимо было оценить влияние природы уходящей группы (галогена) на скорость исследуемых процессов. С этой целью изучена кинетика реакций специально синтезированного 4,5-дибром-2-фенил-3(2H)-пиридазинона с рядом аминов в ацетонитриле при 55 °С (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Константы скорости реакций 4,5-дибром-2-фенил-3(2H)-пиридазинона с аминами в ацетонитриле (55 °С)

Нуклеофил	$k_{Br} \cdot 10^4, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	k_{Br}/k_{Cl}
Пиперидин	58.2 ± 2.4	3.23
Гексаметиленмин	36.9 ± 1.1	2.11
Метилпропиламин	13.5 ± 0.7	1.96
Пропиламин	2.64 ± 0.19	1.68
трет-Октиламин	1.98 ± 0.15	1.80
4-N,N-Диметиламинопиридин	179 ± 11	1.20

Малое влияние природы уходящей группы на скорость замещения галогена аминогруппой в 4,5-дигалоген-2-фенил-3(2H)-пиридазинонах для всех исследованных аминов (см. отношение k_{Br}/k_{Cl} в табл. 2) свидетельствует о том, что данные процессы протекают по двухстадийному механизму нуклеофильного замещения, в соответствии с которым их скорость определяется первой медленной стадией образования продукта присоединения амина к винильному β -углеродному атому, а разрыв связи углерод-галоген происходит в последующей быстрой, не определяющей скорости стадии.

ИК-спектры снимали на приборе Specord M-80 в таблетках KBr, ^1H ЯМР-спектры — на спектрофотометре Varian VXR 400S в $\text{DMCO}-d_6$,

внутренний стандарт — ТМС. Кинетические измерения проводили с применением спектрофотометрического метода на спектрофотометре СФ-26 [12]. Использованные в работе ацетонитрил и амины очищали по стандартным методикам, их физико-химические характеристики соответствуют литературным данным.

4,5-Дибром-2-фенил-3(2H)-пиридазинон получали взаимодействием 4,5-дихлор-2-фенил-3(2H)-пиридазинона с бромистоводородной кислотой, как описано ранее [6]. В условиях, близких к кинетическим, были синтезированы продукты исследованных реакций. 4-Хлор-5-амино-2-фенил-3(2H)-пиридазины, выделенные из реакционных смесей в ацетонитриле с диэтиламино, пиперидином, бутиламино и бензиламино, имели характеристики (температуру плавления, ИК- и ^1H ЯМР-спектры), соответствующие описанным в работах [1, 13–15].

4-Хлор-5-аллиламино-2-фенил-3(2H)-пиридазинон. 0.49 г (2 ммоль) 2-фенил-4,5-дихлор-3(2H)-пиридазинона и 0.24 г (3,4 ммоль) аллиламина кипятили в течение 3 ч в 20 мл сухого ацетонитрила. Выпавшие после охлаждения реакционной смеси бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили, перекристаллизовали из 2-пропанола. Выход 0.42 г (81 %). Т.пл. 157–158 °С. Спектр ^1H ЯМР в $\text{DMCO}-d_6$ (δ , м.д.): 4.04 с (2 H, CH_2), 5.17–5.21 м (2 H, CH_2), 5.90 м (1 H, CH), 7.15 т (1 H, NH), 7.39–7.47 м (5 H, Ph), 7.91 с (1 H, пиридазинон). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}) 3280 (NH), 1640 ($\text{C}=\text{O}$), 1580 ($\text{C}=\text{N}$).

Найдено, %: C 59.39, H 4.69, N 16.17, Cl 13.41. Вычислено, %: C 59.66, H 4.62, N 16.06, Cl 13.55.

Дихлорид 2-фенил-4,5-ди(4-N,N-диметиламинопиридиний)-3(2H)-пиридазинона. К 0.49 г (4 ммоль) ДМАП, растворенного в 10 мл ацетонитрила при температуре 60 °С и интенсивном перемешивании, прикапывали раствор 0.49 г (2 ммоль) 2-фенил-4,5-дихлор-3(2H)-пиридазинона в 10 мл ацетонитрила. Раствор перемешивали в течение 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли ацетонитрилом и высушили. Выход 0.66 г (69 %). Т.пл. >250 °С. Спектр ^1H ЯМР в $\text{DMCO}-d_6$ (δ , м.д.): 3.27–3.29 д (12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.20–7.29 м (4 H, Ph), 7.53–7.62 м (5 H, Ph), 8.32–8.34 д. (4 H, Ph), 8.80 с (1 H, пиридазинон).

Найдено, %: C 59.12, H 5.49, N 17.07, Cl 14.47. Вычислено, %: C 59.39, H 5.40, N 17.31, Cl 14.61.

Дихлорид 2-фенил-4,5-ди(4-аминопиридиний)-3(2H)-пиридазинона. К 0.37 г (4 ммоль) 4-аминопиридина, растворенного в 10 мл ацетонитрила при температуре 60 °С и интенсивном перемешивании прикапывали раствор 0.49 г (2 ммоль) 2-фенил-4,5-дихлор-3(2H)-пиридазинона в 10 мл ацетонитрила. Раствор перемешивали в течение 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли ацетонитрилом и высушили. Выход 0.45 г (53 %). Т.пл. > 250 °С. Спектр ^1H ЯМР в $\text{DMSO}-d_6$ (δ , м.д.): 7.01–7.10 м (4 Н, Ph), 7.53–7.62 м (5 Н, Ph), 8.14–8.16 д. (4 Н, Ph), 8.73 с (1 Н, пиридазинон), 9.25 с (2 Н, NH_2), 9.40 с (2 Н, NH_2). ИК-спектр (KBr , ν , cm^{-1}) 1575 (валентные скелетные колебания пиридиниевого кольца), 1635 (валентные скелетные колебания пиридиниевого кольца), 1670 ($\text{C}=\text{O}$).

Найдено, %: С 56.12, Н 4.19, N 19.41, Cl 16.61. Вычислено, %: С 55.96, Н 4.23, N 19.58, Cl 16.52.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что 4,5-дигалоген-2-фенил-3(2H)-пиридазиноны при взаимодействии с первичными и вторичными алифатическими аминами образуют продукты замещения только β -атома галогена, а под действием стерически менее затрудненных гетероциклических третичных аминов, таких как 4-N,N-диметиламинопиридин и 4-аминопиридин, замещаются оба атома галогена. Полученные кинетические результаты свидетельствуют о том, что реакции нуклеофильного замещения 4,5-дигалоген-2-фенил-3(2H)-пиридазинонов с аминами различных классов (первичными, вторичными и третичными) осуществляются по двухстадийному механизму $S_N\text{Vin}$ -замещения, согласно которому скорость всего процесса определяется стадией образования цвиттер-ионного интермедиата, а разрыв связи углерод–уходящая группа происходит в последующей быстрой стадии.

РЕЗЮМЕ. Вивчено реакції амінолізу 4,5-дигалоген-2-феніл-3(2H)-піридазинонів аліфатичними і гетероциклічними амінами різних класів (первинних, вторинних і третинних) в ацетонітрilі при 55 °С. Показано, що у разі реакцій з первинними і вторинними амінами кількісно утворюються продукти монозаміщення — відповідні β -амінопохідні. У той же час

при взаємодії з третинними амінами (4-амінопіридином і 4-N,N-диметиламінопіридином) кінцевими продуктами реакції є продукти дизаміщення — відповідні α,β -піридинієві ді-солі. Проведено кількісну оцінку впливу структури амінів і природи відхідної групи на швидкість досліджуваних процесів.

SUMMARY. The reactions aminolysis 4,5-dihalo-2-phenyl-3(2H)-pyridazinones of aliphatic and heterocyclic amines of various classes (primary, secondary and tertiary) in acetonitrile at 55 °C have been studied. It is shown that in case of reactions with primary and secondary amines are formed quantitatively monosubstitution products — the corresponding β -amino derivatives. At the same time, by reaction with tertiary amines (4-aminopyridine and 4-N,N-dimethylaminopyridine) final reaction products are disubstitution products — the corresponding α,β -pyridinium di-salts. A quantitative assessment of the impact of the structure and the nature of the amines of the leaving group on the rate of the processes studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Konecny V., Kovac S., Varkonda S. // Coll. Czech. Chem. Commun. -1985. -**50**. -P. 492—502.
2. Baranov A.B., Tsybin V.G., Malin A.S., Laskin B.M. // Russ. J. Appl. Chem. -2004. -**77**, № 12. -P. 2021—2024.
3. Matsuo T., Tsukamoto Y., Takagi T., Sato M. // Chem. Pharm. Bull. -1982. -**30**, № 3. -P. 832—842.
4. Рулев А.Ю. // Успехи химии. -1998. -**67**, № 4. -С. 317—332.
5. Aldous D.L., Castle R.N. Chem. Heterocyclic Comp. -Vol. 28 / Ed. by R.N.Castle. -New York: J. Wiley, Sons, Inc., 1973. -Ch. III.
6. Takaya M. // Yakugaku Zasshi. -1988. -**108**, № 9. -P. 911—915.
7. Castle R.N., Seese W.S. // J. Org. Chem. -1958. -**23**, № 10. -P. 1534—1538.
8. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Луцюк А.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 107—110.
9. Попов А.Ф., Гельбина Ж.П. // Реакц. способность орган. соединений. -1979. -**50**, № 2. -С. 151—156.
10. Попов А.Ф., Кравченко В.В., Пискунова Ж.П. и др. // Там же. -1977. -**59**, № 3. -С. 327—334.
11. Кравченко В.В., Попов А.Ф., Донцова Н.Е. и др. // Журн. орган. химии. -1990. -**26**, № 5. -С. 986—990.
12. Кравченко В.В., Костенко Л.И., Попов А.Ф. и др. // Там же. -1986. -**22**, № 11. -С. 2322—2326.
13. Dury K. // Angev. Chem. -1965. -**77**, № 7. -P. 282—290.
14. Castle R.N., Kaji K. // J. Heterocyclic Chem. -1965. -**2**. -P. 463—472.
15. Kaji K., Nagashima H., Oda H. // Chem. Pharm. Bull. -1984. -**32**, № 4. P. 1423—1432.

ОКИСЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТОЛУОЛА ОЗОНОМ В СРЕДЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

Изучена некаталитическая и каталитическая реакции окисления метилбензолов озоном в среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты. Показано, что в отсутствие катализатора окисление развивается преимущественно по ароматическому кольцу с образованием пероксидов. Введение в систему каталитических добавок ацетата марганца позволяет остановить процесс преимущественно на стадии формирования соответствующих ароматических спиртов в виде ацилированных производных. Применение марганецбромидного катализатора приводит к более глубокому окислению с получением соответствующих бензилидендиацетатов. Рассмотрена возможная схема химических превращений, объясняющая экспериментальные данные.

Конечными продуктами окисления метилбензолов озоном в уксусной кислоте в присутствии ацетата кобальта или марганца являются ароматические карбоновые кислоты [1]. Выделить в этих условиях в качестве целевых продуктов ароматические спирты и альдегиды не удается. В связи с этим изучена возможность торможения окисления на стадии образования соответствующих ароматических спиртов и альдегидов. С этой целью исследовано окисление метилбензолов в среде уксусного ангидрида, который, являясь сильным ацилирующим агентом, взаимодействует со спиртами и альдегидами с образованием устойчивых к действию озона ацетатных производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали уксусный ангидрид квалификации ч.д.а. без предварительной очистки, хроматографически чистые метилбензолы. Окисленные формы металлов и их смеси с бромидом калия получали в условиях исчерпывающего озонирования ацетатов металлов в растворе уксусного ангидрида. Озон синтезировали из воздуха в условиях барьерного разряда [2].

Исследование кинетики и состава продуктов окисления проводили в приборе, представляющем собой термостатированную колонку объемом 0.02 л, снабженную стеклянной мелкопористой перегородкой для диспергирования озоновоздушной смеси. Газовую смесь, содержащую $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л озона, вводили в зону реакции со скоростью 30 л/ч.

Методика определения констант скоростей реакции озона с метилбензолами и продуктами их окисления заключалась в непрерывном пропу-

скании озоновоздушной смеси через термостатированный реактор типа “каталитическая утка” (объем 0.1 л), содержащий растворитель — уксусный ангидрид. После насыщения растворителя озоном вводили определенный объем раствора субстрата. Смешение газовой и жидкой фаз осуществляли встряхиванием реактора со скоростью, позволяющей работать в кинетической области (8 встряхиваний в секунду). Эффективные константы скорости рассчитывали по формуле [2]:

$$k_{\text{эф}} = \frac{\omega ([O_3]_o - [O_3]_k)}{\alpha [O_3]_k^n [ArH]_o^m},$$

где $k_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости, учитывающая все направления атаки озоном, л/(моль·с); ω — скорость газового потока, л/с; α — коэффициент Генри; $[ArH]_o$ — начальная концентрация субстрата, моль/л; $[O_3]_o$ и $[O_3]_k$ — концентрация озона в газовой фазе до и после реактора, моль/л; n, m — порядки реакции по реагирующим соединениям (определены в условиях опытов, $n=m=1$).

Константы скорости реакций метилбензолов и продуктов его превращения с металлами определяли по начальным участкам кинетических кривых расходования реагентов, а концентрацию метилбензолов и продуктов их окисления в растворе — методом ГЖХ [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На примере изомерных нитротолуолов показано, что при 20 °С в условиях некаталитического окисления метилбензолов озоном в уксусном ангидриде основными продуктами реакции, как и в случае окисления в уксусной кислоте [4], являются перок-

Т а б л и ц а 1

Окисление нитротолуолов озоновоздушной смесью в уксусном ангидриде
 $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$, $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.31$ моль/л, $V_p = 0.05$ л)

Соединение	T, °C	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$, моль/л	Продукты окисления метильной группы, %			Пероксиды, %
			Бензил-ацетат	Бензилиден-диацетат	Бензойная кислота	
2-Нитротолуол	20	1.27	7.2	3.5	0.0	87.5
		0.00	0.65	2.25	6.3	88.4
3-Нитротолуол	20	1.27	9.3	22.82	0.0	65.7
		0.00	0.5	5.1	25.6	65.8
4-Нитротолуол	20	1.27	9.2	23.25	0.0	66.5
		0.00	0.55	4.85	26.5	66.1
3,4-Динитротолуол	30	1.27	10.2	32.0	0.0	56.1
2,4-Динитротолуол	30	1.27	8.5	24.2	0.0	58.4
2,6-Динитротолуол	30	1.27	4.2	5.1	0.0	89.6

Т а б л и ц а 2

Константы скорости реакции озона с 4-нитротолуолом и продуктами его окисления при 20 °C

Соединение	$[\text{ArCH}_3]_0 \cdot 10^2$	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^4$	$k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, л/моль·с
	моль/л		
4-Нитротолуол	5.3 +27.1	0.23 +0.46	10.0
4-Нитробензиловый спирт	2.6 +14.2	1.9 +4.0	30.0
4-Нитробензальдегид	3.8 +21.9	2.1 +4.8	40.0
4-Нитробензилацетат	2.6 +12.5	2.3 +4.6	3.8
4-Нитробензилидендиацетат	5.3 +27.8	2.1 +4.8	1.9

сидные соединения и соответствующие нитробензойные кислоты. В значительно меньшем количестве образуются нитробензилацетаты и нитробензилидендиацетаты (табл. 1). Полученные пероксиды являются продуктами деструкции ароматического кольца и представляют собой олигомеры, растворимые в тетрахлорметане, уксусной кислоте и ее ангидриде, отличаются устойчивостью к действию озона и активно взаимодействуют с иодидом калия и гидроксидом натрия.

Состав продуктов озонирования нитротолуолов по метильной группе меняется в присутствии серной кислоты: среди продуктов окисления с сохраненной ароматической структурой преобладают продукты неполного окисления — соответствующие бензилацетаты и бензилиденди-

ацетаты. Нитробензойные кислоты в продуктах реакции в данных условиях не обнаружены. По-видимому, введение каталитических добавок серной кислоты позволяет значительно ускорить реакцию ацилирования спиртов и альдегидов в момент образования, переводя их в более устойчивую к действию озона форму (табл. 1,2).

Селективное окисление аренов без разрушения ароматического кольца возможно в присутствии добавок, способных во время озонирования служить донорами электронов. В качестве таких добавок были использо-

ваны соли марганца и кобальта. Выбор этих металлов определялся тремя факторами: скоростью их взаимодействия с озоном (табл. 3), величиной окислительно-восстановительного потенциала пары M^+/M ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+} = 1.51$; $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1.81$ [5]) и соотношением скоростей реакции исходных соединений с озоном и окисленной формой металла (табл. 3). При озонировании нитротолуолов в уксусном ангидриде в присутствии соединений Mn (II) и серной кислоты в значительной мере предотвращается озонолиз ароматического кольца, и реакция проходит по метильной группе с образованием бензил-

Т а б л и ц а 3

Константы скорости взаимодействия озона с нитротолуолами, Mn (II), Co (II) и Mn (III) с нитротолуолами в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты при 20 °C ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.27$ моль/л)

Реакция	k , л/моль·с	E , кДж/моль
$\text{O}_3 + \text{Mn}^{2+}$	12.8	24.8
$\text{O}_3 + \text{Co}^{2+}$	1.6	40.5
$\text{O}_3 + 4\text{-нитротолуол}$	$10.0 \cdot 10^{-2}$	19.7
$\text{O}_3 + 3,4\text{-динитротолуол}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	25.8
$\text{Mn}^{3+} + 4\text{-нитротолуол}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	31.7
$\text{Mn}^{3+} + 3,4\text{-динитротолуол}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	34.5

Т а б л и ц а 4

Каталитическое окисление нитротолуолов озоном
(условия см. рис. 1)

Соединение	T, °C	α^* , %	Выход продуктов реакции, %	
			Бензил-ацетат	Бензилиден-диацетат
2-Нитротолуол	30	93.9	48.7	10.2
3-Нитротолуол	20	91.9	53.8	14.4
4-Нитротолуол	20	92.6	59.2	16.5
3,4-Динитротолуол	20	95.0	68.2	22.8
2,4-Динитротолуол	20	94.2	55.3	14.6
2,6-Динитротолуол	30	95.6	40.1	11.2

* α — Степень конверсии.

ацетатов (табл. 4). На примере окисления 4-нитротолуола видно, что бензилидендиацетаты появляются в системе после накопления в ней значительного количества ацетата спирта, что указывает на последовательный характер образования бензилацетата и бензилидендиацетата (рис. 1). Бензойные кислоты в продуктах реакции не обнаружены. Введение в ароматическое кольцо второй нитрогруппы увеличивает селективность окисления по бензилацетату (табл. 4). Так, при окислении 3,4-динитротолуола выход бензилацетата повышается от 59.1 до 68.2 % (табл. 4). Однако нитрогруппы в положениях 2 и 6 вызывают стерические осложнения, которые нейтрализуют их электроноакцепторные свойства, в результате чего селективность окисления 2-нитротолуола и 2,6-динитротолуола по метильной группе снижается (табл. 4).

Несмотря на более высокий окислительно-восстановительный потенциал $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ окисление в присутствии Co(II) сопровождается весьма низкой скоростью расходования нитротолуола (рис. 1). Это связано с тем, что в присутствии серной кислоты Co(III) в первую очередь восстанавливается по реакции с уксусным ангидридом, вследствие чего снижается суммарная скорость окисления нитротолуола в реакциях с Co(III) и озоном. В связи с этим дальнейшие исследования проводили в присутствии соединений марганца.

Изучение реакции взаимодействия Mn(II) с озоном в присутствии серной кислоты показало,

что оно протекает в рамках одноэлектронного механизма [6]:



Mn^{3+} , который образуется в ходе озонирования, активно взаимодействует с нитротолуолами (табл. 3), инициируя селективное окисление по метильной группе [1, 7]:

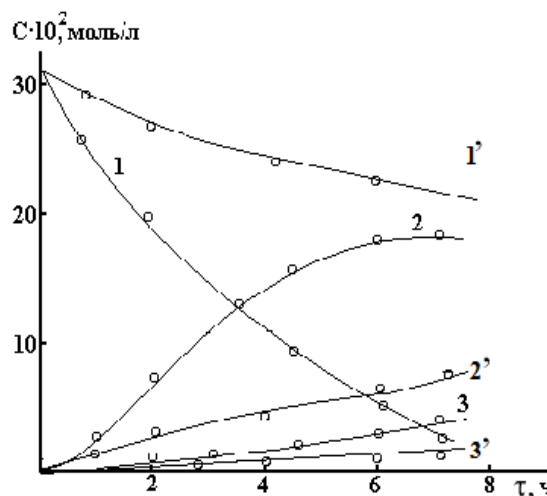
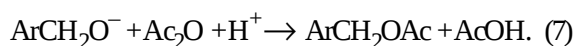
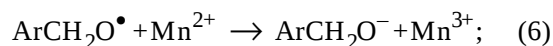
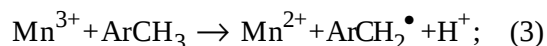


Рис. 1. Кинетические кривые расходования 4-нитротолуола (1, 1'), накопления 4-нитробензилацетата (2, 2') и 4-нитробензилидендиацетата (3, 3') при 20 °C в присутствии: 1–3 — $[\text{MnSO}_4]_0 = 0.14$ моль/л; 1'–3' — $[\text{Co}(\text{Ac})_2]_0 = 0.14$; $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.31$; $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.27$ моль/л.

Поскольку константа скорости взаимодействия озона с нитротолуолами намного превышает константу скорости их окисления трехвалентным марганцем (табл. 3), высокая селективность процесса может быть достигнута лишь при соизмеримых концентрациях субстрата и катализатора (табл. 5).

Состав продуктов окисления по метильной группе существенно зависит от температуры. При 5 °C основными продуктами окисления являются

Т а б л и ц а 5

Влияние концентрации Mn^{2+} на процесс озонирования нитротолуолов при 20 °С (условия см. рис. 1)

Соединение	$[Mn^{2+}]$, моль/л	Продукты реакции, %		S^* , %
		Бензил-ацетат	Бензилиден-диацетат	
4-Нитротолуол	0.08	47.5	10.3	57.8
	0.14	59.2	16.5	75.7
	0.18	58.6	14.0	72.6
2,4-Динитротолуол	0.08	37.5	8.4	45.9
	0.14	55.3	14.6	69.9
	0.18	52.6	15.1	67.8

* Здесь и в табл. 6 S — селективность окисления по метильной группе.

Т а б л и ц а 6

Влияние температуры на процесс озонирования нитротолуолов (условия см.рис.1)

T, °C	Выход, %				S, %
	Бензил-ацетат	Бензили-дендиацетат	Бензаль-дегид	Бензойная кислота	
4-Нитротолуол					
6	58.4	15.7	2.1	Следы	76.2
20	59.2	16.5	—	Следы	75.7
40	51.5	13.3	—	10.7	75.5
2,4-Динитротолуол					
5	54.4	14.7	Следы	Следы	69.2
20	55.3	14.6	—	Следы	69.9
40	51.7	12.5	—	5.3	69.5
3,4-Динитротолуол					
5	69.4	6.5	4.3	Следы	80.2
20	72.2	10.6	—	Следы	82.8
40	61.0	10.3	—	10.2	81.5

ся бензилацетаты, бензилидендиацетаты и бензальдегиды. В виде следов обнаружены бензойные кислоты. При повышении температуры вначале наблюдается некоторое увеличение содержания ацилированных продуктов, при этом исчезают бензальдегиды. При температурах 40 °С и выше становится заметным более глубокое окисление с образованием бензойных кислот. Суммарная селективность окисления по метильной группе в изученном температурном интервале практически не меняется (табл. 6).

Активность катализатора повышается при добавке бромидов щелочных металлов. Предварительные исследования показали, что нитротолуолы в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора и серной кислоты при 30 °С молекулярным кислородом не окисляются, а в присутствии озона марганецбромидный катализатор проявляет высокую активность, и окисление начинается сразу с высокой скоростью (рис. 2). В этом случае, в отличие от катализа соединениями марганца, основными продуктами реакции являются нитробензилидендиацетаты. В растворе в незначительном количестве обнаружены нитробензилбромиды и нитробензилацетаты (табл. 7). Нитробензойные кислоты в продуктах реакции не найдены.

Повышение каталитической активности соединений марганца в присутствии бромида натрия связано с образованием марганецбромидного комплекса $Mn^{2+}Br^-$ [8], который окисляет молекулу субстрата с более высокой скоростью, чем Mn^{3+} (табл. 3 и 8).

Схему инициирования окисления нитротолуолов в присутствии марганецбромидного катализатора можно представить в виде [8]:

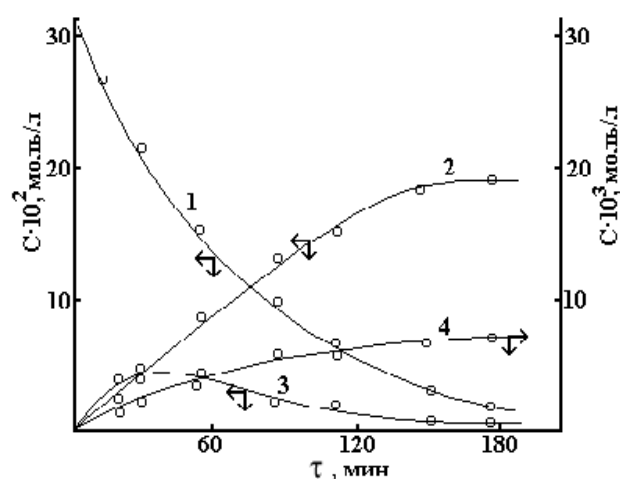
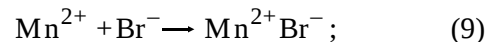
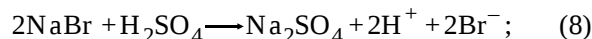


Рис. 2. Кинетические кривые расходования 2-нитротолуола (1), накопления 2-нитробензилидендиацетата (2), 2-нитробензилацетата (3) и 2-нитробензил-бромид (4) при 30 °С. ($[ArCH_3]_0 = 0.31$; $[H_2SO_4]_0 = 1.2$; $[MnSO_4]_0 = 0.1$; $[NaBr]_0 = 0.11$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л). $V_{ж} = 0.05$ л; скорость газового потока — 0.01 л/с.

Т а б л и ц а 7

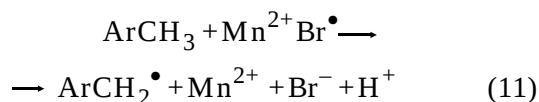
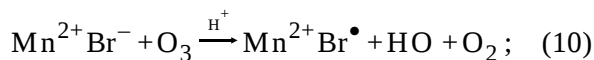
Окисление нитротолуолов озонем в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора (условия см. рис. 2)

Соединение	T, °C	Состав реакционной смеси после окисления, моль/л			
		Нитро-толуол	Бензил-ацетат	Бензил-бромид	Бензилиден-диацетат
2-Нитротолуол	30	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	0.19
3-Нитротолуол	20	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	0.24
4-Нитротолуол	20	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	0.27
3,4-Динитротолуол	20	$0.3 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	0.35
2,4-Динитротолуол	20	$0.4 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	0.31
2,6-Динитротолуол	30	$0.9 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	0.25

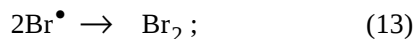
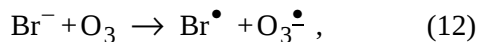
Т а б л и ц а 8

Активационные параметры и константы скорости реакций нитротолуолов с Mn^{2+} в присутствии $NaBr$ при 20 °C

Соединение	$k \cdot 10^2$, л/моль·с	E, кДж/моль
2-Нитротолуол	1.5	34.2
3-Нитротолуол	3.2	31.3
4-Нитротолуол	4.0	29.5
3,4-Динитротолуол	2.1	33.8



и далее по схемам (4)–(7) до образования бензилидендиацетата. Появление в системе бензилбромидов объясняется протеканием реакций:



Максимальный выход бензилидендиацетатов достигается при соотношении $[Br^-]/[Mn^{2+}] = 1:1$ и температуре 20 °C (30 °C для 2- и 2,4-нитротолуолов).

В отличие от нитротолуолов при озонировании изомерных гидрокситолуолов аналогичные результаты могут быть получены при предварительном ацилировании гидроксильной группы в

молекуле субстрата. В отсутствие катализатора окисление ацетокситолуолов в среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты протекает в основном с образованием продуктов разрушения ароматического кольца — пероксидов мономерной структуры. И лишь в условиях катализа ацетатом марганца при температуре 0–5 °C ацетокситолуолы окисляются до ацетоксибензиловых спиртов в виде соответствующих ацетоксибензил-ацетатов с выходом от 48 до 59 % в зависимости от строения субстрата. В реакционной массе также идентифицированы следы ацетоксибензилидендиацетата; ароматическая кислота в оксидате не обнаружена (рис. 3). Среди продуктов неароматического характера найдены мономерные пероксиды, доля которых составляет 36–47 % (рис. 3).

В присутствии более активного марганецбромидного катализатора окисление начинается сразу с максимальной скоростью. При этом ацетоксибензилидендиацетат накапливается с высокой скоростью с первых минут реакции. Параллельно в растворе в небольших количествах образуется ацетоксибензилбромид и ацетоксибензилацетат, а в отходящих газах присутствует молекулярный бром. Ацетоксибензойная кислота в продуктах

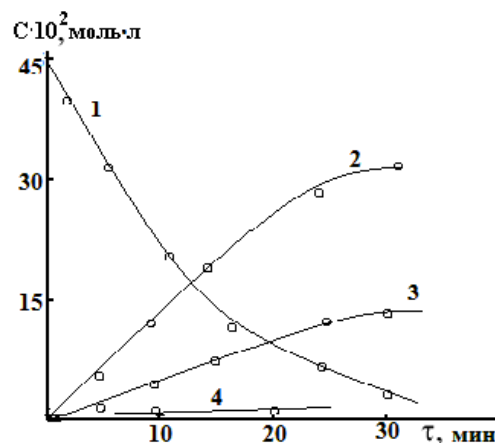


Рис. 3. Кинетические кривые расходования 4-ацетокситолуола (1) и накопления 4-ацетоксибензилацетата (2), пероксидов (3), 4-ацетоксибензилидендиацетата (4) при 5 °C. $[ArCH_3]_0 = 0.45$; $[H_2SO_4]_0 = 1.2$; $[MnSO_4]_0 = 0.1$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_{ж} = 0.05$ л; скорость газового потока — 0.01 л/с.

реакции не обнаружена. Выход ацетоксибензилидендиацетата в этих условиях колеблется от 61 до 67 % (табл. 9).

Т а б л и ц а 9

Окисление ацетокситолуолов озоном в уксусном ангидриде в присутствии марганецбромидного катализатора (условия см. рис. 3)

Соединение	Состав реакционной смеси после окисления, моль/л			
	Пероксид	Бензил-ацетат	Бензил-бромид	Бензилидендиацетат
2-Ацетокситолуол	$9.9 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	0.28
3-Ацетокситолуол	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$	0.32
4-Ацетокситолуол	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-2}$	0.33

Таким образом, показана возможность торможения процесса озонирования метилбензолов на стадии образования промежуточных продуктов окисления по метильной группе — соответствующих ароматических спиртов и альдегидов с озоном в присутствии стоп-реагента. В среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты и ацетата марганца преимущественно формируются соответствующие бензиловые спирты в ацилированной форме. Добавление в систему бромидов щелочных металлов приводит к более глубокому окислению с образованием соответствующих бензилидендиацетатов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено некаталітичну і каталітичну реакції окислення метилбензолів озоном у середовищі оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти. Показано, що у відсутності катализатора окислення розвивається переважно по ароматичному кільцю з утворенням пероксидів. Введення в систему каталітичних добавок ацетату марганцю дозволяє зупинити процес переважно на стадії формування відповід-

них ароматичних спиртів у вигляді ацильованих похідних. Застосування марганецьбромідного катализатора приводить до більш глибокого окислення з отриманням відповідних бензилидендиацетатів. Розглянуто можливу схему хімічних перетворень, яка пояснює експериментальні дані.

SUMMARY. Studied the catalytic and non-catalytic oxidation reaction of methylbenzenes ozone in acetic anhydride in the presence of sulfuric acid. It is shown that in the presence of catalyst oxidation develops mainly in the aromatic ring with the formation of peroxides. Introduction to the catalytic metal additives variable degree of oxidation of bromide ions and allows you to stop the process at the stage of formation of the corresponding aromatic alcohols and aldehydes as derivatives. On the basis of analysis of experimental data the mechanism of ozonation methylbenzenes in acetic anhydride.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. -Луганск: Восточноукраин. национ. ун-т им. В.Даля, 2009.
2. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
3. Galstyan S.G., Tyupalo N.F., Galstyan A.G. // Petroleum Chem. -2011. -51, № 3. -Р. 223—226.
4. Галстян А.Г., Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф. // Нефтехимия. -1998. -38, № 2. -С. 147—150.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1967.
6. Переплетчиков М.Л., Тарунина В.Н., Тарунин Б.И., Александров Ю.А. // Журн. общ. химии. -1985. -55, № 3. -С. 487—491.
7. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
8. Бухаркина Т.В., Гавриленко Н.Д., Дигуров Н.Г., Князева Н.А. // Кинетика и катализ. -1978. -19, № 2. -С. 506—510.

Институт химической технологии Восточно-украинского национального университета им. В.Даля, Рубежное

Поступила 30.01.2014

В.С.Дутка, В.Б.Щодрий, Ю.В.Дутка

ТЕРМІЧНИЙ РОЗКЛАД ДИДЕКАНОЇЛДИПЕРАДИПІНАТУ В ЗМІШАНИХ РОЗЧИННИКАХ

Вивчено кінетику термічного розкладу дидеканоїлдиперадипінату в різних органічних розчинниках та їхніх сумішах. Показано, що первинний гомолітичний розклад О–О-зв'язку супроводжується реакціями ланцюгового індукваного розкладу. Визначено ефективні константи швидкості та енергії активації досліджуваної реакції. Встановлено, що сольватація пероксидної групи впливає на ефективні константи швидкості реакції термолізу.

ВСТУП. Органічні пероксиди широко застосовують як джерела вільних радикалів у багатьох процесах. Радикальні реакції часто проходять в органічних розчинниках, тому інформація про швидкість термічного розкладу пероксидів у різних середовищах може бути корисною при проведенні таких процесів. Згідно з літературними даними, на швидкість термічного розкладу суттєво впливає реакційне середовище, в якому перебігає процес [1, 2]. Використовуючи відоме рівняння Коппеля–Пальма, автори робіт [3, 4] запропонували кореляційне рівняння, яке зв'язує основні фізико-хімічні параметри з константами швидкості термолізу органічних ініціаторів. Однак однозначної відповіді на вплив реакційного середовища на швидкість термолізу пероксидів немає. Крім того, в літературі відсутні дані про вплив розчинників на процеси термічного розкладу поліпероксидних сполук. Пероксиди, які містять декілька пероксидних груп у молекулі, мають переваги перед традиційними монопероксидними ініціаторами [5, 6].

Поліпероксиди успішно застосовують для одержання блок-кополімерів, полімерів з високими молекулярними масами, модифікації поверхні дисперсних мінералів [7]. Вплив реакційного середовища на швидкість терморозкладу таких пероксидних сполук недостатньо досліджений, хоча можна очікувати, що наявність у молекулі декількох пероксидних груп буде накладати ряд особливостей на процеси радикалоутворення в різних умовах. У літературі відсутні результати з вивчення термічного розкладу в змішаних розчинниках, хоча в багатьох випадках при проведенні радикальних процесів реакції відбуваються в середовищах, які складаються з суміші декількох розчинників. Тому мета нашого дослід-

ження — вивчення швидкості термічного розкладу пероксиду в сумішах розчинників, які характеризуються різною сольватаційною здатністю. Крім того, в нашій роботі наведені результати термічного розкладу дидеканоїлдиперадипінату (ДП) в деяких органічних розчинниках. Результати такого дослідження можуть бути корисні для розрахунку радикальних процесів, які перебігають у різних середовищах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дипероксид — дидеканоїлдиперадипінат синтезували реакцією пероксидеканової кислоти з дихлорангідридом адипінової кислоти в присутності піридину [5]. Після синтезу отриманий препарат багаторазово промивали водою, висушували та перекристалізовували з суміші ацетон—гексан. Після перекристалізації вміст основного компонента в зразках досліджуваного ДП, згідно з даними йодометрії, був не менше 98.5 %. Розчинники, які використовували в дослідженнях, очищували та фракціонували в атмосфері аргону, згідно з методиками [8, 9]. Швидкість термолізу ДП визначали, застосовуючи ампульну методику. В ампулу об'ємом 20 мл вводили розчин ДП заданої концентрації, продували аргонном та запаювали. Ампули поміщали в термостат, температура в якому підтримувалась з точністю ± 0.05 °C. Через певні проміжки часу ампули виймали з термостату, різко охолоджували, відкривали та аналізували на вміст ДП, який не розкладався йодометрично [10]. Ця методика дає добре відтворювані надійні результати і дозволяє визначати константи швидкості розкладу з точністю ± 3 %. Кінетичні дослідження проводили при температурах в інтервалі 333—353 К.

У всіх досліджуваних розчинниках процес термодеструкції ДП добре описується кінетич-

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості термолізу ДП у досліджуваних розчинниках (вихідна концентрація дипероксиду — 0.025 моль/л)

Розчинник	$k_{\text{эф}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}; \Delta k = \pm 0.03 k$					k_i	σ	$E_{\text{ак}}^*$
	333 К	338 К	343 К	348 К	353 К	353 К	353 К	
Тетрахлорметан	—	1.38	2.65	5.35	10.8	10.4	0.037	132.6
Гексан	—	1.30	2.85	6.40	11.3	10.6	0.062	137.8
Пропіонова кислота	—	2.90	5.81	11.3	22.5	22.4	0.004	131.9
Етилацетат	—	3.78	7.77	13.5	24.7	21.8	0.117	124.2
Діоксан	3.82	6.15	12.6	20.9	37.2	29.3	0.212	115.6
ДМФА	6.77	12.1	21.6	38.1	66.3	52.9	0.202	113.7
Пропанол-2	17.7	31.4	56.3	118	213	68.8	0.677	126.3
Хлорбензол	1.30	2.78	5.58	10.6	20.9	18.8	0.100	136.7
Дихлоретан	2.79	5.33	9.92	19.8	40.3	29.3	0.273	132.5
Дибутиловий ефір	4.04	8.62	15.6	29.6	57.2	21.5	0.624	128.9
Піридин	—	11.1	19.9	35.2	61.1	41.3	0.324	113.0

* Похибка у визначенні $E_{\text{ак}}$ складала ± 5.0 кДж/моль.

ним рівнянням швидкості реакції першого порядку. Сумарні константи швидкості термічного розкладу ($k_{\text{эф}}$) ДП у розчинниках, визначені на початкових стадіях процесу, наведені в табл. 1. Отримані результати вказують на значний вплив реакційного середовища на чисельні значення $k_{\text{эф}}$. Так, термічний розклад ДП при 353 К в пропанолі-2 перебігає з найбільшою швидкістю, тоді як в тетрахлорметані процес проходить приблизно в 20 разів повільніше. За температурними залежностями розраховано сумарні енергії активації процесу термодеструкції ($E_{\text{ак}}$), які лежать у межах 113.7—137.8 кДж/моль і близькі до величин, які наводяться в літературі для діацильних пероксидів [11, 12]. Слід відзначити, що сумарний процес термодеструкції ДП у всіх розчинниках супроводжується реакціями індукованого ланцюгового розкладу. Введення в реакційну суміш ефективного інгібітора вільнорадикальних процесів 2,6-дитретбутил-4-метилфенолу (іонолу) гальмує швидкість термічного розкладу. Числові значення констант швидкості термічного розкладу, знайдені при 353 К у присутності 0.05 моль/л іонолу (k_i) в досліджуваних розчинниках, наведені в табл. 1.

Частку реакцій індукованого розкладу в сумарному процесі (σ) можна знайти за формулою: $\sigma = 1 - k_i/k_{\text{эф}}$. Як і слід було чекати, вклад реакцій ланцюгового індукованого розкладу в сумарний процес залежить від розчинника, в якому проводять процес (табл. 1). У пропанолі-2 та дибутиловому ефірі вклад реакцій індукованого розкладу в сумарний процес є високий і складає більше ніж 60 %. У пропіонової кислоти та тетрахлорметані числові значення величин σ незначні (табл. 1). Слід відзначити, що введення 0.05 моль/л іонолу не повністю гальмує реакції індукованого розкладу. Збільшення вмісту іонолу ($C_{\text{іон}}$) від 0.01 до 0.2 моль/л приводить до зменшення числових величин k (табл. 2). Отримані дані з впливу концентрації іонолу на

величини ефективних констант швидкості термодеструкції ДП добре спрямляються в координатах $\ln k - \ln C_{\text{іон}}$, що дозволило визначити формально-кінетичний порядок за іонолом (m) у кінетичному рівнянні швидкості розкладу ДП за наявності іонолу. Як і слід було очікувати, величини m залежать від розчинника, в якому проводили термоліз ДП, причому в дибутиловому ефірі числове значення m — найбільше, тоді як у діоксані та дихлоретані відповідні параметри практично однакові та більш як в три рази менші. Різні числові значення величин m свідчать про різні механізми виходу з “клітки” розчинника.

Результати дослідження складу змішаного розчинника на ефективну константу швидкості

Т а б л и ц я 2

Сумарні константи швидкості термолізу дидеканоїлдиперадипінату та кінетичний порядок за іонолом (m) при 353 К

Розчинник	Концентрація іонолу, моль/л ($k_{\text{эф}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}; \Delta k = \pm 0.03 k$)						$-m$
	0	0.01	0.025	0.05	0.10	0.20	
Дибутиловий ефір	52.2	36.2	27.1	21.5	16.2	12.2	0.39
Дихлоретан	40.3	34.8	31.4	29.3	26.6	24.8	0.12
Діоксан	37.2	35.1	32.8	29.3	27.8	26.0	0.11

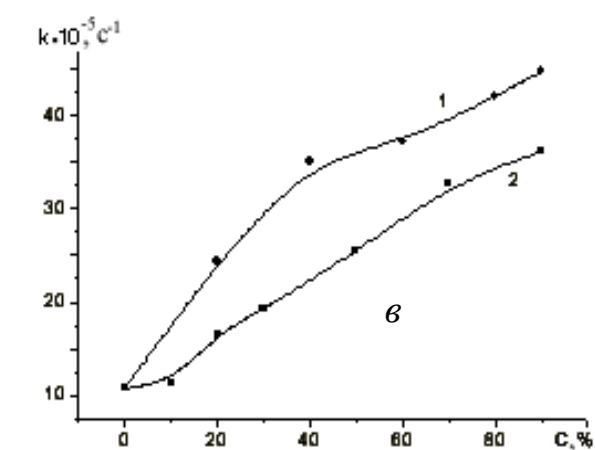
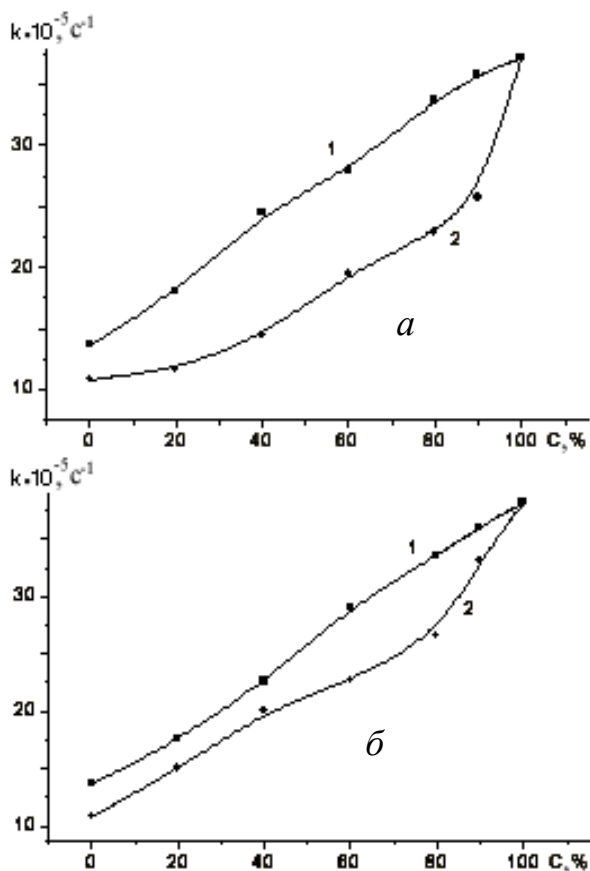


Рис. 1. Вплив складу бінарних розчинників гексан—діоксан (1), тетрахлорметан—діоксан (2) (а); гексан—оцтова кислота (1), тетрахлорметан—оцтова кислота (2) (б); тетрахлорметан—пропанол-2 (1), тетрахлорметан—ДМФА (2) (в) на ефективну константу швидкості термолізу ДП ($T = 353\text{K}$, $C_{\text{ДП}} = 0.025$ моль/л).

термічного розкладу ДП наведені на рис. 1. Додавання до розчину гексану діоксану (рис. 1,а) або оцтової кислоти (рис. 1,б) приводить до зростання ефективної константи швидкості термолізу. Причому залежність k від об'ємної частки (C , %) доданого до гексану діоксану чи оцтової кислоти є лінійною. Якщо додавати діоксан або оцтову кислоту до тетрахлорметану, то залежність $k_{\text{еф}}$ від C суттєво відрізняється від лінійної (рис. 1,а,б). Автори роботи [13] на основі фізико-хімічного аналізу зробили висновок про те, що тетрахлорметан утворює з пероксидом комплексну сполуку. Очевидно, і в нашому випадку формується такий комплекс, що і проявляється на залежностях ефективних констант швидкості термолізу від вмісту діоксану чи оцтової кислоти. У випадку додавання до розчину ДП у тетрахлорметані ДМФА чи пропанолу-2 (рис. 1,в) залежності більш складні. Зростання вмісту ДМФА в розчині ДП в тетрахлорметані приводить до росту величини k . При цьому ця залежність лінійна.

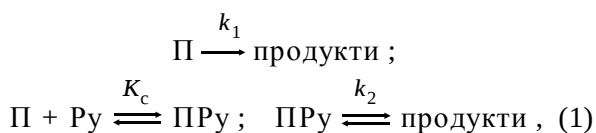
Слід відзначити, що ДМФА може утворювати комплекси з пероксидними сполуками. У випадку пероксидеканової кислоти методом полярографії виявили утворення декількох не ковалентних лабільних сполук пероксиду з ДМФА [14]. Імовірно, і в нашому випадку формуються такі проміжні сполуки, що і відображається на залежності числових значень k від концентрації ДМФА. Збільшення вмісту пропанолу-2 в розчині ДП у тетрахлорметані від 0 до 40 % об. приводить до суттєвого зростання ефективної константи швидкості термолізу ДП, що обумовлено збільшенням вкладу реакцій ланцюгового індукованого розкладу в сумарний процес. Частка реакцій індукованого розкладу ДП у тетрахлорметані складає 0.037, тоді як в пропанолі ця величина складає 0.677 (табл. 1). Подальше збільшення вмісту пропанолу-2 в суміші від 40 до 100 % об. приводить до лінійної залежності k від C (рис. 1,в). Зважаючи на невелику швидкість терморозкладу ДП та практичну відсутність індукованого ланцюгового розкладу в тетрахлорметані (табл. 1), можна стверджувати, що цей розчинник має слабкі інгібуючі властивості.

Відомо [15], що деякі розчинники, зокрема аміни, можуть утворювати комплекси з пероксидами, які здатні чинити суттєвий вплив на кінетику процесу термолізу. В роботі [16] встановлено, що піперидин з пероксидом бензоїлу (ПБ)

в розчині ДМФА утворює комплекс з досить великим значенням ΔH комплексоутворення (-117 кДж/моль), тоді як в тетрахлорметані утворення комплексу не спостерігали.

Калориметричні дослід з вивчення реакції комплексоутворення пероксидів з піридином (Py) показали, що ентальпії процесу невеликі (-7.1 — 3.4 кДж/моль). Виходячи з результатів калориметричних досліджень, автори роботи зробили висновок про те, що ефекти комплексоутворення ПБ з Py за величиною не відрізняються від сольватації молекул пероксиду. В роботі [16] фізико-хімічними методами визначено, що в системі Py—пероксид енантилу сполуки не утворюються. При дослідженні терморозкладання елементоорганічних пероксидів підгрупи силіцію в присутності амінів виявлено вплив комплексів пероксид—Py на процес термолізу [17]. Результати наших дослідів також свідчать про суттєвий вплив на реакцію термодеструкції комплексоутворення дипероксид—Py.

Враховуючи здатність діацильних пероксидів до утворення комплексів з Py, можна запропонувати схему термодеструкції:



де П — молекула дипероксиду; Py — молекула піридину; k_1 — константа швидкості термолізу пероксиду у „вільному” стані; k_2 — константа швидкості розкладання дипероксиду, зв’язаного в комплекс з Py; K_c — константа рівноваги утворення комплексу.

Виходячи із запропонованої схеми, легко отримати рівняння для сумарної швидкості розкладу:

$$k_{\text{еф}} = \frac{k_1 + k_2 K_c [\text{Py}]}{1 + K_c [\text{Py}]}, \quad (2)$$

де [Py] — концентрація піридину.

Рівняння (2) перетворимо до вигляду, зручного для знаходження числових значень k_2 та K_c :

$$\frac{k_1}{k_{\text{еф}} - k_1} = \frac{k_1 + k_2 K_c [\text{Py}]}{1 + K_c [\text{Py}]}. \quad (3)$$

З метою перевірки запропонованої схеми були проведені дослід з визначення швидкості

термодеструкції ДП — в етилацетаті, тетрахлорметані та хлорбензолі з різним вмістом Py в реакційній суміші. Результати вивчення впливу Py на швидкість терморозкладання ДП у досліджуваних системах наведені на рис. 2.

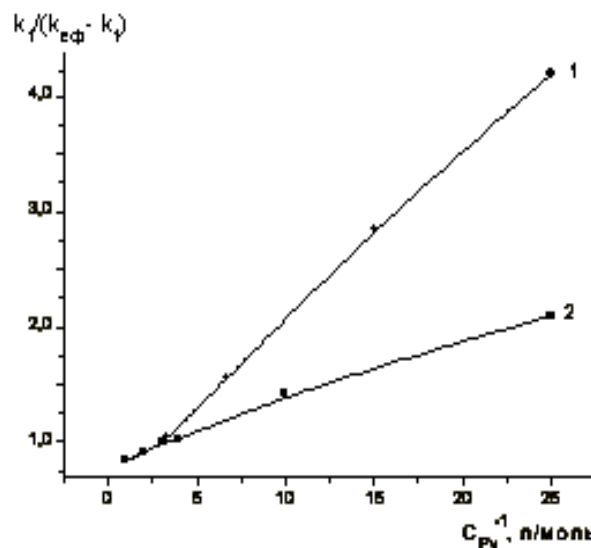


Рис. 2. Залежність $k_1/k_{\text{еф}} - k_1$ від оберненої концентрації піридину в розчині: 1 — тетрачлорметан; 2 — хлорбензен ($T = 348$ К, вихідна $C_{\text{ДП}} = 0.025$ моль/л).

Залежність $k_1/k_{\text{еф}} - k_1$ від $[\text{Py}]^{-1}$ для дослідів у хлорбензені та тетрачлорметані має лінійний характер, що вказує на вірність запропонованої схеми термолізу пероксидів у присутності Py. Для дослідів з термічного розкладу дипероксиду в етилацетаті за наявності різного вмісту піридину, як і у випадку хлорбензену і тетрачлорметану, вказана залежність також є лінійною. За отриманими залежностями було визначено величини k_2 та K_c (табл. 3). Числові значення величини k_2 та K_c залежать від природи розчинника, в якому перебігає процес термолізу, що вказує на вплив комплексоутворення пероксид—Py та сольватації пероксиду на процес терморозкладу. Для розчинника, здатного до специфічної та неспецифічної сольватації, — етилацетату числові значення K_c невеликі, тоді як для хлорбензену та тетрачлорметану, у яких сольватаційні властивості виражені слабше, константи комплексоутворення значно більші. Константи швидкості термолізу k_2 для пероксиду, зв’язаного в комплекс з піридином в етилацетаті та хлорбензені, близькі, тоді як для тетрачлорметану ця величина менша.

Т а б л и ц я 3

Величини k_1 , k_2 та K_c для реакції термодеструкції ДП у досліджуваних розчинниках за наявності піридину ($T = 348\text{ K}$)

Розчинник	k_1	k_2	K_c , л/моль
	$\cdot 10^5, \text{ c}^{-1}$		
Тетрахлорметан	5.35	14.0	3.51
Хлорбензен	10.6	20.7	25.3
Етилацетат	13.5	21.9	0.386

Фізико-хімічними методами в роботі [13] доведено, що тетрахлорид вуглецю з пероксидом енантилу здатний утворювати аддукт складу 1:1 або 2:1. Ця властивість тетрахлориду вуглецю проявляється і в наших дослідках, внаслідок чого спостерігається зменшення числових значень k_2 та K_c у порівнянні з близьким за сольватуючою здатністю розчинником хлорбенzenом. Згідно з отриманими даними, у всіх випадках тетрахлорметан може стабілізувати пероксидну групу, що проявляється гальмуванням швидкості термодеструкції ДП за наявності цього розчинника.

Таким чином, сольватація та здатність утворювати комплекси пероксидної групи з молекулами розчинника може суттєво впливати на процес термічного розкладу.

РЕЗЮМЕ. Изучена кинетика термического разложения дидеканоилдиперацидипината в различных органических растворителях и их смесях. Показано, что первичное гомолитическое разложение O—O-связи сопровождается реакциями цепного индуцированного распада. Определены эффективные константы скорости и энергии активации исследуемой реакции. Установлено, что сольватация пероксидной группы влияет на эффективные константы скорости реакции термолитиза.

Львівський національний університет
ім. Івана Франка

SUMMARY. Kinetic of thermal decomposition of dydecanoildyperedipinate in different organic solvents and their mixtures have been studied. It is showed, that a primary homolytic decomposition of O—O bond is accompanied with reaction of chain induced decomposition. Effective rate constant and energy of activation of a research reaction have been calculated. It was found that solvation of peroxide group impact on effective rate constant of thermolysis reaction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. // Успехи химии. -2003. -72, № 11. -С. 1055—1080.
2. Дутка В.С. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 9. -С. 64—67.
3. Мидяна Г.Г., Макитра Р.Г., Пальчикова Е.Я. // Журн. орган. химии. -2004. -40, №10. -С. 1459—1463.
4. Макитра Р.Г., Полюжин И.П., Головата И.П. // Журн. общ. химии. -2005. -75, № 2. -С. 196—200.
5. Дутка В.С., Ковальский Я.П., Панкевич Р.В. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 4. -С. 429—433.
6. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972.
7. Воронов С.А., Варваренко С.М. Пероксидовмісні молекули на межі розділу фаз. -Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
10. Антоновский В.Л., Бузуланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978.
11. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. -М.: ИКЦ Академкнига, 2003.
12. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
13. Макитра Р.Г., Иванык М.И., Мизюк В.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1975. -18, № 2. -С. 326—328.
14. Феліцин Н.М., Дутка В.С., Ковбуз М.О., Горбачевська Х.Р. // Укр. хим. журн. -1995. -61, № 8. -С. 80—82.
15. Ковбуз М.А., Артым И.И., Хоткевич А.Б., Сергучев Ю.А. Теорет. и эксперимент. химия. -1984. -20, № 5. -С. 631—633.
16. Вартапетян О.А., Чалтыкян О.А., Хачатрян С.А. // Журн. физ. химии. -1973. -47, № 6. -С. 1371—1373.
17. Горбатов В.В., Яблокова М.И., Александров Ю.А. Журн. общ. химии. -1980. -50, № 10. -С. 2274—2278.

Надійшла 07.03.2014

УДК 544.526 : 542.952.6 : 678.686 : 678.744.33

Т.Ф.Самойленко, Н.В.Ярова, Г.Я.Менжерес, О.О.Бровко**КІНЕТИКА УФ-ІНІЦІЙОВАНОГО ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ
ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК ЗА РІЗНИХ УМОВ ТВЕРДНЕННЯ**

Досліджено особливості перебігу УФ-ініційованої полімеризації епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) і їхніх вихідних компонентів за різних умов тверднення. Методом ІЧ-спектроскопії оцінено ступінь перетворення функціональних груп олігомерів, а за допомогою екстракції — повноту їхнього отверднення. Показано, що полімеризація акрилату відбувається швидше, ніж епоксиду, а ступінь перетворення функціональних груп компонентів у суміші вищий, ніж у вихідних речовинах. Виявлено, що внаслідок інгібувальної дії кисню ефективність полімеризації у відкритій формі суттєво залежить як від вмісту акрилатної складової, так і від товщини плівки та є нижчою, ніж у закритій формі. Знайдено, що наявність у реакційній суміші епоксидного олігомеру знижує інгібувальний вплив кисню і сприяє полімеризації акрилату. Підтверджено, що дані епокси-акрилатні ВПС здатні ефективно утворюватися при наявності лише фотоініціатора катіонної полімеризації.

ВСТУП. Отримання нових типів матеріалів на основі ВПС, які поєднують властивості обох гомополімерів, є актуальним завданням хімії високомолекулярних сполук. Синтезуючи епокси-акрилатні ВПС, вдається поєднати високу швидкість полімеризації акрилатів і стійкість до дії ультрафіолетового (УФ) опромінення акрилатних полімерів з низькою усадкою та хорошою адгезією епоксидів [1—3].

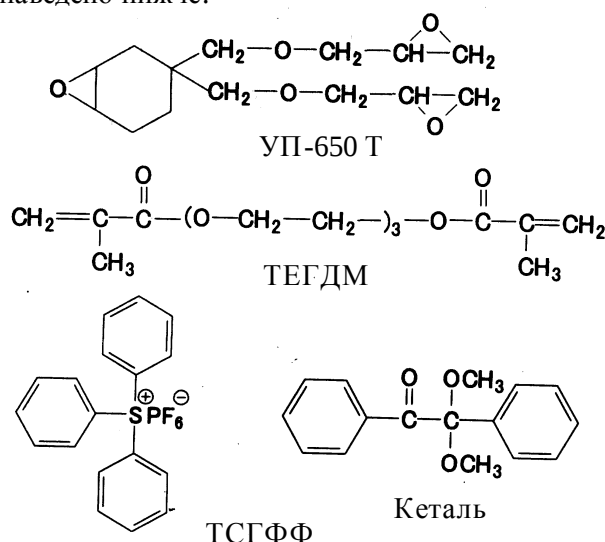
Одним із найпростіших методів одержання одночасних ВПС є фотохімічно ініційована полімеризація суміші багатфункціональних мономерів, які полімеризуються незалежно один від одного (акрилати — за вільнорадикальним механізмом, а епоксиди — за катіонним) [3, 4]. Основними її перевагами, порівняно із термічною полімеризацією, є високі швидкість та ефективність процесу, низький рівень економічних затрат і ризику забруднення навколишнього природного середовища (внаслідок низького споживання енергії та відсутності випарів органічних розчинників) [1, 5].

Відомо, що через інгібування вільнорадикальної полімеризації киснем повітря її переважно проводять при його відсутності [1]. Але оскільки полімеризація на повітрі має низку технологічних переваг, серед яких — зручність при виготовленні захисних покриттів, важливим стає пошук шляхів зниження цього інгібувального впли-

ву. Один із таких прийомів передбачає полімеризацію акрилатів у суміші, де другий компонент виступає бар'єром для дифузії кисню [3, 4]. Зважаючи на це, дослідження впливу епоксидної складової на полімеризацію акрилатів при формуванні ВПС становить значний теоретичний і практичний інтерес. Отже, метою даної роботи є вивчення кінетичних закономірностей ініційованого УФ-випромінюванням синтезу епокси-акрилатних ВПС різного складу за кисневих і безкисневих умов.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для отримання ВПС як епоксидну складову використовували циклоаліфатичну трифункціональну смолу УП-650 Т, яка у своїй структурі містить епоксидні групи різної природи, а як акрилатну — біфункціональний триетилєнглїкольдїметакрилат (ТЕГДМ). Вибір метакрилатного олігомеру пояснюється намаганням вирівняти швидкості полімеризації обох компонентів суміші внаслідок нижчої реакційної здатності метакрилатів порівняно з акрилатами [4]. Компоненти ВПС (УП-650 Т:ТЕГДМ) змішували у масових співвідношеннях 25:75, 50:50 і 75:25. Для фотоініціювання застосовували як комбінацію двох ініціаторів — 2,2-дїметокси-2-фенїлацетифенону (кеталу) та трифенїлсульфонїї гексафлурофосфату (ТСГФФ, 50 %-її розчин у пропїленкарбонатї) у кількостях 3 та 0,5 % від маси реакційної

суміші, так і тільки ТСГФФ. Кеталь ініціює радикальну полімеризацію, а ТСГФФ, окрім ініціювання катіонної полімеризації, здатний генерувати також і активні вільні радикали [6]. Хімічну будову компонентів ВПС та ініціаторів наведено нижче:



Кінетичні закономірності фотополімеризації епокси-акрилатних композицій вивчали методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Спектри УФ-опромінюваних зразків, нанесених тонким шаром на сольову пластину NaCl (відкрита форма) або між двома пластинами (закрита форма), знімали через певні проміжки часу на ІЧ-спектрофотометрі Tensor 37 фірми Bruker (Німеччина) у діапазоні частот від 4000 до 600 cm^{-1} . Джерелом УФ-випромінювання була ртутно-кварцева лампа ДРТ-1000 з інтенсивністю опромінювання на площині поверхні зразка 4 мВт/см².

Для оцінки повноти полімеризації компонентів у ВПС і у вихідних акрилатній та епоксидній сітках вимірювали вміст гель-фракції отриманих зразків. Зразки формували у вигляді плівок: у закритій формі — між двома скляними пластинами, обробле-

ними розчином диметилдихлорсилану в толуені у співвідношенні 2:3 як антиадгезивом, а у відкритій формі — на поверхні скляної пластинки, обробленої силіконовою оливою. Товщину плівок, яка становить 160 мкм, регулювали обмежувачами по боках пластин. Композиції у відкритій формі після УФ-опромінювання ще протягом 15 хв дозатверджували термообробленням при температурі 80 °С для їхнього повного отвердіння.

Вміст гель-фракції затверджених плівок визначали за результатами екстракції у киплячому пропан-2-оні (ацетоні). Зразки розміром 10×10 мм екстрагували в апараті Сокслета протягом 24 год і зважували після 3 год висушування в сушильній шафі при температурі 80 °С для повного видалення залишків розчинника. Масову частку гель-фракції розраховували як середнє арифметичне від значень, отриманих для трьох паралельних проб.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. З метою дослідження формування епокси-акрилатних ВПС попередньо було вивчено фотополімеризацію вихідних УП-650 Т і ТЕГДМ, ІЧ-спектри яких подано на рис. 1.

В ІЧ-спектрі вихідної епоксидної смоли (ЕС) УП-650 Т (рис. 1, крива 3) наявні досить інтенсивні характеристичні смуги двох типів епокси-

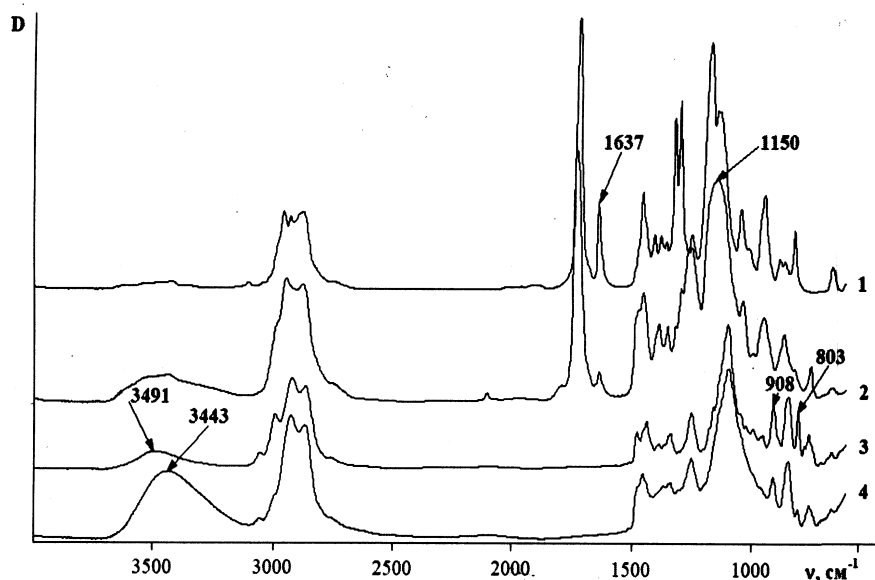


Рис. 1. ІЧ-спектри: вихідного (1) та затвердженого (2) ТЕГДМ; вихідного (3) і затвердженого (4) УП-650Т.

дних груп для УП-650 Т (смуги деформаційних коливань δ  908 cm^{-1} для групи, сполученої з аліфатичною частиною молекули та δ  803 cm^{-1} для епоксигрупи, конденсованої з циклогексановим фрагментом [7]. До коливань в епоксидному циклі також відносять загальні для обох видів груп смуги валентних коливань ν_s при 1253 та ν_{as} — при $840\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ [8—11]. Окрім падіння інтенсивності вищезазначених смуг коливань епоксидних кілець при фотополімеризації, в ІЧ-спектрі ЕС у діапазоні $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ зростає відносна інтенсивність смуги поглинання коливань етерних груп ($\nu\text{ C-O-C}$), які додатково (окрім наявних у структурі УП-650 Т етерних зв'язків гліцидилового угруповання) утворюються при розкритті епоксидних циклів. Значну напівширину цієї смуги автори [11] пояснюють перекриттям близьких симетричних та асиметричних валентних коливань зв'язків C-O . При розкритті оксиранових кілець відбувається зростання інтенсивності смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп при 3490 cm^{-1} , зв'язаних водневими зв'язками, а також її зсув на $40\text{--}47\text{ cm}^{-1}$ у низькочастотний діапазон спектру внаслідок зміни типу водневих зв'язків. Водночас перерозподіляється смуга деформаційних коливань -CH_2 -груп при $1440\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$, яка є складною внаслідок відмінностей у природі різних метиленових груп ЕС [11].

Характеристичною смугою у спектрі сполуки ТЕГДМ (рис. 1, крива 1) є смуга, пов'язана з коливанням подвійних зв'язків $\nu\text{ C=C}$ при 1637 cm^{-1} , інтенсивність якої при полімеризації значно знижується. При полімеризації ТЕГДМ в ІЧ-спектрі відбуваються й інші зміни, зокрема, максимум інтенсивності смуги валентних коливань зв'язку C=O зміщується з 1719 до 1728 cm^{-1} , а дублет смуг деформаційних коливань -CH_2 та -CH_3 -груп при $1300/1319\text{ cm}^{-1}$ заміщується складною смугою з максимумом 1252

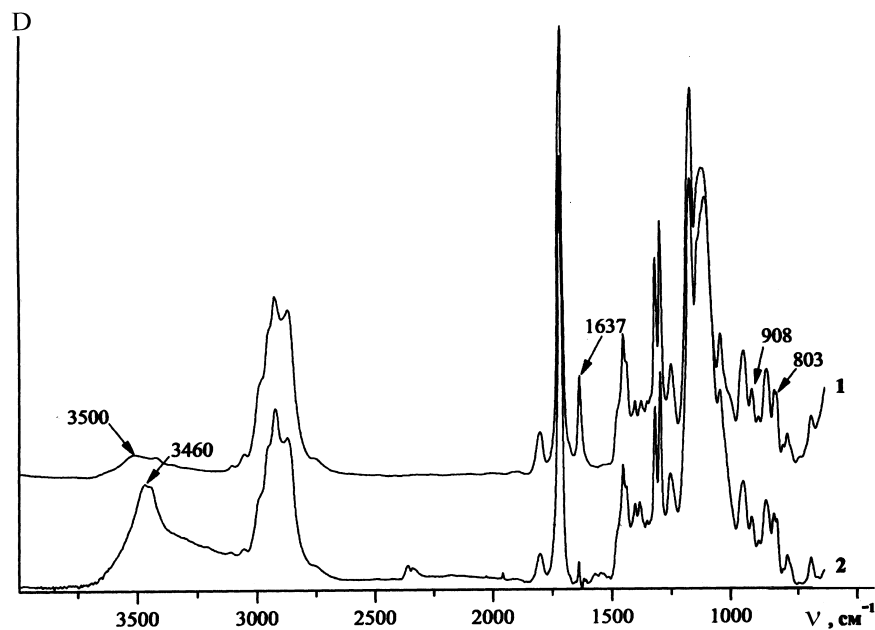


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 — суміші УП-650 Т : ТЕГДМ = 50:50 (3 % ТСГФФ, 0,5 % кеталь); 2 — ВПС УП-650 Т : ТЕГДМ = 50:50 (3 % ТСГФФ, 0,5 % кеталь).

cm^{-1} з одночасним зниженням її інтенсивності. Також дещо уширюється смуга деформаційних коливань метильної групи ($\delta\text{ }1454\text{ cm}^{-1}$), зростає інтенсивність слабкої смуги при 3450 cm^{-1} , яку в довідковій літературі [12] відносять до коливань C=O групи, і практично зникає смуга $\delta\text{ C=C}$ з частотою 815 cm^{-1} , притаманна крутильним деформаційним коливанням подвійного зв'язку акрилатів [13].

На рис. 2 представлено ІЧ-спектри рідкої та затвердженої суміші УП-650 Т і ТЕГДМ з масовим співвідношенням компонентів 50:50 та двома фотоініціаторами у кількостях 3 % за масою для ТСГФФ та 0,5 % для кеталю. На спектрах наявні усі смуги поглинання, що властиві окремим речовинам, характер зміни цих смуг у процесі полімеризації має ті ж самі особливості, що й у спектрах індивідуальних компонентів. Це свідчить про відсутність взаємодії компонентів між собою, а отже, проходження двох незалежних процесів гомополімеризації з формуванням ВПС. Проте варто зазначити, що аналіз ІЧ-спектрів суміші є дещо утрудненим через близькість розташування смуг поглинання епоксидних груп (803 cm^{-1}) і подвійних зв'язків (815 cm^{-1}).

Кінетику фотополімеризації як вихідних сполук, так і епокси-акрилатної ВПС вивчали за змі-

ною відносної інтенсивності характеристичних смуг поглинання — 803 та 908 см^{-1} для епоксидних груп УП-650 Т і 1637 см^{-1} для подвійних зв'язків у ТЕГДМ. Як внутрішній стандарт використали смугу валентних асиметричних коливань $\nu_{as} \text{CH}_2$ з максимумом 2925 см^{-1} . Залежності ступеня перетворення (α , %) даних функціональних груп від часу (τ) наведено на рис. 3.

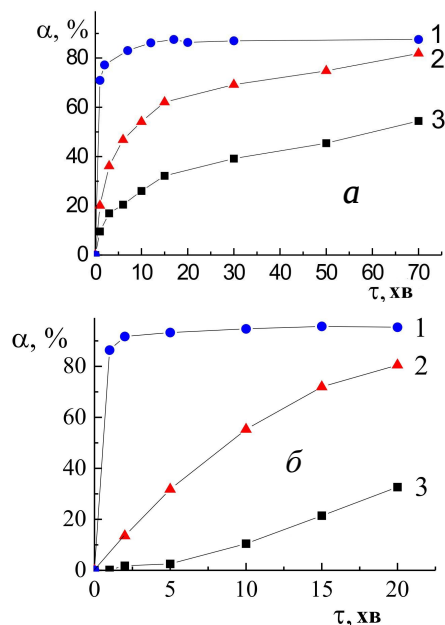


Рис. 3. Кінетичні залежності ступеня перетворення функціональних груп: 1 — подвійних зв'язків 1637 см^{-1} ; 2 — епоксидних груп 803 см^{-1} ; 3 — епоксидних груп 908 см^{-1} ; а — вихідних УП-650 Т і ТЕГДМ; б — ВПС УП-650 Т : ТЕГДМ = 50:50 (3 % ТСГФФ, 0.5 % кеталь).

Отримані результати свідчать про суттєві відмінності у поведінці різних функціональних груп. Найвищу реакційну здатність мають подвійні зв'язки акрилатної складової, ступінь перетворення яких вже через 20 хв опромінення виходить на плато і сягає близько 88 і 96 % для вихідного ТЕГДМ і ТЕГДМ у суміші відповідно. На вищу, порівняно з епоксидами, швидкість фотополімеризації акрилатів вказують і літературні дані [14, 15]. Це призводить до того, що повільніший ріст епоксидної сітки виявляється обмеженим попередньо сформованою акрилатною сіткою [3, 4].

Епоксидні групи обох типів характеризуються нижчим ступенем перетворення, ніж подвійні зв'язки, при чому гірше реагують аліфа-

тичні епоксидні групи (δ 908 см^{-1}). Це пов'язано з відмінностями у хімічній природі епоксигруп різних типів — конденсована з циклогексановим кільцем група характеризується значно більшим внутрішнім напруженням і, як наслідок, виявляє вищу реакційну здатність [16, 17]. До того ж відомо, що при фотополімеризації гліцидилові оксиранові кільця відрізняються тривалим індукційним періодом, а також, внаслідок своєї високої, порівняно із жорсткою аліциклічною структурою, рухливості, під час реакції можуть за допомогою водневих зв'язків утворювати із сусіднім атомом кисню, який входить до складу етерної групи, стабільне псевдо-п'ятичленне кільце, що призводить до зростання енергії активації реакції розкриття епоксидної групи [16].

Циклоаліфатичні оксиранові групи та подвійні зв'язки акрилату у складі композиції реагують інтенсивніше, ніж поодиночі — 80.5 % ступеня перетворення супроти 65 % за 20 хв УФ-опромінення. Це пов'язано з додатковим впливом фотоініціатора полімеризації епоксидів, здатним генерувати вільні радикали, і на протікання полімеризації акрилатів, з одного боку [18], та із сенсibiliзуювальним впливом радикалів на перебіг катіонної полімеризації — з другого [3]. Ще однією причиною такої поведінки олігомерів у суміші може бути сольобілізуювальна і пластифікуювальна дія другого олігомера на полімеризацію першого, яка полягає у зниженні в'язкості реакційного середовища і підвищенні рухливості реагентів [4, 18, 19]. Подібні ефекти спостерігали й інші дослідники, зокрема додавання акрилатної складової — гександіолдіакрилату — до епоксидованого поліізопрену пришвидшувало розкриття епоксидних циклів, внаслідок чого вдалося досягти однакової швидкості формування обох сіток [19, 20], а сумісна полімеризація 3,4-епоксидциклогексилметил-3,4-епоксидциклогексилкарбоксилату з гександіолдіакрилатом зумовила зростання ступеня перетворення подвійних зв'язків акрилату, але водночас — і зниження ступеня перетворення епоксидних груп внаслідок склування швидко сформованої акрилатної структури [20]. У літературі подаються й протилежні результати, які полягають у зниженні швидкостей і зростанні енергій активації при полімеризації в суміші, пояснених зниженням рухливості макроланцюгів внаслідок стеричних і в'язкісних обмежень [21].

Гліцидилові епоксидні групи в досліджуваній суміші полімеризуються майже так само, як і індивідуально — ступінь перетворення становить близько 33 і 35 % відповідно. Такий низький рівень конверсії епоксидних груп цього типу слід, окрім обмежень, зумовлених їхньою хімічною природою, пояснити високою в'язкістю реакційної системи, яка зростає в результаті швидкої полімеризації по більш реакційноздатним функціональним групам та утруднює дифузію олігомера. Наявність значної кількості непрореагованих епоксигруп цього типу спостерігали також і в інших роботах [7, 22].

Відомо, що ініціатор катіонної полімеризації ТСГФФ, окрім протонів при фотолізі утворює також і радикали, внаслідок чого може одночасно ініціювати полімеризацію як за катіонним, так і за вільнорадикальним механізмом [23]. Тому було досліджено можливість його використання для системи УП-650 Т і ТЕГДМ з масовим співвідношенням компонентів 50:50. Залежності ступеня перетворення функціональних груп від часу (τ) в таких умовах тверднення подано на рис. 4.

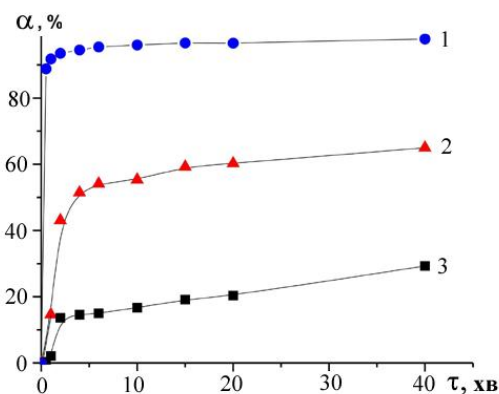


Рис. 4. Кінетичні залежності ступеня перетворення функціональних груп ВПС УП-650 Т : ТЕГДМ = 50:50 (3 % ТСГФФ): 1 — подвійних зв'язків 1637 см^{-1} ; 2 — епоксидних груп 803 см^{-1} ; 3 — епоксидних груп 908 см^{-1} .

Наведені кінетичні залежності показують, що при використанні одного фотоініціатора подвійні зв'язки реагують так само інтенсивно, як і у системі з двома ініціаторами, а ступінь їх перетворення навіть зростає, сягаючи майже 98 %. Водночас ступінь перетворення епоксидних груп дещо знижується (65 і 30 % через 20 хв опромінення для епоксидних груп, сполучених з алі-

фатичним і циклоаліфатичним фрагментами молекули відповідно). Цей факт можна пояснити недостатньою кількістю ініціатора, який в першу чергу витрачається на ініціювання більш швидкого процесу вільнорадикальної полімеризації акрилату.

Щодо цих результатів у літературі також існують суперечливі відомості, оскільки в деяких експериментах [23, 24] було достатньо одного катіонного фотоініціатора, інколи його наявність була не лише економічно доцільною, а ще й технологічно бажаною внаслідок вирівнювання швидкості обох видів полімеризації і утворенню більш гомогенної структури [25], а в інших [2] — спостерігалось занадто повільне утворення радикалів при фотолізі ініціатора, швидкість і ступінь полімеризації виявлялись дуже низькими.

Під час експерименту були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження фотополімеризації епокси-акрилатних композицій на поверхні пластини NaCl, тобто у відкритій формі. Проте виявлено, що в отриманих ІЧ-спектрах суміші УП-650 Т : ТЕГДМ = 50:50 як з одним, так і з двома ініціаторами протягом 1 год УФ-опромінення і ще 30 хв термічного доотверднення майже не відбувалося помітних змін, а сам зразок залишався рідким. Це викликано інгібувальним впливом наявного у повітрі молекулярного кисню на вільнорадикальну полімеризацію [1, 26]. Кисень є бірадикалом, здатним гасити збуджений триплетний стан молекули фотоініціатора, зв'язувати високоенергетичні первинні радикали та реагувати як з радикалами, так і з макроланцюгом, який зростає, утворюючи стабільні та пасивні пероксидні радикали [1, 5]. Внаслідок цього виникає індукційний період, різко падає швидкість полімеризації, тонкі плівки не тверднуть взагалі, а товстіші характеризуються липкою поверхнею і неповним ступенем перетворення [1, 27]. Як відомо, збільшення товщини плівки є одним з визначальних факторів мінімізації інгібувального ефекту кисню [15], тому у тонкому шарі (технологічно необхідному для проведення ІЧ-спектроскопічного аналізу) зразок не полімеризувався, але у товстішому (160 мкм, на скляній підкладці) вдалося одержати плівки з досить високою часткою гель-фракції (78 % для композиції з двома фотоініціаторами і 80 — з одним). Ці та інші результати екстракції плівок в ацетоні, сформованих на основі сумішей різного скла-

ду, як у відкритій (в. ф.), так і закритій (з. ф.) формах, наведені нижче:

ТЕГДМ (з. ф.)	99.45(0.5 % кеталь)	66.53(3 % ТСГФФ)
УП-650 Т : ТЕГДМ (25:75)	96.79(з. ф.)	28.73 (в. ф.)
УП-650 Т : ТЕГДМ (50:50)	96.21(з. ф.)	78.06 (в. ф.)
УП-650 Т : ТЕГДМ (50:50) (3 % ТСГФФ)	98.87(з. ф.)	80.45(в. ф.)
УП-650 Т : ТЕГДМ (75:25)	93.16(з. ф.)	90.55(в. ф.)
УП-650 Т (3 % ТСГФФ)	99.53(з. ф.)	99(в. ф.)

Отримані дані свідчать про високий ступінь отверднення усіх зразків, одержаних без доступу повітря, окрім ТЕГДМ, заполімеризованого при наявності одного ініціатора катіонної полімеризації (66.5 %), що означає неефективність його застосування у випадку окремої полімеризації акрилатів. При аналізі перебігу полімеризації у відкритій формі спостерігається обернено пропорційна залежність ступеня гель-фракції від вмісту акрилатної складової, що простежується на відповідному графіку (рис. 5).

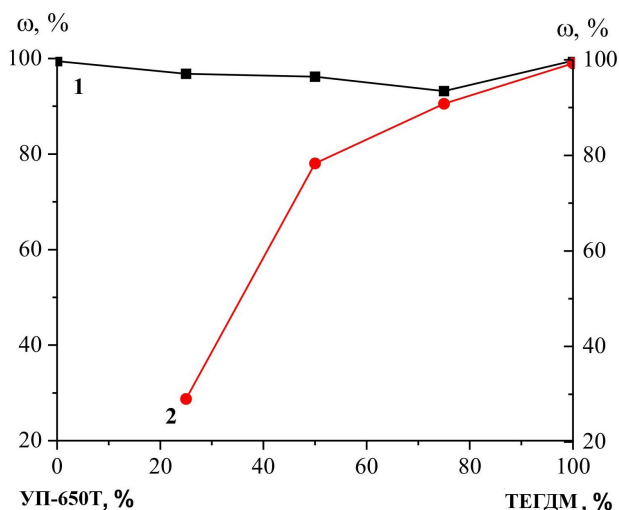


Рис. 5. Залежність вмісту гель-фракції ВПС від складу композицій: 1 — закриті форми; 2 — відкриті форми.

Примітно, що показники гель-фракції перевищують значення ступенів перетворення, розрахованих для окремих функціональних груп. Це може вказувати на наявність значної фізичної взаємодії — водневих зв'язків або вузлових переплетень між ланцюгами різних гомополімерів [28].

ВИСНОВКИ. В результаті проведених досліджень фотоініційованої полімеризації ВПС різного складу на основі епоксидної смоли УП-650 Т і акрилатної смоли ТЕГДМ виявлено, що полімеризація акрилатного компонента характеризується вищим ступенем перетворення, ніж полімеризація епоксидів. Показано, що ключове значення при цьому має природа епоксидних груп — пов'язані з циклоаліфатичним фрагментом епоксигрупи є більш реакційно здатними, ніж ті, що сполучені з аліфатичною. Встановлено, що ступінь перетворення як конденсованих з циклогексановим кільцем епоксидних груп у смолі УП-650 Т, так і подвійних зв'язків акрилату у суміші є вищим, ніж у вихідних речовинах. Виявлено, що полімеризація таких систем підлягає інгібувальній дії кисню, яка посилюється зі збільшенням вмісту акрилатної компоненти та зі зменшенням товщини плівки. Підтверджено, що для полімеризації даних епокси-акрилатних композицій достатньо використовувати один фотоініціатор ТСГФФ, спроможний викликати реакції як катіонної, так і радикальної полімеризації.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности протекания УФ-инициированной полимеризации эпокси-акрилатных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и их исходных компонентов в разных условиях отверждения. Методом ИК-спектроскопии оценена степень превращения функциональных групп олигомеров, а с помощью экстракции — полнота их отверждения. Показано, что полимеризация акрилата происходит быстрее, чем эпоксида, а степень превращения функциональных групп компонентов в смеси выше, чем в исходных соединениях. Обнаружено, что вследствие ингибирующего действия кислорода эффективность полимеризации в открытой форме существенно зависит как от содержания акрилатной составляющей, так и от толщины пленки и является более низкой, чем в закрытой форме. Найдено, что присутствие в реакционной смеси эпоксидного олигомера снижает ингибирующее влияние кислорода и способствует полимеризации акрилата. Подтверждено, что данные эпокси-акрилатные ВПС способны эффективно образовываться в присутствии только фотоинициатора катонной полимеризации.

SUMMARY. The specificities of UV initiated polymerization of epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks (IPN) and their neat components in different curing conditions are studied. A degree of oligomers' func-

tional groups conversion was estimated by means of IR spectroscopy, and their curing completeness — by means of extraction. Acrylate polymerization was shown to proceed faster than epoxide polymerization, and a degree of components' functional groups conversion in a mixture — to be higher than those observed in neat substances. It was found that due to oxygen inhibition effect the effectiveness of polymerization in an open form, which is less than in a closed form, depends significantly on both acrylate component content and on a film thickness. The presence of epoxy oligomer in a mixture was shown to reduce the oxygen inhibition effect and to promote acrylate polymerization. It was confirmed that these epoxy-acrylate IPNs can be effectively formed in the presence of only cationic polymerization photoinitiator.

ЛІТЕРАТУРА

1. Cai Y., Jessop J.L.P. // *Polymer*. -2006. -**47**, № 19. -P. 6560—6566.
2. Decker C., Viet T.N.T., Decker D., Weber-Koehl E. // *Ibid.* -2001. -**42**, № 13. -P. 5531—5541.
3. De Brito M., Allonas X., Croutxe-Barghorna C. et al. // *Prog. Org. Coat.* -2012. -**73**, № 2–3. -P. 186—193.
4. Decker C., Viet T.N.T., Thi H.P. // *Proc. RadTech Europe Conf.* -2001. -P. 213—220.
5. Бабкин О.Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения. -СПб.: Изд-во СПбГУКиТ, 2012.
6. Shichang L.W., Zhou W., Li S., Shi W. // *Eur. Polym. J.* -2008. -**44**, № 6. -P. 1613—1619.
7. Менжерес Г.Я., Дядюша А.Г., Ватулев В.Н. и др. // *Журн. прикл. химии*. -1989. -**62**, № 10. -С. 2348—2352.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
9. Serboli G. // *Kunststoffe Plastics*. -1966. -**13**, № 4. -P. 150.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Плиев Т.Н., Карпов О.Н. Инфракрасные спектры и строение эпоксидов. -Минск: ВИНТИ, 1989.
12. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. -М.: Мир, 1982.
13. Decker C., Bendaikha T. // *J. Appl. Polym. Sci.* -1998. -**70**, № 11. -P. 2269—2282.
14. Udagawa A., Sakurai F., Takahashi T. // *Ibid.* -1991. -**42**, № 7. -P. 1861—1867.
15. Crivello J.V., Bulut U. // *Macromolecules*. -2005. -**38**, № 9. -P. 3584—3595.
16. Sangermano M., Bongiovanni R., Maluceli G., Priola A. // *Surface Coatings Int., Pt B: Coatings Transactions*. -2005. -**88**, № 2. -P. 83—156.
17. Samoilenko T.F., Iarova N.V., Menzheres G.Y., Brovko O.O. // VI Int. conf. "Modern problems of physical chemistry". -Donetsk, 2013. -P. 150.
18. Decker C., Decker D., Viet T.N.T., Xuan H.L. // *Macromol. Symp.* -1996. -№ 102. -P. 63—71.
19. Sangermano M., Carbonaro W., Maluceli G., Priola A. // *Macromol. Mater. Eng.* -2008. -**293**, № 6. -P. 515—520.
20. Lin M.-Sh., Wang M.-W. // *Polym. Int.* -1999. -**48**, № 12. -P. 1237—1243.
21. Клигштейн М.С., Менжерес Г. Я., Дегтярева А.А. и др. // *Высокомолекуляр. соединения*. -1991. -**33**, № 5. -С. 973—978.
22. Бровко О.О., Гончарова Л.А., Штомпель В.І. та ін. // *Полімер. журн.* -2005. -**27**, № 1. -С. 45—50.
23. Кочетов О.О., Бровко О.О., Сергеева Л.М. // *Там же*. -2007. -**29**, № 1. -С. 24—29.
24. Lecamp L., Pavillon C., Lebaudy P., Bunel C. // *Eur. Polym. J.* -2005. -**41**, № 1. -P. 169—176.
25. Voytekunas V.Yu., Ng F.L., Abadie M.J.M. // *Ibid.* -2008. -**44**, № 11. -P. 3640—3649.
26. Nowers J.R., Narasimhan B. // *Polymer*. -2006. -**47**, № 4. -P. 1108—1118.
27. Ritzenthaler S., Girard-Reydet E., Pascault J.P. // *Ibid.* -2000. -**41**, № 16. -P. 6375—6386.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 11.11.2013

М.М.Братичак, Б.Б.Башта, В.А.Дончак, О.Т.Астахова

ОЛІГОМЕРИ НА ОСНОВІ ПІРОМЕЛІТОВОГО ДІАНГІДРИДУ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ЕПОКСИ-ОЛІГОЕСТЕРНИХ СУМІШАХ

Запропоновано методику синтезу із піромелітового діангідриду, поліетиленгліколю ПЕГ-510 та *n*-бутилового спирту олігомеру з карбоксильними групами (КОС) та на його основі за реакцією з пероксидною похідною епоксидної смоли ЕД-24 (ПО) розроблено метод одержання олігомеру, що містить у своїй структурі карбоксильні, гідроксильні та пероксидні групи (ПКОС). Вивчено вплив температури і часу на швидкість протікання реакції між КОС і ПО. Розраховано ефективні константи швидкості такої реакції та визначено енергію активації з використанням як каталізатора бензилтриетиламонію хлористого. Структуру КОС і ПКОС підтверджено хімічними та ІЧ-спектроскопічними методами дослідження. Показано можливість застосування КОС і ПКОС як компонентів епокси-олігоестерних сумішей на основі епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеракрилату ТГМ-3.

ВСТУП. Одним із методів одержання виробів із заданими властивостями на основі полімерних матеріалів є суміщення різних за природою полімерів [1]. Водночас для досягнення необхідних хімічних та фізико-механічних властивостей необхідно, щоб усі компоненти полімерної суміші були хімічно зв'язані в єдину просторовозшити сітку [2]. Тому, в переважній більшості, олігомери (смоли), що використовують для формування виробу, повинні містити функціональні групи, які за кімнатної температури або при нагріванні здатні реагувати між собою [3]. Причому на особливу увагу заслуговують олігомери, що у своїй структурі містять групи, здатні утворювати зшиті структури як за конденсаційними, так і за полімеризаційними механізмами [4].

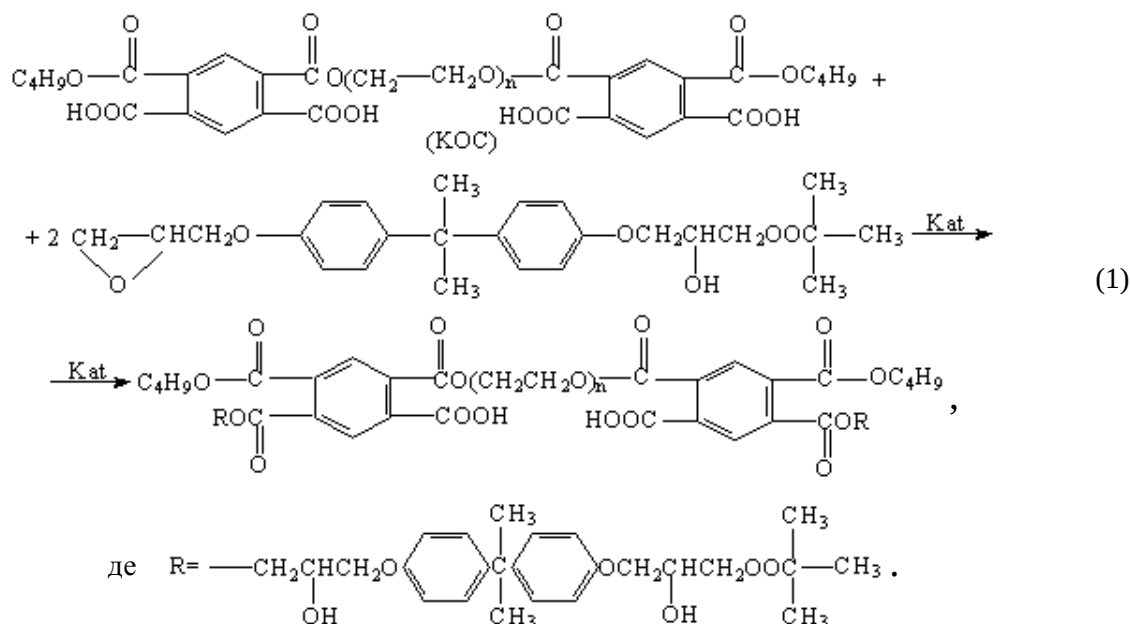
Раніше [5] була описана можливість створення на основі піромелітового діангідриду олігомеру, який одночасно у своїй структурі містить карбоксильні, перестерні, епоксидні та гідроксильні групи. Такий олігомер знайшов застосування як активний компонент епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової діанової епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеракрилату ТГМ-3 [6]. Синтез олігомеру проводили, виходячи із карбоксилвмісного продукту, отриманого з піромелітового діангідриду, поліетиленгліколю ПЕГ-11 і гідропероксиду трет-бутилу та дигліциділового етеру дифенілолпропану [6]. Каталізатором реакції був бензилтриетиламоній хлористий. Утворення олігомеру, в структурі яко-

го знаходяться різні за природою функціональні групи, відбувається внаслідок взаємодії епоксидної групи дигліциділового етеру дифенілолпропану з карбоксильними групами олігомеру на основі піромелітового діангідриду. Продукт з молекулярною масою 1800 г/моль, крім перестерних і гідроксильних груп, містить вільні карбоксильні та епоксидні групи. Присутність у молекулі олігомеру вільних карбоксильних та епоксидних груп призводить до того, що такий продукт у процесі зберігання поступово переходить у нерозчинний стан. Це відбувається внаслідок взаємодії епоксидних груп з карбоксильними. Каталізатором такої реакції є карбоксильні групи олігомеру [7].

У роботі вивчена можливість одержання на основі піромелітового діангідриду олігомеру, який містив би у своїй структурі пероксидні, карбоксильні та гідроксильні групи, але не містив би вільних епоксидних груп (ПКОС), за реакцією (1), наведеною нижче.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. КОС одержували внаслідок взаємодії піромелітового діангідриду (ПМДА) з *n*-бутиловим спиртом та поліетиленгліколем (ПЕГ-510) з молекулярною масою (*M_n*) 510 г/моль у конденсованій фазі за температури 363—393 К.

У реактор, що містить ефективну механічну мішалку та термометр, завантажували 34.8 г (0.0688 моль) сухого ПЕГ-510, 30.0 г (0.138 моль) ПМДА і 0.6 мл піридину. Суміш за температури 393 К перемішували протягом 16 год, охолоджу-



вали до 353 К і додавали 10.2 г (0.138 моль) 1-бутанолу. Реакційну масу витримували ще 15 год за температури 363—373 К і надалі вакуумували за 373 К для відділення непрореагованого 1-бутанолу. Отримували з практично кількісним виходом КОС із кислотним числом (к.ч.) 183 мг КОН/г (теоретичне к.ч. — 205.1 мг КОН/г) та числом омилення (ч.о.) 418.3 мг КОН/г (теоретичне ч.о. — 410.2 мг КОН/г).

В ІЧ-спектрі КОС, записаному на електрофотометрі Specord M-80 із хлороформного розчину (рис. 1), виявлені смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням НО-групи при 3410 см⁻¹ та ν_{C=O} при 1250 см⁻¹ карбоксильної групи. Наявність естерних угруповань, які ут-

ворилися внаслідок приєднання молекул спирту до молекули піромелітового діангідриду, підтверджена інтенсивною характеристичною смугою поглинання карбонільної групи при 1732 см⁻¹, а також смугою поглинання при 1100 см⁻¹, що відповідає коливанням С—О-зв'язків. Присутність у молекулі КОС бензенових ядер підтверджена набором смуг при 1600, 1580, 1500 і 1460 см⁻¹. Набір смуг поглинання при 2872—2910 см⁻¹ відповідає валентним коливанням С—Н зв'язків у метиленових та метильних групах *n*-бутильних фрагментів.

Використана для реакції (1) пероксидна похідна епоксидної смоли ЕД-24 ПО синтезована за методом, представленим у роботі [8]. Для неї

було знайдено: *M_n* — 424 г/моль (теоретична *M_n* — 430 г/моль), активний кисень ([O]_{акт}) 2.9 % (теоретичний — 3.2 %), епоксидне число (є.ч.) 9.0 % (теоретичне — 10.0 %). При розробленні методики синтезу ПКОС застосовували кінетичні залежності, отримані в роботі [6]. Каталізатором реакції був водний розчин бензилтриетиламонію хло-

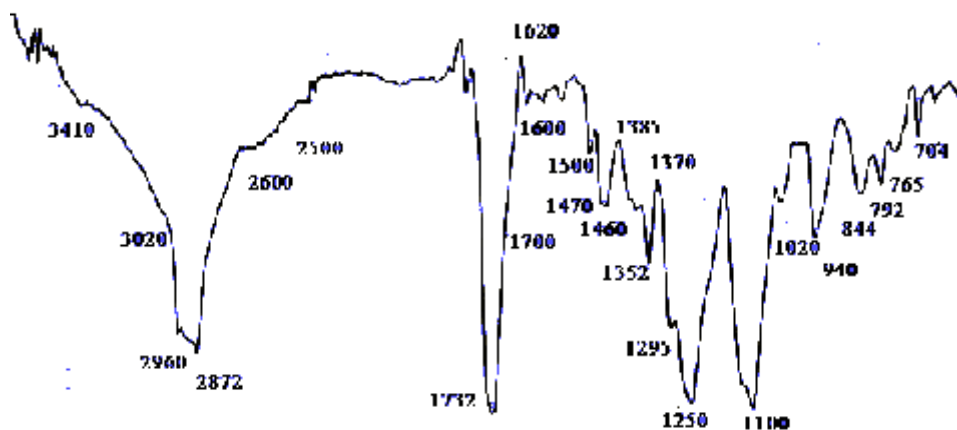


Рис. 1. ІЧ-спектр КОС.

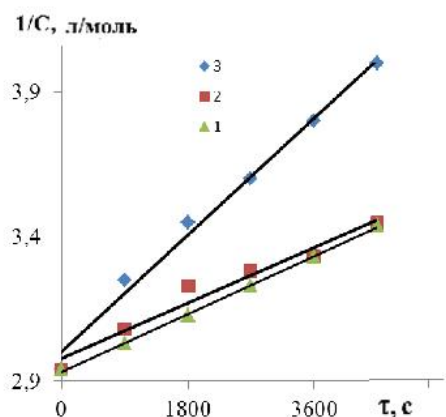


Рис. 2. Кінетичні анаморфози в координатах $1/C$ — τ для реакції КОС з ПО за температури: 313 (1), 323 (2) і 333 К (3) у середовищі ізопропанолу при використанні каталізатора БТЕАХ в кількості 30 % мол. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ПО. Вміст КОС — 1 моль на 2 г-екв. епоксидної групи ПО.

ристого (БТЕАХ). Деякі кінетичні залежності реакції КОС із ПО від температури, одержані за методикою, описаною в роботі [6], подані на рис. 2 і наведені нижче:

T, K	313	323	333
$K_{\text{ef}} \cdot 10^4, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	1.1 ± 0.29	1.2 ± 0.30	2.4 ± 0.29

(K_{ef} — ефективна константа швидкості реакції).

Із рис. 2 знаходимо, що реакція між КОС та ПО вже при 313 К значно сповільнюється. З іншого боку, враховуючи присутність у ПО та продукті, який утворюється внаслідок реакції (ПК-ОС), пероксидних груп, проведення реакції (1) за температури вище 333 К є небажаним внаслідок можливого термічного розкладу лабільних —О—О— зв'язків, що містяться у цих сполуках [9].

Інтерпретація даних, представлених вище, в Арреніусівських координатах (рис. 3) дала можливість визначити ефективну енергію активації реакції між КОС і ПО: 30.7 ± 0.1 кДж/моль.

Результати вивчення впливу часу реакції (1) на зміну концентрації функціональних груп у реакційному середовищі подані на рис. 4. З рисунку знаходимо, що зменшення концентрації карбоксильних груп наполовину відбувається вже за 8—9 год. При цьому за цей період у реакційному середовищі практично відсутні епоксидні групи. Це дає можливість констатувати, що за 8—9 год відбувається повне приєднання молекул ПО до КОС.

Отримані вище експериментальні результати були використані для розроблення методики синтезу ПКОС. Синтезували ПКОС у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником та термометром. У реактор завантажували 50 г КОС, розчиненого в 200 мл ізопропанолу, 29 г ПО, розчиненого в 200 мл ізопропанолу та 5.2 г БТЕАХ, розчиненого в 3.5 мл води. Суміш при перемішуванні нагрівали до 323 К і витримували при постійному перемішуванні за вищевказаної температури впродовж 9 год. Надалі до суміші додавали 500 мл хлороформу, переносили в ділительну лійку, відмивали водою каталізатор та вакуумували за температури 323 К до постійної маси. Отримували ПКОС з виходом 89.3 % з M_n 1890 г/моль (теоретична — 1950 г/моль), вмістом кар-

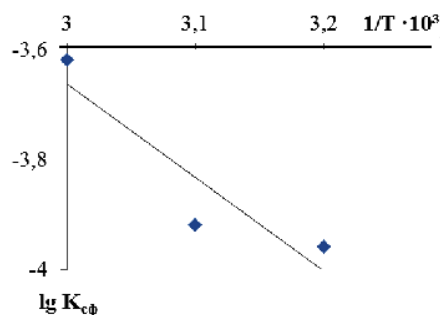


Рис. 3. Залежність $\lg K_{\text{ef}}$ від $1/T$ для реакції взаємодії КОС з ПО в середовищі ізопропанолу в присутності 30 % мол. БТЕАХ.

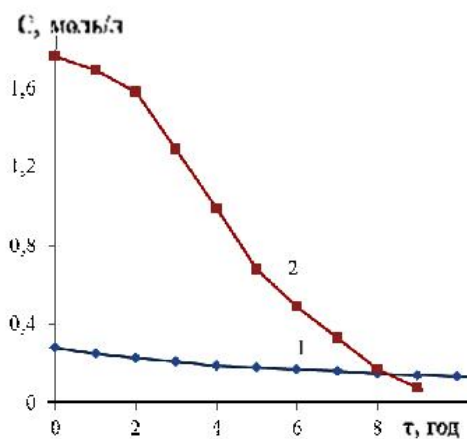


Рис. 4. Вплив часу реакції за температури 323 К на зміну концентрації карбоксильних (1) і епоксидних груп (2) при взаємодії КОС з ПО у середовищі ізопропанолу в присутності 30 % мол. БТЕАХ. Співвідношення КОС:ПО рівне 1:2 (моль).

боксильних груп 6.5 % (теоретичний — 4.6 %) та активним киснем ($[O]_{\text{акт}}$) 1.4 % (теоретичний — 1.6 %). ПКОС розчиняється в ацетоні, діоксані, ізопропанолі, хлороформі та інших органічних розчинниках. У його молекулі відсутні епоксидні групи.

В ІЧ-спектрі (рис. 5) ПКОС, у порівнянні із ІЧ-спектром (рис. 1) вихідного КОС, практично зберігаються всі смуги поглинання, характерні для функційних груп, за винятком смуг при 1380 і 1360 см^{-1} . Дублет смуг поглинання при 1380, 1360 см^{-1} характеризує гем-диметильні коливання групи $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ і підтверджує входження в структуру ПКОС пероксидного фрагменту $(\text{CH}_3)_3\text{COO}-$. Що стосується інших смуг поглинання, то у синтезованому продукті (ПКОС) спостерігається зменшення інтенсивності смуги карбонільного поглинання у карбоксильній групі при 1700 см^{-1} та збільшення інтенсивності поглинання $\text{C}=\text{O}$ -групи в естерних фрагментах при 1728 см^{-1} , що свідчить про хімічну взаємодію карбоксильних груп КОС з епоксидними групами ПО з утворенням естерів. На хімічну взаємодію між молекулами КОС і ПО вказує також поява у спектрі (рис. 5) нової смуги валентних коливань при 3432 см^{-1} , яка відноситься до вторинної гідроксильної групи, що утворюється внаслідок приєднання епоксидного кільця ПО до карбоксильних груп КОС, та відсутність у спектрі смуги поглинання при 910 см^{-1} , що характеризує епоксидне кільце.

Можливість використання ПКОС як компоненту епокси-олігоестерних сумішей вивчена на прикладі сумішей, поданих у табл. 1. Для порівняння вивчали суміш, яка замість синтезо-

Т а б л и ц я 1

Склад епокси-олігоестерних сумішей

Компонент	Вміст компонента, м.ч.					
	I	II	III	IV	V	VI
Смола ЕД-20	82	86	89	90	89	91
ПКОС	9	5	2	10	—	—
КОС	—	—	—	—	2	—
ТГМ-3	9	9	9	—	9	9
ПЕПА	11.5	12.3	12.4	12.5	12.4	14.0

П р и м і т к и. Вміст ПЕПА розраховано на кількість епоксидних груп смоли ЕД-20, виходячи із співвідношення на 20 г епоксидних груп 14 м.ч. ПЕПА.

ваного ПКОС містила вихідний олігомер КОС (суміш V) та суміш, яка у своєму складі містила тільки смола ЕД-20 та ТГМ-3 (суміш VI).

Формування просторовозшитих структур на основі епокси-олігоестерних сумішей вивчали ступінчасто: на початку за кімнатної температури впродовж 24 год, а потім при нагріванні за 383, 403 або 423 К протягом 15—75 хв. Контроль за формуванням продуктів зшитої будови проводили внаслідок визначення гель-фракції (Г) структурованих плівок та вимірювання їх твердості (Т) за маятниковим приладом М-3 за кімнатної температури.

Деякі з отриманих результатів наведені в табл. 2, з якої знаходимо, що зростання температури та тривалості формування плівок приводить до збільшення як кількості нерозчинних продуктів, так і твердості полімерних плівок. Ріст кількості ПКОС у суміші (суміш I) призводить до

зменшення гель-фракції у зразках, структурованих за кімнатної температури. Далі при нагріванні до 383, 403 або 423 К відбувається збільшення як гель-фракції, так і твердості плівок. Причому за 75 хв термічного оброблення зразків значення величини гель-фракції для сумішей, які містять 9 м.ч. (суміш I),

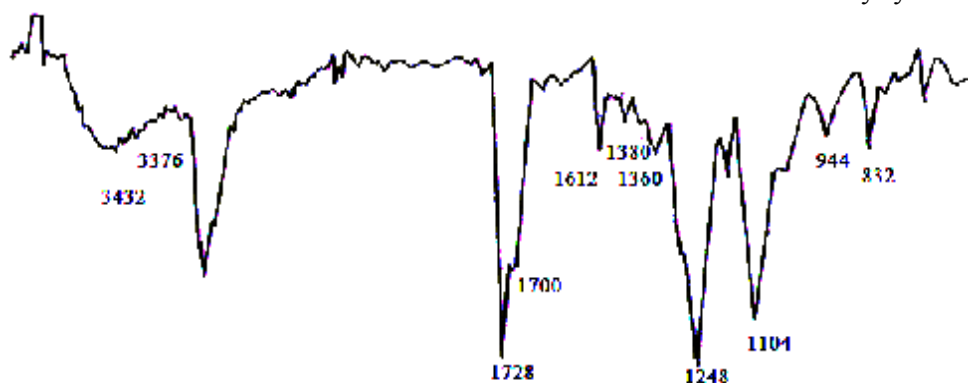


Рис. 5. ІЧ-спектр ПКОС.

Т а б л и ц я 2

Залежність вмісту гель-фракції (Г, %) та твердості плівок (Т, відн.од.) від температури, тривалості процесу структурування та складу епоксидно-олігоестерних сумішей

T, К	Номер суміші	Значення величин Г і Т за час структурування, хв											
		24 год (н.у.)		15		30		45		60		75	
		Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т	Г	Т
383	I	57.8	0	75.9	0.38	80.2	0.47	84.0	0.62	85.1	0.63	86.8	0.69
	II	72.2	0	80.6	0.51	82.4	0.53	85.4	0.67	86.8	0.74	87.7	0.76
	III	60.4	0	69.0	0.57	82.2	0.58	86.5	0.61	87.3	0.70	87.7	0.72
	IV	78.9	0.29	81.2	0.76	84.0	0.79	86.0	0.80	90.0	0.81	90.0	0.82
	V	6.7	п.л.	31.2	п.л.	43.1	п.л.	52.7	п.л.	53.8	п.л.	57.3	п.л.
403	I	57.8	0	78.9	0.46	80.9	0.49	84.6	0.64	85.4	0.69	86.5	0.77
	II	72.2	0	84.2	0.63	84.5	0.73	85.4	0.73	86.8	0.75	87.7	0.76
	III	60.4	0	78.4	0.58	85.4	0.61	85.6	0.64	86.4	0.72	87.7	0.74
	IV	78.9	0.29	82.1	0.78	85.8	0.79	86.2	0.80	90.0	0.81	90.1	0.83
	V	6.7	—	59.3	0.06	68.7	0.10	72.3	0.27	76.6	0.42	79.6	0.68
423	I	57.8	0	78.9	0.47	80.0	0.62	84.4	0.71	87.4	0.83	87.4	0.83
	II	72.2	0	84.4	0.65	85.1	0.75	86.7	0.76	86.9	0.77	88.2	0.79
	III	60.4	0	82.4	0.69	85.8	0.80	86.4	0.82	88.5	0.89	89.8	0.93
	IV	78.9	0.29	83.1	0.79	85.0	0.84	89.6	0.88	90.4	0.89	90.4	0.90
	V	6.7	—	71.9	0.22	76.4	0.39	80.3	0.42	83.7	0.66	85.4	0.69
	VI	71.7	0.26	79.1	0.71	86.6	0.82	87.6	0.87	92.1	0.87	92.1	0.87

П р и м і т к и. Вміст гель-фракції визначали (Г) у структурованих зразках шляхом екстракції в ацетоні, %; твердість плівок (Т) встановлювали за маятниковим приладом М-3; п.л. — плівки липкі.

5 м.ч. (суміш II) і 2 м.ч. (суміш III) практично не відрізняються. Якщо при структуруванні за кімнатної температури у формуванні молекул зшиті будови приймає участь епоксидна смола ЕД-20 та затвердник поліетиленполіамін (ПЕПА), то вже при нагріванні — функціональні групи ПКОС та ЕД-20. Про це свідчать результати структурування суміші IV, яка у своєму складі не містить молекул ТГМ-3. У випадку сумішей I–III, що містять молекули олігоестеракрилату ТГМ-3, при структуруванні за кімнатної температури плівки залишаються липкими. Суміш IV вже при структуруванні за кімнатної температури, у порівнянні із сумішами I–III, характеризується твердістю, рівною 0.29 відн. од. Крім карбоксильних, гідроксильних і епоксидних груп молекул ПКОС і ЕД-24, у формуванні структур просторово-зшиті будови приймають участь і пероксидні групи олігомеру ПКОС. На це вказують результати, отримані при структуруванні суміші V, яка замість ПКОС

містить вихідний олігомер КОС. Суміш V при структуруванні за температури 383 К залишається липкою і характеризується невисоким ступенем утворення продуктів тривимірної будови. Тільки нагрівання полімерних плівок на основі суміші V до температури 403 К і вище дає можливість як підвищити вміст гель-фракції, так і отримати за 75 хв нагрівання плівки, що мають твердість 0.68—0.69 відн. од.

Порівнюючи плівки, отримані за участю ПКОС (суміші I–IV), з плівками, в складі яких відсутній ПКОС (суміш IV), знаходимо, що вони характеризуються практично такою ж кількістю нерозчинних продуктів і мають таку ж твердість. Водночас полімерні плівки, одержані із сумішей I–IV, у порівнянні з плівками на основі суміші VI, є більш еластичними та стійкішими до дії агресивних середовищ. Адгезія плівок за методом решітчастого надрізу становить „одиницю”. Підвищення еластичності плівок можна пояснити присутністю в молекулі ПКОС фрагментів по-

лієтиленгліколю. Стійкість плівок до агресивних середовищ досягається внаслідок зв'язування молекул олігоестеракрилату ТГМ-3 у полімерній сітці при розкладі $-O-O-$ зв'язків ПКОС.

Таким чином, на основі проведених досліджень розроблені методики синтезу з використанням піромелітового діангідриду та полієтиленгліколю ПЕГ-510 і *n*-бутилового спирту нового олігомеру, що містить вільні карбоксильні групи, і на його основі — продукту, що має у своїй структурі вільні карбоксильні, гідроксильні і пероксидні групи. Синтезовані продукти можуть знайти застосування як компоненти епокси-олігоестерних сумішей з метою підвищення еластичності та хімічної стійкості полімерних плівок.

РЕЗЮМЕ. Синтезований олигомер (КОС), в структуре которого содержатся свободные карбоксильные группы, на основе пиromеллитового диангидрида, полиэтиленгликоля ПЭГ-510 и *n*-бутанола. По реакции взаимодействия КОС с пероксидной производной эпиксидной смолы ЕД-24 (ПО) получен продукт (ПКОС), содержащий карбоксильные, пероксидные и гидроксильные группы. Структура КОС и ПКОС подтверждена химическими и ИК-спектроскопическими методами исследования. Предложено использовать КОС и ПКОС в качестве компонентов эпокси-олигоэфирных смесей на основе эпиксидной смолы ЭД-24 и олигоэфиракрилата ТГМ-3, структурирование которых изучали ступенчато: сначала 24 ч при комнатной температуре, далее — с последующим нагреванием до 383, 403 или 423 К в течение 15–75 мин. Полученные полимерные пленки характеризуются содержанием гель-фракции 86.8–89.8 % и твердостью 0.69–0.93 отн. ед.

Національний університет „Львівська політехніка”

SUMMARY. The compound containing free carboxy groups (COA) has been synthesized via interaction between oligomer with fragments of pyromellitic dianhydride, PEG-510 polyethylene glycol and *n*-butyl alcohol. The compound (PCOA) with carboxy, peroxy and hydroxy groups has been synthesized in accordance to interaction between COA and peroxy derivative of epoxy resin ED-24 (PO). The structure of COA and PCOA has been confirmed by chemical and IR-spectroscopy methods. It was suggested to use COA and PCOA as components of epoxy-oligoesteric mixture based on ED-20 epoxy resin and TGM-3 oligoesteracrylate. Cross-linking of them has been studied stepwise: 24 h at room temperature, then while heating to 383, 403 or 423 K during 15–75 min. Obtained films are characterized by gel-fraction content of 86.8–89.8 % and hardness of 0.69–0.93 rel.units.

ЛІТЕРАТУРА

1. Братичак М.М., Гетьманчук Ю.П. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук. -Львів: Вид-во Націон. ун-ту „Львівська політехніка”, 2009.
2. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія і технологія олігомерів. -Київ: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”, 2008.
3. Ellis B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. -London: Blackie Academic and Professional, 1993.
4. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. -Л.: Химия, 1985.
5. Братичак М.М., Баишта Б.Б., Астахова О.Т., Дончак В.А. // Доп. НАН України. -2012. -№ 11. -С. 139–143.
6. Братичак М.М., Баишта Б.Б., Дончак В.А., Астахова О.Т. // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 7. -С. 67–72.
7. Лебедев Е.В., Шандрук М.И., Толстов А.Л. // Там же. -2013. -79, № 7. -С. 68–69.
8. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б. та ін. // Там же. -2005. -71, № 5. -С. 50–54.
9. Братичак М.М., Братичак Мих.Мих. Пероксидні похідні епоксидних смол. -Львів: Вид-во Націон. ун-ту „Львівська політехніка”, 2003.

Надійшла 22.11.2013

А.Л.Толстов

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОУРЕТАНОВ
НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

Исследовано влияние структурных особенностей аминосодержащих олигоуретанов (ОУ) на их реакционную способность по отношению к ионам (Ag^+) и наночастицам серебра (НС) в процессе их осаждения на поверхность пленок ОУ. Установлено, что ОУ со структурным фрагментом $\text{R}^*\text{R}^*\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}^*\text{R}^*$ характеризуется слабой стабилизирующей активностью по отношению к НС вследствие разветвленной структуры молекул и наличия объемных заместителей вблизи фрагмента диамина. Линейный ОУ, в структуру которого входит остаток $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, обладает высокой комплексообразующей активностью по отношению к Ag^+ и стабилизирующей активностью по отношению к НС вследствие высокой подвижности цепи и отсутствия стерических затруднений. Высокая стабилизирующая активность моноамин-содержащего ОУ способствует осаждению и равномерному распределению НС на поверхности пленки олигомера. Наличие слоя НС изменяет гидрофильность поверхности композиционных систем.

ВВЕДЕНИЕ. Полиуретаны (ПУ) — распространенный класс полимерных материалов, нашедших широкое практическое применение. Одним из важных направлений использования ПУ является получение материалов медицинского назначения с высокими механическими свойствами, биосовместимостью и бактерицидной активностью. Бактерицидная активность современных материалов на основе ПУ, чаще всего, обусловлена введением в их состав серебросодержащих компонентов — солей, комплексных соединений, наполнителей или высокодисперсного серебра [1—3]. Возможность практического использования материалов такого типа непосредственно зависит от способа введения серебросодержащей составляющей и стабильности серебра, в ионной или высокодисперсной металлической форме, в ПУ-матрице.

В настоящее время особое внимание исследователей привлекает разработка подходов, обеспечивающих эффективное введение и диспергирование серебросодержащего компонента в ПУ-матрице. Многочисленные исследования позволили выбрать основные способы решения данной задачи, среди которых структурное модифицирование ПУ [1], химическое и/или физико-химическое модифицирование их поверхности [2, 4], иммобилизация серебра на дисперсных носителях [3].

Кроме того, исключительно важными являются исследования взаимодействия ионов

(Ag^+)/наночастиц (НС) серебра с функциональными группами ПУ-матрицы, понимание закономерностей которых позволит получить высокостабильные полимерные композиционные материалы. Как показывает анализ литературы, во многих случаях достоверно оценить характер взаимодействия ПУ с Ag^+ /НС затруднительно. Результаты исследований зачастую дают противоречивые данные о влиянии функциональных групп (их фрагментов) [5—7] и величине сдвига полос поглощения в ИК-области спектра при их взаимодействии с Ag^+ /НС [5]. В дополнение необходимо отметить, что при исследовании стабилизации наночастиц ПУ заметную погрешность оказывает высокая плотность водородных связей между функциональными группами матрицы, ограничивающая подвижность Ag^+ /НС [8].

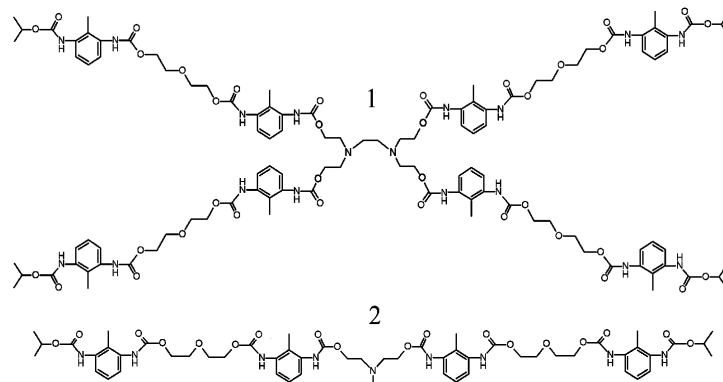
Использование модельных соединений, в частности олигоуретанов (ОУ), позволяет исследовать возможность взаимодействия между функциональными группами матрицы и НС. С этой целью были синтезированы олигоуретаны линейной и разветвленной структуры, содержащие, наряду с уретановыми группами, фрагменты замещенных моно- и диаминов, обладающие высокой реакционной способностью по отношению как к Ag^+ , так и НС. Изучено влияние структурных особенностей ОУ на их способность взаимодействовать с НС, играя при этом роль стабилизаторов наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Аминосодержащие ОУ синтезировали традиционным методом с использованием толуилنديзоцианата (ТДИ) (смесь 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 80/20 % мас.) и диэтиленгликоля (ДЭГ). В качестве аminosодержащего компонента использовали оксидиэтированный этилендиамин (ОЭД) и N-метилдиэтаноламин (МДЭА). Молярное соотношение компонентов при синтезе ОУ было следующее: ТДИ/ДЭГ/ОЭД = 8/4/1 (ОУДА) и ТДИ/ДЭГ/МДЭА = 4/2/1 (ОУМА). Реакцию полиприсоединения ТДИ и диолов проводили в 1,2-дихлорэтане при 80 °С до достижения расчетной концентрации NCO-групп. Для окончания реакции в реакционную систему вводили изопропанол и реакционную смесь выдерживали при повышенной температуре до полного исчезновения NCO-групп. Синтезированные ОУ для дополнительной очистки переосаждали из 1,2-дихлорэтана изопропанолом.

ОУДА. Найдено, %: С 57.42, Н 6.27, N 10.95, О 25.13. Вычислено, %: С 57.58, Н 6.33; N 10.99, О 25.10. ИК (KBr, см^{-1}): 3306 (ν_{NH}), 1726, 1712 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1601 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1375 ($\gamma_{\text{O-C-N}}$), 1230 ($\nu_{\text{C-N}}_{\text{амин}}$), 1119 ($\nu_{\text{C-N}}_{\text{урет}}$), 1188, 1080, 1063, 1049, 1001 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

ОУМА. Найдено, %: С 57.50, Н 6.32, N 10.93, О 25.10. Вычислено, %: С 57.53, Н 6.41, N 10.98, О 25.08. ИК (KBr, см^{-1}): 3301 (ν_{NH}), 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1602 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1371 ($\gamma_{\text{O-C-N}}$), 1232 ($\nu_{\text{C-N}}_{\text{амин}}$), 1120 ($\nu_{\text{C-N}}_{\text{урет}}$), 1187, 1081, 1065, 1049, 1001 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

Структура полученных олигоуретанов — ОУДА (1) и ОУМА (2) показана ниже:



С целью оценки способности ОУ стабилизировать НС проведено восстановление Ag^+ гидразингидратом в 0.01 М водном растворе AgNO_3 в

присутствии пленок олигомеров (метод *in situ*), что приводит к осаждению образующихся НС на поверхность ОУДА (ОУМА) за счет взаимодействия наночастиц с функциональными группами на поверхности олигоуретанов.

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре Bruker Tensor® 37 в диапазоне волновых чисел 4000—400 см^{-1} с разрешением 0.5 см^{-1} . Элементный анализ олигомеров проводили традиционными химическими методами, описанными в работе [9]. Морфологические исследования поверхности образцов нанокмпозитов выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на комплексе оборудования JEOL JSM 6060 LA с ускоряющим напряжением 30 кВ. Краевой угол смачивания измеряли методом сидячей капли. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, монохроматизированного Ni-фильтром ($\lambda = 0.15406 \text{ нм}$) в диапазоне углов $2\theta = 4\text{--}50^\circ$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как известно, структурные особенности олигомеров и полимеров (химическое строение и конформация цепей, функциональность) играют важную роль при их применении в качестве стабилизаторов наночастиц металлов [7, 10]. Для анализа возможных взаимодействий между —NH—C(O)O— функциональными группами полиуретанов синтезированы модельные ОУ, дополнительной особенностью химической структуры которых является наличие аminosодержащих фрагментов, с высокой комплексобразующей активностью по отношению к Ag^+ [11] и стабилизирующей активностью по отношению к НС [12].

Химическая структура исходных ОУ и композиционных систем на их основе, содержащих НС, была исследована методом ИК-спектроскопии. Результаты спектральных исследований полученных образцов приведены в табл. 1. Согласно литературным данным, за реакционную способность синтезированных олигомеров по отношению к Ag^+ /НС отвечают амино- и уретановые функциональные группы, в структуру которых входят атомы О и N, обладающие, вследствие особенностей электронного строения, высоким сродством к серебру (простые эфирные группы фрагментов ДЭГ не реакционноспособны по отношению к серебру всле-

Т а б л и ц а 1

ИК-спектральные данные систем на основе олигоуретанов и НС

Волновое число, см ⁻¹		$\Delta\nu$, см ⁻¹	Волновое число, см ⁻¹		$\Delta\nu$, см ⁻¹	Отнесение полос
ОУДА	ОУДА/НС		ОУМА	ОУМА/НС		
3306	3301	5	3304	3301	3	νNH
3000–2800		—	3000–2800		—	νCH_3 , νCH_2 , νCH
1726	1720	6	1730	1728	2	$\nu\text{C}=\text{O}$
1712	1709	3		1711	—	$\nu\text{C}=\text{O}$
1619	1618	1	1619	1619	—	$\nu\text{C}-\text{C}$
1601	1601	—	1602	1602	—	$\nu\text{C}=\text{C}$
1535	1533	2	1536	1533	3	γNH
1452	1452	—	1453	1453	1	δCH_2
1414	1414	—	1415	1415	—	δCH_2
1375	1372	3	1371	1369	2	$\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$
1283	1288	5	1287	1290	3	δNH
1230	1228	2	1232	1227	5	$\nu\text{C}-\text{N}_{\text{амин}}$
1188	1188	—	1187	1188	1	$\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$
1122	1119	3	1120	1122	4	$\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$
1080	1079	1	1081	1080	1	$\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$
1063	1063	—	1065	1065	—	—/—
1049	1050	1	1049	1049	—	—/—
1001	1000	1	1001	1000	1	—/—
959	957	2	954	957	3	$\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$
817	817	—	818	819	1	ωCH_2
769	768	1	770	768	2	$\delta\text{C}=\text{O}$

дствие малой длины оксиэтиленовых звеньев (фрагменты $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ проявляют стабилизирующую активность по отношению к серебру при $n \geq 5$) [10].

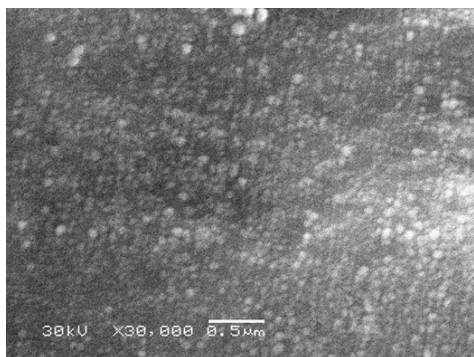
Основными параметрами оценки возможного взаимодействия между функциональными группами олигомеров и металлом в ионной или нанодисперсной форме являются изменения спектрального положения и интенсивности полос поглощения связей $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ и аминогрупп на ИК-спектрах полученных композитов. Действительно, факт взаимодействия уретановых групп ОУДА и НС четко виден по данным ИК-спектроскопии. В частности, для композита ОУДА/НС отмечен сдвиг максимума полосы νNH на 5

см⁻¹, перераспределение интенсивностей полос $\nu\text{C}=\text{O}$ со сдвигом их максимумов в низкочастотную область на 3–6 см⁻¹, а также сдвиг максимумов полос поглощения γNH , $\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$, δNH , $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$ и $\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$ на 2–5 см⁻¹. При этом отмечается уменьшение интегральной интенсивности ($I_{\text{инт}}$) полос поглощения γNH , $\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$ и увеличение $I_{\text{инт}}$ полос $\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$ и $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$, что говорит о том, что основной вклад во взаимодействие уретановых групп и НС вносит карбонильная группа. Неожиданным стал факт минимального сдвига полосы $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{амин}}$ фрагмента замещенного этилендиамина, несмотря на его высокую реакционную способность по отношению к серебру [11, 12]. Анализ структурных особенностей олигомера ОУДА позволил сделать однозначный вывод о том, что ограничение возможности взаимодействия $\text{R}'\text{R}''\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}'\text{R}''$ с поверхностью НС связано с разветвленной структурой олигомера и наличием объемных заместителей в непосредственной близости к комплексообразующему фрагменту. Данный факт нашел подтверждение при исследовании морфологических особенностей наносистемы ОУДА/НС.

При анализе ИК-спектральных характеристик системы ОУМА/НС взаимодействие $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ групп с поверхностью НС установлено по сдвигу максимума полосы поглощения νNH на 3 см⁻¹, сдвигу максимума полосы $\nu\text{C}=\text{O}$ и появлению новой полосы $\nu\text{C}=\text{O}$ “связанных” карбониллов $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ групп при 1711 см⁻¹, а также сдвигу в низкочастотную область полос поглощения γNH , $\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$, δNH , $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$ и $\nu\text{C}-\text{O}/\nu\text{C}-\text{N}$ на 2–5 см⁻¹ с одновременным увеличением $I_{\text{инт}}$ полосы $\gamma\text{O}-\text{C}-\text{N}$ и уменьшением $I_{\text{инт}}$ полос δNH и $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{урет}}$. Отличительной особенностью олигомера ОУМА является образование комплекса состава $[\text{Ag}(\text{ОУМА})_2]\text{NO}_3$ на начальном этапе формирования, что было подтверждено дополнительными исследованиями по данным ИК-спектроскопии, гравиметрии и элементного анали-

за. Возможность подобного взаимодействия между ОУМА и Ag^+ многократно описана ранее для аминоксодержащих органических соединений различной структуры [13].

Далее в условиях синтеза происходит восстановление $[\text{Ag}(\text{ОУМА})_2]\text{NO}_3$ с образованием НС, стабилизированных ОУМА. Согласно ИК-спектральным данным, существенный вклад в стабилизацию НС вносит фрагмент N-метилдиэтианоламина, что видно по заметному сдвигу полосы поглощения $\nu\text{C}-\text{N}_{\text{амин}}$ с 1232 до 1227 см^{-1} в низкочастотную область ($\Delta\nu = 5 \text{ см}^{-1}$).



СЭМ-микрофотографии образцов ОУДА/НС (а) и ОУМА/НС (б).

Результаты исследования морфологии поверхности наносистем ОУДА/НС и ОУМА/НС методом СЭМ представлены на рисунке. Как видно из рисунка, а, слабая стабилизирующая активность ОУДА проявляется в неравномерном осаждении НС, полученных *in situ*, на поверхность пленки олигомера. Средний размер наночастиц на поверхности ОУДА составляет 56—97 нм. При этом для полученного композита также отмечается наличие субмикронных агрегатов НС, размер которых достигает 0.18—0.23 мкм. Для

Т а б л и ц а 2

Данные рентгенографии и краевого угла смачивания (θ) поверхности систем на основе олигоуретанов

Образец	Рентгенография		θ , град
	2θ , град	D , нм	
ОУДА	15–24	—	74
ОУДА/ Ag^+	—	—	69
ОУДА/НС	15–24	—	71
	38.2	15.4	
	44.0		
ОУМА	16–23	—	65
ОУМА/ Ag^+	—	—	55
ОУМА/НС	16–24	—	68
	38.2	15.2	
	44.1		

а

наносистемы ОУМА/НС (рисунок, б) характерно равномерное распределение наночастиц серебра на поверхности пленки олигомера. Высокодисперсная неорганическая фаза характеризуется бимодальным распределением в диапазоне размеров 31—56 и 85—98 нм и отсутствием агрегатов НС. По-видимому, наличие относительно высокой концентрации полярных функциональных групп в поверхностном слое олигомера ОУМА способствует адсорбции первичных наночастиц (кластеров, являющихся центрами нуклеации), их дальнейшему росту до НС и стабилизации образующейся нанодисперсной фазы.

б

По данным рентгенографического анализа образцов исходных олигомеров и композитов на их основе (табл. 2) установлено, что исходные олигомеры характеризуются аморфной структурой с типичным широким рассеянием в диапазоне углов $2\theta \approx 15\text{—}25^\circ$. При формировании нанокомпозитов на дифрактограммах образцов происходит появление максимумов рассеяния соответствующих граней нанокристаллов серебра с угловым положением 2θ , равным 38.2° ($\text{Ag}\{111\}$) и $\sim 44^\circ$ ($\text{Ag}\{200\}$). Низкая интенсивность указанных максимумов связана с малой концентрацией НС в поверхностном слое пленок ОУДА (ОУМА). Размер нанокристаллов серебра, рассчитанный из рентгенограмм, для обоих нанокомпозитов является практически равным и составляет 15.2—15.4 нм.

Анализ результатов измерений краевого угла смачивания (θ) на границе олигомер/вода, представленных в табл. 2, показал заметные изменения величины этого угла при изменении структуры поверхностного слоя. Адсорбция Ag^+ на поверхность ОУДА в начальной стадии формирования наносистем ведет к незначительному уменьшению θ с 74 до 69°, что свидетельствует о низкой степени связывания ионов серебра поверхностью ОУДА вследствие невысокой концентрации полярных функциональных групп в поверхностном слое олигомера. Осаждение НС на поверхности ОУДА увеличивает θ на 2°, причем θ системы ОУДА/НС остается меньше величины θ исходного олигомера. Такое поведение поверхностных свойств композита связано с конкурирующим действием двух процессов: повышения гидрофильности за счет частичной “металлизации” поверхности и повышения гидрофобности поверхности вследствие увеличения шероховатости поверхности на наноуровне при осаждении наночастиц [14]. Адсорбция Ag^+ на поверхности ОУМА приводит к заметному уменьшению величины θ на 10°, что связано с более высокой концентрацией функциональных групп в поверхностном слое ОУМА, связывающих большее количество Ag^+ , что обеспечивает увеличение полярности поверхности. Осаждение слоя НС на поверхность ОУМА ведет к резкому росту θ с 55 до 68°, что, прежде всего, обусловлено ростом гидрофобности поверхности вследствие роста ее шероховатости на наноуровне, вызванной слоем НС. Полученные данные полностью согласуются с результатами морфологических исследований поверхности композита ОУМА/НС.

ВЫВОДЫ. В результате модельных исследований реакционной способности аминоксодержащих олигоуретанов по отношению к ионам/наночастицам серебра установлено, что разветвленная структура и стерический эффект затрудняет взаимодействие олигоуретана, в структуру которого входит высокоактивный фрагмент замещенного этилендиамина, что в конечном счете влияет на эффективность стабилизации и распределения наночастиц серебра при формировании композита. В случае олигоуретана линейной структуры, содержащего фрагменты N-метилдиэтаноламина, отсутствие стерических затруднений у аминоксодержащего фрагмента и отно-

сительно высокая концентрация функциональных групп ($-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) в поверхностном слое олигомера позволяет стабилизировать образующие наночастицы серебра и ограничить их размер на наноуровне. Осаждение слоя наночастиц приводит к росту гидрофобности поверхности олигоуретанов, что видно по изменению краевого угла смачивания. Уровень гидрофобности поверхности композитов ОУДА/НС (ОУМА/НС) непосредственно связан со степенью шероховатости поверхности пленок, вызванной равномерностью осаждения слоя НС на поверхность олигоуретанов.

В заключение необходимо отметить, что полученные результаты являются важными для понимания процессов взаимодействия высокодисперсного серебра с полиуретановой матрицей в процессе формирования серебрясодержащих полиуретановых композиционных материалов.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив структурних особливостей аміновмісних олігоуретанів (ОУ) на їх реакційну спроможність по відношенню до іонів (Ag^+) і наночастинок срібла (НС) у процесі їх осадження на поверхню плівок ОУ. Встановлено, що ОУ зі структурним фрагментом $\text{R}'\text{R}''\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}'\text{R}''$ характеризується слабкою стабілізуючою активністю по відношенню до НС внаслідок розгалуженої будови молекул і наявності об'ємних замісників поблизу фрагменту діаміну. Лінійний ОУ, до структури якого входить залишок $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, має високу комплексоутворюючу активність по відношенню до Ag^+ і стабілізуючу активність до НС внаслідок високої рухливості ланцюга і відсутності стеричних ускладнень. Висока стабілізуюча активність моноамін-вмісного ОУ сприяє осадженню та рівномірному розподілу НС на поверхні плівки олігомеру. Наявність шару НС змінює гідрофільність поверхні композиційних систем.

SUMMARY. An effect of the structure of amine-containing oligourethanes (OU) on their reactivity against ionic (Ag^+) and nanoparticulate silver (nAg) during their deposition on a surface of oligourethane films has been studied. It was found that OU with $\text{R}'\text{R}''\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NR}'\text{R}''$ moieties is characterized by weak stabilizing activity against nAg due a branched molecular structure and substituents, which are large in size, near the diamine fragment. Linear OU, which contains $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ moieties, is a highly active complexing agent for Ag^+ and an active stabilizer for nAg because of increased molecular mobility and absence

of sterical hindrances. Enhanced stabilizing activity of monoamine-containing OU provides deposition and uniform distribution of nAg on a surface of the OU. Presence of nAg layer on OU films changes the hydrophilicity of a surface of composite systems.

ЛИТЕРАТУРА

1. Acharya V., Ratna Prabha C., Narayanamurthy C. // *Biomaterials*. -2004. -**25**, № 19. -P. 4555—4562.
2. Tal M.G., Ni N. // *Tech. Vasc. Intervasc. Radiol.* -2008. -**11**, № 3. -P. 186—191.
3. Chi T.-Y., Yeh H.-Y., Lin J.-J. et al. // *J. Mater. Chem. B*. -2013. -**1**. -P. 2178—2189.
4. Serghini-Monim S., Norton P.R., Puddephatt R.J. et al. // *J. Phys. Chem. B*. -1998. -**102**, № 8. -P. 1450—1458.
5. Ciobanu L.-C., Ciobanu C., Dorohoi D. // *High Perform. Polym.* -2010. -**22**, № 1. -P. 56—68.
6. Cocca M., D'Orazio L. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* -2008. -**46**, № 4. -P. 344—350.
7. Deka H., Karak N., Kalita R.D. et al. // *Polym. Degrad. Stabil.* -2010. -**95**, № 9. -P. 1509—1517.
8. Im H., Lee H., Kom J. // *Polymer (Korea)*. -2007. -**31**, № 6. -P. 543—549.
9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М: Химия, 1975.
10. Saquing C.D., Manasco J.L., Khan S.A. // *Small*. -2009. -**5**, № 8. -P. 944—951.
11. Norkus E., Jagminiene A., Vaiciuniene J. et al. // *Chemija*. -2009. -**20**, № 4. -P. 203—207.
12. Im H.-J., Lee B.C., Yeon J.-W. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* -2013. -**13**, № 11. -P. 7643—7647.
13. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. -М: Наука, 1975.
14. Levkin P.A., Svec F., Frechet J.M.J. // *Adv. Funct. Mater.* -2009. -**19**, № 1. -P. 1—6.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 21.01.2014