
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

Т е л е ф о н : (044) 424 03 22; ф а к с : (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. БРЕМЕНКО

Сдано в печать 23.05.2017. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 95 экз. Заказ

МПП «Лино». 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 83
апрель
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Органічна хімія

- ПЕТКО К.І., ЯГУПОЛЬСЬКИЙ Ю.Л., ДОЕЛЕР У. N-поліфтороалкілпіразол-3- та 5-они . 67
- ЯЩЕНКО Л.М. Властивості полісилоксанвмісних епоксиретанових нанокompозитів ангідридного тверднення . 73
- ЦЕБРИЄНКО Т.В., АЛЕКСЄЄВА Т.Т., БОЙКО В.В., БОРТНИЦЬКИЙ В.І., ДМИТРИЄВА Т.В. Мас-спектрометричні дослідження термодеструкції гелів політитаноксиду . 81
- ПОТАПЕНКО Е.В., АНДРЕЄВ П.Ю., ПОГОРЕЛОВА І.П. Вплив сильних кислот на селективність озонування 4-хлортолуєну в оцтовій кислоті . 91

Фізична хімія

- ДЮК В.С., ЗАДЕРКО О.М., БРАЖНИК Д.В., ЦАПЮК Г.Г., ЯЦИМИРСЬКИЙ А.В. Каталітичні властивості активованого вугілля з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою в реакції дегідратації етанолу . 97
- ЛУЦЕНКО Л.В., ОЛЕКСЕНКО Л.П., РІПКО О.П., ЯКОВЕНКО Л.О. Вплив умов формування на валентний та координаційний стан катіонів кобальту і церію в нанесених каталізаторах Co–Ce–NaX . 103
- ПЩЕНКО О.В., ЖЛУДЕНКО М.Г., БЄДА О.А., ДЯЧЕНКО А.Г., ТКАЧ В.М., ГАЙДАЙ С.В. Активність об'ємних Co–Ni каталізаторів у реакції гідрогенування CO₂ . 111
- СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е., КАЗІМІРОВ В.П., РОЙК О.С., ГОНЧАРОВ І.О., ГАЛІНІЧ В.І. Роль шпінелі у формуванні структури розплавлених зварочних флюсів . 117
- ВАКАРОВ С.В., КОВАЛЬСЬКА В.Б., ВАРЗАЦЬКИЙ О.А. Синтез клатрохелата заліза(II) з оптично активними карбоксамідфенілсульфідними групами та індукція хіральності металополіедру віддаленими оптичними центрами . 123

Содержание

Органическая химия

- ПЕТКО К.И., ЯГУПОЛЬСКИЙ Ю.Л., ДОЕЛЛЕР У. N-полифторалкилпиразол-3- и 5-оны . 67
- ЯЩЕНКО Л.Н. Свойства полисилоксансодержащих эпоксиретановых нанокompозитов ангидридного отверждения . 73
- ЦЕБРИЕНКО Т.В., АЛЕКСЕЕВА Т.Т., БОЙКО В.В., БОРТНИЦКИЙ В.И., ДМИТРИЕВА Т.В. Масс-спектрометрические исследования термодеструкции гелей полититаноксида . 81
- ПОТАПЕНКО Э.В., АНДРЕЕВ П.Ю., ПОГОРЕЛОВА И.П. Влияние сильных кислот на селективность озонирования 4-хлортолуола в уксусной кислоте . 91

Физическая химия

ДИЮК В.Е., ЗАДЕРКО А.Н., БРАЖНИК Д.В., ЦАПЮК Г.Г., ЯЦИМИРСКИЙ А.В. Каталитические свойства активированного угля с нанесенной фосфорновольфрамовой кислотой в реакции дегидратации этанола	97
ЛУЦЕНКО Л.В., ОЛЕКСЕНКО Л.П., РИПКО А.П., ЯКОВЕНКО Л.А. Влияние условий формирования на валентное и координационное состояние катионов кобальта и церия в нанесенных катализаторах Co-Ce-NaX	103
ИЩЕНКО Е.В., ЖЛУДЕНКО Н.Г., БЕДА А.А., ДЯЧЕНКО А.Г., ТКАЧ В.М., ГАЙДАЙ С.В. Активность объемных Co-Ni катализаторов в реакции гидрирования CO ₂	111
СОКОЛЬСКИЙ В.Э., КАЗИМИРОВ В.П., РОИК А.С., ГОНЧАРОВ И.А., ГАЛИНИЧ В.И. Роль шпинели в формировании структуры расплавленных сварочных флюсов	117
ВАКАРОВ С.В., КОВАЛЬСКАЯ В.Б., ВАРЗАЦКИЙ О.А. Синтез клатрохелата железа(II) с оптически активными карбоксамидфенилсульфидными группами и индукция хиральности металлополиэдра удаленными оптическими центрами	123

Contents

Organic Chemistry

PETKO K.I., YAGUPOLSKII Yu.L., DOELLER U. N-polyfluoroalkylpyrazole-3 and 5-ones	67
YASHCHENKO L.N. Properties of epoxyurethane composites containing polysiloxanes cured with anhydride	73
TSEBRIENKO T.V., ALEKSEEVA T.T., BOYKO V.V., BORTNITSKY V.I., DMITRIEVA T.V. The mass-spectrometry investigation of the thermal degradation of the poly(titanium oxide) gels	81
POTAPENKO E.V., ANDREEV P.Yu., POGORELOVA I.P. Effect of strong acids on the selectivity ozonation 4-chlorotoluene in acetic acid	91

Physical Chemistry

ДИЮК В.Е., ЗАДЕРКО А.Н., БРАЗХНЫК Д.В., ТСАПЮК Г.Г., ЯТСЫМЫРСКИЙ А.В. Catalytic properties of activated carbon with supported phosphotungstic acid in ethanol dehydration reaction	97
LUTSENKO L.V., OLEKSENKO L.P., RIPKO O.P., YAKOVENKO L.O. Influence of treatment conditions on valence and coordination states of cobalt and cerium cations in the supported Co-Ce-NaX catalysts	103
ISHCHENKO O.V., ZHLUDENKO M.G., BYEDA O.A., DYACHENKO A.G., TKACH V.M., GAI-DAI C.V. Activity of Co-Ni catalysts in the reaction of CO ₂ hydrogenation	111
SOKOLSKII V.E., KAZIMIROV V.P., ROIK A.S., GONCHAROV I.A., GALINICH V.I. The role of the spinel in the structure formation of melted welding fluxes	117
VAKAROV S.V., KOVALSKA V.B., VARZATSKII O.A. Synthesis of iron(II) clathrochelate with optically active carboxamidphenylsulfid groups and induction of chirality of metalopolyhedra by remote optical centers	123

УДК 547.77+547.413

К.И.Петко^{1*}, Ю.Л.Ягупольский¹, У.Доеллер²

N-ПОЛИФТОРАЛКИЛПИРАЗОЛ-3- И 5-ОНЫ

¹ Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина² Байер Крон Сайенс, департамент исследований и развития, Химия-2, Франкфурт, 65926, здание G836, Германия* e-mail: kirpet@ukr.net

Разработан метод синтеза N-полифторалкилпиразол-3-онов и N-полифторалкилпиразол-5-онов, не замещенных по второму атому азота, исходя из соответствующих O-бензильных производных. Полученные соединения охарактеризованы ЯМР- и масс-спектрами и могут быть использованы для функционализации молекулы по свободной NH- либо OH-группе.

Ключевые слова: дифторметилирование, тетрафторалкилирование, трифторхлорэтилирование, N-полифторалкилпиразолоны, бензильная защита.

ВВЕДЕНИЕ. Производные азолов с дифторметильной группой у атома азота с конца 90-х годов находят применение в качестве важных препаратов в агрохимии. Первыми широко исследуемыми соединениями этого класса были производные 1,2,4-триазола с карбонильной группой в ядре. Гербициды сульфентразон и карфентразон, выпускаемые промышленно, представляют собой производные 1-дифторметил-1,2,4-триазол-5-она. Аналогичные производные пиразолонов начали исследовать позже. Дифторметилирование фреоном-22 (CF_2ClH) 1-алкилпиразол-5-онов с образованием соответствующих 1-алкил-2-дифторметил-производных было впервые проведено в 1999 году [1–3], полученные препараты проявили гербицидную активность. Позже для реакции дифторметилирования при получении новых биологически активных препаратов применялся хлордифторацетат натрия [4, 5]. Последние работы Дж. Ху и соавторов описывают дифторметилирование 1-алкилпиразол-3-онов и 1-алкилпиразол-5-онов такими агентами как *n*-хлорфенилхлордифторметилсульфон [6], фенилхлордифторметилсульфон [7], триметилбромдифторметилсилан [8]. В 2016 году был опубликован патент, в котором описано более 300 производных 1-алкил-2-дифторметилпиразоло-

нов, некоторые из которых проявили высокую гербицидную активность [9].

Тем не менее, до настоящего времени не известны производные 1-дифторметилпиразол-3-онов и 1-дифторметилпиразол-5-онов, не замещенных по второму атому азота. Такие соединения и их аналоги с более длинными фторированными группировками у атома азота были бы интересны и с точки зрения существования этих молекул в кетонной либо гидроксильной формах в зависимости от полярности среды и влияния на это равновесие акцепторной фторсодержащей группы, и в плане дальнейшей функционализации молекулы по свободной NH- (либо OH) группе, с получением новых практически полезных препаратов. Известны только пиразолоны с фторированными группировками у атома азота, не содержащими атомы фтора в α -положении, например, с 2,2,2-трифторэтильной группой [10]. В настоящей работе поставлена цель найти метод синтеза производных пиразолонов с дифторметильной, тетрафторэтильной и хлортрифторметильными группами у атома азота.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Взаимодействие незамещенного пиразол-3-она с фреоном-22 в щелочных условиях происходит, по-видимому, в основном по ато-

му углерода пиразольного кольца с образованием продуктов конденсации, не содержащих фтор. Поэтому исходными соединениями для получения целевых продуктов могли бы служить 1-Н-3-алкокси пиразолы, в которых де-локализация отрицательного заряда в щелочных условиях возможна только на атомах азота. Дифторметилированием таких соединений с образованием N-CHF₂-производных с последующим деалкилированием последних могут быть получены целевые продукты. Дифторметилирование производных 1-Н-3-метокси-пиразолов и 1-Н-3-этоксипиразолов описано нами ранее [11]. Однако их деалкилирование возможно только при действии сильных кислот Льюиса (например, трибромид бора) либо сильных щелочных агентов, что в любом случае приводило бы к деструкции дифторметильной группы у атома азота. Поэтому мы решили синтезировать О-бензилоксизамещенные производные пиразола, поскольку известно, что для дебензилирования могут быть применены мягкие условия, такие как гидрирование на палладии, в то же время бензилоксигруппа устойчива в щелочной среде.

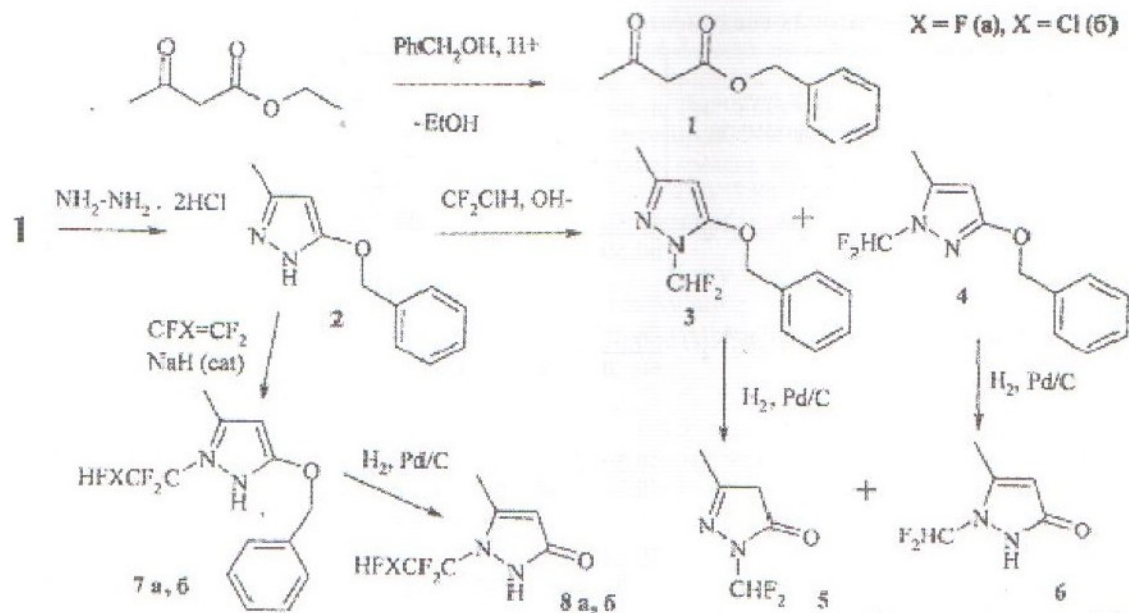
Нами была проведена переэтирификация ацетоуксусного эфира бензиловым спиртом при катализе *n*-толуолсульфокислотой с образованием бензилацетоацетата (1) по методике [12]. Конденсацией последнего с дигидрохлоридом гидразина был получен 3-бензилокси-5-метилпиразол (2) с выходом около 35 %. Недавно описан другой метод синтеза соединения 2 алкилированием 3-метилпиразол-5-она бензилбромидом [13]. Однако выход целевого соединения при таком методе синтеза — всего лишь 17 % после хроматографического разделения смеси изомеров.

Дифторметилирование соединения 2 фреоном-22 в стандартных условиях (30 %-я водная щелочь — диоксан, 60 °С) приводит к низким выходам целевого продукта, так как одновременно с дифторметилированием исходного пиразола происходит и обратная реакция щелочного гидролиза целевого продукта. Поэтому мы применили более мягкие условия реакции — барботирование фреона 22 в интенсивно перемешиваемую гетерофазную смесь

15 %-го раствора едкого кали и раствора исходного пиразола в диэтиловом эфире с использованием катализатора межфазного переноса (тетрабутил аммоний бромида) при комнатной температуре. В результате получены два продукта дифторметилирования — 1-дифторметил-5-метил-3-бензилоксипиразол (3) и 1-дифторметил-3-метил-5-бензилоксипиразол (4) с общим выходом около 75 %. Соединения 3 и 4 были разделены хроматографически на силикагеле. В спектрах ПМР соединения 4 сигнал метильной группы из-за соседства акцепторной группы CHF₂ смещен в более слабое поле по сравнению с сигналом метильной группы соединения 3 и уширен (неявно расщепленный триплет) вследствие спин-спиновой взаимодействия с атомами фтора соседней дифторметильной группы.

Дебензилирование соединений 3 и 4 проводили в метанольном растворе гидрированием на палладии при комнатной температуре. В результате с высоким выходом были получены целевые 1-дифторметил-5-метилпиразол-3-он (5) и 1-дифторметил-3-метилпиразол-5-он (6). Соединения 5 и 6 существуют в основном в кето-форме, наличие в ИК-спектрах характерной для C=O группы полосы поглощения около 1680 см⁻¹, а также полосы выше 3300 см⁻¹ характерно для NH-колебаний. В ПМР-спектре соединения 5 в дейтерохлороформе присутствует синглет около 5 м.д. интенсивностью 2H, соответствующий метиленовой группе, что свидетельствует только об одной форме существования молекулы в растворе CDCl₃ (схема).

Взаимодействие соединения 2 с тетрафторэтиленом и трифторхлорэтиленом в присутствии каталитических количеств натриевого производного в тетрагидрофуране происходит с высоким выходом при комнатной температуре и не приводит к смеси изомеров, а только к одному продукту. В ПМР-спектрах этих соединений метильная группа проявляется в виде четкого триплета с константой спин-спиновой взаимодействия около 2 Гц за счет расщепления на атомах фтора дифторметиленовой группы. Таким образом был получен 1-(2-Н-тетрафторэтил)-5-метил-3-бензилокси-



пиразол (7a) из тетрафторэтилена и 1-(2-хлор-1,1,2-трифторэтил)-5-метил-3-бензилоксипиразол (7б) — из хлортрифторэтилена. По-видимому, это объясняется стерическими препятствиями, создаваемыми более объемными, чем дифторкарбен, алкилирующими агентами — пергалозтенами. Дебензилированием соединений 7a,b по аналогичной методике были с выходом около 85 % синтезированы соответствующие *N*-полифторалкилпиразолоны 8a,b, которые, согласно ЯМР и ИК-спектрам, также существуют в кето-форме (схема).

Соединения 5, 6 и 8a,b устойчивы в нейтральных и слабокислых водных средах, кроме того, не происходит деструкции фторсодержащей группы при их растворении в безводных основных растворителях, например, третичных аминах. С другой стороны, полученные соединения быстро гидролизуются водными растворами щелочей и даже соды, или спиртовыми растворами алколюлятов. То есть алкилирование или ацилирование таких соединений следует проводить только в безводных апротонных полярных растворителях.

Таким образом, нами впервые получены не замещенные по второму атому азота производные *N*-полифторалкилпиразолонов, которые являются возможными синтонами для синтеза новых веществ с потенциальной гербицидной активностью.

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{19}F (282.2 МГц) регистрировали на приборе Varian VXR-300 в растворе CDCl_3 , используя TMC и CFCl_3 в качестве внутренних стандартов.

3-Метил-5-бензилоксипиразол (2). К раствору 19.2 г (0.1 моль) бензилацетоацетата (1) в 100 мл диоксана при охлаждении до -5 — 0°C и перемешивании добавляли 15 мл концентрированной (около 30—35 %) соляной кислоты, а затем постепенно прикапывали при охлаждении 5 г (0.1 моль) гидразин-гидрата. Реакционную смесь постепенно нагревали и выдерживали 20 мин при 50°C , а затем 20 мин — при 90°C . Добавляли 1 л воды, нейтрализовали раствором поташа до pH 8, продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, органический слой промывали водой (3×300 мл), сушили сульфатом магния. Растворитель упарили в вакууме, остаток выдерживали в глубоком вакууме (0.1 мм рт.ст.) 30 мин при 70 — 90°C для отделения от бензинового спирта. Остаток кристаллизовали из гексана. Выход 6.7 г (35 %). Физические константы не отличаются от описанных в работе [13].

1-Дифторметил-5-метил-3-бензилоксипиразол (3) и 1-дифторметил-3-метил-5-бензилоксипиразол (4). К раствору 2-метил-4-бензилоксипиразола (2) в диэтиловом эфире при перемешивании приливали охлажденный 15 %-й раствор KOH в воде. Добавляли в качестве ка-

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C (мм рт.ст.)	Брутто-формула	Найдено вычислено, %			Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J , Гц)	Спектр ЯМР ^{19}F
					C	H	N		
3	27	33–35		$C_{12}H_{12}F_2N_2O$	<u>60.56</u> 60.50	<u>5.21</u> 5.08	<u>11.87</u> 11.76	2.20 (3H, с, CH_3), 5.10 (2H, с, CH_2), 5.39 (1H, с), 7.00 (1H, т, $J=60$, CHF_2), 7.33–7.39 (5H, м, $H_{аром}$)	–97.5 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
4	42	47–48		$C_{12}H_{12}F_2N_2O$	<u>60.61</u> 60.50	<u>4.89</u> 5.08	<u>11.85</u> 11.76	2.39 (3H, уш. с, CH_3), 5.18 (2H, с, CH_2), 5.67 (1H, с), 7.00 (1H, т, $J=60$, CHF_2), 7.32–7.45 (5H, м, $H_{аром}$)	–93.1 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
5	84	80–81		$C_5H_6F_2N_2O$	<u>40.59</u> 40.55	<u>3.91</u> 4.08	<u>18.69</u> 18.91	2.16 (3H, с, CH_3), 3.31 (2H, с, CH_2), 6.94 (1H, т, $J=60$, CHF_2)	–104.3 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
6	78	11–112		$C_5H_6F_2N_2O$	<u>40.33</u> 40.55	<u>3.97</u> 4.08	<u>18.87</u> 18.91	2.41 (3H, уш. с, CH_3), 5.64 (1H, с, CH), 6.87 (1H, т, $J=60$, CHF_2), 7.8–8.1 (1H, уш.с NH)	–92.9 (2F, д, $J=60$, CHF_2)
7a	52	41–42 (0.2)	96–98 (0.2)	$C_{13}H_{12}F_4N_2O$	<u>54.37</u> 54.17	<u>4.26</u> 4.20	<u>9.67</u> 9.72	2.41 (3H, т, $J=2$, CH_3), 5.12 (2H, с, CH_2), 5.64 (1H, с), 6.91 (1H, д.т, $^2J=48$, $^3J=4$, CHF_2), 7.30–7.70 (5H, м, $H_{аром}$)	–92.9 (2F, с, CF_2), –148.3 (2F, д, $J=48$, CHF_2)
7б	68	35–37 (0.2)	105–107 (0.2)	$C_{13}H_{12}ClF_3N_2O$	<u>51.39</u> 51.25	<u>4.16</u> 3.97	<u>9.07</u> 9.19	2.39 (3H, т, $J=2$, CH_3), 5.15 (2H, с, CH_2), 5.67 (1H, с), 6.95 (1H, д.м, $J=48$, $CHFCl$), 7.30–7.70 (5H, м, $H_{аром}$)	–95.5 (2F, АВ система CF_2), –153.3 (2F, м, $CHFCl$)
8a	80	117–118		$C_6H_6F_4N_2O$	<u>36.29</u> 36.38	<u>3.19</u> 3.05	<u>14.17</u> 14.14	2.38 (3H, т, $J=2$, CH_3), 5.61 (1H, с), 6.55 (1H, д.т, $^2J=48$, $^3J=4$, CHF_2), 8.8–9.1 (1H, уш.с NH)	–93.9 (2F, с, CF_2), –148.3 (2F, д, $J=48$, CHF_2)
8б	82	113–114		$C_6H_6ClF_3N_2O$	<u>33.39</u> 33.59	<u>3.16</u> 2.82	<u>13.07</u> 13.06	2.38 (3H, т, $J=2$, CH_3), 5.66 (1H, с), 6.45 (1H, д.м, $J=48$, 9.0–9.5 (1H, уш.с NH)	–98.5 (2F, АВ система CF_2), –151.3 (2F, м, $CHFCl$)

тализатора 0.2 г тетрабутиламмоний бромид и пропускали ток фреона-22 при интенсивном перемешивании реакционной смеси при 20–25 °C до прекращения поглощения газа (около 2 ч). Отделяли эфирный слой, водный экстрагировали 50 мл диэтилового эфира. Органические вытяжки промывали водой (100 мл) и сушили $MgSO_4$. Растворитель упаривали, остаток разделяли хроматографически на силикагеле KieselgelMN-60. Элюент — CCl_4 , для соединения 3 $R_f=0.25$, для соединения 4 $R_f=0.7$.

1-(2-Н-тетрафторэтил)-5-метил-3-бензилоксипиразол (7a) и 1-(2-хлор-1,1,2-трифтор-

этил)-5-метил-3-бензилоксипиразол (7б). Общая методика. К раствору соединения 2 в тетрагидрофуране (100 мл) добавляли 0.2 г гидроксида натрия или металлического калия. После окончания выделения водорода колбу вакуумировали и заполняли тетрафторэтиленом или трифторхлорэтиленом. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в атмосфере соответствующего газа, контролируя протекание реакции по ТСХ (Silufol 256, элюент — хлористый метилен). Добавляли 1 мл уксусной кислоты для нейтрализации, растворитель упаривали в вакууме. Остаток растворя-

ли в 50 мл диетилового ефіра, ефірний розтвор промивали 100 мл води, розчинитель упаривали, залишок перегоняли в вакуумі.

1-Дифторметил-5-метилпіразол-3-он (5) и 1-дифторметил-, 1-(2H тетрафторэтил-1-(2-хлор-1,1,2-трифторэтил)-3-метилпіразол-5-он (6, 8а, 8б). Общая методика. К раствору соединения 3, 4 или 7а,б в метаноле (50 мл) добавляли 0.2 г 10 %-го палладия на активированном угле. Колбу вакуумировали и заполняли водородом. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в атмосфере водорода, контролируя протекание реакции по ТСХ (Silufol 256, элюент — хлористый метилен). Катализатор отфильтровывали на бумажном фильтре, растворитель упаривали, остаток кристаллизировали из бензола.

В таблице представлены характеристики полученных соединений.

N-ПОЛІФТОРОАЛКІЛПІРАЗОЛ-3- ТА 5-ОНИ

К.І.Петко^{1*}, Ю.Л.Ягупольський¹, У.Дюелер²

¹Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

²Байер Кроп Сайенс, департамент досліджень та розвитку, Хімія-2, Франкфурт, 65926, будинок G836, Німеччина

* e-mail: kirpet@ukr.net

Разработено метод синтезу N-поліфторалкілпіразол-3-онів та N-поліфторалкілпіразол-5-онів, не заміщених по другому атому азоту, виходячи з відповідних O-бензильних похідних. Отримані сполуки охарактеризовані спектрами ЯМР-, мас-спектрами та можуть бути використані для функціоналізації молекули по вільній NH- або OH-групі.

Ключові слова: дифторметилування, тетрафторалкілювання, трифторхлоретилування, N-поліфторалкілпіразолони, бензильний захист.

N-POLYFLUOROALKYLPYRAZOLE-3 AND 5-ONES

K.I.Petko^{1*}, Yu.L.Yagupolskii¹, U.Doeller²

¹Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska Str., Kiev, 02660, Ukraine

²Bayer AG Research & Development, Crop Science, Chemistry 2, Frankfurt, 65926, Germany

* e-mail: kirpet@ukr.net

The method of synthesis of N-polyfluoroalkylpyrazol-3-ones and N-polyfluoroalkylpyrazol-5-ones, unsubstituted on the second nitrogen atom, starting from the corresponding O-benzyl derivatives was developed. The obtained compounds characterized by mass spectra and NMR spectra and can be used for functionalization of the molecules by the free NH or OH groups.

Key words: difluoromethylation, tetrafluoroalkylation, trifluorochloroethylation, N-polyfluoroalkylation, benzyl protection.

ЛИТЕРАТУРА

1. US Patent 5861359 A1. Herbicidal phenylmethoxyphenyl heterocycles / FMC Corporation. - Оpubл. 1999.
2. US Patent 64511734 B1. Substituted 3-benzylpyrazoles and their use as herbicides / Aktiengesellschaft Bayer Cropscience. - Оpubл. 2002.
3. WO Patent 2004/74274 A1. Substituted N-aryl nitrogen heterocycles. / Aktiengesellschaft Bayer Cropscience. - Оpubл. 2004.
4. US Patent 2010/197651 A1. Pyridazinone compounds / Taniguchi T., Kawada A., Kondo M., Quinn J.F., Kunitomo J., Yoshikawa M., Fushimi M. - Оpubл. 2010.
5. WO Patent 2013/27845 A1. Radiolabeled compounds and their use as radiotracers for quantitative imaging of phosphodot / Taniguchi T., Miura S., Hasui T., Halldin C., Stepanov V., Takano A. - Оpubл. 2013.
6. Wang F., Zhang L., Zheng Ji., Hu Ji. Chlorodifluoromethyl aryl ketones and sulfones as difluorocarbene reagents: The substituent effect // J. Fluor. Chem. -2011. -132. -P. 521–528.
7. Zheng Ji., La Y., Zhang L. et al. Chlorodifluoromethyl phenyl sulfone: A novel non-ozone-depleting substance-based difluorocarbene reagent for O- and N-difluoromethylations // Chem. Comm. -2007. -25. -P. 5148–5151.
8. Li L., Wang F., Ni C., Hu Ji. Synthesis of gem-difluorocyclopropa(n)es and O-, S-, N-, and P-difluoromethylated compounds with TMSCF₂Br // Angew. Chem. Int. Ed. -2013. -52. -P. 12390–12394.
9. JP Patent 2016/56157 A. The effective derivatives of oxypyrazoline-3-II / Taratsuna R., Nikura N., Matsukawa T., Nakamura S., Hirai K., Kochi S., Kawanishi N., Nawada O. - Оpubл. 2016.
10. Olivier D., Clipson A., Elliott J.M. et al. Regioselective synthesis of 4-(2-alkyl-5-methyl-2H-pyrazole-3-yl)-piperidines // Tetrahedron Lett. -2006. -47. -P. 1729–1731.
11. Петко К.И. 3(5)-Метил-5(3)-алкокси-N-дифтор-

- метил- и N-2H-полифторэтилпиразолы // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 2. -С. 116–123.
12. *Enantioselective Manich reaction of b-keto esters with aliphatic and aromatic imines* // Org. Lett. -2014. -**16**. -P. 5151–5155.
 13. Hassan K., El-Sayed M. Phase-transfer catalyzed alkylation and cycloalkylation of 3-substituted-1H-pyrazol-2-in-5-ones in the absence or presence of carbon disulphide // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. -2005. -**180**. -P. 479–496.
- ### REFERENCES
1. Patent US 5861359 A1. FMC Corporation. Herbicidal phenylmethoxyphenyl heterocycles. 1999.
 2. Patent US 64511734 B1. Aktiengesellschaft Bayer Cropscience. Substituted 3-benzylpyrazoles and their use as herbicides. 2002.
 3. Patent WO 2004/74274 A1. Aktiengesellschaft Bayer Cropscience. Substituted N-aryl nitrogen heterocycles. 2004.
 4. Patent US 2010/197651 A1. Taniguchi T., Kawada A., Kondo M., Quinn J.F., Kunitomo J., Yoshikawa M., Fushimi M. Pyridazinone compounds. 2010.
 5. Patent WO 2013/27845 A1. Taniguchi T., Miura S., Hasui T., Halldin C., Stepanov V., Takano A. Radiolabeled compounds and their use as radiotracers for quantitative imaging of phosphodot. 2013.
 6. Wang F., Zhang L., Zheng Ji., Hu Ji. Chlorodifluoromethyl aryl ketones and sulfones as difluorocarbene reagents: The substituent effect. *Journ. Fluor. Chem.* 2011. **132**: 521.
 7. Zheng Ji., La Y., Zhang L., Hu Ji, Meurzelaaar G-J., Federser H-J. Chlorodifluoromethyl phenyl sulfone: A novel non-ozone-depleting substance-based difluorocarbene reagent for O- and N-difluoromethylations. *Chem. Comm.* 2007. **25**: 5148.
 8. Li L., Wang F., Ni C., Hu Ji. Synthesis of gem-difluorocyclopropa(nes and O-, S-, N-, and P-difluoromethylated compounds with TMSCF₂Br. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. **52**: 12390.
 9. Patent JP 2016/56157 A. Taratsuna R., Nikura N., Matsukawa T., Nakamura S., Hirai K., Kochi S., Kawanishi N., Nawada O. The effective derivatives of oxypyrazoline-3-II. 2016.
 10. Olivier D., Clipson A., Elliott J.M., Garrett S., Brian J., Reader M., Shaw D. Regioselective synthesis of 4-(2-alkyl-5-methyl-2H-pyrazole-3-yl)-piperidines. *Tetrahedron Letters*. 2006. **47**: 1729.
 11. Petko K.I. 3(5)-Methyl-5(3)-alkoxy-N-difluoromethyl- and N-2H-polyfluoroethylpyrazoles. *Ukrainian Chemical Journal*. 2009. **75** (2): 116.
 12. Enantioselective Manich reaction of b-keto esters with aliphatic and aromatic imines. *Organic Letters*. 2014. **16**: 5151.
 13. Hassan K., El-Sayed M. Phase-transfer catalyzed alkylation and cycloalkylation of 3-substituted-1H-pyrazol-2-in-5-ones in the absence or presence of carbon disulphide *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. 2005. **180**: 479.

Поступила 23.01.2017

УДК 541.64:678.664:678.643:546.284

Л.Н.Ященко*

СВОЙСТВА ПОЛИСИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ АНГИДРИДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,

Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

* e-mail: larayashchenko@yandex.ua

Изучено влияние способа получения нанонаполненных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО) на свойства эпоксиуретановых нанокомпозиов ангиридного отверждения. Исследование термических свойств методом динамической термогравиметрии (ТГА) показало повышение термической стабильности нанокомпозиов в зависимости от содержания и способа получения полисилоксановых частиц (ПСЧ). Стойкость к воздействию агрессивных сред увеличивалась для образцов с минимальным содержанием ПСЧ (0.001 % мас.). По данным измерения статического контактного угла отмечено, что для подготовленных пленок, независимо от способа их получения, с увеличением содержания ПСЧ возрастает гидрофобность пленок. Показано, что при длине волны 540 нм коэффициент светопропускания увеличивается на 25–40 %, что позволяет использовать их в качестве капсулирующих защитных оптически-прозрачных покрытий.

Ключевые слова: эпоксиуретановые нанокомпозиы, полисилоксановые частицы, золь-гель метод, термостойкость, химическая стойкость, гидрофобность, оптическая прозрачность.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы широкое распространение получили органо-неорганические гибридные нанокомпозиы благодаря возможности комбинирования свойств как неорганических, так и органических соединений. Золь-гель метод является одним из возможных способов получения органо-неорганических гибридных материалов из алкоксидов, который дает возможность равномерного распределения неорганических компонентов в органической полимерной матрице [1–5]. Он относится к достаточно экономичным и благополучным в экологическом отношении методам; прост в реализации, базируется на доступном и разнообразном сырье. Технологические операции, необходимые для проведения синтеза, не являются сложными. Полученные этим методом материалы имеют широкий спектр приложений, в частности: в области композитов и покрытий — они обладают более высокой оптической прозрачностью, улучшенной тепло- и атмосферостойкостью, лучшей стойкостью к истиранию и ударам, чем традиционные поли-

меры — эпоксиды и полиуретаны [6–10].

Цель данной работы — исследование влияния способа получения нанонаполненных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО) на термические и оптические свойства, а также на устойчивость к агрессивным средам эпоксиуретановых нанокомпозиов ангиридного отверждения на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве объектов исследования использовали эпоксиуретановые полимеры на основе наполненных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО).

Исходный эпоксиуретановый олигомер синтезировали через стадию получения форполимера на основе толуиленидиизоцианата (2,4–2,6 ТДИ) и полиоксипропиленгликоля (ПОПГ ММ 1052) с дальнейшим введением эпоксидного олигомера ЭД-20. Синтез неорганической составляющей проводили по реакции гидролиз-конденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС, $\rho = 0.933 \text{ г/см}^3$) при температуре 25 °С и постоянном перемешивании на протяжении 24 ч. Для гидролиза использовали воду и соляную

кислоту в качестве катализатора. Нанонаполнитель в ЭУО вносили через ПОПГ, в который SiO_2 -частицы вводили двумя способами: синтезируя нано- SiO_2 непосредственно в среде ПОПГ (нЭУО-1) и вводя в ПОПГ уже сформированный золь- SiO_2 (нЭУО-2). В обоих случаях реакция проходила при соотношении $\text{TЭОС} : \text{H}_2\text{O} = 1:4$. Смеси вакуумировали в течение 5 ч при температуре 90°C и вакууме 0.2 мм. рт.ст.

Синтез нЭУО осуществляли аналогично синтезу исходного эпоксиуретанового олигомера. Содержание полисилоксановых частиц (ПСЧ) в пересчете на SiO_2 варьировали от 0.001 до 1.0 % мас. Эпоксиуретановые полимеры (нЭУ-1 и нЭУ-2) получали при смешении наполненных эпоксиуретановых олигомеров (нЭУО-1 и нЭУО-2 соответственно) с отвердителем — изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА), взятом в определенном соотношении. В качестве ускорителя отверждения использовали 2,4,6-трис-(N,N-диметиламинометил)фенол (УП-606/2). Отверждение композиций проводили в ступенчатом режиме: 1 ч — 80°C + 2 ч — 100°C + 2 ч — 125°C . По данным малоуглового рассеивания рентгеновских лучей размер первичных полисилоксановых частиц составлял 5–80 нм.

Для полученных образцов нанонаполненных эпоксиуретанов выполнен комплекс исследований. Термогравиметрический анализ проводили с использованием дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в интервале температур от 20 до 800°C в атмосфере воздуха при одновременном удалении газоподобных продуктов деструкции. Скорость повышения температуры составляла 10 град/мин; масса образцов — 50 мг, образцы предварительно измельчали в условиях, которые ограничивают механодеструкцию. Температурные интервалы стадий разложения оценивали по дифференциальным кривым потери массы (ДТГ), учитывая тот факт, что площадь пика кривой ДТГ пропорциональна потере массы на соответствующей стадии (ТГ).

Химическую стойкость оценивали по динамике изменения веса образцов нЭУ, погруженных в агрессивную среду, через определен-

ные промежутки времени до полного насыщения. В качестве агрессивных сред использовали 10 %-й водный раствор КОН, 5 %-й водный раствор H_2SO_4 , H_2O (дист.).

Гидрофобность нанонаполненных эпоксиуретанов исследовали с помощью измерения статического контактного угла смачивания воды и декана θ_p методом “капля на пластину” [11], используя горизонтальный микроскоп МГ, оснащенный 48 мм объективом и 10-кратным окуляром с гониометрической шкалой, позволяющей непосредственно измерять краевой угол. Точность измерения угла ± 0.5 углового градуса. Количество образцов для усреднения — 5. Поверхностная свободная энергия была рассчитана с помощью уравнения Оуэнса-Вендта [12].

Оптическую прозрачность пленок нЭУ определяли по спектрам диффузного отражения, снятым на спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC, оснащенном приставкой ISR-240A.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. *Термические свойства.* Термостабильность исходного эпоксиуретана (ЭУ) и наноструктурированных эпоксиуретанов, полученных двумя способами, были изучены термогравиметрическим методом и результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1.

На рис. 1, а представлены кривые разложения исходного ЭУ и эпоксиуретанов нЭУ-1, полученных первым способом. Анализ кривых разложения ДТГ исходного ЭУ (рис. 1, а, кривая 1) показывает, что первая стадия деструкции проходит в температурном интервале $225\text{--}435^\circ\text{C}$ с максимальной скоростью при 370°C и характеризуется распадом уретановых и разрывом эфирных связей с окислением продуктов распада, окислением метиленовых цепей, а также крекингом эпоксидных смол [13, 14]. Незначительные потери веса при 100°C отнесены к удалению адсорбированной воды.

На второй стадии в интервале температур $435\text{--}700^\circ\text{C}$ с максимальной скоростью при 500°C происходит последующая окислительная деструкция углеродного скелета. Рассчитанные потери массы на первой и второй стадиях распада составляют 54 и 22 % соответственно (табл. 1). Таким образом, термодестру-

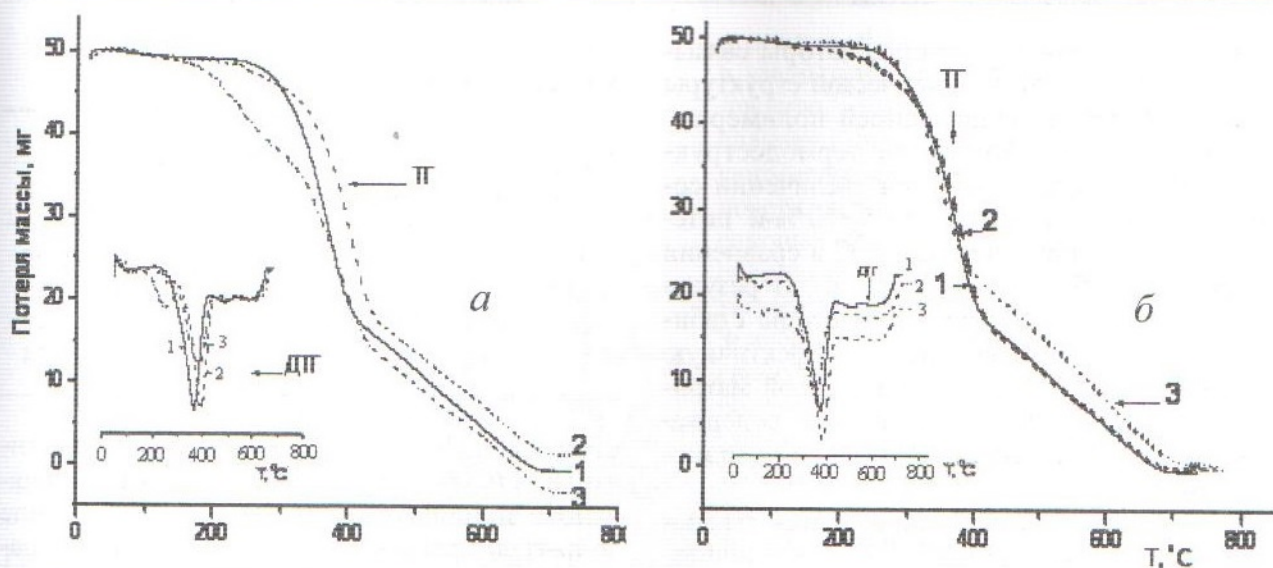


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа эпоксиуретановых полимеров — нЭУ-1, полученного первым способом (а), и нЭУ-2, полученного вторым способом (б): 1 — 0; 2 — 0.001; 3 — 1.0 %

Таблица 1

Данные термогравиметрического анализа нЭУ

w ПСЧ, % мас.	T, °C при потере массы, %				T _{max} , °C	Потеря массы, %	Коксовый остаток, %
	5	10	50	100			
0	270	300	370	670	370 500	54 22	4.3
нЭУ-1							
0.001	280	300	390	700	375 490	54 24	5.0
0.5	290	310	390	690	365 510	62 22	5.5
1.0	190	220	360	630	375 500	42 16	1.8
нЭУ-2							
0.001	260	290	380	680	375 500	50 20	4.0
0.5	290	310	380	693	375 500	54 24	5.5
1.0	290	310	390	770	350 490	66 32	7.7

кция исходного эпоксиуретана проходит в интервале 225–435 °C, что определяет рабочий режим эксплуатации полимера.

Анализ кривых термического распада нЭУ-1 (рис. 1, а) показывает, что при введении 0.001–0.5 % мас. ПСЧ температура начала распада (при которой потеря массы составляет 5 %) увеличивается на 10–20 °C (табл. 1), а максимум

скорости распада — на 5 °C по сравнению с исходным ЭУ, что может быть следствием сильного межфазного взаимодействия между частицами “нанонаполнителя” и полимерной матрицей и образования полисилоксановыми частицами дополнительных узлов сшивок в нЭУ, приводящее к увеличению плотности сшивки, что было показано методом ДМА [15]. И, как следствие, замедляется процесс термической деградации вследствие ухудшения диффузии кислорода в полимерную матрицу.

Увеличение содержания ПСЧ до 1.0 % мас. приводит к смещению T_{max} разложения на 80 °C в область низких температур (табл. 1). Аналогичная закономерность наблюдается для данных образцов и при 50 и 100

%-й потере массы (табл. 1). Такое значительное снижение термостабильности может быть связано с тем, что при больших концентрациях этоксисилана (в исходной реакционной смеси) “разрыхляется” пространственная сетка полимерной матрицы. Ранее [15] было показано, что при высоком содержании ПСЧ в нЭУ-композитах наблюдается уменьшение T_c и уве-

личение значений M_c , которое авторы связывают с нарушением топологической структуры сетки и общей пластификацией полимера.

Исследование процессов термодеструкции нЭУ-2 показало, что при увеличении содержания ПСЧ температура 5–10 %-й потери массы увеличивается на 20 °С в сравнении с исходным ЭУ (табл. 1, рис. 1, б). В результате этого полисилоксановые частицы стабилизируют и оказывают более эффективную антиоксидантную защиту полимерной матрицы, на что указывает повышенное содержание коксового остатка относительно исходного эпоксиуретана.

Для всех образцов наблюдается закономерность — с возрастанием $T_{\max}$ увеличивается коксовый остаток — указывающая на сильное водородное взаимодействие и формирование более сшитой структуры за счет введения Si–O–Si- фрагментов, что отражается на снижении молекулярной подвижности и повышении термической стабильности.

Проведенные ТГА-исследования показали, что как исходный ЭУ, так и нЭУ, полученные разными способами, устойчивы к термоокислительной деструкции до 270 °С. В то же время следует отметить, что в нЭУ-1, полученных первым способом, существенное влияние на термостойкость имеют малые добавки ПСЧ (0.001–0.5 % мас.), а в нЭУ-2, полученных вторым способом, — введение больших концентраций ПСЧ (0.5–1.0 % мас.).

Химическая стойкость. Стойкость к агрессивным средам является одним из важных параметров для защитных покрытий, обуславливающих их долговечность. Влияние агрессивной среды показывает вклад деструктивных процессов в старение полимеров, проявляющееся в изменении их химического строения и свойств. Проведены исследования по влиянию количества добавок, а также способа формирования золь полисилоксановых частиц на устойчивость эпоксиуретановых композиций к воздействию агрессивных сред. Результаты обработки кривых поглощения массы после воздействия агрессивных сред приведены в табл. 2. Как видно, наиболее устойчивы к воздействию воды и раствора серной кислоты

Таблица 2

Химическая стойкость нЭУ, %

w ПСЧ, % мас.	нЭУ-1			нЭУ-2		
	H ₂ O	H ₂ SO ₄	KOH	H ₂ O	H ₂ SO ₄	KOH
0	1.26	1.51	1.25	1.26	1.48	1.25
0.001	0.93	1.50	1.57	1.63	1.61	1.55
0.5	1.85	1.84	1.94	1.67	1.77	1.92
1.0	1.98	1.93	1.22	1.39	1.50	1.54

образцы нЭУ-1 с минимальным содержанием ПСЧ (0.001 % мас.), что, по-видимому, связано с прививкой $(-\text{SiO}_2-)_n$ к ПОПГ в ходе золь-гель процесса, с дальнейшим его встраиванием в полиуретановую составляющую эпоксиуретанового олигомера и подтверждается ранее проведенными ИК-исследованиями [16]. Это затрудняет диффузию молекул воды и кислоты в объем полимера, предотвращая деструкцию материала.

При содержании ПСЧ 0.5–1.0 % мас. для образцов нЭУ-1 и нЭУ-2 наблюдается увеличение степени набухания, что может объясняться заполнением данными реагентами дефектов в структуре полимера, вызванное формированием агрегатов ПСЧ больших размеров, и параллельно протекающих процессов экстрагирования деструктированных компонентов с поверхности образцов.

Как видно из рис. 2, ИК-спектры образцов после выдержки в агрессивных средах (кривые 2, 3) мало отличаются от ИК-спектра исходного образца (кривая 1) — положение всех сигналов не изменяется, новые полосы не появляются. Таким образом, можно отметить, что выдержка в агрессивных средах наполненного эпоксиуретана не изменяет его химического строения.

Однако можно говорить о существенных изменениях структуры нЭУ, полученных двумя способами, показателем которого служит набухание. Укрупнение агрегатов с ростом количества ПСЧ в полимерной матрице, показанное ранее проведенными исследованиями [17], возможно, сначала приводит к упорядочению, а затем, с увеличением содержания ПСЧ — к

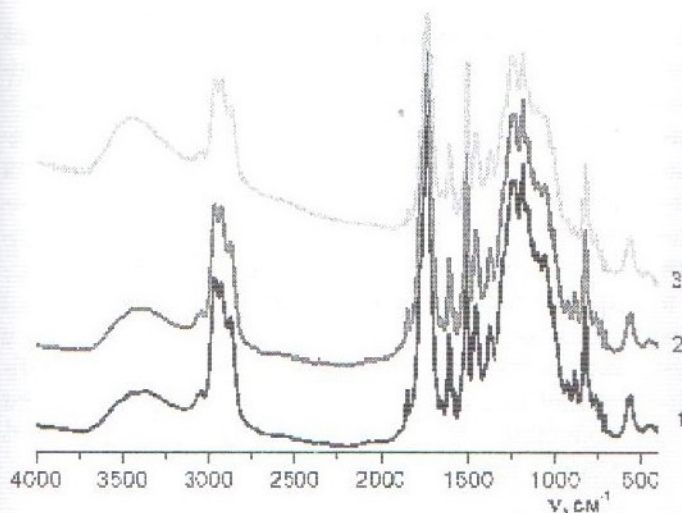


Рис. 2. ИК-спектры для нЭУ-1 с 1.0 % мас. ПСЧ до и после экспозиции (200 ч) в агрессивных средах: 1 — до экспозиции; 2 — после экспозиции в 10 %-м растворе КОН; 3 — после экспозиции в 5 %-м растворе НСl.

разрыхлению полимерной сетки и каркаса из агрегатов наполнителя. Как видно из табл. 2, структурирование проявляется при введении 0.001 % мас. ПСЧ, когда наблюдается снижение степени набухания, а при введении 0.5–1.0 % мас. ПСЧ, независимо от способа их получения, из-за явного разрыхления набухание резко возрастает.

Одновременно с помощью измерения статического контактного угла проводили исследования по гидрофобности наноуполненных эпоксиуретанов. Поверхностную свободную энергию также рассчитывали по значениям контактных углов, используя уравнение Оуэнса и Вендта [12, 18, 19]:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2},$$

где γ_L — поверхностное натяжение жидкостей; γ_L^p и γ_L^d — полярные и дисперсионные компоненты жидкостей; γ_S^p и γ_S^d — полярные и дисперсионные компоненты твердых веществ.

Определение значений контактных углов были основаны на пяти измерениях, проведенных в пяти различных точках поверхности пленки, что доказывает ее однородность.

Увеличение Si–O–Si-структур в эпокси-

уретановой матрице играет важную роль в уменьшении поверхностной энергии. Как правило, силоксаны стратифицируют (расслаивают) поверхность пленок во время их формирования и сшивания, что уменьшает поверхностную энергию. Введение силоксановых блоков изменяет шероховатость поверхности, что влияет на значения контактных углов и поверхностной энергии. Значение статического контактного угла и свободной поверхностной энергии для исходного и наноуполненных эпоксиуретанов приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, значения контактного угла для подготовленных пленок при обоих методах получения увеличивались с возрастанием содержания ПСЧ, а общая поверхностная энергия уменьшалась. Введение Si–O–Si-структур в эпоксиуретановые полимеры увеличивает контактный угол с 63.0 (ЭУ) до 72.0 (нЭУ-1) и 73.5° (нЭУ-2), что указывает на повышение гидрофобности поверхности. Соответственно, общая поверхностная энергия уменьшается с 41.2 (ЭУ) до 35.4 (нЭУ-1) и 34.5 мДж/м² (нЭУ-2).

Таблица 3

Значения контактных углов (θ) и свободной поверхностной энергии (E) для наноструктурированных эпоксиуретановых пленок

w ПСЧ, % мас.	θ , град		E , мДж/м²		
	Вода	Декан	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
0	63.0	18.3	22.7	18.4	41.2
нЭУ-1					
0.001	64.0	27.1	21.4	18.6	40.0
0.5	67.5	24.3	21.8	16.0	37.8
1.0	72.0	18.5	22.7	12.7	35.4
нЭУ-2					
0.001	69.2	25.0	21.7	14.9	36.6
0.5	75.6	29.2	21.0	11.4	32.3
1.0	73.5	28.1	21.2	13.3	34.5

Таким образом, эпоксиуретаны с полисилоксановыми частицами, полученными золь-гель методом, имеют лучшие гидрофобные свойства в сравнении с исходным эпоксиуретаном, что дает возможность использовать их в качест-

ве защитного коррозионностойкого покрытия.

Оптические свойства. Предполагая применять синтезированные нанонаполненные эпоксиуретаны как оптические покрытия, определяли их оптическую прозрачность. Полученные нами эпоксиуретановые композиты ангидридного отверждения характеризуются однородностью и достаточно высокими оптическими показателями. Известны работы [2, 18, 20], в которых для повышения оптической прозрачности композитов используют частицы, полученные золь–гель методом. Аналогичный эффект наблюдается для исследуемых систем.

Таблица 4

Оптическая прозрачность (Т) пленок нЭУ при длине волны 540 нм

w ПСЧ, % мас.	Т, %	
	нЭУ-1	нЭУ-2
0	58	58
0.001	70	73
0.1	77	69
0.5	74	56
1.0	69	59

В табл. 4 приведены значения оптической прозрачности пленок наполненных эпоксиуретанов при длине волны 540 нм, которая является рабочей для многих лазерных и оптических систем. Показано, что при длине волны 540 нм коэффициент светопропускания для исходного ЭУ равен 58 %. При введении от 0.001 до 0.5 % мас. ПСЧ в нЭУ-1 значение коэффициента светопропускания составляет 70–77 %. При повышении содержания силоксанового компонента в системе до 1.0 % мас. коэффициент светопропускания снижается до 69 %. Для нЭУ-2 наблюдается улучшение светопропускания в интервале концентраций 0.001–0.1 % мас. ПСЧ, которое составляет 69–73 %, при увеличении содержания ПСЧ этот показатель падает до 56 %. Это показывает, что введение малых добавок (0.001–0.5 % мас.) ПСЧ в ЭУ приводит к хорошим оптическим характеристикам пленок в данной области.

ВЫВОДЫ. С использованием золь–гель метода получены нанонаполненные эпоксиуре-

тановые композиты ангидридного отверждения. Установлено, что способ формирования полисилоксановых частиц (ПСЧ) и их концентрация влияет на свойства композитов. Показано, что независимо от способа получения ПСЧ при введении 0.001–0.5 % мас. наполнителя наблюдается повышение термической стабильности и увеличение химической стойкости, гидрофобности и оптической прозрачности нанокompозитов. Для получения композитов с оптимальным сочетанием свойств целесообразно использовать системы с содержанием полисилоксановых частиц от 0.001 до 0.5 % мас. (в пересчете на SiO₂).

ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІСИЛОКСАНВМІСНИХ ЕПОКСИУРЕТАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ АНГІДРИДНОГО ТВЕРДНЕННЯ

Л.М.Яценко*

*Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Харківське шосе, 48,
Київ, 02160, Україна*

* e-mail: larayashchenko@yandex.ua

Вивчено вплив способу одержання нанонаповнених эпоксиуретанових олігомерів (нЕУО) на властивості эпоксиуретанових нанокompозитів ангидридного тверднення. Дослідження термічних властивостей методом динамічної термогравіметрії (ТГА) показали підвищення термічної стабільності нанокompозитів залежно від вмісту та способу отримання полісилоксанових часток (ПСЧ). Стійкість до впливу агресивних середовищ збільшувалася для зразків з мінімальним вмістом ПСЧ (0.001 % мас.). За даними вимірювання статичного контактного кута зазначено, що для підготовлених плівок, незалежно від способу їх отримання, зі збільшенням вмісту ПСЧ збільшувалася гідрофобність плівок. Показано, що при довжині хвилі 540 нм коефіцієнт світлопропускання плівок збільшується на 25–40 %, що дозволяє використовувати їх як капсулюючі захисні оптично-прозорі покриття.

К л ю ч о в і с л о в а: эпоксиуретанові нанокompозити, полісилоксанові частки, золь–гель метод, термостійкість, хімічна стійкість, гідрофобність, оптична прозорість.

PROPERTIES OF EPOXYURETHANE COMPOSITES CONTAINING POLYSILOXANES CURED WITH ANHYDRIDE

L.N.Yashchenko*

*Institute of macromolecular chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,**

48 Kharkivske highway, Kiev, 02160, Ukraine

** e-mail: larayashchenko@yandex.ua*

The influence of the method of producing nano-filled epoxyurethane oligomers (nEUO) on the properties of epoxyurethane composites anhydride curing was investigated. Characterization of thermal properties by the method of dynamic thermogravimetry (TGA) showed the increased of thermal stability of nanocomposites depending on the content and method of producing the polysiloxane particles (PSP). The influence of aggressive environment was increased for samples with a minimum content of PSP (0.001 wt. %). According to the measurement of the static contact angle was noted that for prepared films regardless of their method of preparation, with increasing PSP content increased the hydrophobicity of the films. It is shown that at a wavelength of 540 nm, the light transmission is increased by 25–40 % that allows to use them as a protective encapsulating the optically-transparent coatings.

Key words: epoxyurethane nanocomposites, polysiloxane particles, sol-gel method, thermal stability, chemical resistance, hydrophobicity, optical clarity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chin L.W., Hung H.L., Shyang C.W. Thermomechanical and Light Transmittance of Silica Diffusant Filled Epoxy Composites // *J. Phys. Sci.* -2010. -**21**, № 1. -P. 93–107.
2. Seungcheol Y., Jung H.J., Jeong H.K. et al. Synthesis and characterization of nano-sizes epoxy oligosiloxanes for fabrication of transparent nano hybrid materials // *J. Polymer Science.* -2009. -**47**. -P. 756–763.
3. Ochi M., Takahashi R., Terauchi A. Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids // *Polymer.* -2001. -**42**. -P. 5151–5158.
4. Rosso P., Ye L., Friedrich K., Sprenger S. A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement // *J. Appl. Polym. Sci.* -2006. -**100**, № 3. -P. 1849–1855.
5. Pilotek S., Schmidt H.K. Wettability of microstructured hydrophobic sol-gel coating // *Sol-Gel Sci. Tech.* -2003. -**26**. -P. 789–792.
6. Qingming J., Maosheng Z., Renjie S. et al. The glass transition temperature and microstructure of polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks nanocomposites // *Chinese Science Bull.* -2006. -**51**, № 3. -P. 293–98.
7. Zhu Y., Sun D., Zheng H. et al. Improvement in pro-

- erties of epoxy-based electrophoretic coating by silica/polyurethane nanocomposites // *J. Mater. Sci.* -2007. -**42**. -P. 545–550.
8. Altintas Z., Takmakc E.C., Kahraman M.V. et al. Preparation of photocurable silica-titania hybrid coatings by an anhydrous sol-gel process // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* -2011. -**58**. -P. 612–618.
9. Wu D.M., Qiu F.X., Xu H. P., Yang D.Y. Waterborne polyurethane/ inorganic hybrid composites: preparation, morphology and properties // *Plastics, Rubber and Composites.* -2011. -**40**, № 9. -P. 449–456.
10. Gao X., Zhu Y., Zhao X. et al. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO₂ nanocomposites // *Appl. Surf. Science.* -2011. -**257**. -P. 4719–4724.
11. Бабич В.Ф., Перепелицына Л.Н., Толстов А.Л., Липатов Ю.С. Исследование межфазного натяжения между компонентами термопластичных смесей на основе каучука и полиолефинов, наполненных резиновой крошкой // *Каучук и резина.* -2005. -№ 4. -С. 7–11.
12. Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволатов П.В., Сви́дєрський В.А. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774. Технологии органических и неорганических веществ.* -2014. -**1/6**, № 67. -С. 22–26.
13. Nageswara A., Sudher P., Brahman V. Micro silica effects on thermal and mechanical properties of silica-epoxy composites // *J. Polymer Mater.* -2010. -**27**, № 1. -P. 87–95.
14. Яценко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Запунная К.В. и др. Термические свойства модифицированных эпоксиуретанов // *Полимер. журн.* -2007. -**29**, № 4. -С. 253–258.
15. Яценко Л.Н., Бабкина Н.В., Терещенко В.Н. и др. Вязкоупругие и адгезионные свойства нанонаполненных эпоксиуретановых полимеров // *Укр. хим. журн.* -2013. -**79**, № 4. -С. 114–120.
16. Яценко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Терещенко В.Н. и др. Особенности формирования наноструктурированных полимерных систем с Si–O–Si группировками // *Там же.* -2012. -**78**, № 7. -С. 59–66.
17. Яценко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Терещенко В.Н. и др. Молекулярно-массовые характеристики наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров // *Полимер. журн.* -2012. -**34**, № 4. -С. 377–381.
18. Kamal M., Rajavelu M.S., Sellamuthu N.J. et al. Physicochemical studie on polyurethane/siloxane cross-linked films for hydrophobic surfaces by the sol-gel process // *J. Phys. Chem.* -2013. -№ 117. -P. 2682–2694.
19. Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids // *J. Ach. Mat. Manuf. Eng.* -2007. -**24**, № 1. -С. 37–39.

20. Шилова О.А., Шилов В.В. Нанокмпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2003. 1, № 1. -С. 9-85.

REFERENCES

1. Chin L.W., Hung H.L., Shyang C.W. Thermo-mechanical and Light Transmittance of Silica Diffusant Filled Epoxy Composites. *J. Phys. Sci.* 2010. **21**(1): 93.
2. Seungcheol Y., Jung H.J., Jeong H.K., Byeong S.B. Synthesis and characterization of nano-sizes epoxy oligosiloxanes for fabrication of transparent nano hybrid materials. *J. Polymer Science.* 2009. **47**: 756.
3. Ochi M., Takahashi R., Terauchi A. Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids. *Polymer.* 2001. **42**: 5151.
4. Rosso P., Ye L., Friedrich K., Sprenger S. A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. **100**(3): 1849.
5. Pilotek S., Schmidt H.K. Wettability of microstructured hydrophobic sol-gel coating. *Sol-Gel Sci. Tech.* 2003. **26**: 789.
6. Qingming J., Maosheng Z., Renjie S., Hongxiang C. The glass transition temperature and microstructure of polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks nanocomposites. *Chinese Science Bulletin.* 2006. **51** (3): 293.
7. Zhu Y., Sun D., Zheng H., Wei M., Zhang L. Improvement in properties of epoxy-based electrophoretic coating by silica/polyurethane nanocomposites. *J. Materials. Sci.* 2007. **42**: 545.
8. Altintas Z., Takmakc E.C., Kahraman M.V., Apohan N.K., Gungor A. Preparation of photocurable silica-titania hybrid coatings by an anhydrous sol-gel process. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2011. **58**: 612.
9. Wu D.M., Qiu F.X., Xu H.P., Yang D.Y. Waterborne polyurethane/ inorganic hybrid composites: preparation, morphology and properties. *Plastics, Rubber and Composites* . 2011. **40** (9): 449.
10. Gao X., Zhu Y., Zhao X., Wang Z., An D., Ma Y., Guan S., Du Y., Zhou B. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO₂ nanocomposites. *Applied Surface Science.* 2011. **257**: 4719.
11. Babich V.F., Perepelitsyna L.N., Tolstov A.L., Lipatov Yu.S. The study of interfacial tension between the components of thermoplastic mixtures based on rubber and polyolefins, filled with rubber crumb. *Rubber and rubber.* 2005. (4): 7.
12. Mironyuk A.V., Prydatko A.V., Sivolapov P.V., Svidersky V.A. Peculiarities of assessing the wetting of polymer surfaces. *East European journal of advanced technologies ISSN 1729-3774. Technology of organic and inorganic substances.* 2014. **1/6**(67): 22.
13. Nageswara A., Sudher P., Brahman V. Micro silica effects on thermal and mechanical properties of silica-epoxy composites. *J. Polymer Materials.* 2010. **27**(1): 87.
14. Yashchenko L.N., Todosiichuk T.T., Zapunnaya K.V., Krivchenko G.N. Thermal properties of modified epoxyurethane. *Polym. J.* 2007. **29**(4): 253.
15. Yashchenko L.N., Babkina N.V., Tereshchenko V.M., Todosiichuk T.T. Viscoelasticity and adhesive properties of the modified epoxyurethane. *Ukr. chem. J.* 2013. **79** (4): 114.
16. Yashchenko L.N., Todosiichuk T.T., Tereshchenko V.M., Mengeres G.I. Features of formation of nanostructured polymer systems with Si-O-Si groups. *Ukr.chem.J.* 2012. **78**(7): 59.
17. Yashchenko L.N., Todosiichuk T.T., Tereshchenko V.M., Dudarenko G.V., Vorontsova L.A. The molecular-mass characteristics of nanostructured epoxyurethane oligomers. *Polym. J.* 2012. **34**(4): 377.
18. Kamal M., Rajavelu M.S., Sellamuthu N.J., Asit B.M. Physicochemical studie on polyurethane/siloxane crosslinked films for hydrophobic surfaces by the sol-gel process. *J. Phys. Chem.* 2013. (117): 2682.
19. Zenkiewicz M.. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J. Ach. Mat. Manuf. Eng.* 2007. **24**(1): 37.
20. Shilova O.A., Shilov V.V. Oxide Nanocomposite and hybrid organic-inorganic materials derived from the Sol-gel method. Synthesis, Properties, Application. *Nanosistemy, nanomaterials, nanotechnology.* 2003. **1**(1). 9.

Поступила 25.01.2017

УДК 541.64:648.02

Т.В.Цебрієнко*, Т.Т.Алексєєва, В.В.Бойко, В.І.Бортницький, Т.В.Дмитрієва

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ
ГЕЛІВ ПОЛІТИТАНОКСИДУІнститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна* e-mail: maras@ukr.net

Методом піролітичної мас-спектрометрії вивчено термічну деструкцію гелів політитаноксиду $((-\text{TiO}_2)_n)$, синтезованих золь-гель методом в середовищі поліоксипропіленгліколя (ПОПГ) при варіюванні мольного співвідношення ізопропоксиду титану $\text{Ti}(\text{OPr}^f)_4$ до води. Встановлено, що $\text{Ti}(\text{OPr}^f)_4$ повністю вступає в реакцію гідроліза-поліконденсації з утворенням гелю $((-\text{TiO}_2)_n)$. Показано, що взагалі термічна стійкість гелів, сформованих як при співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^f)_4/\text{H}_2\text{O}$ 1/1, так при 1/2, нижча щодо вихідного ПОПГ за рахунок більш інтенсивної деструкції молекул полієфіру в середовищі $((-\text{TiO}_2)_n)$. Це пов'язано з частковим прищепленням політитаноксиду до молекул ПОПГ і формуванням титанвмісного полієфіру. Ступінь термодеструкції вище для ПОПГ у присутності $((-\text{TiO}_2)_n)$, сформованого при $\text{Ti}(\text{OPr}^f)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, через більший ступінь його прищеплення до молекул полієфіру, ніж у випадку $((-\text{TiO}_2)_n)$, отриманого при співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^f)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$.

Ключові слова: термодеструкція, політитаноксид, золь-гель метод, полієфір, мас-спектрометрія.

ВСТУП. Найбільш перспективним методом рідкофазного синтезу в останнє десятиліття є золь-гель метод, який полягає в отриманні неорганічного полімеру або кераміки з розчину шляхом трансформції рідкого прекурсору в золь і, зрештою, в структуровану систему — гель [1]. Перевагами даного методу є як можливість створення унікальної структури з ультрадисперсною фазою, так і контроль за поверхнею матеріалу на ранній стадії його формування, а також отримання нових кристалічних і аморфних фаз, та матеріалів з катіонами в нехарактерних для них ступенях окиснення, синтез яких традиційними методами ускладнений або неможливий [2].

Процес золь-гель синтезу можна представити в наступних основних етапах [3, 4]:

– на першому етапі відбувається утворення золю в результаті гідролізу прекурсору, з подальшою його частковою конденсацією;

– формування гелів за реакцією поліконденсації з утворенням зв'язків метал-оксо-метал або метал-гідроксо-метал;

– синерезис або "старіння" гелю, протягом якого реакція поліконденсації триває аж до втрати його текучості і виділення розчинника;

– сушка гелю, яка веде або до утворення щільного ксерогелю через руйнування сітки пор, або до утворення аерогелю в умовах надкритичної сушки;

– кальцинація з метою видалення поверхневих ОН-груп через термообробку при 800 °С (якщо необхідно).

Залежно від цільового призначення матеріалу процес золь-гель синтезу може бути закінчений на будь-якій стадії.

В якості прекурсору використовують і неорганічні солі металів [5], і металорганічні $\text{M}(\text{OR})_n$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Al, Sn, Zn}$ і $\text{R} = \text{Alk, Ar}$) [6, 7] і елементарноорганічні сполуки ($\text{M} = \text{Si}$) [8, 9]. Однак, здебільшого, перевагу віддають двом останнім, оскільки наявність протилежного аніону солі металу впливає на активність каталізатора і, як наслідок, на швидкість золь-гель процесу, що приводить до утворення неупорядкованих структур в кінцевому проду-

© Т.В.Цебрієнко, Т.Т.Алексєєва, В.В.Бойко, В.І.Бортницький, Т.В.Дмитрієва, 2017

кті [10]. Основною перевагою алкоксиду є відсутність у процесі золь-гель синтезу сторонніх іонів, а утворення спирту є побічним продуктом процесу, що легко видаляється шляхом промивання або термічної обробки. Іншою перевагою є можливість варіювати швидкість гідролізу і поліконденсації, підбираючи природу алкоксигрупи. Так, буюксид титану ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) гідролізується майже в 150 разів повільніше, ніж етоксид титану ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) [11].

Реакційна здатність алкоксидів металів до води в процесі гідролізу значно вища, ніж у алкоксидів кремнію, внаслідок низької електронегативності металів у порівнянні з кремнієм. Крім того, швидкість процесу гідролізу залежить не тільки від величини позитивного заряду металу, але і від його здатності збільшувати своє координаційне число. Висока швидкість реакцій гідролізу-конденсації алкоксидів металів приводить до неконтрольованого фазорозділення і утворення осаду з високим ступенем полідисперсності [12]. Реакційну здатність алкоксидів металів можна варіювати шляхом утворення змішанолігандних комплексів, наприклад з β -кетонами, β -кетоноестерами і карбоновими кислотами [13].

Швидкість процесу гідролізу-конденсації значною мірою залежить від показника рН. Так, швидкість гідролізу значно прискорюється в кислому середовищі, а конденсація — в лужному [1]. У свою чергу, змінюючи кінетичні параметри золь-гель процесу через каталіз можна отримувати кінцевий продукт і розгалуженої, і лінійної структури [12]. Найбільш часто для кислотного і основного каталізу золь-гель процесу як каталізатор використовують мінеральні кислоти (HCl , HNO_3 , CH_3COOH та ін.) [7, 14] та гідроксиди лужних металів або сполуки амонію [4, 9]. Іноді застосовують нуклеофільний каталізатор типу NaF [15].

Вибір середовища проведення золь-гель синтезу також є дуже важливим з точки зору морфології і технологічного призначення кінцевого продукту. Деякі роботи [14, 16] присвячені отриманню політitanоксиду або кристалічного TiO_2 в спиртових середовищах (ізопропанолі, етанолі, *n*-бутанолі та ін.).

У роботах [7, 17] повідомляється про син-

тез політitanоксиду в середовищі ненасиченого спирту — 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з подальшою радикальною полімеризацією останнього і утворенням гібридного сополімеру. Автори роботи [18] синтезували TiO_2 золь-гель методом у середовищі сополімеру полі(метилметакрилат-2-гідроксіетилметакрилату) (П(ММА-ГЕМА)) з подальшим утворенням органо-неорганічного гібриду ПММА- TiO_2 , де ГЕМА виступає як зшивний агент. Синтез неорганічної сітки SiO_2 золь-гель методом у роботі [19] здійснювався *in situ* в середовищі поліуретану (ПУ) і ММА з подальшою радикальною полімеризацією останнього і формуванням потрійних органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток ПУ/ПММА/ SiO_2 .

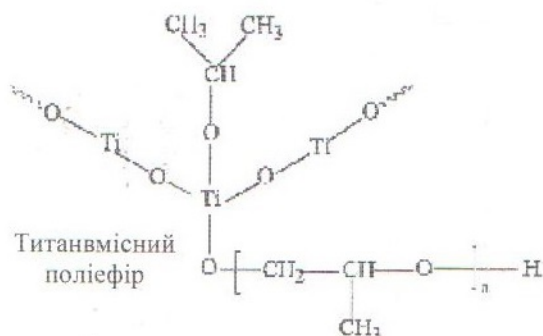
TiO_2 -вмісні матеріали є перспективними для застосування в області фотокаталізу, фотоніки та фотоелектрики. Титанвмісні фотокаталітичні системи з успіхом використовуються для деструкції небажаних і токсичних органічних сполук, що забруднюють навколишнє середовище, а також для знезараження як бактерицидні агенти [20]. Сильні окислювальні властивості діоксиду титану під впливом рентгенівського випромінювання можуть бути використані для знищення пухлинних клітин при лікуванні раку [21]. Перспективним є використання титанвмісних систем у фотоніці для технології тривимірного друку, що дозволяє швидко і економічно виконувати прототипування деталей для сучасних електронних пристроїв, а також для голографічного запису інформації [22].

З метою вивчення структурних особливостей утворення гелів політitanоксиду, синтезованих золь-гель методом у середовищі поліоксипропіленгліколя, при варіюванні мольного співвідношення ізопропоксиду титану $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ до води, був використаний метод піролітичної мас-спектрометрії.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Гелі політitanоксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$ отримані реакцією гідролізу алкоксидних груп (OPr^i) ізопропоксиду титану з подальшою конденсацією $\text{Ti}-\text{OH}$ -груп і утворенням $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -зв'язків у середовищі поліоксипропіленгліколя (ММ 1000). Як каталізатор реакції гідролізу використовували

0.1 N соляну кислоту (рН ~ 1.5–2.0). Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ склав 2.8 % мас. Співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^t)_4/\text{H}_2\text{O}$ становило 1/1 і 1/2 моль. Для видалення побічних продуктів реакцій гідролізу-поліконденсації (води та ізопропілового спирту) гелі $(-\text{TiO}_2-)_n$ вакуумували при 85 °C і залишковому тиску 2 мм рт.ст. Детально методику синтезу гелів описано в роботі [23].

Оскільки процес формування $(-\text{TiO}_2-)_n$ золь-гель методом досить складний, то морфологія отриманого політитаноксиду залежить не тільки від умов проходження реакцій гідролізу-поліконденсації, а й від співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^t)_4/\text{H}_2\text{O}$. Крім того, внаслідок сильних акцепторних властивостей атома титану непрогідролізовані алкоксидні групи можуть вступати в реакцію нуклеофільного заміщення з гідроксильними групами ПОПГ, внаслідок чого утворюється титанвмісний поліефір та ізопропіловий спирт.*



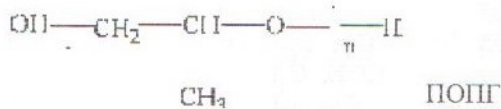
Отже, було доцільним вивчити особливості формування $(-\text{TiO}_2-)_n$ у середовищі ПОПГ методом піролітичної мас-спектрометрії, який добре себе зарекомендував для характеристики структурних особливостей об'єктів дослідження за складом продуктів їх термодеструкції [24].

Склад летких продуктів і інтенсивності їх виділення при піролізі досліджуваних зразків вивчали на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000. Перед проведенням досліджень зразки вакуумували протягом 30 хв при 25 °C. Вакуумування піролітичної комірки, підключеної до аналізатора спектрометру, проводили до тиску 1.33

10^{-4} Па. Всі з'єднувальні комунікації, включаючи вакуумний вентиль, прогрівали до температури, яка запобігає конденсації на них продуктів піролізу. Піроліз проводили в умовах лінійного програмованого нагріву в області температур 25–400 °C зі швидкістю нагрівання $(6 \pm 1) ^\circ\text{C}/\text{хв}$. Точність визначення температури зразка $\pm 1 ^\circ\text{C}$. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції досліджуваних зразків виконували за спеціально розробленою комп'ютерною програмою, що дозволяє реєструвати інтенсивність кожного газоподібного компоненту за інтегральною площею під відповідними піками.

У даній роботі вивчали температурну залежність інтенсивності виділення летких продуктів (загальний іонний струм I , відн.од.) при термодеструкції досліджуваних зразків, склад іонних фрагментів, що утворюються при термодеструкції, а також їх індивідуальну питому інтенсивність (I , відн.од.).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції вихідного ПОПГ показав, що молекули поліефіру є досить термостійкими сполуками (табл. 1, 2; рисунок, крива 1).



Так, при 100 °C утворюються в основному низькомолекулярні леткі компоненти з m/z : 18 (H_2O); 28 (CO); 44 (CO_2); 17 (OH) і термічне розкладання молекул ПОПГ досягає максимального значення близько 300 °C з утворенням 16 іонних фрагментів (табл. 1), з яких найбільш інтенсивними є продукти з m/z : 18 (H_2O); 43 (C_3H_7); 44 (CO_2 , CH_2CHOH); 57 ($\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$); 59 ($\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$); 17 (OH); 55 (CHCHOCH); 27 (C_2H_3); 41 (C_3H_5); 28 (CO , C_2H_4) (табл. 2), що свідчить про поступову деструкцію структуроутворюючих ланок поліефіру. Показник загального іонного струму плавно підвищується від 37 при 100 °C до 77 відн. од. при 300 °C (рисунок, крива 1).

Ізопропоксид титану є легколеткою сполукою, яка починає руйнуватися вже при на-

Таблиця 1

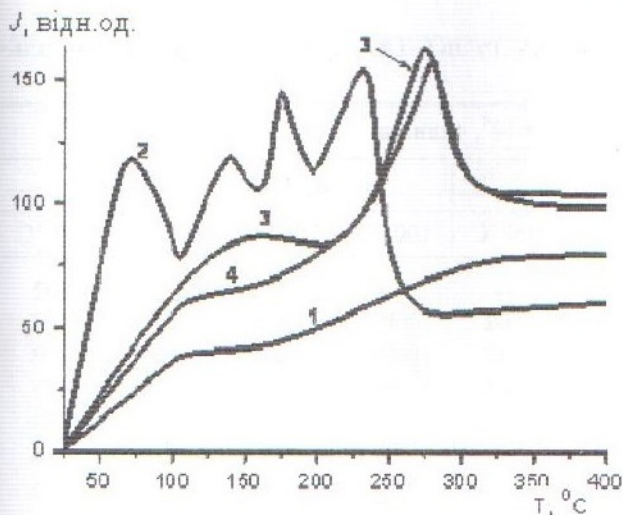
Температура розкладання (T), загальний іонний струм (J) та кількість іонних фрагментів (n), утворених при піролізі ПОПГ, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ та гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$

Об'єкт дослідження	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	T , °C	J , відн. од.	n , од.	Об'єкт дослідження	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	T , °C	J , відн. од.	n , од.
ПОПГ	—	100	37	6	Гель $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ	1/1	100	68	12
	—	300	77	16			240	98	24
	—	350	79	14			270	165	89
	—	70	165	45			400	104	27
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$	—	138	120	29		1/2	100	57	20
		173	155	29			240	96	30
		234	166	24			280	159	61
		350	58	6			400	199	33

Таблиця 2

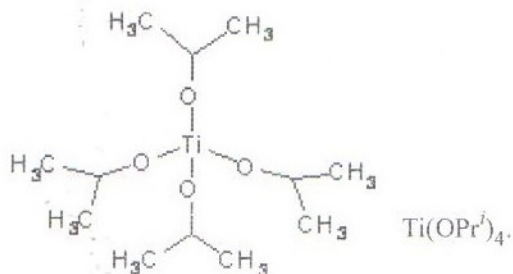
Склад іонних фрагментів та їх інтенсивність у мас-спектрах ПОПГ та $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ при максимальних температурах газовиділення

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, відн.од.							
		ПОПГ			$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$				
		100 °C	300 °C	350 °C	70 °C	138 °C	173 °C	234 °C	350 °C
15	CH_3	—	—	—	0.20	0.13	0.23	0.07	—
17	OH	0.06	0.07	0.07	0.09	0.09	0.08	0.27	0.13
18	H_2O	0.33	0.42	0.38	0.45	0.47	0.46	1.51	0.53
19	H_3O^+	—	—	—	0.28	0.23	0.33	0.09	—
26	C_2H_2	—	—	—	—	0.06	0.13	0.21	—
27	C_2H_3	—	0.04	0.03	0.67	0.42	0.90	1.21	—
28	CO , C_2H_4	0.13	0.03	0.03	0.08	0.11	—	0.15	—
29	CONH , C_2H_5	—	0.03	0.03	0.26	0.21	0.37	—	—
31	CH_2OH	—	0.02	—	0.24	0.25	0.33	—	—
37	C_3H	—	—	—	—	—	0.15	0.33	—
38	C_3H_2	—	—	—	—	0.07	0.22	0.66	—
39	C_3H_3	—	—	0.01	0.26	0.25	1.15	2.84	—
40	C_3H_4	—	—	—	—	0.07	0.35	1.17	—
41	C_3H_5	—	0.04	0.08	0.48	0.52	1.90	5.39	0.08
42	C_3H_6	—	0.01	—	0.25	0.31	1.21	3.65	—
43	C_3H_7	—	0.16	0.14	1.05	0.86	1.07	0.28	0.04
44	CO_2 , CH_2CHOH	0.07	0.16	0.12	0.42	0.33	0.44	0.17	0.19
45	CH_3CHOH	—	0.01	0.02	7.18	5.20	5.29	0.29	—
46	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	—	—	—	0.17	0.10	0.16	—	—
55	CHCHOH	—	0.06	0.02	—	—	0.08	—	0.06
57	$\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$	—	0.08	0.02	—	—	0.06	—	—
59	$\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$	0.04	0.07	0.08	0.45	0.25	0.32	—	—
138	$\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_6$	—	—	—	0.11	—	—	—	—
224	$\text{TiO}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_3\text{H}_6$	—	—	—	0.31	0.13	0.17	—	—
264	$\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_2$	—	—	—	0.12	—	—	—	—
269	$\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_4$	—	—	—	0.97	0.45	0.59	—	—
270	$\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_5$	—	—	—	0.21	0.08	—	—	—



Температурна залежність загального іонного струму летких продуктів, одержаних при піролізі ПОПГ (1); $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (2); гелів $(-\text{TiO}_2)_n$ у ПОПГ, утворених при мольному співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ 1/1 (3) та 1/2 (4).

гріванні до 50°C , а перший пік загального іонного струму (165 відн.од.) виділених іонних фрагментів в кількості 45 одиниць спостерігається при температурі 70°C (рисунок, крива 2) (табл. 1).



Всього на термограмі $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ спостерігаються чотири екстремальних піка виділення летких продуктів при $70, 138, 173, 234^\circ\text{C}$, а після 252°C загальний іонний струм залишається незмінним у межах 60 відн.од. з не більше 6 іонними фрагментами (при 350°C) (табл. 1, 2; рисунок, крива 2). При максимумах виділення летких компонентів набір молекулярних фрагментів і значення загального іонного струму залишаються близькими (табл. 1, 2), що, ймовірно, вказує на поступову деструкцію алкоксидних груп (OPr^i) у молекулі $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Слід зазначити присутність при $70, 138, 173^\circ\text{C}$

молекулярних уламків зі значеннями m/z : 138 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_6$); 224 ($\text{TiO}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_3\text{H}_6$); 264 $\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_6)_3\text{C}_2\text{H}_2$; 269 ($\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_4$); 270 ($\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_5$), що належать титанвмісним фрагментам молекули $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (табл. 2). Крім того, при 70°C фрагмент ($\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_4$) є третім за інтенсивністю, а при 138 і 173°C — п'ятим і шостим відповідно.

У мас-спектрах гелів $(-\text{TiO}_2)_n$, які отримані при різному мольному співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, не спостерігаються іонні фрагменти з m/z $224, 264, 269$ і 270 , характерні для $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, що свідчить про його відсутність у кінцевому продукті при формуванні гелів $(-\text{TiO}_2)_n$ (табл. 2, 3).

Аналіз температурної залежності виділення летких продуктів термодеструкції гелю $(-\text{TiO}_2)_n$ у середовищі ПОПГ, отриманого при мольному співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, показує, що в цілому термічна стійкість титанвмісного гелю в усьому температурному інтервалі проведення експерименту значно нижча щодо вихідного ПОПГ (рисунок, крива 3). На це вказує підвищення показника загального іонного струму для гелю $(-\text{TiO}_2)_n$ і кількість виділених іонних фрагментів щодо вихідного ПОПГ в усьому температурному діапазоні вимірювань (табл. 1). Слід зазначити наявність двох максимумів загального іонного струму на кривій термограми гелю при 160 і 270°C (рисунок). Це пов'язано, ймовірно, як з деструкцією непрогідролізованих алкоксидних груп $(-\text{TiO}_2)_n$, на що вказує поява в мас-спектрі молекулярних уламків з m/z : 121 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_5$); 123 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_7$); 136 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_4$); 157 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2$); 159 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2$); 175 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2$), так і безпосередньо з деструкцією ПОПГ у присутності $(-\text{TiO}_2)_n$, внаслідок чого з'являються іонні фрагменти з m/z від 60 до 117 , які не спостерігаються при термодеструкції вихідного полієфіру (рисунок, криві 1, 3; табл. 2, 3). Зниження термостійкості ПОПГ у присутності політитаноксиду пов'язано, вірогідно, з можливим частковим утворенням титанвмісного полієфіру в результаті хімічної взаємодії між непрогідролізованими алкоксидними групами $(-\text{TiO}_2)_n$ і гідроксильними групами ПОПГ.

Таблиця 3

Склад іонних фрагментів та їх інтенсивність у мас-спектрах гелів $(-\text{TiO}_2)_n$ у ПОПГ при максимальних температурах газовиділення

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> · 10 ⁴ , відн.од.							
		Ti(OPr ^{<i>i</i>}) ₄ /H ₂ O = 1/1, моль				Ti(OPr ^{<i>i</i>}) ₄ /H ₂ O = 1/2, моль			
		100 °C	240 °C	270 °C	400 °C	100 °C	240 °C	280 °C	400 °C
15	CH ₃	—	0.05	0.37	—	—	0.04	0.21	0.02
17	OH	0.10	0.07	0.20	0.08	0.13	0.16	0.27	0.07
18	H ₂ O	0.44	0.39	1.12	0.40	0.50	0.85	1.28	0.59
26	C ₂ H ₂	—	—	0.36	0.01	—	0.02	0.15	0.18
27	C ₂ H ₃	0.06	0.13	1.65	0.11	—	0.09	0.66	0.13
28	CO, C ₂ H ₄	—	0.13	2.29	0.14	0.02	0.19	0.87	0.12
29	COH, C ₂ H ₅	—	0.21	3.77	0.19	0.01	0.27	1.24	0.11
30	CHON	—	—	0.30	—	—	—	0.02	—
31	CH ₂ OH	0.04	0.69	2.28	0.06	—	0.30	0.04	0.05
38	C ₃ H ₂	—	—	0.11	—	—	—	0.07	—
39	C ₃ H ₃	—	0.03	0.86	0.08	—	0.04	0.41	0.05
40	C ₃ H ₄	—	—	0.24	—	—	—	0.14	—
41	C ₃ H ₅	0.04	0.20	2.11	0.19	0.09	0.20	1.14	0.22
42	C ₃ H ₆	—	0.18	1.32	0.07	—	0.14	0.49	0.09
43	C ₃ H ₇	0.09	0.39	3.23	0.35	0.16	0.42	1.14	0.35
44	CO ₂ , CH ₂ CHON	0.08	0.10	0.52	0.17	0.19	0.26	0.39	0.16
45	CH ₃ CHON	0.87	0.33	1.33	0.06	0.36	0.44	0.40	0.07
53	CHCOC	—	—	0.25	—	—	—	0.05	—
55	CHCHONCH	—	0.06	0.59	0.04	0.07	0.12	0.27	0.15
56	CH ₂ CHONCH	—	—	0.21	—	0.02	0.07	0.06	0.05
57	CH ₂ CHONCH ₂	—	0.15	2.24	0.18	0.11	0.21	0.66	0.18
58	CH ₃ CHONCH ₂	—	0.21	3.51	0.17	—	0.11	1.15	0.13
59	CH ₃ CHONCH ₃	0.09	0.35	3.74	0.36	0.12	0.52	1.22	0.21
60	CH ₃ CH ₂ OCH ₃	—	0.12	0.36	—	—	0.06	0.09	0.02
67	C ₄ H ₃ O	—	—	0.27	—	0.03	0.02	0.12	—
68	C ₄ H ₄ O	—	—	0.13	0.02	—	—	0.04	0.03
69	C ₄ H ₅ O	—	0.02	0.53	0.06	0.10	0.11	0.21	0.05
70	C ₄ H ₆ O	—	—	0.11	—	0.02	—	0.08	0.01
71	C ₄ H ₇ O	—	—	0.46	0.02	0.03	0.04	0.13	0.05
72	CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂	—	—	0.50	—	—	—	0.50	—
73	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂	—	—	0.28	—	—	0.06	0.15	—
77	C ₅ HO	—	—	0.13	—	—	—	0.04	—
79	C ₅ H ₃ O	—	—	0.17	—	—	—	0.07	—
81	C ₅ H ₅ O	—	—	0.28	—	0.02	—	0.12	0.04
82	C ₅ H ₆ O	—	—	0.10	—	—	—	0.05	—
83	C ₅ H ₇ O	—	—	0.34	—	0.06	0.07	0.10	0.04
85	CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂ CH	—	—	0.37	0.03	—	—	0.12	0.03
87	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂ CH ₂	—	0.14	1.51	—	—	0.06	0.31	—
91	C ₆ H ₃ O	—	—	0.11	—	—	—	0.07	—
93	C ₆ H ₅ O	—	—	0.11	—	—	—	0.02	—
95	C ₆ H ₇ O	—	—	0.22	—	—	—	0.06	—
96	C ₆ H ₈ O	—	—	0.24	—	—	—	0.08	—

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> 10 ⁴ , відн.од.							
		Ti(OPr ^{<i>i</i>}) ₄ /H ₂ O = 1/1, моль				Ti(OPr ^{<i>i</i>}) ₄ /H ₂ O = 1/2, моль			
		100 °C	240 °C	270 °C	400 °C	100 °C	240 °C	280 °C	400 °C
97	C ₆ H ₉ O	—	—	0.18	—	0.05	0.01	0.09	0.04
98	C ₆ H ₁₀ O	—	—	0.35	—	—	—	0.13	0.01
99	C ₆ H ₁₁ O	—	—	0.49	0.05	—	—	0.21	—
100	CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)	—	—	0.15	—	—	—	0.13	—
101	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)	—	—	0.46	—	—	—	—	—
102	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂ CH ₂ (CH ₃)	—	—	0.20	—	—	—	0.02	—
105	C ₆ H ₃ OO	—	—	0.05	—	—	—	0.10	—
109	C ₆ H ₇ OO	—	—	0.14	—	—	—	—	—
110	C ₆ H ₈ OO	—	—	0.13	—	—	—	—	—
112	C ₆ H ₁₀ OO	—	—	0.16	—	—	—	—	—
114	C ₆ H ₁₁ OO	—	—	0.22	—	—	—	—	—
115	C ₆ H ₁₂ OO	—	—	0.55	0.06	—	—	0.10	—
116	CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)O	—	—	0.23	—	—	—	0.03	—
117	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)O	—	0.03	0.69	0.08	—	0.05	0.26	0.02
121	TiO ₂ C ₃ H ₅	—	—	0.05	—	—	—	—	—
123	TiO ₂ C ₃ H ₇	—	—	0.09	—	—	—	—	—
136	TiO ₃ C ₃ H ₄	—	—	0.12	—	—	—	—	—
157	TiO ₂ C ₃ H ₂ C ₃ H ₂	—	—	0.05	—	—	—	—	—
159	TiO ₂ C ₃ H ₅ C ₃ H ₂	—	—	0.09	—	—	—	—	—
175	TiO ₃ C ₃ H ₅ C ₃ H ₂	—	—	0.16	—	—	—	—	—

Значення загального іонного струму гелю (–TiO₂–)_{*n*} у середовищі ПОПГ, отриманого при мольному співвідношенні Ti(OPr^{*i*})₄/H₂O = 1/2, і кількість виділених молекулярних уламків в усьому діапазоні температур вище по відношенню до вихідного ПОПГ, що свідчить (як і у випадку гелю (–TiO₂–)_{*n*} отриманого при Ti(OPr^{*i*})₄/H₂O = 1/1) про зниження його термічної стійкості (табл. 1, рисунок, криві 1, 4). Хоча загальний характер термограм гелів (–TiO₂–)_{*n*} одержаних як при співвідношенні Ti(OPr^{*i*})₄/H₂O = 1/1, так і при 1/2 багато в чому повторюється, але різниця полягає в тому, що для гелю, отриманого при Ti(OPr^{*i*})₄/H₂O = 1/2 (крива 4), відсутній пік загального іонного струму при 160 °C, а максимум виділення летких продуктів зсувається на 10 °C у високотемпературну область (пік при 280 °C, крива 4) щодо гелю (–TiO₂–)_{*n*} отриманого при співвідношенні Ti(OPr^{*i*})₄/H₂O = 1/1 (пік при 270 °C, крива 3). Вищенаведені особливості термограм

гелів (–TiO₂–)_{*n*} одержаних при різному мольному співвідношенні Ti(OPr^{*i*})₄/H₂O, а також наявність більш вузького контуру екстремального піку виділення летких продуктів у діапазоні температур 200–320 °C на кривій 4, щодо кривої 3 свідчать про більш високу термостійкість гелів (–TiO₂–)_{*n*} у середовищі ПОПГ, отриманих при Ti(OPr^{*i*})₄/H₂O = 1/2. Як відомо [25], у процесі золь–гель синтезу в залежності від співвідношення Ti(OPr^{*i*})₄/H₂O можуть формуватися різні структури політитаноксиду. Так, при H₂O/Ti(OPr^{*i*})₄ ≤ 1 формується, як правило, лінійний політитаноксид, а при H₂O/Ti(OPr^{*i*})₄ ≥ 1 — розгалужений. Імовірно, гель (–TiO₂–)_{*n*} розгалуженої структури меншою мірою прищеплений до молекул ПОПГ у зв'язку зі стеричними ускладненнями і дефіцитом вільних алкоксидних груп і тому менше впливає на зниження термостійкості гелів.

Виходячи з даних мас-спектрів, в області температур 270 і 280 °C якісний склад летких

продуктів як для гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ отриманого при співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, так і при $1/2$ практично збігається аж до іонних фрагментів з $m/z = 100$, але відрізняється інтенсивністю їх виділення (табл. 3). Наприклад, питома інтенсивність виділених іонних фрагментів з m/z від 60 до 100 (належать, очевидно, молекулярним уламкам ПОПГ) у мас-спектрі гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ отриманого при співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, у 2–3 рази вище, ніж у гелю, одержаного при $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (табл. 3). Отже, ПОПГ у присутності $(-\text{TiO}_2-)_n$ отриманого при $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$, термічно більш стійкий, ніж у присутності політитаноксиду, сформованого при співвідношенні $1/1$.

Для гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ отриманого при співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, реєструються іонні фрагменти з m/z 121 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_5$); 123 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_7$); 136 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_4$); 157 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2$); 159 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2$); 175 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2$), що відповідають залишкам непрогідролізованих алкоксидних груп, зв'язаних з атомом титану та відсутні в мас-спектрі гелю, одержаного при $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (табл. 3). Це може свідчити про більш повне проходження гідролізу для гелю зі співвідношенням $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$.

ВИСНОВКИ. Показано, що $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ повністю вступає в реакцію гідроліза–конденсації з утворенням $(-\text{TiO}_2-)_n$, на що вказує відсутність його іонних фрагментів з m/z 224, 264, 269, 270 у мас-спектрах гелів. Наявність у мас-спектрі гелю, отриманого при $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, іонних фрагментів непрогідролізованих алкоксидних груп, зв'язаних з атомом титану і відсутність їх в спектрі гелю, одержаного при $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$, свідчить про більш повне проходження гідролізу у випадку надлишку води. Встановлено, що термічна стійкість молекул ПОПГ у присутності $(-\text{TiO}_2-)_n$ знижується, очевидно, за рахунок часткового прищеплення політитаноксиду до молекул полієфіру. Ступінь термодеструкції вище для ПОПГ у присутності $(-\text{TiO}_2-)_n$ сформованого при $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, що пов'язано, вірогідно, з більшим ступенем його прищеплення до молекул полієфіру, ніж у випадку $(-\text{TiO}_2-)_n$ отриманого при співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ГЕЛЕЙ ПОЛИТИТАНОКСИДА

Т.В.Цебриєнко*, Т.Т.Алексєєва, В.В.Бойко, В.І.Бортницький, Т.В.Дмитрієва

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,

Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина

* e-mail: maras8@ukr.net

Методом пиролитической масс-спектрометрии изучена термическая деструкция гелей полититаноксида $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезированных золь-гель методом в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) при варьировании мольного соотношения изопропоксида титана $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ к воде. Установлено, что $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ полностью вступает в реакцию гидролиза–поликонденсации с образованием геля $(-\text{TiO}_2-)_n$. Показано, что в целом термическая стойкость гелей, образованных как при соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, равном $1/1$, так при $1/2$, ниже относительно исходного ПОПГ за счет более интенсивной деструкции молекул полиэфира в среде $(-\text{TiO}_2-)_n$. Это связано с частичным привитием полититаноксида к молекулам ПОПГ и формированием титансодержащего полиэфира. Степень термодеструкции выше для ПОПГ в присутствии $(-\text{TiO}_2-)_n$ сформированного при $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, вследствие большей степени его привития к молекулам полиэфира, чем в случае $(-\text{TiO}_2-)_n$, полученного при соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$.

К л ю ч е в ы е с л о в а: термодеструкция, полититаноксид, золь-гель метод, полиэфир, масс-спектрометрия.

THE MASS-SPECTROMETRY INVESTIGATION OF THE THERMAL DEGRADATION OF THE POLY(TITANIUM OXIDE) GELS WERE PREPARED BY SOL-GEL METHOD

T.V.Tsebrienko*, T.T.Alekseeva, V.V.Boyko, V.I.Bortnitsky, T.V.Dmitrieva

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: maras8@ukr.net

The thermal degradation of the gels of poly(titanium oxide) $(-\text{TiO}_2-)_n$ obtained by sol-gel method in the medium of polypropylene glycol (POPG) with varying of molar ratio of titanium isopropoxide $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ to water was investigated by the me-

thod of thermal mass-spectrometry. It was established, that $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ reacts fully hydrolysis-polycondensation to form a gel of $(-\text{TiO}_2-)_n$. It was shown, that thermal stability of gels which have been formed at the ratio of $\text{Ti}(\text{OPr})_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ and $1/2$ lower than POPG due to more intensive degradation of the molecules of polyester in the environment of $(-\text{TiO}_2-)_n$. This is due to a partial grafting of poly(titanium oxide) to the molecules of POPG and formation of Ti-containing POPG. The degree of the thermal destruction is higher for POPG in the presence of $(-\text{TiO}_2-)_n$ which has been formed at the ratio of $\text{Ti}(\text{OPr})_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ due to the higher degree of grafting it to the polyester molecules than for $(-\text{TiO}_2-)_n$, which has been obtained at the ratio of $\text{Ti}(\text{OPr})_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$.

К е у о р д s: thermal degradation, poly(titanium oxide), sol-gel method, polyester, mass-spectrometry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. -New York: Acad. Press, 1990.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. -М.: Химия, 2000.
3. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis // Mater. Horiz. -2015. -3. -P. 91-112.
4. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. -М.: Академкнига, 2004.
5. Dzunuzovic E., Jeremic K., Nedeljkovic J.M. In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modified TiO_2 and nanoparticles // Europ. Polym. J. -2007. -43. -P. 3719-3726.
6. Samwaria A.R., Sharma N., Chaundhary A., Nagar M. Non-aqueous synthesis of nano-sized aluminium (III) isopropoxide derivatives with 8-hydroxyquinoline and their sol-gel transformation to nano-sized δ -alumina // J. Sol-Gel Sci. Tech. -2013. -68, № 2. -P. 245-253.
7. Solomatina E.V., Biturin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide) // J. Materials. Chem. C. -2013. -1, № 39. -P. 6375-6385.
8. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A.M., Widmaier J.M. Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate) - silica. Preparation by sol-gel process and characterization of films // Europ. Polym. J. -2006. -42. -P. 2977-2986.
9. Chen Y., Zhou S., Yang H. et al. Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane // J. Colloid. Inter. Sci. -2004. -279, № 2. -P. 370-378.
10. Wang C., Deng Z.X., Li Y. The synthesis of nanocrystalline anatase and rutile titania in mixed organic media // Inorg. Chem. -2001. -40, № 20. -P. 5210-5214.
11. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. -2000. -69, № 1. -С. 60-89.
12. Livage J., Sanchez C. Sol-gel chemistry // J. Non-Crystal. Solids. -1992. -145. -P. 11-19.
13. Schubert U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing // J. Materials. Chem. -2005. -15. -P. 3701-3715.
14. Kuznetsov A.I., Kamenewa O., Alexandrov A. et al. Chemical Activity of Photoinduced Ti^{3+} Centers in Titanium Oxide Gels // J. Physic. Chem. B. -2006. -110, № 1. -P. 435-441.
15. McCarthy D.W., Mark J.E., Clarson S.J., Schaefer D.W. Synthesis, structure, and properties of hybrid organic-inorganic composites based on polysiloxanes. II. Comparisons between poly(methyl phenylsiloxane) and poly(dimethylsiloxane), and between titania and silica // J. Polym. Sci., Pt B, Polym. Phys. -1998. -36. -P. 1191-1200.
16. Scolan Em., Sanchez C. Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles // Chem. Materials. -1998. -10. -P. 3217-3223.
17. Kamenewa O., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A. et al. New photoactive hybrid organic-inorganic materials based on titanium-oxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties // J. Materials. Chem. C. -2005. -15. -P. 3380-3383.
18. Yet J.M., Weng C.J., Huang K.Y. Thermal and Optical Properties of PMMA-Titania Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Approach with HEMA as Coupling Agent // J. Appl. Polym. Sci. -2004. -94. -P. 400-405.
19. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A.M., Widmaier J.M. Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate)-silica. Preparation by sol-gel process and characterization of films // Europ. Polym. J. -2006. -42. -P. 2977-2986.
20. Han F., Kambala V.S.R., Srinivasan M. et al. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyeing wastewater: a review // Appl. Catal. A. -2009. -359. -P. 25-45.
21. Blake D.M., Maness P.C., Huang Z. et al. Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells // Sep. Purif. Methods. -1999. -28, № 1. -P. 1-50.
22. Fadeeva E., Koch J., Chichkov B. et al. Laser imprinting of 3D structures in gel-based titanium oxide organic-inorganic hybrids // Appl. Physics A. -2006. -84, № 1. -P. 27-30.
23. Цебриенко Т.В., Алексеева Т.Т. Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом // Полім. журн. -2016. -38, № 1. -С. 47-55.

24. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
25. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. -М.: Мир, 1969.

REFERENCES

1. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-Gel Science*. (New York: Acad. Press, 1990).
2. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *The nanoparticles of metals in polymers*. (Moscow: Himiya, 2000). [in Russian].
3. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.* 2015. **3**: 91.
4. Shabanova N.A., Sarkisov P.D. *Fundamentals of sol-gel technology of nanosized silica*. (Moscow: Akademkniga, 2004). [in Russian].
5. Dzunuzovic E., Jeremic K., Nedeljkovic J.M. In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modified TiO₂ and nanoparticles. *Europ. Polym. J.* 2007. **43**: 3719.
6. Sanwaria A.R., Sharma N., Chaundhary A., Nagar M. Non-aqueous synthesis of nano-sized aluminum(III) isopropoxide derivatives with 8-hydroxyquinoline and their sol-gel transformation to nano-sized δ -alumina. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2013. **68** (2): 245.
7. Solomatina E.V., Biturin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide). *J. Materials. Chem. C.* 2013. **1** (39): 6375.
8. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A.M., Widmaier J.M. Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate) – silica. Preparation by sol-gel process and characterization of films. *Europ. Polym. J.* 2006. **42**: 2977.
9. Chen Y., Zhou S., Yang H., Gu G., Wu L. Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane. *J. Colloid. Inter. Sci.* 2004. **279** (2): 370.
10. Wang C., Deng Z.X., Li Y. The synthesis of nanocrystalline anatase and rutile titania in mixed organic media. *Inorg. Chem.* 2001. **40** (20): 5210.
11. Pomogailo A.D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. *Uspehi himii*. 2000. **69** (1): 60. [in Russian].
12. Livage J., Sanchez C. Sol-gel chemistry. *J. Non-Crystal. Solids*. 1992. **145**: 11.
13. Schubert U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. *J. Materials. Chem.* 2005. **15**: 3715.
14. Kuznetsov A.I., Kameneva O., Alexandrov A., Bityurin N., Chhor K., Kanaev A. Chemical Activity of Photoinduced Ti³⁺ Centers in Titanium Oxide Gels. *J. Physic. Chem. B.* 2006. **110** (1): 435.
15. McCarthy D.W., Mark J.E., Clarson S.J., Schaefer D.W. Synthesis, structure, and properties of hybrid organic-inorganic composites based on polysiloxanes. II. Comparisons between poly(methylphenylsiloxane) and poly(dimethylsiloxane), and between titania and silica. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 1998. **36**: 1191.
16. Scolan Em., Sanchez C. Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles. *Chem. Materials*. 1998. **10**: 3217.
17. Kameneva O., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A., Rozes L., Sanchez C. New photoactive hybrid organic-inorganic materials based on titanium-oxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties. *J. Materials. Chem. C.* 2005. **15**: 3380.
18. Yet J.M., Weng C.J., Huang K.Y. Thermal and Optical Properties of PMMA-Titania Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Approach with HEMA as Coupling Agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. **94**: 400.
19. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A.M., Widmaier J.M. Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate)-silica. Preparation by sol-gel process and characterization of films. *Europ. Polym. J.* 2006. **42**: 2977.
20. Han F., Kambala V.S.R., Srinivasan M., Rajaratnam D., Naidu R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review. *Appl. Catal. A.* 2009. **359**: 25.
21. Blake D.M., Maness P.C., Huang Z., Wolfrum E.J., Huang J., Jacoby W.A. Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells. *Sep. Purif. Methods*. 1999. **28** (1): 1.
22. Fadeeva E., Koch J., Chichkov B., Kuznetsov A., Kameneva O., Bityurin N., Sanchez C., Kanaev A. Laser imprinting of 3D structures in gel-based titanium oxide organic-inorganic hybrids. 2006. **84** (1): 27.
23. Tsebrinco T.V., Alekseeva T.T. The features of the kinetics of formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU), polyhydroxyethylmethacrylate (PHEMA) and polytitaniumoxide (-TiO₂-)_n, obtained by sol-gel method. *Polym. J.* 2016. **38** (1): 47. [in Russian].
24. Khmelnsky R.A., Lukashenko I.M., Brodsky E.S. *Thermal Mass-Spectrometry of Macromolecular Compounds* (Moscow: Chemistry, 1980). [in Russian].
25. Feld R., Cowe P.L. *The Organic Chemistry of Titanium*. (London: Butterworths, 1965).

Надійшла 05.01.2017

УДК 542.943.7:541.124-145.15:547.536.214

Е.В.Потапенко, П.Ю.Андреев, І.П.Погорелова

**ВПЛИВ СИЛЬНИХ КИСЛОТ НА СЕЛЕКТИВНІСТЬ ОЗОНУВАННЯ
4-ХЛОРТОЛУЕНУ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ***Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля,
вул. Володимирська, 31, Рубіжне, 93009, Луганська обл., Україна*** e-mail: panyaa1979@gmail.com*

Досліджено каталітичне окиснення 4-хлортолуену озоном в оцтовій кислоті. Показано, що додавання до оцтової кислоти сильних кислот сприяє зростанню виходу 4-хлорбензоїної кислоти і проведенню реакції в м'яких умовах. Вивчено кінетику і механізм основних стадій каталітичного циклу в системі оцтова кислота — сильна кислота. Встановлено, що найбільш ефективним активатором селективного окиснення є тригалогеноцтові кислоти.

Ключові слова: 4-хлортолуен, озон, каталітичне окиснення, тригалогеноцтові кислоти, 4-хлорбензойна кислота, ацетат Co(II) .

ВСТУП. Відомо, що окиснення алкілароматичних сполук озоном у рідкій фазі переважно супроводжується руйнуванням ароматичної системи [1]. Запобігти деструктивній дії озону в більшості випадків вдається за рахунок окиснення в присутності сполук перехідних металів (ПМ) [2, 3]. В оцтовій кислоті кращі результати спостерігаються при використанні ацетату Co(II) [4]. Відповідно до механізму каталізу, в процесі озонування утворюється окисдована форма металу, яка реагує з ароматичною сполукою за алкільною групою. При цьому вихід продуктів окиснення зі збереженою ароматичною структурою (селективність) залежить від співвідношення швидкостей реакцій алкіларену з озоном та Co(III) і селективне окиснення стає можливим лише при температурі $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]. Отже, актуальним є пошук активаторів, які дозволили б проводити окиснення з високою селективністю в більш м'яких умовах.

Зазначена проблема вирішувалась нами в площині зростання окисдаційної активності Co(III) за рахунок проведення реакції в системі оцтова кислота—сильна кислота.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методики проведення експерименту та визначення кінетичних параметрів реакцій наведено в роботах [6, 7]. Кількісний аналіз 4-

хлортолуену та продуктів окиснення метильної групи проводили методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 2 м, заповненою носієм (хроматон N-AW), з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 в кількості 5 % від маси носія. 4-Хлорбензойну кислоту аналізували у вигляді метилового ефіру.

З представлених у табл. 1 результатів видно, що використання сильних кислот сприяє проведенню окиснення з високим виходом 4-хлорбензойної кислоти вже при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакція супроводжується переходом Co(II) у Co(III) . В усіх дослідях в якості проміжного продукту утворюється бензальдегід, концентрація його проходить через максимум. Бензиловий спирт зафіксовано у вигляді слідів.

Детальний аналіз експериментальних даних (табл. 1) показав, що найбільш ефективно з точки зору виходу 4-хлорбензойної кислоти і ступеня перетворення (α) метилбензену окиснення реалізується в присутності тригалогеноцтових кислот.

Для з'ясування ролі сильних кислот у процесі озонування було досліджено кінетику і механізм основних стадій каталітичного циклу — реакції 4-хлортолуену з озоном і Co(III) та озону з ацетатом Co(II) .

© Е.В.Потапенко, П.Ю.Андреев, І.П.Погорелова, 2017

На підставі спектральних досліджень встановлено, що окиснення ацетату Со(II) озоном як в оцтовій кислоті, так і в системі оцтова кислота—сильна кислота супроводжується утво-

ренням Со(III). Швидкість витрачання озону в реакції з ацетатом Со(II) підпорядковується бімолекулярному закону:

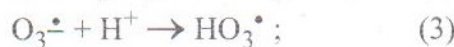
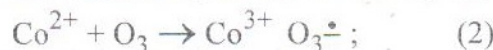
$$-d[O_3]/dt = k_2[Co^{2+}][O_3]. \quad (1)$$

Реакційна здатність Co^{2+} визначається природою сильної кислоти і знижується в ряду



(табл. 2). Стехіометрія процесу значною мірою залежить від кислотності середовища. Так, кількість витраченого озону на моль Со(II) зростає з 1 моля, у випадку відсутності сильних кислот, до 2.3 моля, при додаванні 0.1 моль/л сульфатної кислоти (рис. 1).

Отримані експериментальні дані свідчать, що окиснення ацетату Со(II) реалізується в рамках одноелектронного механізму [8]:



З іншого боку, наявність у реакційній суміші сильних кислот впливає не тільки на стехіометричний коефіцієнт витрачання озону, але й на вихід Со(III).

В оцтовій кислоті 100% Со(II) переходить у Со(III) (рис. 2, крива 1). У присутності тригалогеноцтових кислот вихід Со(III) складає 87–93 % у залежності від її концентрації (криві 2, 3). Використання мінеральних кислот при-

водить до ще більш низького вмісту Со(III) в оксидаті (криві 4, 5).

Слід зазначити, що при концентраціях сульфатної кислоти 0.5 моль/л і вище візуально спостерігати утворення Со(III) неможливо, оскільки колір розчину впродовж всього часу озонування залишається рожевим, характерним для відновленої форми металу. Але озон в цих умо-

Таблиця 1

Окиснення 4-хлортолуєну озоном повітряною сумішшю ($[ArCH_3] = 0.4$, $[Co(II)] = 0.16$, $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\tau = 3.5$ г)

HA	[HA], моль/л	T, °C	α , %	Вихід, %
—	—	20	87.5	31.8
—	—	60	91.2	48.4
—	—	100	100	80.3
H ₂ SO ₄	0.1	20	55.4	77.6
	0.5	20	18.6	81.3
	0.1	60	43.2	82.3
H ₃ PO ₄	0.5	20	65.6	68.5
	1.0	20	44.8	73.6
	0.5	60	54.3	72.4
CF ₃ COOH	2.0	20	95.3	64.8
	1.0	60	96.8	59.2
	1.5	60	100	71.6
	2.0	60	100	77.3
	2.5	60	95.2	79.4
CCl ₃ COOH	1.5	20	94.6	66.1
	0.5	60	97.4	63.4
	1.0	60	96.8	73.6
	1.5	60	98.3	79.5
	2.0	60	90.2	82.3

Примітки. T — температура окиснення; вихід — 4-хлорбензойної кислоти.

Таблиця 2

Кінетичні параметри реакції озону з 4-хлортолуєном і 4-хлортолуєну з Со(III) при 20 °C в оцтовій кислоті та в присутності сильних кислот

HA	[HA], моль/л	$k_2 \cdot 10^{-2}$, л/моль·с	E_2 , кДж/моль	k_8 , л/моль·с	E_8 , кДж/моль	k_{12} , л/моль·с	E_{12} , кДж/моль
—	—	9.2	—	0.12	39.6	$1.1 \cdot 10^{-5}$	61.4
H ₂ SO ₄	0.1	0.53	22.4	0.10	42.4	$1.2 \cdot 10^{-3}$	52.6
H ₃ PO ₄	0.1	$2.1 \cdot 10^2$	25.5	0.13	41.5	$2.8 \cdot 10^{-4}$	54.3
	0.5	"	"	0.11	"	$6.4 \cdot 10^{-4}$	49.8
	1.0	"	"	0.10	"	$1.3 \cdot 10^{-3}$	43.5
CCl ₃ COOH	1.5	$5.2 \cdot 10^2$	26.7	0.11	40.6	$3.1 \cdot 10^{-4}$	59.2
CF ₃ COOH	2.0	$4.9 \cdot 10^2$	30.6	0.09	39.3	$2.9 \cdot 10^{-4}$	59.4

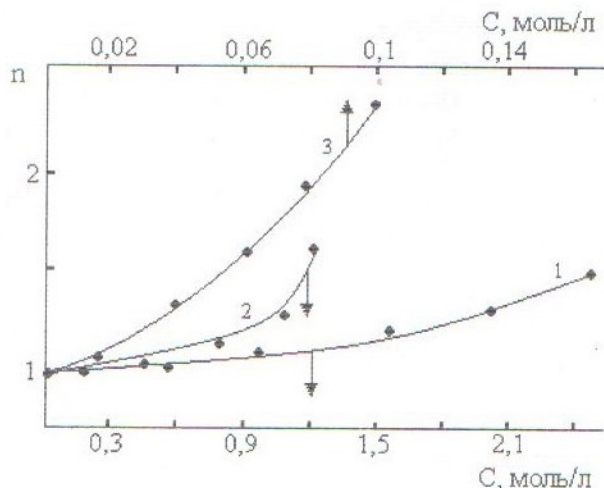


Рис. 1. Залежність кількості витраченого озону (n) від концентрації CF_3COOH (1), H_3PO_4 (2) та H_2SO_4 (3) при 20 °C. $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Co(II)}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

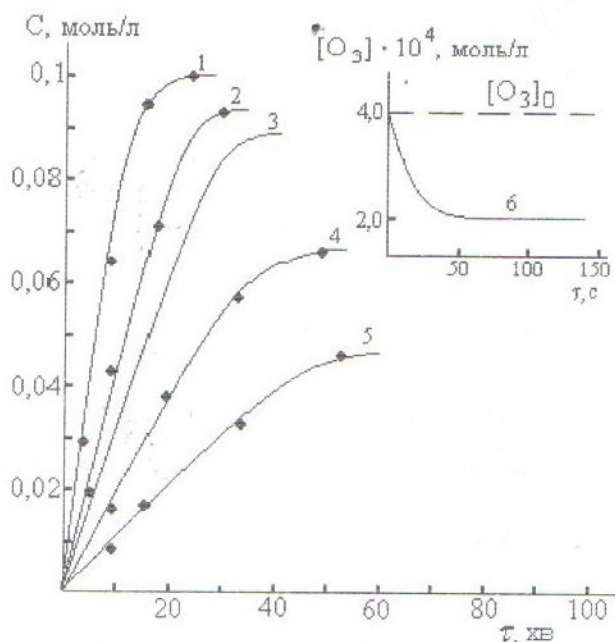


Рис. 2. Кінетика накопичення Co(III) при озонуванні в присутності сильних кислот (моль/л) при 20 °C: 1 — за відсутності кислоти; 2 — $[\text{CF}_3\text{COOH}] = 2.0$; 3 — $[\text{CF}_3\text{COOH}] = 2.5$; 4 — $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.5$; 5 — $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1$; 6 — крива поглинання озону в присутності $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5$. $\text{Co(II)} = 0.1$, $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

вах активно поглинається (рис. 2, крива 6). Аналогічним чином впливають кислоти і на стабільність Co(III) в оцтовій кислоті. Якщо в присутності CCl_3COOH за 50 хв концент-

рація Co(III) знижується лише на 4 % (рис. 3, крива 1), то в присутності H_3PO_4 або H_2SO_4 цей процес перебігає в десятки разів швидше (криві 3–5).

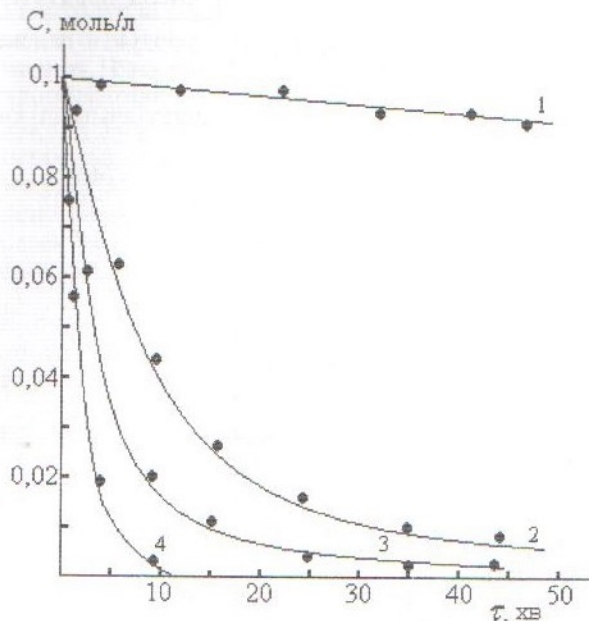
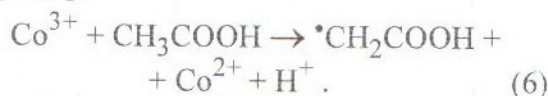


Рис. 3. Кінетика витрачання Co(III) в оцтовій кислоті при 20 °C у присутності сильних кислот (моль/л): 1 — $[\text{CCl}_3\text{COOH}] = 2.0$; 2 — $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.5$; 3 — $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1$; 4 — $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5$.

Отримані результати вказують на здатність Co(III) активно взаємодіяти з розчинником [9, 10]:



Причому активність кобальту в реакції з оцтовою кислотою в першу чергу залежить від природи сильної кислоти і знижується в ряду



У такій же послідовності змінюється і стехіометричний коефіцієнт озону.

Дослідження реакції озону з 4-хлортолуеном показало, що присутність сильних кислот практично не впливає на константу швидкості відповідно до рівняння (7) (табл. 2) та співвідношення продуктів озонулізу ароматичної системи (озонідів) і окиснення метильної групи (табл. 3).

Таблиця 3

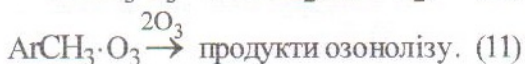
Вихід продуктів окиснення 4-хлортолуену озonom в оцтовій кислоті

НА	[НА], моль/л	t, °C	α, %	Вихід продуктів реакції, %			
				продукти окиснення CH ₃ -групи			озоні- ди
				спирт	альдегід	кислота	
—	—	20	16.4	2.4	4.8	11.2	76.2
—	—	60	24.6	0.2	2.3	15.3	78.5
—	—	60	86.3	—	1.5	16.1	81.3
H ₂ SO ₄	0.1	20	14.3	2.2	5.6	10.5	78.2
	0.5	20	56.8	0.9	3.1	12.8	80.4
	0.1	60	87.4	—	1.9	14.3	80.2
H ₃ PO ₄	0.5	60	91.2	—	0.3	15.6	81.5
	0.5	60	88.2	—	0.8	16.5	80.3
	1.0	60	92.4	—	0.3	16.4	80.8
CCl ₃ COOH	1.0	20	83.6	0.1	4.3	13.2	79.4
	1.5	60	21.5	0.2	3.2	14.8	77.5
	2.0	60	93.7	—	1.4	14.6	81.6
CF ₃ COOH	1.5	20	17.6	2.1	4.6	10.9	78.2
	2.0	20	82.4	0.1	3.2	12.5	80.4
	2.5	60	91.3	—	0.8	14.6	81.1

Реакція супроводжується переважно руйнуванням бензинового кільця. Кінцевим продуктом селективного окиснення є 4-хлорбензойна кислота. 4-Хлорбензовий спирт і 4-хлорбензальдегід накопичуються паралельно і є проміжними продуктами.

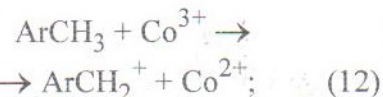
$$d[O_3]/dt = k_8[ArCH_3][O_3]. \quad (7)$$

На підставі експериментальних та літературних даних [11, 12] можна запропонувати схему озонування 4-хлортолуену, яка передбачає на першому етапі утворення π-комплексу (реакція (8)), подальша трансформація якого приводить до продуктів окиснення метильної групи ((9), (10)) або деструкції ароматичної системи (11):



Результати дослідження взаємодії 4-хлортолуену з Со(III) показали, що в оцтовій кислоті окислювана форма металу достатньо інертна (табл. 2), окиснення зупиняється при ступені перетворення субстрату α < 5 % (табл. 4). Активність ацетату Со(III) в рази зростає при використанні системи оцтова кислота—сильна кислота (табл. 2). У цих умовах реакція реалізується без гальмування до перетворення 4-хлортолуену >75 %. Основними продуктами окиснення в атмосфері азоту є ацетати ароматичних спиртів. У присутності кисню реакція відбувається з утворенням спиртів та карбонільних сполук (табл. 4).

Переважає утворення ацетату спирту в атмосфері азоту зумовлено перебігом наступних реакцій:



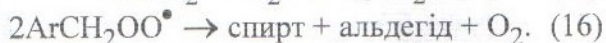
Таблиця 4

Продукти окиснення 4-хлортолуену ацетатом Со(III) в оцтовій кислоті при 20 °C ([ArCHR₂] = 0.1, [Co³⁺] = 0.3 моль/л)

[НА], моль/л	Атом-сфера	τ, хв	α, %	Вихід продуктів, %*			
				I	II	III	IV
—	N ₂	270	3.5	83.8	3.4	10.3	—
—	O ₂	270	4.1	—	25.2	67.3	5.1
H ₂ SO ₄ (0.1)**	N ₂	20	1.2	81.2	4.5	10.8	—
H ₃ PO ₄ (0.5)**	N ₂	40	4.7	84.2	3.5	11.3	—
CCl ₃ COOH (1.5)	N ₂	150	78.6	83.4	2.6	12.5	—
CCl ₃ COOH (1.5)	O ₂	150	82.1	—	18.3	66.3	13.1
CF ₃ COOH (2.0)	N ₂	150	81.4	81.6	3.3	13.7	—
CF ₃ COOH (2.0)	O ₂	150	85.6	—	17.2	67.4	14.1

* Вихід у розрахунку на 4-хлортолуен, що прореагував, τ — час окиснення, I — ацетат спирту, II — спирт, III — альдегід або кетон, IV — кислота; ** у цих дослідках Со(III) протягом зазначеного часу відновлюється повністю.

У присутності кисню реалізується схема за участю пероксидного радикалу:



Детальний аналіз впливу природи сильної кислоти на реакційну здатність Co(III) (табл. 2) свідчить, що його максимальна активність спостерігається в присутності мінеральних кислот і, особливо, сульфатної. Однак Co(III) у цих умовах здатен з високою швидкістю відновлюватися і без 4-хлортолуену (рис. 3). Тому більш селективними активаторами проявили себе тригалогеноцтові кислоти.

ВИСНОВКИ. Таким чином, на підставі результатів каталітичного окиснення 4-хлортолуену озonom та досліджень основних стадій каталітичного циклу можна стверджувати про наступне. Окиснення метилбензену озonom і в оцтовій кислоті, і в системі оцтова кислота—сильна кислота супроводжується переважно руйнуванням ароматичної системи (табл. 4). У присутності каталізатору озон в першу чергу реагує з ацетатом Co(II) (реакція (2)) за рахунок більш високої швидкості цієї реакції у порівнянні зі швидкістю озонування 4-хлортолуену (реакція (8)) (наприклад, в оцтовій кислоті при 20°C $k_2/k_8 = 7.8 \cdot 10^3$, а в присутності 0.1 моль/л H_2SO_4 — $k_2/k_8 = 5.3 \cdot 10^2$), що приводить до швидкого утворення в системі окисованої форми металу. Але низька активність Co^{3+} в оцтовій кислоті при 20°C (табл. 3) не дозволяє запобігти деструкційній дії озону ($k_8/k_{12} = 1.1 \cdot 10^4$).

Використання сильних кислот сприяє значному збільшенню окисдаційної сили Co^{3+} (табл. 3) і, відповідно, підвищенню конкурентоспроможності реакції (12) (при 20°C у присутності 1.5 моль/л CCl_3COOH $k_8/k_{12} = 3.5 \cdot 10^2$), що дозволяє спрямувати реакцію в бік окиснення метильної групи вже при 20°C .

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОЗОНИРОВАНИЯ 4-ХЛОРОТОЛУОЛА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Э.В.Потапенко, П.Ю.Андреев*, И.П.Погорелова

Институт химических технологий Восточно-украинского национального университета

им. В.Даля, ул. Владимирская, 31, Рубежное, 93009, Луганская обл., Украина
* e-mail: panyaa1979@gmail.com

Исследовано каталитическое окисление 4-хлортолуола озonom в уксусной кислоте. Показано, что добавление к уксусной кислоте сильных кислот способствует увеличению выхода 4-хлорбензойной кислоты и проведению реакции в мягких условиях. Изучена кинетика и механизм основных стадий каталитического цикла в системе уксусная кислота—сильная кислота. Установлено, что наиболее эффективным активатором селективного окисления являются тригалогенуксусные кислоты.

К л ю ч е в ы е с л о в а: 4-хлортолуол, озон, каталитическое окисление, тригалогенуксусные кислоты, 4-хлорбензойная кислота, ацетат Co(II) .

EFFECT OF STRONG ACIDS ON THE SELECTIVITY OZONATION 4-CHLOROTOLUENE IN ACETIC ACID

E.V.Potapenko, P.Yu.Andreev*, I.P.Pogorelova

Institute of Chemical Technologies of Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, 31 Volodymyrska Str., Rubizne, 93009, Lugansk region, Ukraine

* e-mail: panyaa1979@gmail.com

Study of the catalytic oxidation of 4-chlorotoluene with ozone in acetic acid. It is shown that the addition of acetic acid to the strong acid increases the yield of 4-chlorobenzoic acid and carrying out the reaction under mild conditions. The kinetics and mechanism of the main stages of the catalytic cycle of the system acetic acid—strong acid. It was found that the most effective activator of the selective oxidation is trihalogenacetic acids.

K e y w o r d s: 4-chlorotoluene, ozone, catalytic oxidation, trihalogenacetic acids, 4-chlorobenzoic acid, acetate Co(II) .

ЛИТЕРАТУРА

1. Галстян Г.А. Реакции озона с алкилбензолами в жидкой фазе // Журн. физ. химии. -1992. -66, № 4. -С. 875–878.
2. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Микуленко Л.И. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте // Кинетика и катализ. -1994. -35, № 2. -С. 255–260.
3. Потапенко Э.В., Галстян Г.А., Галстян А.Г., Кудюков Ю.П. Окисление 4-нитротолуола озonom в уксусном ангидриде в присутствии суль-

- фата марганца // Там же. -2001. -42, № 6. -С. 872-875.
4. Плужник І.М., Галстян Г.А. Кинетика і механізм каталітичної реакції озона з толуолом в оцтовій кислоті // Нефтехімія. -1999. -39, № 2. -С. 120-123.
5. Галстян А.Г., Кудюков Ю.П., Потапенко Э.В., Андреев П.Ю. Кінетика і механізм каталітичного окиснення 4-нітротолуолу озоном в оцтовій кислоті // Укр. хім. журн. -2002. -68, № 9. -С. 29-31.
6. Потапенко Е.В., Андреев П.Ю., Погорелова І.П. Каталітичне окиснення етилбензену у розчині оцтової кислоти // Там же. -2011. -77, № 6. -С. 96-99.
7. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
8. Галстян Г.А. Реакции окисления алкилбензолов и их кислородпроизводных с озоном: дис. ... докт. хім. наук. -Львов, 1992.
9. Hanotier J., Hanotier- Bridoux M., de Radzitzky P. Effect of strong acids on the oxidation of alkylarenes by manganic and cobaltic acetates in acetic acid // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. -1973. -№ 4. -P. 381-386.
10. Гольдшлегер Н.Ф., Моравський А.П. Реакции углеводородов с электрофильными комплексами переходных металлов в трифторуксусной кислоте // Успехи химии. -1994. -63, № 2. -С. 130-144.
11. Pryor W.A., Church D.F. Relative Reactivities of Alkylbenzenes and Related Compounds toward Ozone. The mechanism of Ozonation at Benzylic Positions // J. Org. Chem. -1984. -49, № 14. -P. 2574-2578.
12. Авзянова Е.В., Кабальнова Н.Н., Шершовец В.В. Кинетические закономерности превращения комплексов озона с аренами // Изв. Академии наук. Сер. хім. -1996. -№ 2. -С. 371-373.
2. Galstyan G.A., Galstyan T.M., Mikulenko L.I. Kinetics and mechanism of the catalytic reaction of ozone with methylbenzene acetic acid. *Russ. Kinetics and Catalysis*. 1994. 35 (2): 255.
3. Potapenko E.V., Galstyan G.A., Galstyan A.G., Kudyukov Yu. P. The oxidation of 4-nitrotoluene in acetic anhydride with ozone in the presence of manganese sulphate. *Russ. Kinetics and Catalysis*. 2001. 42 (6): 872.
4. Pluznik I.M., Galstyan G.A. Kinetics and mechanism of the catalytic reaction of ozone with toluene in acetic acid. *Russ. Petroleum Chemistry*. 1999. 39 (2): 120.
5. Galstyan A.G., Kudyukov Yu.P., Potapenko E.V., Andreev P.Yu. Kinetics and mechanism of catalytic oxidation with ozone 4-nitrotoluolu in acetic acid. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2002. 68 (9): 29.
6. Potapenko E.V., Andreev P.Yu., Pogorelova I.P. Catalytic oxidation of ethylbenzene in a solution of acetic acid. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2011. 77 (6): 96.
7. Razumovsky S.D., Zaikov G.E. *Ozone and its reaction with organic compounds*. (Moscow: Science, 1974). [in Russian].
8. Galstyan G.A. Doctoral (Chem.) Dissertation. (Lviv, 1992). [in Russian].
9. Hanotier J., Hanotier- Bridoux M., de Radzitzky P. Effect of strong acids on the oxidation of alkylarenes by manganic and cobaltic acetates in acetic acid. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*. 1973. 4: 381.
10. Goldshleger N.F., Moravsky A.P. Reaction of hydrocarbons with electrophilic transition metal complexes in trifluoroacetic acid. *Russ. Chem. Rev.* 1994. 63 (2): 130.
11. Pryor W.A., Church D.F. Relative Reactivities of Alkylbenzenes and Related Compounds toward Ozone. The mechanism of Ozonation at Benzylic Positions. *J. Org. Chem.* 1984. 49 (14): 2574.
12. Avzyanova E.V., Kabalnova N.N., Shershovets V.V. Kinetic laws of conversion systems with ozone arenes. *Russ. Proc. Academy of Sciences. Series of chem.* 1996. 2: 371.

REFERENCES

Надійшла 10.10.2016

УДК 544.47+544.723

В.Є.Діюк^{1*}, О.М.Задерко¹, Д.В.Бражник², Г.Г.Цапюк¹, А.В.Яцимирський¹

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ З НАНЕСЕНОЮ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЮ КИСЛОТОЮ В РЕАКЦІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТАНОЛУ

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,

вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

* e-mail: dve@univ.kiev.ua

На основі активованого вугілля одержано кислотно-основні каталізатори, які містять в поверхневому шарі 0.1 ммоль/г фосфорновольфрамової кислоти. Встановлено, що на досліджених каталізаторах при 110–145 °С відбувається селективне перетворення етанолу на діетиловий етер, а в температурному інтервалі 170–200 °С зі 100 %-ю селективністю утворюється етилен. Проведені адсорбційні та каталітичні дослідження показали, що кисневмісні функціональні групи вуглецевого носія виступають центрами іммобілізації фосфорновольфрамової кислоти та центрами адсорбції етанолу, що сприяє перебігу його дегідратації.

Ключові слова: активоване вугілля, фосфорновольфрамова кислота, модифікування поверхні, дегідратація етанолу, термодесорбція.

ВСТУП. За останні десятиліття споживання біоетанолу як палива або добавки до палива постійно зростало і за 2015 рік склало близько 100 млн. т [1]. Важлива роль біоетанолу — альтернативи викопним енергетичним ресурсам — обумовлена простотою його виробництва, яке не потребує спеціального устаткування, і можливістю використання різної природної сировини та її відходів, що не завдає шкідливого впливу навколишньому середовищу [2, 3]. Значні обсяги виробництва і невисока вартість біоетанолу дозволяють розглядати його як цінну сировину для отримання важливих у хімічній технології речовин — діетилового етеру, етилену, етиленоксиду, пропілену, бутадієну, ацетальдегіду, вінілацетату та ін. [4].

Дегідратація етанолу в газовій фазі в залежності від експериментальних умов та використаного каталізатору проходить з утворенням етилену і діетилового етеру [5, 6]. Утворення діетилового етеру є термодинамічно ви-

гідним за температур нижчих за 160–180 °С, а при збільшенні температури значно зростає вихід етилену [7]. Одними з найбільш активних каталізаторів дегідратації етанолу є гетерополікислоти, які відрізняються від інших каталізаторів значною кислотністю, високою стійкістю та відсутністю, на відміну від мінеральних кислот, побічної взаємодії гетерополіаніону [7, 8]. Через низьку питому поверхню при отриманні кислотно-основних каталізаторів гетерополікислоти зазвичай наносять на різні носії, що збільшує їх активність за рахунок збільшення їхньої дисперсності.

У даній роботі досліджено активність та селективність каталізаторів на основі фосфорновольфрамової кислоти $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (ФВК), нанесеної на активоване вугілля (АВ), в реакції дегідратації етанолу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як носій використовували АВ марки СКН. Для збільшення концентрації поверхне-

© В.Є.Діюк, О.М.Задерко, Д.В.Бражник, Г.Г.Цапюк, А.В.Яцимирський, 2017

вих О-вмісних груп, які можуть виступати центрами адсорбції ФВК, АВ кип'ятили у 15 %-му розчині HNO_3 протягом 2 год. Після обробки зразок відмивали водою і сушили за стандартною процедурою. Окиснений зразок позначено як АВох. Каталізатори готували просочуванням носіїв АВ та АВох (наважка 1 г) водним розчином $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, який містив 0.1 ммоль ФВК і мав рН 1 (додавання HNO_3) для запобігання розкладання кислоти [9]. Одержані каталізатори названо АВ-ФВК і АВох-ФВК. Питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$) та об'єм пор (V_S) зразків визначали зі стандартних ізотерм адсорбції азоту. Концентрацію функціональних груп ($C_{\text{ФГ}}$) на поверхні носіїв та одержаних зразків каталізаторів — методом ТПДЧ (термопрограмована десорбція з ІЧ-реєстрацією) газоподібних продуктів (CO_2 і CO) [10]. Термічну стійкість ФВК, АВ-ФВК та АВох-ФВК вивчали методом ТГА при нагріванні зразків в аргоні зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Реакцію газофазної дегідратації етанолу (ДЕ) досліджували в проточній каталітичній установці з ІЧ-спектрометричним та хроматографічним контролем компонентів. Хроматографічний контроль використовували для аналізу утворення побічних продуктів реакції.

Газ-носії аргон (загальний потік $45\text{ см}^3/\text{хв}$) насичували парою етанолу (концентрація спирту в потоці $1.09 \cdot 10^{-3}$ моль/л) та подавали в реактор, об'єм каталізатора складав 1 см^3 . Мірою каталітичної активності виступали температури, за яких спостерігається 50 %-ве перетворення етанолу в діетиловий естер ($t_{50\%}(\text{ДЕ})$) та в етилен ($t_{50\%}(\text{Е})$), а також температура, за якої відбувається 100 %-ве перетворення етанолу в етилен ($t_{100\%}(\text{Е})$). Температуру максимальної швидкості десорбції етанолу з поверхні каталізаторів ($t_{\text{дес}}(\text{ЕтОН})$) визначали термогравіметричним методом при швидкості нагріву $5^\circ\text{C}/\text{хв}$.

На рис. 1 наведені результати дослідження термічної стійкості ФВК, висученої при 120°C , що на-

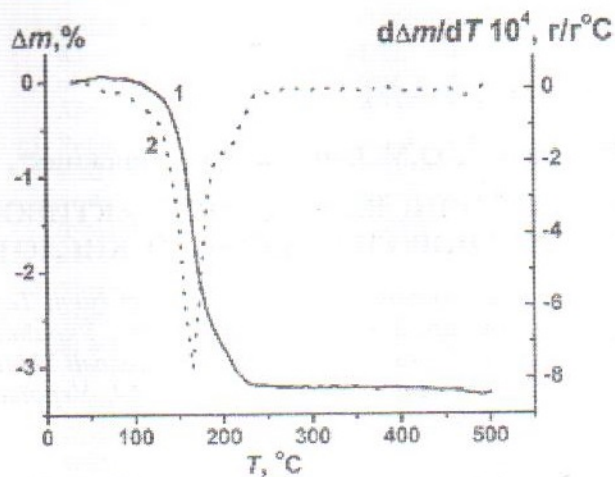


Рис. 1. Температурні залежності зміни маси ФВК в інтегральній (1) та диференціальній (2) формі.

ближено відповідає стану нанесеної ФВК. Як видно, нагрівання ФВК в аргоні в температурному інтервалі $30\text{--}500^\circ\text{C}$ супроводжується різким ефектом (3.2 %) втрати маси при 165°C . Цей ефект було віднесено до видалення 5 молекул води з $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та одержання безводної кислоти. В температурному інтервалі $230\text{--}500^\circ\text{C}$ не спостерігається помітних ефектів зміни маси, що вказує на високу термічну стійкість ФВК.

Нанесення на поверхню вуглецевих носіїв ФВК з водного розчину призводить до значного зменшення питомої поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$) та об'єму пор (V_S) зразків (таблиця). Відносне зменшення $S_{\text{ВЕТ}}$ та V_S при утворенні АВох-ФВК не таке сильне, що пов'язано з більш рівномірним нанесенням ФВК на поверхню АВох у порівнянні з АВ. Методом ТПДЧ визначено,

Адсорбційно-каталітичні властивості активованого вугілля з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою в реакції дегідратації етанолу

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_S , $\text{см}^3/\text{г}$	$C_{\text{ФГ}}$, $\text{ммоль}/\text{г}$	$t_{\text{дес}}(\text{ЕтОН})$, $t_{50\%}(\text{ДЕ})$, $t_{50\%}(\text{Е})/t_{100\%}(\text{Е})$		
				$^\circ\text{C}$		
АВ	1300	1.09	0.41	110	—	—
АВох	980	0.77	3.32	113	—	—
АВ-ФВК	695	0.56	0.45	91*	127	173/197
АВох-ФВК	580	0.45	3.48	90*	124	166/189

* Наведено температуру найбільшого ефекту.

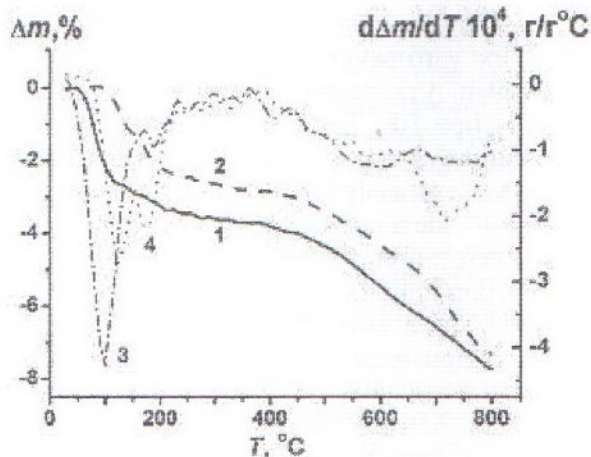


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1, 2) та диференціальній (3, 4) формі для АВ (1, 3) та АВ-ФВК (2, 4).

що АВох, в порівнянні з АВ, містить у 8 разів більше поверхневих кисневмісних функціональних груп (таблиця), які можуть виступати адсорбційними центрами ФВК при формуванні нанесених каталізаторів. На рис. 2 представлені температурні залежності зміни маси в інтегральній та диференціальній формі для АВ і АВ-ФВК. Основні відмінності у ТГ-кривих відносяться до температурного інтервалу 30–200 °С: з поверхні АВ при 100 °С видаляється значна кількість (3 %) фізсорбованої води; у випадку АВ-ФВК спостерігаються два ефекти втрати маси — при 125 (1.3 %) та 175 °С (1.1 %). Для АВ-ФВК вода десорбується за більшої температури, що зв'язано з можливим утворенням кристалогідрату. В температурному інтервалі 200–600 °С ТГ-криві для АВ і АВ-ФВК йдуть паралельно, а диференціальні криві співпадають, що пояснюється подібністю процесів на поверхні носія та каталізатора на його основі. Деяке зменшення маси зразка (2.7–2.8 %) за цих температур обумовлено розкладанням кисневмісних функціональних груп [10] і не пов'язано із перетворенням ФВК (рис. 1). Отже, за температури 200–600 °С на поверхні АВ-ФВК і АВох-ФВК не зафіксовано окисно-відновних перетворень за участі ФВК та вуглецевої матриці, що дозволяє вважати одержані каталізатори стійкими. За більших температур відбувається часткове відновлення вольфра-

му за рахунок вуглецевої поверхні.

Перебіг реакції ДЕ на поверхні АВ-ФВК і АВох-ФВК, у залежності від температури, приводить до утворення двох основних продуктів — діетилового етеру та етилену. В дослідженому температурному інтервалі не зафіксовано в помітних кількостях утворення продуктів окиснення етанолу. За температур менших за 140–145 °С спостерігається утворення лише діетилового етеру: максимальний вихід для АВ-ФВК становить близько 66 % при 141 °С, а для АВох-ФВК вихід діетилового етеру досягає 81 % при 140 °С (рис. 3). При збільшенні температури дегідратації до 160–170 °С вихід етеру різко знижується. В системі спостерігається істотне зростання виходу етилену, до 100 % при 197 °С для АВ-ФВК та при 189 °С для АВох-ФВК (таблиця).

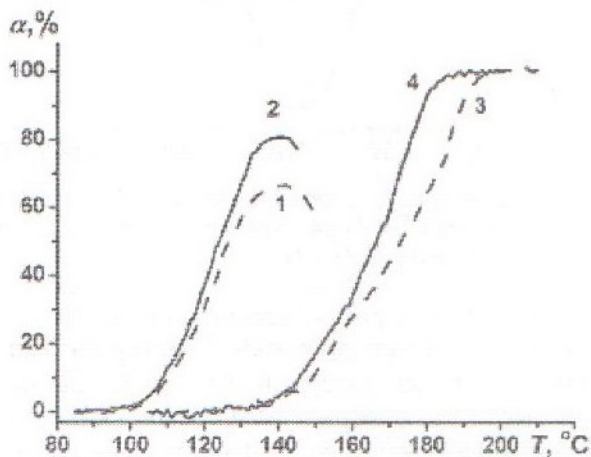


Рис. 3. Температурні залежності виходу діетилового етеру (1, 2) та етилену (3, 4) при дегідратації етанолу на АВ-ФВК (1, 3) та АВох-ФВК (2, 4).

На основі одержаних даних можна виділити дві температурні області перебігу реакції ДЕ на каталізаторах АВ-ФВК і АВох-ФВК: при 110–145 °С відбувається селективне утворення діетилового етеру з виходом до 80 %; при 170–200 °С перебіг реакції ДЕ характеризується 100 %-ю селективністю за етиленом та досягається його 100 %-й вихід. Каталізатор на основі окисненої вуглецевої матриці є більш активним, для нього вихід діетилового етеру є більшим, а $t_{50\%}(\text{ДЕ})$, $t_{50\%}(\text{Е})$ і $t_{100\%}(\text{Е})$ є меншими (таблиця). Вища каталі-

тична активність АВох–ФВК може пояснюватися двома чинниками — більш рівномірним розподілом ФВК на поверхні носія та більшою адсорбційною здатністю окисненої поверхні по відношенню до спирту. З метою вивчення впливу будови поверхневого шару на адсорбційні властивості та утворення адсорбційних комплексів ФВК–етанол проводили дослідження десорбції етанолу з поверхні зразків.

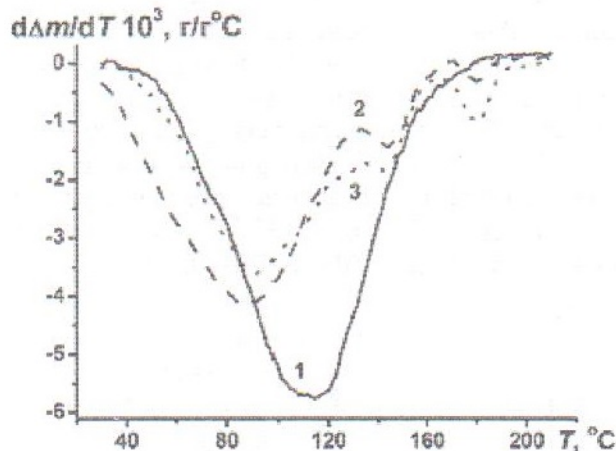


Рис. 4. Температурні залежності десорбції етанолу в диференціальній формі з поверхні АВох (1), АВ–ФВК (2) та АВох–ФВК (3).

Як видно з рис. 4, десорбція етанолу з поверхні досліджених зразків спостерігається в температурному інтервалі 30–220 °С. Десорбція етанолу з поверхні носія АВох (крива для АВ є подібною) характеризується одним широким ефектом з $t_{\text{дес}}(\text{EtOH}) = 113$ °С. Визначені $t_{\text{дес}}(\text{EtOH})$ для носіїв (таблиця) перевищують температуру кипіння етанолу на 30–35 °С, що пояснюється утворенням доволі міцних адсорбційних комплексів етанолу за участі поверхневих груп матриці та/або мікропор. Для каталізаторів АВ–ФВК і АВох–ФВК, порівняно з носіями, на кривих десорбції етанолу можна виділити три ефекти: при 90 °С, при 140–145 °С та при 180 °С. Десорбція основної кількості етанолу відбувається при $T < 130$ °С, $t_{\text{дес}}(\text{EtOH})$ для каталізаторів є меншими на 20–25 °С, порівняно з носіями. Зменшення температури десорбції етанолу можна пояснити блокуванням мікропор та функціональних груп нанесеною ФВК. Інші два ефекти

на кривих десорбції етанолу за температурами добре узгоджуються з температурними інтервалами утворення діетилового етеру та етилену при ДЕ. Тому при $T > 120$ °С разом із десорбцією етанолу з поверхні каталізаторів відбувається десорбція продуктів його дегідратації — діетилового етеру при 120–150 °С та етилену при 160–210 °С. Наявність цих двох десорбційних ефектів вказує на існування двох типів активних центрів, каталітична дія яких призводить до формування двох різних продуктів ДЕ. Зазначені ефекти є більшими для АВох–ФВК, що дозволяє пояснити більшу активність даного каталізатора за рахунок більшої адсорбційної здатності його поверхневого шару.

ВИСНОВКИ. Отримані каталізатори на основі активованого вугілля з нанесеною фосфорновольфрамовою кислотою є активними в реакції дегідратації етанолу в температурному інтервалі 110–200 °С. Встановлено, що на досліджених каталізаторах при 110–145 °С відбувається селективне перетворення етанолу на діетиловий етер, а при 170–200 °С зі 100 %-ю селективністю утворюється етилен. Проведені адсорбційні та каталітичні дослідження показали, що кисневмісні функціональні групи вуглецевого носія виступають центрами іммобілізації фосфорновольфрамової кислоти та центрами адсорбції етанолу, що сприяє проходженню його дегідратації.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ С НАНЕСЕННОЙ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТОЙ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТАНОЛА

В.Е.Діюк^{1*}, А.Н.Задерко¹, Д.В.Бражник², Г.Г.Цапук¹, А.В.Яцимирский¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

* e-mail: dve@univ.kiev.ua

На основе активированного угля получены кислотно-основные катализаторы, содержащие в поверхностном слое 0.1 ммоль/г фосфорноволь-

фрамовой кислоти. Установлено, що на дослідованих каталізаторах при 110–145 °C происходит селективное превращение этанола в диэтиловый эфир, а в температурном интервале 170–200 °C со 100 %-й селективностью образуется этилен. На основании проведенных адсорбционных и каталитических исследований показано, что кислородсодержащие функциональные группы углеродного носителя являются центрами иммобилизации фосфорновольфрамовой кислоты и адсорбции этанола, что способствует прохождению его дегидратации.

Ключевые слова: активированный уголь, фосфорновольфрамовая кислота, модифицирование поверхности, дегидратация этанола, термодесорбция.

CATALYTIC PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON WITH SUPPORTED PHOSPHOTUNGSTIC ACID IN ETHANOL DEHYDRATION REACTION

V.E.Diyuk^{1*}, A.N.Zaderko¹, D.V.Brazhnyk², G.G.Tsapyuk¹, A.V.Yatsymyrskiy¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² Institute for Sorption and the Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine 13 Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: dve@univ.kiev.ua

Based on the activated carbon acid-base catalysts containing in a surface layer of 0.1 mmol/g phosphotungstic acid was obtained. It was established that the investigated catalysts at 110–145 °C is selective converted of ethanol to diethyl ether and in the temperature range of 170–200 °C with 100 % selectivity produced ethylene. By adsorption and catalytic studies has been shown that oxygen functional groups of the carbon surface are the immobilization of phosphotungstic acid and ethanol adsorption centers, contributing to its course of dehydration.

Keywords: activated carbon, phosphotungstic acid, surface modification, ethanol dehydration, thermal desorption.

ЛІТЕРАТУРА

1. Aditiya H.B., Mahlia T.M.I., Chong W.T. et al. Second generation bioethanol production: A critical review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* -2016. -**66**. -P. 631–653.
2. Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic

- hydrolysis: a review // *Bioresour. Technol.* -2010. -**101**. -P. 4851–4861.
3. Singh R., Shukla A., Tiwari S., Srivastava M. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential // *Renew. Sustain. Energy Rev.* -2014, -**32**. -P. 713–728.
4. Li X., Kant A., He Y. et al. A light olefins from renewable resources: Selective catalytic dehydration of bioethanol to propylene over zeolite and transition metal oxide catalysts // *Catal. Today*. -2016. -**279**. -P. 62–77.
5. Ramesh E.C., Goh Y.L.E., Gwie C.G. et al. Ethanol dehydration activity on hydrothermally stable LaP₂O₇ catalysts synthesized using CTAB template // *J. Porous Mater.* -2012. -**19**. -P. 423–431.
6. Zaki T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts // *J. Colloid Interface Sci.* -2005. -**284**. -P. 606–613.
7. Alharbi W., Brown E., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase // *J. Catal.* -2014. -**319**. -P. 174–181.
8. Alsalmeh A.M., Wiper P.V., Khimyak Y.Z. et al. Solid acid catalysts based on H₃PW₁₂O₄₀ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas-solid interface // *J. Catal.* -2010. -**276**. -P. 181–189.
9. Zhu Z., Tain R., Rhodes C. A study of the decomposition behaviour of 12-tungstophosphate heteropolyacid in solution // *Can. J. Chem.* -2003. -**81**. -P. 1044–1050.
10. Shen W., Li Zh., Liu Y. Surface chemical functional groups modification of porous carbon // *Recent Patents on Chemical Engineering* -2008. -**1**. -P. 27–40.

REFERENCES

1. Aditiya H.B., Mahlia T.M.I., Chong W.T., Hadi Nur, Sebayang A.H. Second generation bioethanol production: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. **66**: 631.
2. Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresour. Technol.* 2010. **101**: 4851.
3. Singh R., Shukla A., Tiwari S., Srivastava M. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. **32**: 713.
4. Li X., Kant A., He Y., Thakkar H.V., Atanga M.A., Rezaei F., Ludlow D.K., Rownaghi A.A. A light olefins from renewable resources: Selective catalytic dehydration of bioethanol to propylene over zeolite and transition metal oxide catalysts. *Catal. Today*. 2016. **279**: 62.

5. Ramesh E.C., Goh Y.L.E., Gwie C.G., Jie C., White T.J., Borgna A. Ethanol dehydration activity on hydrothermally stable LaP_xO_y catalysts synthesized using CTAB template. *J. Porous Mater.* 2012. **19**: 423.
6. Zaki T. Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **284**: 606.
7. Alharbi W., Brown E., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase. *J. Catal.* 2014. **319**: 174.
8. Alsalme A.M., Wiper P.V., Khimyak Y.Z., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Solid acid catalysts based on $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas-solid interface. *J. Catal.* 2010. **276**: 181.
9. Zhu Z., Tain R., Rhodes C. A study of the decomposition behaviour of 12-tungstophosphate heteropolyacid in solution. *Can. J. Chem.* 2003. **81**: 1044.
10. Shen W., Li Zh., Liu Y. Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent. Pat. Chem. Eng.* 2008. **1**: 27.

Надійшла 12.01.2017

УДК 544.47+546.655+546.73

Л.В.Луценко^{1*}, Л.П.Олексенко¹, О.П.Ріпко¹, Л.О.Яковенко²

ВПЛИВ УМОВ ФОРМУВАННЯ НА ВАЛЕНТНИЙ ТА КООРДИНАЦІЙНИЙ СТАН КАТІОНІВ КОБАЛЬТУ І ЦЕРІЮ В НАНЕСЕНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ Co–Ce–NaX

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
буль. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України,
буль. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

* e-mail: larisa_lutsenko@ukr.net

Досліджено активність каталізаторів Co–Ce–NaX різного складу у реакціях окиснення монооксиду вуглецю та селективного окиснення монооксиду вуглецю у присутності водню. Методом ЕСДВ (електронні спектри дифузного відбиття) вивчено вплив умов формування каталізаторів на валентний та координаційний стан катіонів кобальту та церію в них. Встановлено наявність катіонів церію (Ce^{3+} , Ce^{4+}), тетраедрично ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$) та октаедрично ($\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$, $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$) координованих катіонів кобальту після термообробки систем Co–Ce–NaX на повітрі і у реакційній суміші та виявлено роль катіонів кобальту і церію в каталітичних процесах окиснення монооксиду вуглецю.

Ключові слова: каталізатори Co–Ce–NaX, окиснення монооксиду вуглецю, метод ЕСДВ.

ВСТУП. На сьогоднішній день, крім актуальних проблем екологічного каталізу, направлено на зниження концентрації токсичних газових викидів автотранспорту і промисловості в атмосфері, важливим є створення нових ефективних джерел енергії, зокрема паливних елементів. Перспективним вибором для генерації енергії в автомобільному транспорті та для житлових потреб є протоннообмінні (полімерні) мембранні паливні елементи, що використовують водень як пальне. Оскільки промислово одержаний водень містить домішки монооксиду вуглецю [1], а ефективна робота паливних елементів потребує дуже чистого водню, очищення воденьмісних газових сумішей від домішок CO є актуальним напрямком сучасних досліджень.

При розробці активних каталізаторів на основі 3d-металів (Co, Cu, Mn) для окиснення монооксиду вуглецю та його селективного окиснення у присутності водню як носій або додатковий компонент використовують оксид церію. Ефективність CeO_2 визначається низьким окисно-відновним потенціалом пари $\text{Ce}^{4+}/$

Ce^{3+} (1.61 eV), що забезпечує високу рухливість граткового кисню у відновних умовах та утворення кисневих вакансій — в окисних. Тобто діоксид церію виконує функцію оборотного джерела кисню [2–4]. Завдяки здатності церію до формування додаткових активних центрів та перенесення активного кисню, що бере участь у процесах окиснення, його застосування є ефективним у каталітичних окисно-відновних процесах.

Відомо [5], що найвищу активність у селективному окисненні CO, порівняно з іншими оксидами 3d-металів, має Co_3O_4 . Проте у реакційному середовищі, в умовах надлишку водню, об'ємний Co_3O_4 може відновлюватися до нижчих ступенів окиснення, включаючи Co^0 , який не є активним в окисненні CO, та, крім того, каталізує реакції згоряння H_2 та метанування [6–7]. CeO_2 , локалізуючись між мікрочастинками оксиду кобальта, може додатково перешкоджати агрегації частинок оксиду кобальту [8], тому актуальним є одержання оксидних композицій на основі кобальту та церію, які були б стабільними у водень-

вмісних середовищах, виявляючи при цьому високу активність у реакціях окиснення монооксида вуглецю та його селективного окиснення у присутності водню [6, 9–10].

Важливими факторами при створенні каталізаторів, що можуть впливати на їх активність, є метод синтезу, температурні умови формування отриманих композицій та вміст активних компонентів у них. Так, було встановлено [11–12], що сумісне введення компонентів (прекурсорів оксидів кобальту та церію) до складу каталітичної композиції приводить до вищої активності в реакціях окиснення монооксида вуглецю та *n*-гексану, ніж послідовне введення. Утворюється більш дрібнодисперсна фаза, ніж у випадку індивідуального оксиду Co_3O_4 , в той час як при послідовному введенні компонентів відбувається агрегація частинок Co_3O_4 та CeO_2 з їх наступним спіканням при температурі вище 500°C у процесі синтезу каталізатора [11]. Сумісне ж нанесення кобальту та церію приводить до сильнішої взаємодії Co_3O_4 з CeO_2 , в результаті якої утворюється більше активного поверхневого кисню, що, в свою чергу, приводить до підвищення каталітичної активності [12].

Мета нашої роботи — вивчення умов формування систем Co-Ce-NaX — каталізаторів окиснення CO на валентний та координаційний стан катіонів церію та кобальту, одержаних при сумісному їх введенні.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Біметалвмісні Co-Ce -каталізатори одержували методом просочування гранульованого (0.5–1 мм) цеолітного носія NaX розчинами нітратів церію та кобальту. Синтезовані зразки Co-Ce-NaX містили 10 % мас. металів при різному співвідношенні Co:Ce — 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1, також були одержані системи Co-Ce-NaX із співвідношенням $\text{Co:Ce} = 7:3$ при загальному вмісті активних металів 5, 10, 15, 20 % мас.

Формування Co-Ce-NaX нанесених систем проводили на повітрі в інтервалі температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$ зі швидкістю 2.5°C/хв .

Каталітичну активність біметалвмісних систем Co-Ce-NaX досліджували у реакції окиснення CO (газова реакційна суміш $1\%\text{CO} +$

$20\%\text{O}_2 + 79\%\text{He}$) та у реакції селективного окиснення CO у присутності водню (газова реакційна суміш $1\%\text{CO} + 2\%\text{O}_2 + 40\%\text{H}_2 + 57\%\text{He}$). Зразки каталізаторів попередньо формували у газовій реакційній суміші при підвищенні температури до 400°C . Як міру каталітичної активності використовували температуру повного перетворення CO (T_{100}). Ступінь перетворення CO та селективність за CO розраховували за формулами:

$$\begin{aligned}\text{Ступінь перетворення CO (\%)} &= \\ &= \frac{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]_x}{[\text{CO}]_x} \cdot 100\%; \\ \text{Селективність (\%)} &= \\ &= \frac{0.5 \cdot ([\text{CO}]_0 - [\text{CO}]_x)}{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]_x} \cdot 100\%,\end{aligned}$$

де $[\text{CO}]_0$ та $[\text{O}_2]_0$ — вихідні концентрації монооксида вуглецю та кисню, а $[\text{CO}]_x$ та $[\text{O}_2]_x$ — поточні.

Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) вихідного носія NaX , монометалвмісних Co-NaX , Ce-NaX та біметалвмісних систем Co-Ce-NaX реєстрували на спектрометрі Perkin-Elmer Lambda Bio 35 UV-Vis з інтегруючою сферою Labsphere RSA-PR-20 у діапазоні $200\text{--}1000\text{ нм}$.

Дослідження активності каталізаторів Co-Ce-NaX із загальним вмістом металів 10 % мас. у реакції окиснення CO показало, що найвищі значення T_{100} зафіксовано для зразків з низьким вмістом кобальту — 1 та 2 % мас. Co (таблиця). При підвищенні вмісту кобальту каталітична активність в окисненні CO збільшується — найнижчі температури повного перетворення зареєстровано для систем з 7 і 8 % мас. Co (таблиця). Це може обумовлюватися можливістю утворення як частинок оксидних фаз активних компонентів, так і поверхневих оксидних Co-Ce-O кластерів, які, згідно з роботою [7], мають вищу реакційну здатність, ніж частинки окремих фаз оксидів кобальту і церію.

У реакції селективного окиснення CO у присутності H_2 максимальне перетворення монооксида вуглецю спостерігається при температурах $235\text{--}350^\circ\text{C}$, вищих за T_{100} у реакції окиснення монооксида вуглецю за відсутності

Температури повного перетворення CO в реакції окиснення CO для каталізаторів Co–Ce–NaX

Зразок	T_{100} , °C	Зразок	T_{100} , °C
1%Co–9%Ce–NaX	284	7%Co–3%Ce–NaX	203
2%Co–8%Ce–NaX	250	8%Co–2%Ce–NaX	202
3%Co–7%Ce–NaX	217	9%Co–1%Ce–NaX	213
4%Co–6%Ce–NaX	210	3.5%Co–1.5%Ce–NaX	253
5%Co–5%Ce–NaX	230	10.5%Co–4.5%Ce–NaX	229
6%Co–4%Ce–NaX	225	14%Co–6%Ce–NaX	257

H_2 . При подальшому підвищенні температури спостерігається зниження активності зразків за рахунок конкуруючої реакції окиснення H_2 і селективність по CO при цьому знижується.

У випадку реакції селективного окиснення CO у присутності H_2 , як і у випадку реакції окиснення CO за відсутності H_2 , найвищу активність зафіксовано для системи 8%Co–2%Ce–NaX, для якої*повне перетворення CO досягається при 237 і зберігається до 247 °C. Каталізатор 7%Co–3%Ce–NaX виявив дещо нижчу активність — максимальний ступінь перетворення 95 % досягається при 239 і зберігається до 268 °C. При цьому 7%Co–3%Ce–NaX характеризується дещо вищою селективністю (40 %) порівняно з 8%Co–2%Ce–NaX (33 %) та найбільш широким температурним інтервалом високої активності серед усіх досліджених систем. Каталізатори з меншим вмістом кобальту в зразках виявили нижчу активність — максимальні ступені перетворення CO спостерігали при температурах, вищих за 260 °C.

З метою вивчення каталітичних властивостей у реакції окиснення CO та у реакції селективного окиснення CO у присутності H_2 нанесених Co–Ce-каталізаторів з різним загальним вмістом активних металів було синтезовано системи Co–Ce–NaX з загальним вмістом активних металів 5, 15 та 20 % мас. із співвідношенням Ce:Co = 3:7.

Як видно з наведених у таблиці даних, системи, що містять 5 та 20 % мас. активних металів, виявляють практично однакову активність у реакції окиснення CO — T_{100} для 3.5%Co–1.5%Ce–NaX та 14%Co–6%Ce–NaX ста-

новлять 253 та 257 °C відповідно. Температура повного перетворення CO для системи із загальним вмістом активних металів 15 % мас. (10.5%Co–4.5%Ce–NaX) спостерігалася при нижчій температурі — 229 °C. Таким чином, найвищу активність має каталізатор із загальним вмістом активних металів 10 % мас. — температура повного перетворення становить 203 °C.

У реакції селективного окиснення монооксиду вуглецю у присутності водню каталітична активність зразків 3.5%Co–1.5%Ce–NaX і 14%Co–6%Ce–NaX також практично однакова — температури максимального перетворення CO 278 та 277 °C відповідно. При цьому для зразка 14%Co–6%Ce–NaX досягається більш високий ступінь перетворення CO — 96 % порівняно з 89 % для 3.5%Co–1.5%Ce–NaX, а для зразка 3.5%Co–1.5%Ce–NaX при температурі досягнення максимального ступеня перетворення зафіксовано вищу селективність — 23 % порівняно з 17 % для 14%Co–6%Ce–NaX. Як і у випадку реакції окиснення CO за відсутності H_2 , система 10.5%Co–4.5%Ce–NaX виявляє вищу активність, ніж зразки із загальним вмістом металів 5 та 20 % мас., та дещо нижчу, ніж система із вмістом 10 % мас. (T_{95} становить 250 °C). Однак для 10.5%Co–4.5%Ce–NaX, на відміну від усіх інших в серії, досягається повне перетворення CO (T_{100} = 269 °C).

З метою вивчення валентного та координаційного стану катіонів кобальту і церію та їх впливу на каталітичну активність було проведено дослідження систем Co–NaX, Ce–NaX та Co–Ce–NaX методом електронної спектроскопії дифузного відбиття.

У спектрі немодифікованого цеоліту виявлене дуже слабке поглинання в області 300–550 нм. Спектр вихідної системи 10%Co–NaX містить декілька смуг поглинання (СП). В області 150–300 нм наявна інтенсивна СП з чітким максимумом при 200 нм та слабкі смуги при 250 і 300 нм; ці три смуги відповідають перенесенню заряду (СПЗ) з іонів кисню на іони кобальту (вірогідно, СП при 200 нм від-

повідас переходу $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$ а СП при 250 і 300 нм — переходу $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ [13, 14]. В області 250–1000 нм спостерігаються дві смуги невисокої інтенсивності з максимумами при 400 та 520 нм, які відображають $d-d$ -переходи в катіонах кобальту в октаедричному положенні — Co^{3+}_{Oh} і Co^{2+}_{Oh} [15–18] відповідно. Крім аніонів кисню, лігандами можуть виступати молекули води та гідроксильні групи — катіон Co^{2+}_{Oh} у цеолітах при цьому може перебувати у вигляді гексааквакомплексів $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ та $[Co(H_2O)_5OH]^+$. Слід відзначити, що у спектрі відсутні СП в області 580–750 нм, які є характерними для катіона Co^{2+}_{Td} [13–18], що свідчить про наявність у вихідній системі катіонів кобальту Co^{2+} і Co^{3+} лише в октаедричній координації.

Після формування 10%Co–NaX на повітрі при 500 °С в ЕСДВ-спектрі інтенсивність смуг в області 300–800 нм значною мірою зростає (рис. 1, крива 1). У спектрі спостерігається широка СП з максимумом при 480 нм (Co^{2+}_{Oh}) з плечем у короткохвильовій частині

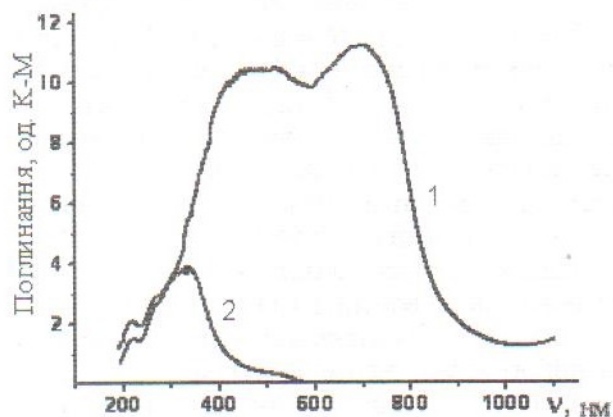


Рис 1. ЕСДВ-спектри 10%Co–NaX (1) і 10%Ce–NaX (2) після формування на повітрі при 500 °С.

спектра (Co^{3+}_{Oh}), а також з'являється смуга з максимумом при 720 нм, що свідчить про появу Co^{2+} у тетраедричній координації. Наявність смуг, що відповідають Co^{2+}_{Oh} і Co^{2+}_{Td} може вказувати на формування частинок шпінелі Co_3O_4 у процесі термообробки, утворення якої було, зокрема, встановлено для Co-вмісних систем на основі цеолітів NaA, NaM, ZSM-5 [19].

У спектрі сформованого на повітрі при 500 °С зразка 10%Ce–NaX (рис. 1, крива 2) спостерігається декілька смуг поглинання. СП при 240 нм можна віднести до переходу $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$, смугу при 295 нм (у вигляді плеча більш інтенсивної смуги при 350 нм) — до $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$, інтенсивну смугу при 350 нм — до міжзонного переходу в CeO_2 , а смугу низької інтенсивності при 530 нм — до міжвалентного переходу $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ [4, 20–22]. ЕСДВ-спектр зразка 10%Ce–NaX, сформованого при 500 °С, після обробки у каталітичній реакційній суміші залишився без змін. Це узгоджується із незмінною, хоча і не дуже високою, каталітичною активністю в окисненні CO зразка 10%Ce–NaX у багатоциклового режимі роботи ($T_{100} = 328$ °С) [23].

В ЕСДВ-спектрах біметалвмісних каталізаторів Co–Ce–NaX (рис. 2, 3) спостерігають-

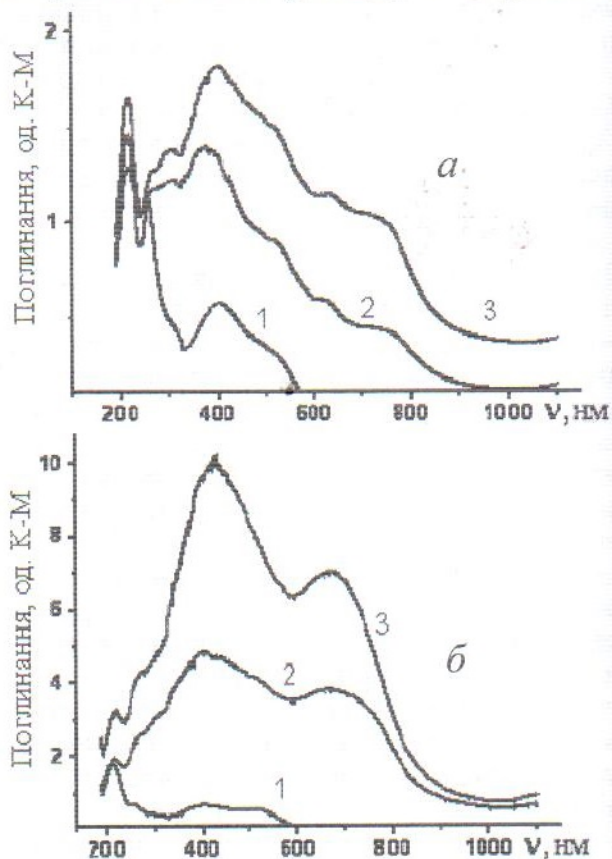


Рис. 2. ЕСДВ-спектри систем 4.5%Co–1.5%Ce–NaX (а), 7%Co–3%Ce–NaX (б): вихідний (1); сформований на повітрі при 500 °С (2); сформований на повітрі при 500 °С та у реакційній газовій суміші (3).

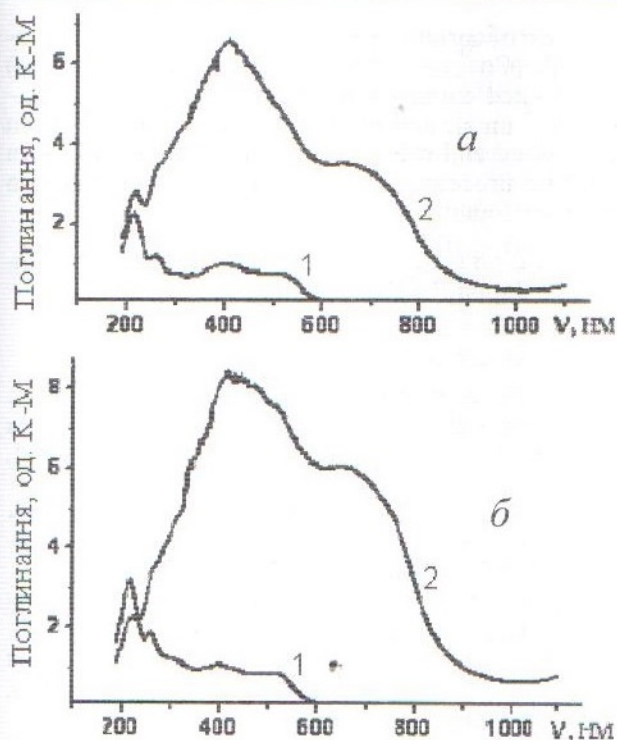


Рис. 3. ЕСДВ-спектри систем 10.5%Co–4.5%Ce–NaX (а), 14%Co–6%Ce–NaX (б): вихідний (1); сформований на повітрі при 500 °С та у реакційній газовій суміші (2).

ся всі вищезазначені СП, що характерні для монометалвмісних систем. Проте слід відзначити, що СП в області 550–750 нм, що відповідають іонам $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$, відсутні у спектрах зразків після синтезу, вони з'являються у спектрах зразків після термообробки на повітрі та залишаються у спектрах каталізаторів після їх обробки реакційною сумішшю. Слід також відмітити помітне зростання інтенсивності СП, що відповідають $d-d$ -переходам в іонах кобальту, після формування зразків.

Як видно з рис. 2, 3, у спектрах вихідних Co–Ce–NaX зразків інтенсивність СПЗ з O^{2-} на іон Ce^{3+} вища, ніж інтенсивність СПЗ з O^{2-} на іон Ce^{4+} , а після формування зразків на повітрі та у реакційній суміші — навпаки, що може свідчити про збільшення вмісту катіонів Ce^{4+} у складі частинок CeO_2 у процесі формування каталізаторів. За даними ЕСДВ, в досліджених каталізаторах містяться катіони кобальту та церію, що відповідають катіонам у

складі оксиду CeO_2 та шпінелі CoCo_2O_4 . Слід також зазначити, що, за даними ЕСДВ, співвідношення відносного вмісту катіонів $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$ та $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ більше для активніших каталізаторів (рис. 2, а, крива 3, рис. 3, а, крива 2), в той час як у менш активних зразках вищим є вміст катіонів $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ порівняно з вмістом інших катіонів кобальту (рис. 2, а, крива 3, рис. 3, б, крива 2). Невідповідність співвідношення відносного вмісту катіонів $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$ та $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ у каталізаторах стехіометричному співвідношенню цих катіонів у складі шпінелі кобальту ($\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}/\text{Co}^{2+}_{\text{Td}} = 2:1$) може свідчити про більшу кількість дефектів у шпінелі кобальту в каталізаторах [17], наявність яких обумовлює збільшення кількості активних центрів та підвищення активності зразків. Слід зазначити, що присутність у зразках катіонів Ce^{3+} також сприяє вищій каталітичній активності. Саме наявність цих катіонів в оксиді церію CeO_2 може спричиняти утворення кисневих вакансій [2], що, в свою чергу, обумовлює підвищення рухливості кисню та, відповідно, сприяє вищій каталітичній активності системи 7%Co–3%Ce–NaX, порівняно з системами без/з меншим вмістом церію (9%Co–1%Ce–NaX), в реакціях окиснення CO та селективного окиснення CO у присутності H_2 .

ВИСНОВКИ. Досліджено каталітичну активність систем Co–Ce–NaX різного складу, одержаних при сумісному введенні катіонів кобальту і церію, у реакціях окиснення монооксиду вуглецю та селективного окиснення монооксиду вуглецю у присутності водню. Методом ЕСДВ вивчено валентний та координаційний стан катіонів кобальту і церію в зразках та показано, що у процесі формування каталізаторів на повітрі та у реакційній суміші утворюються катіони Ce^{3+} та Ce^{4+} , катіони $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$, $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$ у складі шпінелі та катіони $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$. Каталітична активність систем Co–Ce–NaX може обумовлюватися як наявністю утворених в умовах формування каталізаторів поверхневих оксидних Co–Ce–O кластерів, які мають високу реакційну здатність, так і частинок оксидних фаз активних компонентів з дефектами їх структури.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА ВАЛЕНТНОЕ И КООРДИНАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Co–Ce–NaX

Л.В.Луценко^{1*}, Л.П.Олексенко¹, О.П.Рипко¹, Л.О.Яковенко²¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина² Институт химии поверхности имени А.А.Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина* e-mail: larisa_lutsenko@ukr.net

Исследована активность катализаторов Co–Ce–NaX различного состава в реакциях окисления монооксида углерода и селективного окисления монооксида углерода в присутствии водорода. Методом ЭСДО изучено влияние условий формирования катализаторов на валентное и координационное состояние катионов кобальта и церия в них. Установлено наличие катионов церия (Ce^{3+} , Ce^{4+}), тетраэдрически ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$) и октаэдрически ($\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$, $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$) координированных катионов кобальта после термообработки систем Co–Ce–NaX на воздухе и в реакционной смеси, и выяснена роль катионов кобальта и церия в каталитических процессах окисления монооксида углерода.

Ключевые слова: катализаторы Co–Ce–NaX, окисление монооксида углерода, метод ЭСДО.

INFLUENCE OF TREATMENT CONDITIONS ON VALENCE AND COORDINATION STATES OF COBALT AND CERIUM CATIONS IN THE SUPPORTED Co–Ce–NaX CATALYSTS

Л.В.Лутенко^{1*}, Л.П.Олексенко¹, О.П.Рипко¹, Л.О.Яковенко²¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine² Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine* e-mail: larisa_lutsenko@ukr.net

The activity of Co–Ce–NaX catalysts of different compositions has been investigated in carbon monoxide oxidation and selective carbon monoxide oxidation in the presence of hydrogen. The influence of treatment conditions of the catalysts on valent and coordination states of cobalt and cerium cations in them are investigated by means of ESDR method. The

presence of cerium cations (Ce^{3+} , Ce^{4+}), cobalt tetrahedrally ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$) and octahedrally ($\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$, $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$) coordinated cations after thermal treatment of Co–Ce–NaX on air and in the reaction mixture has been established and role of cobalt and cerium cations in catalytic processes of carbon monoxide oxidation has been found out.

Key words: Co–Ce–NaX catalysts, carbon monoxide oxidation, ESDR method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mishra A., Prasad R. Review on Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Rich Gases // Bull. Chem. React. Eng. Catal. -2011. -6, № 1. -P. 1–14.
2. Rao G.R., Mishra B.G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials // Bull. Catal. Soc. India. -2003. -2. -P. 122–134.
3. Balzer R., Probst L.F.D., Drago V. et al. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (*n*-hexane, benzene, toluene, *o*-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ // Braz. J. Chem. Eng. -2014. -31, № 3. -P. 757–769.
4. Данилова И.Г., Славинская Е.М., Зайковский В.И. и др. Влияние способа приготовления CeO_2 на его свойства // Кинетика и катализ. -2010. -51, № 1. -С. 153–158.
5. Teng Y., Sakurai H., Ueda A., Kobayashi T. Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. -1999. -24. -P. 355–358.
6. Woods M.P., Gawade P., Tan B., Ozkan U.S. Preferential oxidation of Carbon Monoxide on Co/CeO₂ nanoparticles // Appl. Catal. B. -2010. -97. -P. 28–35.
7. Фурсова А.А., Хоменко Т.И., Ильичев А.Н., Корчак В.Н. Исследование реакции окисления СО кислородом в присутствии водорода на катализаторах CoO/CeO₂ и CuO/CoO/CeO₂ // Кинетика и катализ. -2008. -49, № 5. -С. 713–723.
8. Liotta L.F., Di Carlo G., Longo A. et al. Support effect on the catalytic performance of Au/Co₃O₄-CeO₂ catalysts for CO and CH₄ oxidation // Catal. Today. -2008. -139. -P. 174–179.
9. Tang C.-W., Kuo C.-C., Kuo M.-C. et al. Influence of pretreatment conditions on low-temperature carbon monoxide oxidation over CeO₂/Co₃O₄ catalysts // Appl. Catal. A. -2006. -309. -P. 37–43.
10. Luo J.-Y., Meng M., Li X. et al. Mesoporous Co₃O₄-CeO₂ and Pd/Co₃O₄-CeO₂ catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation // J. Catal. -2008. -254, № 2. -P. 310–324.
11. Кириченко П.И., Соловьев С.А., Орлик С.Н. Влия-

- ние CeO_2 на свойства катализатора $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит в конверсии CO , NO и углеводородов // Теорет. и эксперимент. химия. -2010. -**46**, № 1. -С. 38–43.
12. Todorova S., Kadinov G., Tenchev K. et al. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts for *n*-hexane and CO oxidation // Catal. Lett. -2009. -**129**, № 1. -P. 149–155.
 13. Han J.D., Woo S.I. UV/VIS diffuse reflectance spectroscopic (DRS) study of cobalt-containing Y zeolites dehydrated at elevated temperatures // Korean J. Chem. Eng. -1991. -**8**, № 4. -P. 235–239.
 14. Zhang Q., Chen C., Wang M. et al. Facile preparation of highly-dispersed cobalt-silicon mixed oxide nanosphere and its catalytic application in cyclohexane selective oxidation // Nanoscale Res. Lett. -2011. -**6**. -P. 586–591.
 15. Chupin C., van Veen A.C., Konduru M. et al. Identity and location of active species for NO reduction by CH_4 over Co-ZSM-5 // J. Catal. -2006. -**241**. -P. 103–114.
 16. Косова Н.В., Девяткина Е.Т., Ануфриенко В.Ф. и др. Использование механической активации при создании перезаряжаемых литиевых аккумуляторов // Химия в интересах устойчивого развития. -2002. -**10**, № 1–2. -С. 127–133.
 17. Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V. et al. Nanosized Co-Ni/Glass Fiber Catalysts Prepared by "Solution-Combustion" Method // Nanosci. Nanotechnol. -2013. -**3**, № 1. -P. 1–9.
 18. Паукутис Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Ч.2. -Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2012.
 19. Lutsenko L.V., Oleksenko L.P., Chen Y. Cobalt containing zeolite systems: Red-ox properties and catalytic activity // Polish J. Chem. -2008. -**82**. -P. 113–119.
 20. Rao G.R., Sahu H.R. XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO_2 - ZrO_2 solid solutions synthesized by combustion method // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). -2001. -**113**, № 5–6. -P. 651–658.
 21. Yao X., Tang Ch., Ji Z. et al. Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of $\text{Ce}_{0.67}\text{M}_{0.33}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$) solid solutions for NO removal by CO // Catal. Sci. Technol. -2013. -**3**. -P. 688–698.
 22. Krishnan Ch.K., Nakamura K., Hirata H., Ogura M. Pt/CeO_2 - ZrO_2 present in the mesopores of SBA-15 – a better catalyst for CO oxidation // Phys. Chem. Chem. Phys. -2010. -**12**. -P. 7513–7520.
 23. Олексенко Л.П., Луценко Л.В. Вплив термообробки на формування та каталітичну активність в окисненні монооксиду вуглецю Ce-вмісних цеолітних систем // Вопросы хим. и хим. технол. -2012. -**6**. -С. 89–91.

REFERENCES

1. Mishra A., Prasad R. Review on Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Rich Gases. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2011. **6** (1): 1.
2. Rao G.R., Mishra B.G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. *Bull. Catal. Soc. India*. 2003. **2**: 134.
3. Balzer R., Probst L.F.D., Drago V., Schreiner W.H., Fajardo H.V. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (*n*-hexane, benzene, toluene, *o*-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 . *Braz. J. Chem. Eng.* 2014. **31** (3): 757.
4. Danilova I.G., Slavinskaya E.M., Zaikovskii V.I., Ivanova A.S., Boronin A.I., Gulyaev R.V., Amosov Yu.I. Effect of Preparation Procedure on the Properties of CeO_2 . *Kinet. Catal.* 2010. **51** (1): 143.
5. Teng Y., Sakurai H., Ueda A., Kobayashi T. Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1999. **24**: 355.
6. Woods M.P., Gawade P., Tan B., Ozkan U.S. Preferential oxidation of Carbon Monoxide on Co/ CeO_2 nanoparticles. *Appl. Catal. B*. 2010. **97**: 28.
7. Firsova A.A., Khomenko T.I., Il'ichev A.N., Korchak V.N. CO oxidation with oxygen in the presence of hydrogen on CoO/CeO_2 and $\text{CuO}/\text{CoO}/\text{CeO}_2$ catalysts. *Kinet. Catal.* 2008. **49** (5): 682.
8. Liotta L.F., Di Carlo G., Longo A., Pantaleo G., Venezia A.M. Support effect on the catalytic performance of $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ - CeO_2 catalysts for CO and CH_4 oxidation. *Catal. Today*. 2008. **139**: 174.
9. Tang C.-W., Kuo C.-C., Kuo M.-C., Wang C.-B., Chien S.-H. Influence of pretreatment conditions on low-temperature carbon monoxide oxidation over $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalysts. *Appl. Catal. A*. 2006. **309**: 37.
10. Luo J.-Y., Meng M., Li X., Li X.-G., Zha Y.-Q., Hu T.-D., Xie Y.-N., Zhang J. Mesoporous Co_3O_4 - CeO_2 and $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ - CeO_2 catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. *J. Catal.* 2008. **254** (2): 310.
11. Kirienko P.I., Solov'ev S.A., Orlik S.N. Effect of CeO_2 on the properties of the $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /cordierite catalyst in the conversion of CO , NO , and hydrocarbons. *Theoret. Experim. Chem.* 2010. **46** (1): 39.
12. Todorova S., Kadinov G., Tenchev K., Caballero A., Holgado J.P., Pereniguez R. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts for *n*-hexane and CO oxidation. *Catal. Lett.* 2009. **129** (1): 149.
13. Han J.D., Woo S.I. UV/VIS diffuse reflectance spectroscopic (DRS) study of cobalt-containing Y zeolites dehydrated at elevated temperatures. *Korean J. Chem. Eng.* 1991. **8** (4): 235.
14. Zhang Q., Chen C., Wang M., Cai J., Xu J., Xia C.

- Facile preparation of highly-dispersed cobalt-silicon mixed oxide nanosphere and its catalytic application in cyclohexane selective oxidation. *Nanoscale Res. Lett.* 2011. **6**: 586.
15. Chupin C., van Veen A.C., Konduru M., Despres J., Mirodatos C. Identity and location of active species for NO reduction by CH₄ over Co-ZSM-5. *J. Catal.* 2006. **241**: 103.
 16. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Anufrienko V.F., Vasenin N.T., Vosel S.V., Larina T.V. The use of mechanical activation in manufacturing rechargeable lithium accumulators. *Chemistry for Sustainable Development*. 2002. **10** (1–2): 81.
 17. Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni/Glass Fiber Catalysts Prepared by "Solution-Combustion" Method. *Nanosci. Nanotechnol.* 2013. **3** (1): 1.
 18. Paukshtis Ye.A. *Optical spectroscopy in adsorption and catalysis*. (Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2012). [In Russian].
 19. Lutsenko L.V., Oleksenko L.P., Chen Y. Cobalt containing zeolite systems: Red-ox properties and catalytic activity. *Polish J. Chem.* 2008. **82**: 113.
 20. Rao G.R., Sahu H.R. XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. 2001. **113** (5–6): 651.
 21. Yao X., Tang Ch., Ji Z., Dai Y., Cao Y., Gao F., Dong L., Chen Y. Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺) solid solutions for NO removal by CO. *Catal. Sci. Technol.* 2013. **3**: 688.
 22. Krishnan Ch.K., Nakamura K., Hirata H., Ogura M. Pt/CeO₂-ZrO₂ present in the mesopores of SBA-15 – a better catalyst for CO oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**: 7513.
 23. Oleksenko L.P., Lutsenko L.V. The influence of thermal treatment on development and catalytic activity of Ce-containing zeolite systems in CO oxidation. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*. 2012. **6**: 89. [In Ukrainian].

Надійшла 30.12.2016

УДК 544.47: 544.344+546.73+546.74+546.264-31

О.В.Іщенко¹, М.Г.Жлуденко¹, О.А.Бєда¹, А.Г.Дяченко^{1*}, В.М.Ткач², С.В.Гайдай¹

АКТИВНІСТЬ ОБ'ЄМНИХ Co-Ni-КАТАЛІЗАТОРІВ У РЕАКЦІЇ ГІДРОГЕНУВАННЯ CO₂

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна

* e-mail: dyachenko-alla@yahoo.com

Досліджено властивості об'ємних Co-Ni-каталізаторів реакції гідрогенування CO₂. Високу каталітичну активність показали зразки з малою концентрацією нікелю. ТД-профілі фрагментів CH₃⁺ (*m/z* 15), CHO⁺ (*m/z* 29), HCOOH⁺ (*m/z* 46) та CH₄ (*m/z* 16) вказують на те, що вони є продуктами одного каталітичного процесу. Методом СЕМ-ЕДС визначено елементний склад поверхні каталізаторів і показано, що активний зразок має більший ступінь окиснення, ніж неактивний.

Ключові слова: гетерогенний каталіз, активність, гідрогенування CO₂.

ВСТУП. Незадовільний стан навколишнього середовища та, зокрема, парниковий ефект і досі є найбільш гострими екологічними проблемами. Внаслідок зростання викидів вуглекислого газу докільля зазнає впливу глобального потепління, що приводить до негативних змін клімату. Одним із ефективних методів вилучення вуглекислого газу з атмосфери є процес гідрогенування CO₂ (реакція Сабатьє). Він дозволяє не тільки утилізувати надлишок CO₂, але і переробляти його у легкі вуглеводні. Це вирішує ряд екологічних проблем і, водночас, відкриває нові джерела палива [1, 2].

Гідрогенування CO₂ у залежності від умов та використаного каталізатора дає широкий спектр продуктів — від CO і CH₄ до етилену та вищих вуглеводнів. У літературі наведені дані досліджень каталізаторів як на основі перехідних (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn тощо) [3–6], так і благородних металів (Pt, Pd, Rh, Re, Ru тощо) [7, 8]. З економічної точки зору використання каталізаторів на основі саме неблагородних металів є більш вигідним і перспективним [9, 10].

На даний момент немає єдиної думки щодо механізму реакції гідрогенування CO₂ [11] і також залишається недослідженою значна час-

тина потенційно ефективних комбінацій активної фази, промотору та носія. Для метанування прагнуть створити каталізатори з високою питомою поверхнею, термічно і механічно стабільні. Отже, пошук нових каталізаторів гідрогенування CO₂ та дослідження механізму даної реакції є актуальною проблемою.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Було отримано серію зразків на основі Ni та Co з різним співвідношенням металів. Для синтезу каталізаторів використовували наступну методику: розраховану кількість сумішей металів розчиняли у концентрованій нітратній кислоті, охолоджували до кімнатної температури та осаджували розчином амоніаку, упарювали та висушували при температурі 180 °C. Відновлення отриманих сумішей оксидів проводили газовою сумішшю (50 % об. H₂, 50 % об. He) протягом 2 год при 350 °C.

Каталітичну активність зразків досліджували у проточному реакторі за наступних умов: склад газової суміші — 2 % об. CO₂, 55 % об. H₂, 43 % об. He; загальний потік 0.1 л/хв; наважка зразка — 1 г. Склад газової суміші визначали хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC-2014). За міру каталітичної актив-

ності у цій серії зразків було взято ступінь перетворення CO_2 на метан при 325°C .

Стан поверхні оксидних каталізаторів вивчали методами програмованої термодесорбції (ТД) з використанням квадрупольного мас-спектрометра MX 7304A, як детектора частинок, що десорбуються з поверхні зразків, та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з енерго-дисперсійним кількісним мікроаналізом (ЕДС). Зразки у даній роботі досліджували на СЕМ-моделі ZeissEVO 50, обладнаному ЕДС-аналізатором серії Inca (Oxford Instruments). Роздільна здатність по поверхні ЕДС-спектра становить 1 мкм, найбільша глибина проникнення — 1.5 мкм.

Нижче наведені значення виходу метану (X_{CH_4}) за температури 325°C для всіх вивчених зразків Co-Ni:

Ni, % мас.	0	10	15	20	25	40	65	70	75	80	85	90	100
X_{CH_4} , %	54	61	62	65	59	53	40	59	54	48	42	38	4

Як видно з представлених даних, найактивніші зразки знаходяться в області низьких концентрацій нікелю. Найвищу активність показав каталізатор $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ — близько 65 % виходу метану. Зі зростанням кількості нікелю вихід метану дещо зменшується (найменш активний зразок $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ дає утворення метану близько 40 %). На рис. 1, а, б наведено характерні залежності виходу метану та монооксиду карбону від температури для активного та неактивного об'ємних Co-Ni-каталізаторів. Найактивніший зразок (рис. 1, а) характеризується швидким зростанням кількості утвореного CH_4 та виходом на насичення (60 %) за температури 250°C , що є високим результатом для такого типу каталізаторів при відносно низькій температурі [2]. Також спостерігається утворення незначної кількості CO (2 %), який є побічним і небажаним продуктом реакції, лише за низьких температур (до 200°C). На температурній залежності складу реакційної суміші для найменш активного каталізатора (рис. 1, б) спостерігається поступове збільшення кількості метану із зростанням температури. Максимальний вихід метану для цього зразка становить 54 % при 450°C , що на 200°C вище, ніж у активного зразка. Незначна

$X(\text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4)$, %

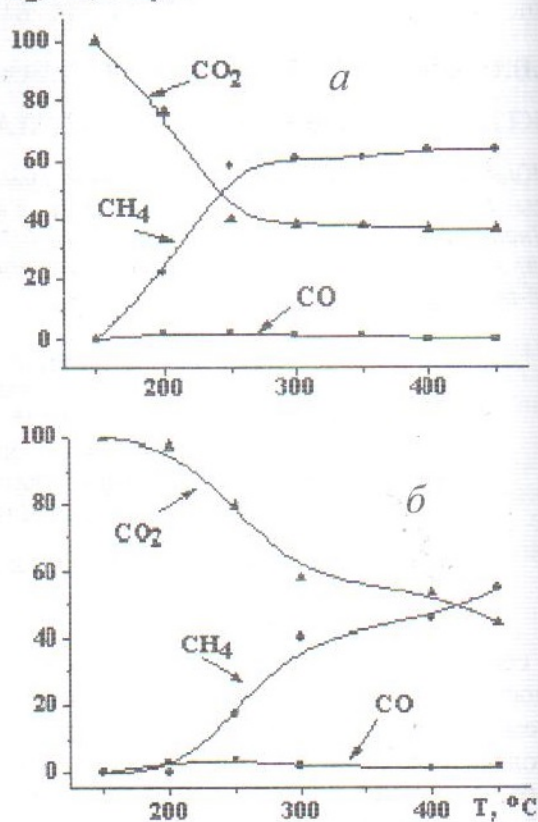


Рис. 1. Залежність кількості CO, CH_4 та CO_2 від температури експерименту для зразків $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ (а) та $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ (б).

кількість CO (до 3 %) також утворюється лише до 300°C .

ТД-дослідження зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, що проявив найвищу активність у процесі гідрогенування CO_2 , показало, що з його поверхні десорбуються CO_2 з температурами максимумів десорбції (T_m) $134, 280, 430^\circ\text{C}$ та CO з T_m 134 і 280°C , причому інтенсивність піків CO в три рази менша за інтенсивність піків CO_2 (рис. 2, а). Для малоактивного зразка $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ також зафіксована десорбція CO_2 з T_m $100, 200, 270, 430, 510^\circ\text{C}$ та CO з T_m $200, 270, 430, 510^\circ\text{C}$ (рис. 2, б). Інтенсивність піків CO при T_m $200, 270^\circ\text{C}$ перевищує інтенсивність таких для CO_2 . Оскільки поява на ТД-спектрах піків CO більшої інтенсивності по відношенню до піків CO_2 корелює зі зменшенням каталітичної активності зразків, можна припустити, що

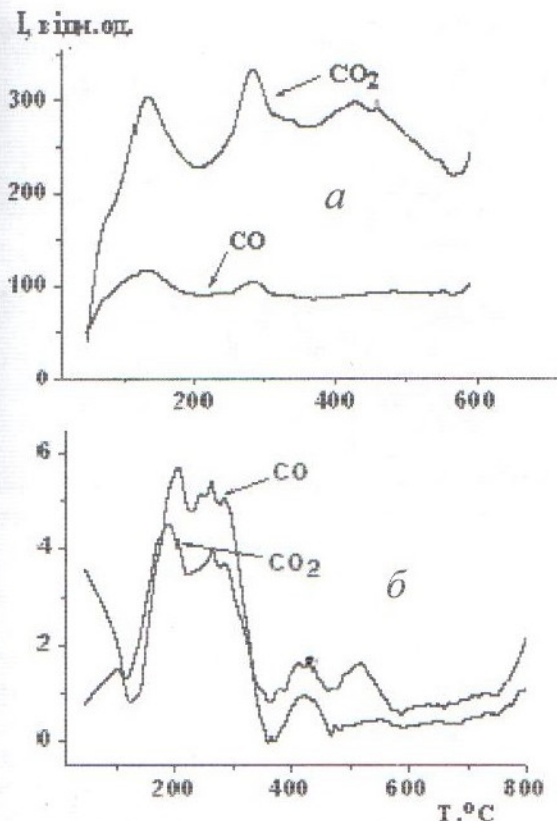


Рис. 2. ТД-профілі частинок CO ($m/z=28$) та CO₂ ($m/z=44$) для зразків Co₈₀Ni₂₀ (а), Co₃₅Ni₆₅ (б).

на активних центрах каталізатора накопичується хемосорбований СО, який не встигає взаємодіяти із воднем з утворенням проміжних форміатних залишків, що приводить до блокування поверхні неактивного зразка монооксидом вуглецю, внаслідок чого гальмується процес перетворення СО на форміатні залишки і метан. Мала кількість СО на активному Co₈₀Ni₂₀-каталізаторі свідчить про те, що процес гідрогенування СО через форміатні залишки йде швидко. Підтвердженням цього припущення є той факт, що для всіх досліджених зразків зафіксовано ТД-профілі форміатних залишків та CH₄ — кінцевого продукту перетворення.

Характерні ТД-спектри для зразка Co₈₀Ni₂₀ представлені на рис. 3. З наведених даних видно, що з поверхні каталізаторів десорбуються частинки CHO* ($m/z=29$), CH₂O* ($m/z=30$), HCOOH* ($m/z=46$) (рис. 3, а), які є інтермедіатами процесу поступової заміни атома кисню

атомами водню на активному центрі каталізатора. Кінцевий продукт перетворення, CH₄ ($m/z=16$), десорбується з поверхні активного каталізатора при $T_m=80, 130^\circ\text{C}$ (рис. 3, б). Причому тільки для активного зразка (рис. 3, а) при $T_m=130^\circ\text{C}$ спостерігається десорбція всіх зафіксованих проміжних частинок. Десорбційний профіль CH₃ ($m/z=15$) для всіх вивчених зразків повторює форму десорбційного профілю CH₄, чим підтверджує, що $m/z=16$ відноситься до CH₄, а не до О з ОН-групи.

Виходячи із припущень щодо механізму реакції, а також із ТД-даних, видно, що під час перебігу реакції гідрогенування CO₂ на поверхні Co–Ni-каталізаторів адсорбуються молекули CO₂. Цей процес може відбуватися на різних активних центрах каталізатора, що мають різну енергію активації. Після адсорбції молекула CO₂ дисоціює з утворенням СО і О.

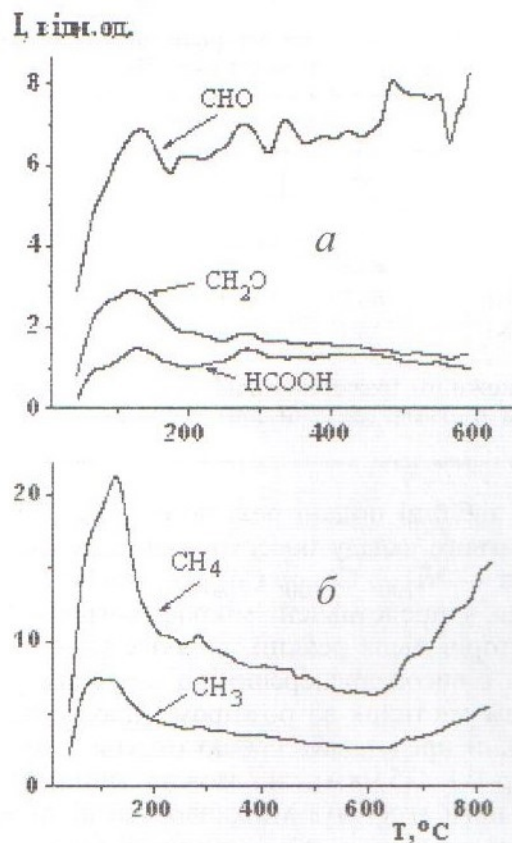


Рис. 3. ТД-профілі частинок: CHO ($m/z=29$), CH₂O ($m/z=30$), HCOOH ($m/z=46$) (а); CH₃ ($m/z=15$), CH₄ ($m/z=16$) (б) для зразка Ni₂₀Co₈₀.

За температурами максимумів піків (T_m) можна виділити наступні форми СО: до 100 °С — фізично адсорбована α_1 -форма; 100–200 °С — слабо хемосорбована α_2 -форма; 200–300 °С — хемосорбована α_3 -форма; вище 300 °С — α_4 -форма.

Порівняння ТД-профілів СО для активно-го (рис. 2, а) і неактивного зразка (б) дають можливість припустити, що α_2 - та α_3 -форми СО корелюють із каталітичною активністю зразків у процесі гідрогенування CO_2 до CH_4 через форміатні залишки. Слід зазначити, що десорбція CH_4 , частинок СНО^* , $\text{СН}_2\text{O}^*$, COOH^* та СО у α_2 -формі за однакової температури ($T_m = 130^\circ\text{C}$) спостерігається для зразка з вищою каталітичною активністю. Якщо десорбція всіх зафіксованих частинок спостерігається із різними значеннями T_m , то активність каталізатора знижується.

Результати кількісного мікроаналізу поверхні каталізаторів за даними СЕМ–ЕДС

Зразок *	Вміст елементу, % мас.		
	Со	Ні	О
Ni_{100}	—	99.4	0.6
Co_{100}	83.9	—	16.1
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$	68.0	18.9	13.1
$\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$	30.1	69.4	0.5

* Для кожного зразка наведені усереднені результати за п'ятьма точками вимірювання.

У таблиці подані результати СЕМ–ЕДС елементного складу поверхні вивчених каталізаторів — Ni_{100} , Co_{100} , $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ та $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$. На рис. 4 представлені мікрофотографії каталізаторів після реакції, на яких видно, що зразки є високодисперсними з широким розподілом частинок за розміром. Зразок Ni_{100} (рис. 4, а) представляє собою округлі гранули (розмір 0.1–0.5 мкм), які можна виділити із загального агрегату. Можливо, що ці гранули складаються із ще менших частинок. За даними мікроаналізу (таблиця) поверхневий шар каталізатора складається з 99.4 % мас. Ні та 0,6 % мас. О. Для Co_{100} важко виділити

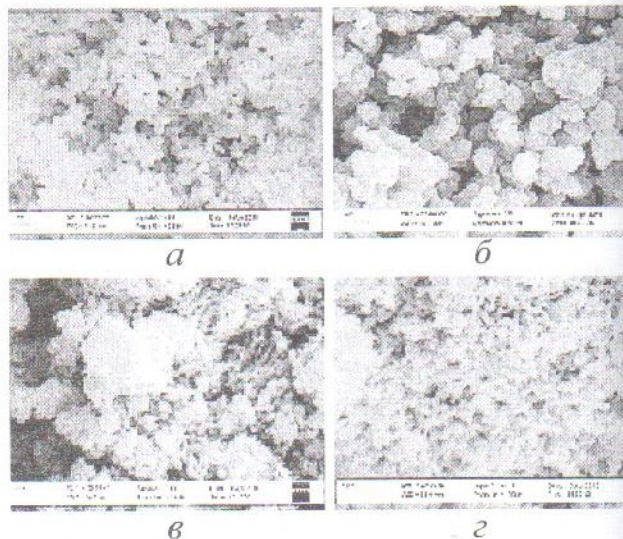


Рис. 4. Мікрофотографії зразків Ni_{100} (а), Co_{100} (б), $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ (в) та $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ (г).

окремі частинки. Є великі агрегати розміром у декілька мікрометрів, які мають шарувату, лускату будову. Можна припустити, що агрегати Со зростають шляхом нашарування нових порцій металу на частинки, а агрегати Ні — через зв'язування вже сформованих 0.1–0.5 мкм частинок нікелю. За даними мікроаналізу (таблиця) поверхневий шар каталізатора має склад: 83.9 % мас. Со та 16.1 % мас. О. Для Со, на відміну від Ні, спостерігається достатньо інтенсивне окиснення поверхні. Зразок $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ (рис. 4, в) за мікроструктурою більше схожий на кобальт, ніж на нікель. Спостерігається шарувата, луската структура. Крім того, поверхня цього зразка має лінійні ниткоподібні утворення діаметром до 0.2 мкм. Аналіз методом СЕМ–ЕДС елементарного складу поверхні дає наступний склад поверхневого шару: 18.9 % мас. Ні, 68.0 % мас. Со та 13.1 % мас. О (таблиця). Так само, як і у випадку кобальту, цей зразок більш окиснений. Зразок $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{65}$ (рис. 4, б) містить мало кобальту і його мікроструктура схожа на чистий нікель. Також можна виділити в поверхневому шарі гранули. Аналіз методом СЕМ–ЕДС елементного складу дає рівномірний розподіл елементів по поверхні, який відповідає 69.4 % мас. Ні, 30.1 % мас. Со та 0.5 % мас. О (таблиця). Поверхня цього каталізатора майже не окиснена.

ВИСНОВКИ. Досліджено каталітичну активність об'ємних Co–Ni-каталізаторів. Зразки з малою концентрацією нікелю проявили де-що вищу каталітичну активність у порівнянні з іншими зразками серії. Отримані результати ТД-досліджень дають можливість припустити, що α_2 - та α_3 -форми CO корелюють із каталітичною активністю зразків у процесі гідрогенування CO₂ до CH₄ через форміатні залишки. Енерго-дисперсійний кількісний мікроаналіз показав, що поверхня активного каталізатора Co₈₀Ni₂₀ більш окиснена (до 13 % O) проти менш активного зразка Co₃₅Ni₆₅ (до 1 % O).

АКТИВНОСТЬ ОБЪЕМНЫХ Co–Ni-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂

Е.В.Ищенко¹, Н.Г.Жлуденко¹, А.А.Беда¹, А.Г.Дяченко^{1*}, В.М.Ткач², С.В.Гайдай¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Институт сверхтвердых материалов им. В.М.Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, Киев, 04074, Украина

* e-mail: dyachenko-alla@yahoo.com

Исследованы свойства объемных Co–Ni-катализаторов реакции гидрирования CO₂. Высокую каталитическую активность показали образцы с малой концентрацией никеля. Термодесорбционные профили фрагментов CH₃* (*m/z* 15), CHO* (*m/z* 29), HCOOH* (*m/z* 46) и CH₄ (*m/z* 16) указывают на то, что это продукты одного каталитического процесса. Методом СЭМ–ЭДС определен элементный состав поверхности катализаторов и показано, что для активного образца содержание кислорода выше, чем для неактивного.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гетерогенный катализ, активность, гидрирование CO₂.

ACTIVITY OF Co–Ni CATALYSTS IN THE REACTION OF CO₂ HYDROGENATION

O.V.Ishchenko¹, M.G.Zhludenko¹, O.A.Byeda¹, A.G.Dyachenko^{1*}, V.M.Tkach², S.V.Gaidai¹

¹ Taras Shevchenko Kyiv National University, 64/13 Volodymyrs'ka Str, Kyiv, 01601, Ukraine

² V.M.Bakul Institute of superhard materials of National Academy Sciences of Ukraine, 2 Avtozavods'ka Str, Kyiv, 04074, Ukraine

* e-mail: dyachenko-alla@yahoo.com

The properties of Co–Ni based catalysts in the reaction of CO₂ hydrogenation were investigated. Samples with low nickel concentrations have shown higher activity. Thermodesorption profile of CH₃* (*m/z* 15), CHO* (*m/z* 29), HCOOH* (*m/z* 46), CH₄ (*m/z* 16) fragments indicated that they are the products of the one catalytic process. The elemental composition of catalysts' surface was detected with the SEM–EDS method. The percentage of surface oxygen is higher for active sample.

Key words: heterogeneous catalysis, activity, CO₂ hydrogenation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gao J., Wang Y., Ping Y. et al. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas // RSC Advances. -2012. -2. -P. 2358–2368.
2. Jacquemin M., Beuls A., Ruiz P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: insight on the reaction mechanism // Catal. Today. -2010. -157. -P. 462–466.
3. Yatsimirsky V., Budarin V., Diyuk V. et al. The influence of carrier on the critical phenomena in CO oxidation over NiO // Adsorption Science & Technology. -2000. -18. -P. 609–619.
4. Bin Miao, Su Su Khine Ma, Xin Wang et al. Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation // Catal. Sci. Technol. -2016. -6. -P. 4048–4058.
5. Westermann A., Azambre B., Bacariza M.C. et al. CO₂ hydrogenation over Ni-based zeolites: effect of catalysts preparation and pre-reduction conditions on methanation performance // Appl. Catal., B. -2015. -59, № 2–4. -P. 314–325.
6. Budarin V., Diyuk V., Matzui L. et al. New prospective Ni-catalytic materials // J. thermal analysis and calorimetry. -2000. -62, № 2. -P. 345–348.
7. Chen Y.G., Tomishige K., Yokoyama K., Fujimoto K. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂ // Appl. Catal. A: General. -1997. -165, № 1–2. -P. 335–347.
8. Upham D.C., Derk A.R., Sharma S. et al. CO₂ methanation by Ru-doped ceria: the role of the oxidation state of the surface // Catal. Sci. Technol. -2015. -3. -P. 1783–1791.
9. Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского. -М.; Л.: Химия, 1966. -Т. 1.
10. Gamman J.J., Millar G.J., Rose G. et al. Characterisation of SiO₂-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1998. -94, № 5. -P. 701–710.
11. Wang W., Wang S., Ma X. et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // Chem. Soc. Rev. -2011. -40. -P. 3369–4260.

REFERENCES

1. Gao J., Wang Y., Ping Y., Xu D., Xu G., Gu F., Su F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*. 2012. **2**: 2358.
2. Jacquemin M., Beuls A., Ruiz P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: insight on the reaction mechanism. *Catalysis Today*. 2010. **157**: 462.
3. Yatsimirsky V., Budarin V., Diyuk V., Matzui L., Zacharenko M. The influence of carrier on the critical phenomena in CO oxidation over NiO. *Adsorption Science & Technology*. 2000. **18**: 609.
4. Bin Miao, Su Su Khine Ma, Xin Wang, Haibin Su, Siew Hwa Chan. Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. *Catalysis Science Technology*. 2016. **6**: 4048.
5. Westermann A., Azambre B., Bacariza M.C., Graza I., Ribeiro M.F., Lopes J.M., Henriques C. CO₂ hydrogenation over Ni-based zeolites: effect of catalysts preparation and pre-reduction conditions on methanation performance. *Applied Catalysis, B*. 2015. **59**: 314.
6. Budarin V., Diyuk V., Matzui L., Vovchenko L., Tsvetkova T., Zakharenko M. New prospective Ni-catalytic materials. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2000. **62**: 345.
7. Chen Y.G., Tomishige K., Yokoyama K., Fujimoto K. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂. *Applied Catalysis A: General*. 1997. **165**: 335.
8. Upham D.C., Derk A.R., Sharma S., Metiu H., McFarland E.W. CO₂ methanation by Ru-doped ceria: the role of the oxidation state of the surface. *Catalysis Science Technology*. 2015. **3**: 1783.
9. Ed. B.P.Nikolskiy. *Chemistry handbook. Volume 1*. (Moscow, Leningrad: Chemistry, 1966). [in Russian].
10. Gamman J.J., Millar G.J., Rose G., Dreannan J. Characterisation of SiO₂-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*. 1998. **94**: 701.
11. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev*. 2011. **40**: 3369.

Надійшла 25.01.2017

УДК 532.74:539.26

В.Э.Сокольский^{1*}, В.П.Казимиров¹, А.С.Роик¹, И.А.Гончаров², В.И.Галинич²

РОЛЬ ШПИНЕЛИ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ СВАРОЧНЫХ ФЛЮСОВ

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина² Институт электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины,
ул. Боженко, 11, Киев, 036150, Украина* e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Показано, что в образцах системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ при нагреве образуется шпинельная фаза MgAl_2O_4 , рост которой прекращается при 1500°C . Шпинельная фаза очень стабильная и не растворяется в расплавленном шлаке даже при высоких температурах, что делает ее перспективной для создания гетерогенных (расплавленная шлаковая матрица с внутренней кристаллической шпинельной фазой) шлаковых расплавов повышенной вязкости. Предложен универсальный метод количественного определения шпинели как в твердом шлаке, так и в гетерогенном расплаве.

Ключевые слова: шпинель, сварочные флюсы, рентгенофазовый анализ, оксид вольфрама, метод внутреннего стандарта.

ВВЕДЕНИЕ. Для повышения конкурентоспособности промышленных изделий, получаемых с использованием оксидно-фторидных расплавов, необходимо разработать новое поколение шлаковых систем с повышенной вязкостью. Например, наличие ванны расплавленного металла под слоем вязкого шлака позволяет ускорить процессы рафинирования металла и устранить нежелательные колебания металлической поверхности. Предварительные эксперименты показали перспективность применения шлаковой системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ для различных технологий такого типа (например, для сварки высокопрочных низколегированных сталей). Повышенная вязкость обеспечивается образованием гетерогенной области — расплавленная матрица шлака сосуществует с устойчивой кристаллической фазой — шпинелью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследованы четыре образца системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$, состав которых представлен в таблице. Образцы

готовили по методикам, описанным в работе [1], с применением чистых оксидов марки ч.д.а. Жидкое натрий-калиевое стекло, которое использовалось при грануляции образцов [2], изготовлено для промышленных целей и является причиной появления оксида железа в образцах.

Рентгенографическое исследование расплавленных и твердых шлаков (после переплавки) проводили на автоматическом $\theta-\theta$ -дифрактометре при температурах 600, 800, 1000, 1200, 1300, 1400 и 1500°C , с применением мо-

Состав образцов по данным рентгенофлуоресцентного анализа с учетом и без учета (выделены жирным шрифтом) содержания шпинели

Образец	Al_2MgO_4	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaF_2	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3
4		26	20	28	22	2	1	1
	20	20	5	28	22	2	1	2
15		35	8	24	29	3	0	1
	28	28	7	10	23	2	1	1
9		9	23	42	22	2	1	1
	21	18	0	28	21	2	1	2
7*		9	23	42	22	2	1	1

нохроматического MoK_α -излучения [3].

Образцы находились в высокотемпературной вакуумной камере в атмосфере высокочистого гелия. Исследованы также исходные оксиды (порошок) и твердый (массивный) образец шлака после выдержки при 1500°C со стороны дна и поверхности тигля с помощью дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение) и ретрового электронного микроскопа JSM7700F с рентгеновским микроанализатором. Химический состав образцов контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программ PowderCell, Match, Diamond. Методика рентгенографического исследования расплавов, расчет кривых интенсивности (КИ) рассеянного излучения и радиального распределения атомов (КРРА) из экспериментальных данных детально описаны в работе [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рентгенофазовый и электронооптический анализ исходных гранулированных образцов свидетельствует, что как на дифрактограммах, так и на микрофотографиях проявляются только исходные фазы основных компонентов. Не обнаружены фазы, которые являются продуктом взаимодействия жидкого стекла с основными компонентами.

Основной особенностью затвердевших после переплавки при 1500°C образцов является образование шпинели MgAl_2O_4 (образцы 4, 9, 15) в процессе нагревания (рис. 1, 2). Слабые отражения, близкие к шпинельным, обнаруживаются уже при 700°C , что может быть связано с появлением кубической (шпинельной) формы оксида алюминия с меньшим параметром решетки. Рост шпинели, согласно данным работы [5], происходит благодаря поверхностной диффузии глинозема на MgO , которая затем переходит в объемную.

На микрофотографии переплавленного образца 4 (рис. 3) идентифицированы Mg_2SiO_4 (спектр 5) и CaF_2 (спектр 3). Кристаллы шпинели на всех микрофотографиях видны в виде темных четырехгранных бипирамид (спектры 1–2, 5–6), которые близки к октаэдрам (как в классической шпинели). Остальные фазы идентифицировать невозможно. Шпинель во всех

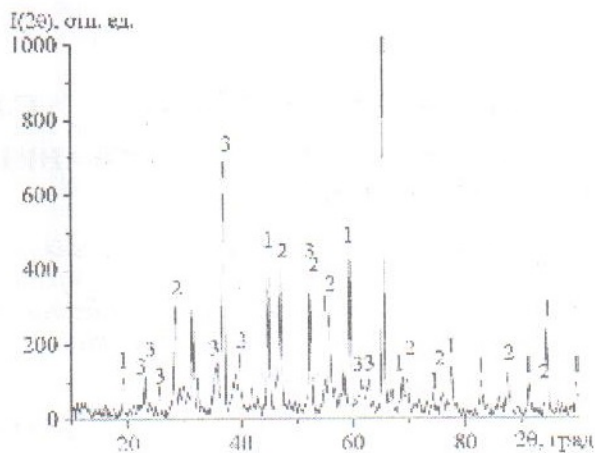


Рис. 1. Дифрактограмма образца 4 (CuK_α -излучение), переплавленного при 1500°C со стороны поверхности: 1 — MgAl_2O_4 ; 2 — CaF_2 ; 3 — Mg_2SiO_4 .

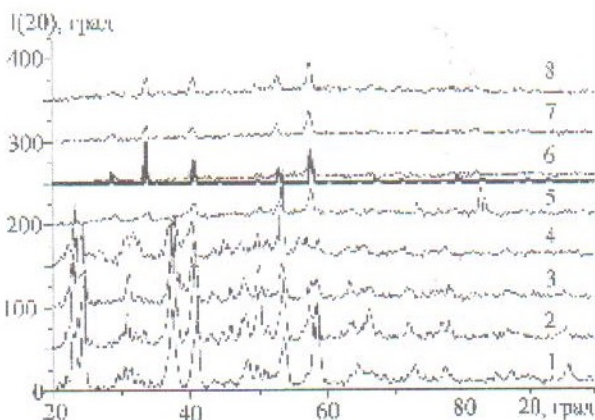


Рис. 2. Дифрактограммы образца 4 (MoK_α -излучение) при 25 (1), 600 (2), 800 (3), 1000 (4), 1200 (5), 1300 (6), 1400 (7), 1500°C (8). Жирная линия — дифрактограмма шпинели MgAl_2O_4 при 1300°C .

образцах практически лишена примесей, соотношение $\text{Al/Mg} = 1.5\text{--}1.6$, однако кислород идентифицируется с некоторым избытком. Размеры этих кристаллов составляют $10\text{--}35\text{ мкм}$, температура плавления MgAl_2O_4 — 2105°C . Отсутствие в расплаве кристаллической шпинели может существенно влиять на свойства (особенно вязкость) расплава в широком диапазоне температур.

Образцы в молибденовом тигле подвергали высокотемпературному рентгенофазовому анализу [6]. Структурные изменения в интервале $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ происходят в твердой фа-

Элемент	Спектр					
	1	2	3	4	5	6
O	66.8	73.5	24.1	65.6	67.3	67.5
F	—	—	51.7	1.3	—	—
Mg	13.2	10.7	1.5	21.7	13.0	12.9
Al	19.8	15.6	1.5	0.0	19.5	19.4
Si	0.1	0.1	3.7	11.0	0.1	0.1
Ca	0.1	0.1	17.5	0.3	0.1	0.1
	I	II	III	IV	V	VI

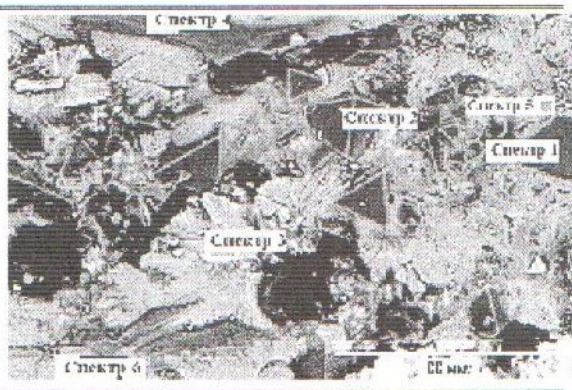


Рис. 3. Микроструктура продуктов кристаллизации переплавленного образца 4 (поверхность тигля) и результаты рентгеноспектрального анализа (% ат.); нижняя часть таблицы — основные идентифицированные спектры: I— MgAl_2O_4 , II— MgAl_2O_4 , III— CaF_2 , IV— Mg_2SiO_4 , V— MgAl_2O_4 , VI— MgAl_2O_4 .

зе (рис. 2). После 1200°C пропадают отражения исходных компонентов, образцы визуально плавятся, однако на дифрактограммах (кроме образца 7*) на фоне расплавленной составляющей выделяются отражения кристаллической шпинели. В переплавленном при 1450°C образце 7* обнаружены триклинная и моноклинная модификации анортита, где кальций (по крайней мере частично) находится в форме оксида. В этом образце при нагревании от 600 до 1200°C происходят медленные внутрифазовые структурные изменения. Например, уже при 600°C резко уменьшается интенсивность наиболее сильных пиков, которые соответствуют гексагональному α -кварцу и появляются пики, отвечающие другим модификациям кремнезема. Выше 1200°C возникает жидкая фаза и при 1450°C она доминирует, что подтверждается характерной формой кривых КИ и КРРА [7], представленных на рис. 4. В образце 7* со-

держание MgO составляет $\sim 10\%$ мас., что, по-видимому, недостаточно для образования тугоплавкой фазы MgAl_2O_4 . Образовавшийся анортит начинает растворяться в расплаве при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$.

При прогнозировании физико-химических свойств шлаковых расплавов, технологических и металлургических показателей флюсов для сварки и родственных процессов важным является вопрос количественного определения шпинели [8]. Определение содержания компонентов при рентгенографическом анализе твердых тел не является проблемой, но для гетерогенных систем, где одной из фаз является расплав, методика в литературе отсутствует. Опробовав несколько способов установления содержания шпинели [9], мы взяли за основу метод внутреннего стандарта (с дополнительно разработанными специальными методиками), согласно которому получают дифрактограмму,

где присутствует исследуемое вещество и вещество, используемое в качестве внутреннего стандарта. Трудности, возникающие при этом, связаны с тем, что при одном и том же содержании определенной фазы интенсивность дифракционных пиков будет меняться в зависимости от величины среднего коэффициента поглощения рентгеновского излучения в образце и ряда других факторов [9]. Внутренний стандарт подбирался таким обра-

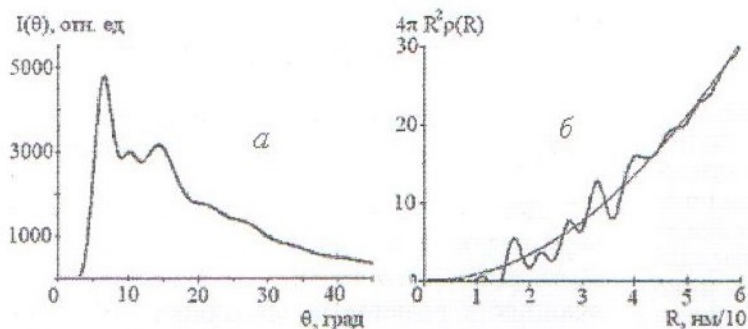


Рис. 4. Кривые интенсивности (а) и радиального распределения атомов (б) для расплава образца 7*.

зом, чтобы его отражения не накладывались на пики шпинели и он не растворялся в расплавленном образце. Указанным требованиям наиболее полно отвечает оксид вольфрама WO_3 и его содержание в исследованных смесях всегда было равно 50 % мас. Совместные с WO_3 дифрактограммы твердых смесей представлены на рис. 5.

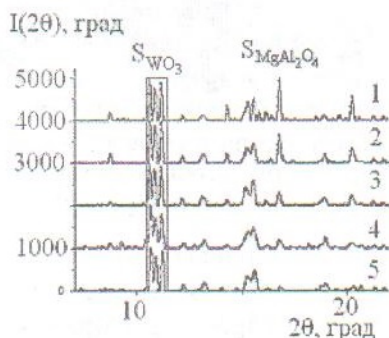


Рис. 5. Рентгенограммы смесей WO_3 — $MgAl_2O_4$ при разных соотношениях $WO_3 : MgAl_2O_4$: 1—8:2; 2—6:4; 3—5:5; 4—4:6; 5—2:8.

Калибровочный график — зависимость отношения площади шпинельного пика $S_{MgAl_2O_4}$ (311) к площади триплета S_{WO_3} (002), (020), (200) WO_3 от содержания шпинели $W_{MgAl_2O_4}$ (% ат.) показан на рис. 6 (кривая 1).

Можно отметить удовлетворительное соответствие результатов, полученных по экспериментальным данным и рассчитанных с использованием программы Powdercell (рис. 6, кривая 2), что предполагает небольшие инструментальные погрешности и возможность прак-

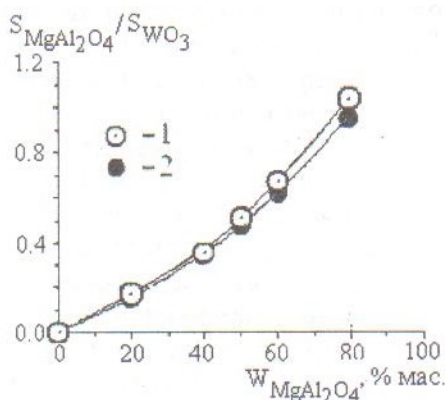


Рис. 6. Калибровочные графики WO_3 — $MgAl_2O_4$: 1 — эксперимент, 2 — Powdercell.

тического применения обоих методов.

Для количественного определения шпинели $MgAl_2O_4$ дополнительно был испытан метод травления нешпинельных составляющих. Использовали свойство шпинели практически не растворяться в большинстве кислот, в то время как продукты травления довольно просто удаляются из шлака [10, 11]. Плавиковая кислота HF полностью удаляет кремнезем в виде газообразного SiF_4 , а азотная — преобразует другие компоненты в нитраты, хорошо растворимые в воде. Остаток представляет собой чистую шпинель, что подтверждалось рентгенофазовым анализом. Расчеты содержания шпинели для модельных флюсов 15, 9, 4, 7* методом внутреннего стандарта приведены в таблице. Результаты измерения методом травления нешпинельных компонентов отличаются от полученных методом внутреннего стандарта на 1–2 %. Последним методом для расплава сварочного флюса UV-309P (производство фирмы «Бавария», ФРГ), изготовленного на основе исследованной оксидной системы, получена температурная зависимость содержания шпинели в интервале температур 1200–1500 °C (рис. 7). Оказалось, что количество шпинели в шлаковом расплаве при 1500 °C и в шлаковой корке практически одинаково.

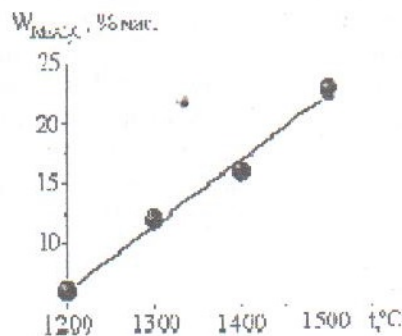


Рис. 7. Зависимость содержания шпинели ($W_{MgAl_2O_4}$) во флюсе UV-309P от температуры.

Дополнительно была проведена серия экспериментов, связанных с образованием шпинели. Для этого порошки исходных составляющих в различных соотношениях смешивали и отжигали при разных температурах в интервале 20–1500 °C. Затем количественно

определяли шпинель и факторы, влияющие на эти процессы.

Полученные результаты могут быть обобщены следующим образом. Мы поддерживаем предположение авторов работ [12, 13], что с ростом содержания CaF_2 уменьшается критическая температура плавления шпинели на 150–200 °С, инициируя осаждение твердых частиц в расплаве. Вместе с тем наши данные не подтверждают мнение этих авторов о том, что при добавлении 10 % мас. MgO критическая температура увеличивается на 100 °С с осаждением твердых частиц. Нами не обнаружено, в отличие от данных работы [14], заметного влияния продуктов преобразования жидкого стекла на фазы, образующиеся при нагреве. Включения с натрием, согласно данным растровой электронной микроскопии, концентрируются только в нехарактерных поверхностных областях затвердевшего шлака. Не установлено, что добавление SiO_2 затрудняет образование MgAl_2O_4 в шлаках из-за возможного интенсивного взаимодействия оксида кремния с Al_2O_3 и MgO .

ВЫВОДЫ. При нагревании образцов до 800 °С не происходит существенных изменений в их строении. Последующий нагрев инициирует реакции внутрифазного превращения, протекающие в интервале 800–1200 °С. Выше 1200 °С образуются новые соединения — силикаты и алюминаты кальция и магния. При содержании MgO менее 10 % основной фазой, которая формируется при 1200 °С, является анортит — кальциевый полевой шпат ($T_{\text{пл}} \sim 1300$ °С). При концентрации MgO выше 20 % мас. и оксида алюминия не менее 25 % мас. в модельных образцах образуется шпинель MgAl_2O_4 .

Разработаны методики определения содержания шпинели в составе твердых и расплавленных образцов на основе метода травления нешпинельных компонентов и рентгеновского метода внутреннего стандарта. Результаты, полученные с использованием обеих методик, удовлетворительно согласуются между собой. Установлено, что CaF_2 снижает температуру образования MgAl_2O_4 на 150–200 °С. При отсутствии CaF_2 в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ образование MgAl_2O_4 на-

чинается только при температуре 1300 °С.

РОЛЬ ШПИНЕЛІ У ФОРМУВАННІ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВЛЕНИХ ЗВАРОЧНИХ ФЛЮСІВ

В.Е.Сокольський^{1*}, В.П.Казіміров¹, О.С.Роїк¹, І.О.Гончаров², В.І.Галинич²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України, вул. Боженка, 11, Київ, 03150, Україна

* e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Показано, що в зразках системи $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ при нагріванні утворюється шпинельна фаза MgAl_2O_4 , ріст якої припиняється при 1500 °С. Шпинельна фаза є високостабільною і не розчиняється в розплавленому шлаку навіть при високих температурах, що робить її перспективною для розробки гетерогенних (розплавлена шлакова матриця з внутрішньою кристалічною шпинельною фазою) шлакових розплавів з підвищеною в'язкістю. Запропоновано універсальний метод кількісного визначення шпинелі як у твердому шлаку, так і в гетерогенному розплаві.

Ключові слова: шпинель, зварювальні флюси, рентгенофазовий аналіз, оксид вольфраму, метод внутрішнього стандарту.

THE ROLE OF THE SPINEL IN THE STRUCTURE FORMATION OF MELTED WELDING FLUXES

V.E.Sokolskii^{1*}, V.P.Kazimirov¹, A.S.Roik¹, I.A.Goncharov², V.I.Galinich²

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Vladymyrskaia Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² E.O.Paton Electric Welding Institute of National Academy of Science of Ukraine, 11 Bozhenko Str., Kyiv, 03150, Ukraine

* e-mail: sokol@univ.kiev.ua

It has been shown that MgAl_2O_4 spinel phase is formed in samples of the $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ system at heating. The formation of this phase is terminated at 1500 °С. The spinel phase is very stable and does not dissolve in the molten slag even at high temperatures, making it promising to create heterogeneous (matrix of molten slag with the crystal spinel phase) high viscosity slag melts. The universal method for quantifying of the spinel phase both in solid slag and heterogeneous melt has been proposed.

УДК 546.02+546.05+547.898

С.В.Вакаров^{1*}, В.Б.Ковальская², О.А.Варзацкий¹

СИНТЕЗ КЛАТРОХЕЛАТА ЖЕЛЕЗА (II) С ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ КАРБОКСАМИДФЕНИЛСУЛЬФИДНЫМИ ГРУППАМИ И ИНДУКЦИЯ ХИРАЛЬНОСТИ МЕТАЛЛОПОЛИЭДРА УДАЛЕННЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ ЦЕНТРАМИ

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина

² Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, ул. академика Заболотного, 150, Киев, 03143, Украина

* e-mail: vakarov.s.v@gmail.com

Впервые синтезирован клатрохелатный комплекс железа (II), содержащий оптически активные пара-карбоксамидарилсульфидные заместители в реберном фрагменте макроцикла. Комплекс получен в индивидуальном виде, охарактеризован методами ЯМР-спектроскопии, ¹H, ¹³C, ЭСП, имеет полосы в области ППЗ металл—лиганд (400–520 нм) в спектрах кругового дихроизма, и их интенсивность зависит от полярности растворителя. Рассчитаны барьеры инверсии металлополиэдра, найдены конформации, в которых осуществимы внутримолекулярные диастереотопные взаимодействия (пи-стеккинг и водородные связи) между реберными заместителями и макроциклическим каркасом, приводящие к индукции хиральности металлополиэдра удаленной оптически активной группой.

Ключевые слова: клатрохелатные комплексы, круговой дихроизм, оптическая изомерия металлополиэдра, инверсия, индукция хиральности, квантово-химические расчеты, супрамолекулярные взаимодействия, конформеры.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время клатрохелатные комплексы железа (II) вызывают интерес исследователей в области биомедицины [1]. Обнаружена цитотоксичность полигалогенклатрохелатов [2], карбоксифенилсульфидзамещенные клатрохелаты являются эффективными ингибиторами РНК полимеразы в процессах транскрипции нуклеиновых кислот [3], а также ингибиторами фибриллообразования инсулина [4]. Сделан вывод о связывании в репликационной вилке в результате специфических супрамолекулярных взаимодействиях клатрохелата с пространственной структурой белка. Для изучения этого явления исследуется связывание клатрохелатных комплексов с глобулярными белками методом тушения собственной люминесценции БСА [5, 6]. В последней работе был сделан вывод о том, что клатрохелаты, содержащие карбоксигруппы, образуют с альбумином комплекс, устойчивость которого определяется как электростатическими

силами, так и специфическими супрамолекулярными взаимодействиями в сайтах связывания альбумина.

Ранее нами был синтезирован ряд функционализированных клатрохелатов из всех (шести) возможных пространственных изомеров карбоксиарилсульфидзамещенных клатрохелатов, а также их сложноэфирные и амидные производные. При изучении взаимодействия методом гашения собственной люминесценции установлено, что определяющим для образования комплекса является наличие свободной карбоксигруппы, ее модификация приводит к снижению связывания на порядок. Пространственное положение заместителей имеет существенное значение, что указывает на наличие специфических супрамолекулярных взаимодействий в образующихся комплексах гость—хозяин, предположительно слабых, таких как пи-стеккинг, ван-дер-ваальсовы и гидрофобные взаимодействия, водородные связи.

© С.В.Вакаров, В.Б.Ковальская, О.А.Варзацкий, 2017

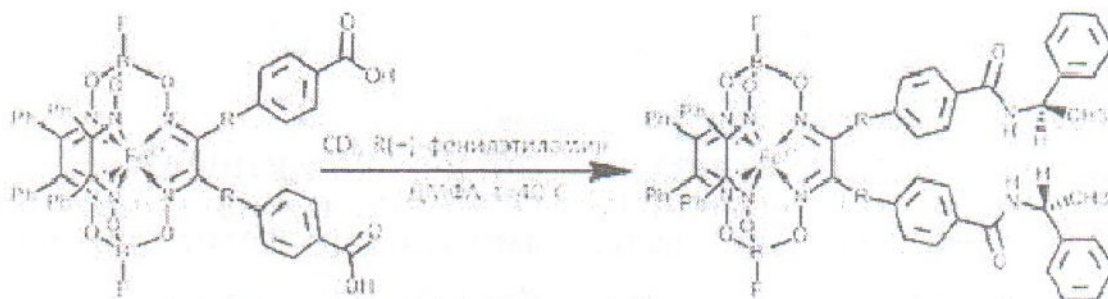


Рис 1. Схема синтеза клатрохелатного комплекса с оптически активными заместителями.

Исходя из того, что третичная структура белка является хиральной, и предполагая, что многочисленные супрамолекулярные взаимодействия могут приводить к индукции хиральности макробициклического комплекса, авторами работы [7] были изучены спектры кругового дихроизма комплекса клатрохелат–альбумин и обнаружено появление линий в спектрах в области 300–350 — 500–550 нм, что соответствует длинноволновой полосе переноса заряда металл–лиганд в электронном спектре комплекса. Ранее описаны примеры индукции хиральности комплексных соединений при координации хиральных лигандов [8, 9]. Связывание оптически активного лиганда в результате эффекта Коттона приводит к появлению полос в области поглощения комплекса, но в данном случае металлоцентр клатрохелатных комплексов инкапсулирован в трехмерной области лиганда, квазиизолирован от внешних воздействий и не может непосредственно взаимодействовать с хиральными группами. Мы полагаем, что при связывании клатрохелата в комплекс с глобулярным белком возникает разница в энергиях Δ - и Λ -конфигураций металлополиэдра, которые эквивалентны для свободного клатрохелата.

Таким образом, фиксация молекулы клатрохелата в сайте связывания белка, в результате супрамолекулярных взаимодействий реберных заместителей макроцикла с хиральными структурами белка, приводит к индукции хиральности металлополиэдра за счет преобладания одной из двух равновесных энантиомерных форм в комплексе белок–клатрохелат. Для изучения этого эффекта мы выбрали простое модельное соединение, для которого

возможно существование определенных пространственных конфигураций, стабилизированных слабыми внутримолекулярными взаимодействиями. С этой целью нами был получен и охарактеризован клатрохелатный комплекс железа (II), содержащий *para*-карбоксамидфенилсульфидные группы, с оптически активным фенилэтиламинным фрагментом, являющимся индуктором хиральности. Синтез осуществлялся по схеме, показанной на рис 1.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Фенилэтилкарбоксамидфенилсульфид дизамещенного клатрохелата был осуществлен по методике, аналогичной получению незамещенных амидов из карбоксифенилсульфиддизамещенных клатрохелатов [6]. Карбоксигруппа активировалась с помощью карбонилдимидазола, получившийся активный комплекс взаимодействовал с добавленным фенилэтиламидом. Реакцию следует проводить в безводных условиях в атмосфере инертного газа.

Фенилэтиламид-4-карбоксифенилсульфид дизамещенного клатрохелата железа (II). 4-карбоксифенилсульфид дизамещенный клатрохелат (0.98 г, 1 ммоль) растворяли в сухом ДМСО (5 мл) в атмосфере аргона и добавляли карбонилдимидазол (0.486 г, 3 ммоль) при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали при 40°C до прекращения выделения газа. Затем ее охлаждали до 20°C и добавляли $\text{R}(+)$ 1-фенилэтиламина (0.36 г, 3 ммоль), перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч и осаждали с помощью 2 %-го водного раствора хлористоводородной кислоты (25 мл). Осадок отфильтровывали, промывали водой и экстрагировали дихлорметаном. Экстракт осаждали гексаном, получали неочищенный продукт, ко-

торый затем подвергали флэш-хроматографии на силикагеле (элюент — дихлорметан : изопропанол = 99:1). Были собраны три фракции, вторая выпарена досуха. Твердый остаток экстрагировали метиленхлоридом и экстракт осаждали гексаном. Осадок отфильтровали, промыли гексаном и высушили в вакууме. Выход: 0.6 г (48 %). ^1H -ЯМР (CD 3 CN, δ , м.д.): 1.55 (д, 6H, CH_3), 5.20 (д, 2H, CH), 7.30 (д, 4H, меркаптобензойной H), 7.39 (м, 32H, Ph), 7.75 (д, 2H, меркаптобензойной H). ^{13}C { ^1H } ЯМР (CD 3 CN, δ , м.д.): 165.37, 157.56, 144.65, 135.06, 134.21, 130.40, 130.31, 129.40, 129.29, 128.46, 128.25, 128.18, 126.91, 126.11, 49.49, 21.57.

Металлополиэдр в клатрохелатных комплексах железа имеет геометрию, промежуточную между призматической и октаэдрической, с углом искажения 10–30° и является оптически активным, то есть способным существовать в двух энантиомерных конформациях — Δ и Λ (рис 2).

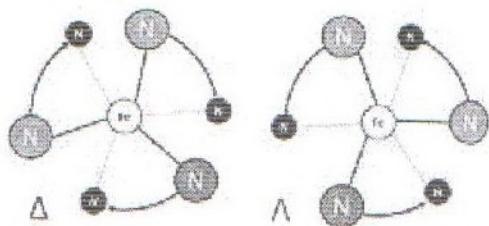


Рис. 2. Конформационные изомеры металлополиэдра клатрохелатного комплекса.

Нами был рассчитан барьер инверсии для комплекса $\text{FeGm}_3(\text{BF})_2$, который, согласно проведенным расчетам (B3LYP, def2-SVP, def2-TZVP для Fe, RIJCOSX approximation) с помощью программного комплекса ORCA [10–14], равен 5 ккал/моль: при комнатной температуре наблюдается динамическое равновесие (рис. 3) в результате инверсии.

Металлоцентр клатрохелата квазиизолирован от окружающей среды и не способен к появлению эффекта Коттона при непосредственном взаимодействии с индукторами хиральности. Тем не менее, мы наблюдаем линии в спектре кругового дихроизма, свидетельствующие о хиральной индукции оптически активным центром, расположенным на расстоянии более 9 Å от иона металла.

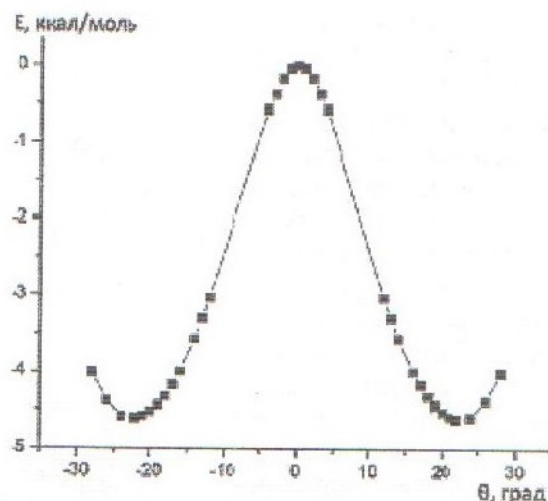


Рис. 3. Расчетный энергетический барьер между энантиомерами незамещенного клатрохелата железа (II) $[\text{FeGm}_3](\text{BH})_2$; θ — угол искажения металлополиэдра.

Мы предполагаем, что “передача” хиральности может осуществляться при наличии слабых направленных молекулярных взаимодействий между хиральными и апихиральными фрагментами молекулы. Исходя из этого, мы провели моделирование геометрически допустимых конформаций, для которых возможны такие взаимодействия и оценили их энергии и разницы энергий для диастереомерных пар (таблица).

Исходные конформации были получены путем ориентации реберных заместителей в конформации, соответствующей вышеуказанным вариантам взаимодействий, с последующей оптимизацией структуры клатрохелата с

Расчетные значения энергий образования, дипольных моментов и расстояния между центрами фенильных заместителей для конформаций, показанных на рис. 4

Конформер	Конфигурация	E , ккал/моль	μ^* , Д	r , Å
I	Δ	–284	7.28	4.01
II	Λ	–275	5.71	4.11
III	Δ	–283	7.71	3.50
IV	Λ	–283	6.68	5.01

* μ — дипольный момент.

помощью полуэмпирического метода PM7 [15] в программе MORAS [16]. Все оптимизации проводили с фиксированными координатами атомов клатрохелатного остова, полученных по данным РСА аналогичного диметилкарбоксифенилсульфидзамещенного клатрохелата [7]. Для оптимизированных структур выполняли процедуру инверсии всей молекулы, с последующей инверсией хирального центра индуктора перестановки метильной группы и водородного атома с дальнейшей оптимизацией структуры.

Было обнаружено, что при изменении конформации металлополиэдра меняются расстояния между фенильными группами как в пределах одного ребра, так и межреберными, что сопровождается изменением энергии пи-стеккинга. На рис. 4 показаны 2 пары конформеров и обозначены расстояния между центрами участвующих в пи-стеккинге фенильных фрагментов. В случае межреберных взаимодействий при изменении конфигурации стерические затруднения при переходе от атома водорода к метильной группе становятся настолько значительными, что пи-стеккинг практически исчезает, и это приводит к повышению энергии конформера IV по сравнению с конформером III на 7 ккал/моль (таблица). При межреберных взаимодействиях заметно увеличение расстояния между центрами фенильных фрагментов, что приводит к изменению энергии на 0.2 ккал/моль (на рис. 4 не указано). Стоит отметить, что дипольные моменты полученных конформеров значительно различаются, что может обуславливать их избирательную стабилизацию в растворителях с различной полярностью.

ВЫВОДЫ. Синтезирован новый клатрохелатный комплекс железа (II), содержащий фенилэтиламидный фрагмент в реберном заместителе. В спектрах кругового дихроизма этого со-

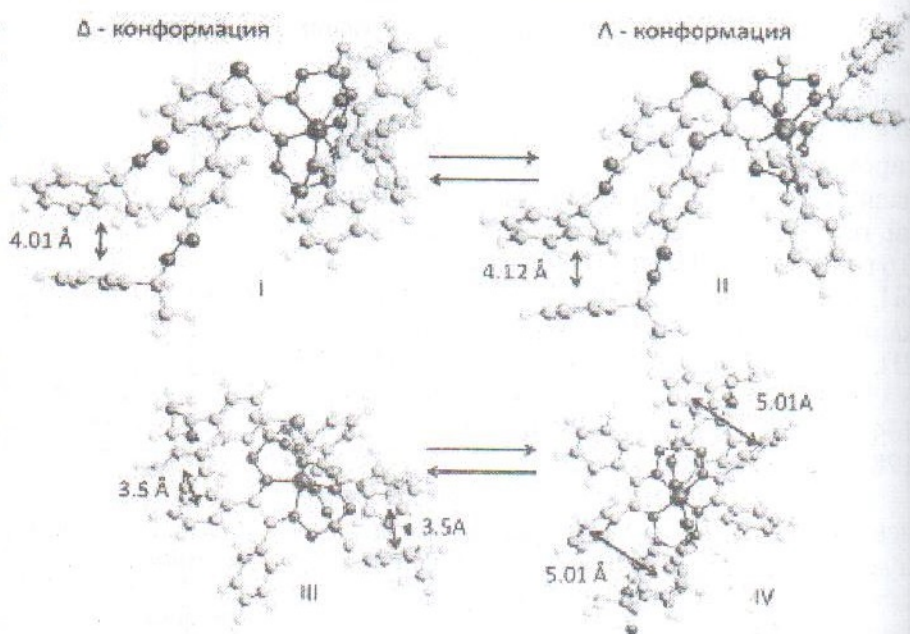


Рис 4. Различия между конформационными парами исследуемого клатрохелатного комплекса, рассчитанные методом PM7.

единения были обнаружены линии, соответствующие ППЗ металл—лиганд. Проведен конформационный анализ, найдены конформеры, допускающие внутримолекулярные взаимодействия оптически активного центра с макробицическим каркасом клатрохелата, выбранные структуры оптимизированы полуэмпирическим методом PM7, рассчитаны значения энтальпии образования этих конформеров, а также разницы Δ и Λ энантиомерных пар в этих конформациях. Проведенные расчеты свидетельствуют об индукции хиральности металлополиэдра при взаимодействии с отдаленным оптически активным центром, которая осуществляется в энергетически выгодных конформерах в результате слабых внутримолекулярных взаимодействий, таких как пи-стеккинг, водородная связь, дисперсионные взаимодействия.

СИНТЕЗ КЛАТРОХЕЛАТА ЗАЛІЗА (II) З ОПТИЧНО АКТИВНИМИ КАРБОКСИАМІДФЕНІЛСУЛФІДНИМИ ГРУПАМИ ТА ІНДУКЦІЯ ХІРАЛЬНОСТІ МЕТАЛОПОЛІЕДРУ ВІДДАЛЕНИМИ ОПТИЧНИМИ ЦЕНТРАМИ

С.В.Вакаров^{1*}, В.Б.Ковальська², О.А.Варзацький¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії

ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна

² Інститут мікробіології і генетики НАН України, вул. академіка Заболотного, 150, Київ, 03143, Україна

* e-mail: vakarov.s.v@gmail.com

Вперше синтезовано клатрохелатний комплекс заліза (II), що містить оптично активні пара-карбоксамідарилсульфідні замісники в реберному фрагменті макроцикла. Комплекс отримано в індивідуальному вигляді, охарактеризовано методами ЯМР-спектроскопії, ¹H, ¹³C, ЕСП. У спектрі кругового дихроїзму комплексу є смуги в області ППЗ метал-ліганд (400–520 нм), їх інтенсивність залежить від полярності розчинника. Розраховано бар'єри інверсії металополіедра та знайдено конформації, в яких можливі внутрішньо-молекулярні діастереотропні взаємодії (пі-стеккінг і водневий зв'язок) між ребрними замісниками та макроциклічним каркасом, що приводять до індукції хіральності металополіедру віддаленою оптично активною групою.

Ключові слова: клатрохелатні комплекси, круговий дихроїзм, оптична ізомерія металополіедра, інверсія, індукція хіральності, квантово-хімічні розрахунки, супрамолекулярні взаємодії, конформери.

SYNTHESIS OF IRON (II) CLATHROCHELATE WITH OPTICALLY ACTIVE CARBOXAMIDOPHENYLSULFID GROUPS AND INDUCTION OF CHIRALITY OF METALOPOLYHEDRA BY REMOTE OPTICAL CENTERS

S.V.Vakarov^{1*}, V.B.Kovalska², O.A.Varzatskii¹

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine 32–34 Academic Palladin avenue, Kiev, 03680, Ukraine

² Institute of Molecular Biology and Genetics National Academy of Sciences of Ukraine, 150 Academic Zabolotny Str., Kyiv, 03143, Ukraine
* e-mail: vakarov.s.v@gmail.com

Iron (II) clathrochelate complex with optically active para-carboxyphenylsulfid substituents in the ribbed fragment of macrocycle was synthesized for the first time. The complex was obtained in individual form and characterized by NMR spectroscopy, ¹H, ¹³C, ESP. Its circular dichroism spectra contain bands in the range 400–520nm, their intensity depends on the polarity of the solvent. The inversion barrier was calculated and metallopolyhedra conformations in which diastereotropic intramolecular interactions (aro-

matic-aromatic and hydrogen bonds) between the ribbed substituents and macrobicyclic frame are possible, leading to the induction of chirality metallopolyhedra remote optically active group were found.

Key words: clathrochelate complex, circular dichroism, optical isomerism of metallopolyhedra, inversion, chirality induction, quantum-chemical calculations, supramolecular interactions, conformers.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волошин Я.З., Варзачкий О.А., Бубнов Ю.Н. Клеточные комплексы переходных металлов в биохимии и медицине // Изв. Акад. наук. Сер. хим. -2007. -4. -С. 555–581.
2. Blechinger J., Varzackii O.A., Kovalska V.B. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. -2016. -26, № 2. -P. 626–629.
3. Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutska V.V. et al. Size matters, so does shape: Inhibition of transcription of T7 RNA polymerase by iron (II) clathrochelates // J. Inorg. Biochem. -2013. -124. -P. 42–45.
4. Kovalska V.B., Losytskyy M.Y., Varzatskii O.A. et al. Study of anti-fibrillogenic activity of iron (II) clathrochelates // Bioorg. Med. Chem. -2014. -22. -P. 1883–1888.
5. Losytskyy M.Y., Kovalska V.B., Varzatskii O.A. et al. Interaction of the Iron (II) Cage Complexes With Proteins: Protein Fluorescence Quenching Study // J Fluoresc. -2013. -23. -P. 889–895.
6. Вакаров С.В., Куперман М.В., Ковальская В.Б., Варзачкий О.А. Функционализация клатрохелатов Fe(II) и влияние модификации карбоксигруппы на взаимодействие с альбумином // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 12. -С. 116–120.
7. Kuperman M., Kovalska V., Vakarov S. et al. Effect of the substituents isomery in functionalized clathrochelates on their interaction with proteins // The FEBS J. -2016. -283. -P. 129–147.
8. Berova N., Bari L., Pescitelli G. Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds // Chem. Soc. Rev. -2007. -36. -P. 914–931.
9. Allenmark S. Induced Circular Dichroism by Chiral Molecular Interaction // Chirality. -2003. -15, № 5. -P. 409–422.
10. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. H–Kr // J. Chem. Phys. -1992. -97. -P. 2571.
11. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. -2005. -7. -P. 3297.
12. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J Comput Chem. -2011. -32. -P. 1456–1465.

13. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* -2010. -**132**. -P. 154104.
14. Neese F. The ORCA program system Software Focus // 2011 DOI: 10.1002/wcms.81.
15. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. Mol. Modeling.* -2013. -**19**. -P. 1–32.
16. MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP:// OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016).

REFERENCES

1. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Bubnov Y.N. Cage complexes of transition metals in biochemistry and medicine. *Izv. Acad. Nauk. Chemical serie.* 2007. **4**: 555. [in Russian].
2. Blechinger J., Varzatskii O.A., Kovalska V.B., Bubnov Yu.N., Palchykovska L.G., Dubey I.Y., Voloshin Y.Z. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2016. **26** (2): 626.
3. Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutskaya V.V., Bubnov Y.N., Palchykovska L.G., Dubey I.Y., Voloshin Y.Z. Size matters, so does shape: Inhibition of transcription of T7 RNA polymerase by iron(II) clathrochelates. *J. Inorg. Biochem.* 2013. **124**: 42.
4. Kovalska V.B., Losytskyy M.Y., Varzatskii O.A., Cherpanov V.V., Voloshin Y.Z., Mokhir A.A., Yarmoluk S.M. Study of anti-fibrillogenic activity of iron (II) clathrochelates. *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* 2014. **22**: 1883.
5. Losytskyy M.Y., Kovalska V.B., Varzatskii O.A., Sergeev A.M., Yarmoluk S.M., Voloshin Y.Z. Interaction of the Iron(II) Cage Complexes With Proteins: Protein Fluorescence Quenching Study. *J. Fluoresc.* 2013. **23**: 889.
6. Vakarov S.V., Kuperman M.V., Kovalska V.B.,

- Varzatskii O.A. Functionalization of clathrochelate complexes of Fe(II) and the influence of modification of the carboxygroup on their interaction with albumin. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2015. **81** (12): 116. [in Russian].
7. Kuperman M., Kovalska V., Vakarov S., Losytskyy M., Gumienna-Kontecka E., Varzatskii O. Effect of the substituents isomery in functionalized clathrochelates on their interaction with proteins. *The FEBS Journal* -2016. **283**: 129.
8. Berova N., Bari L., Pescitelli G. Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds. *Chem. Soc. Rev.* 2007. **36**: 914.
9. Allenmark S. Induced Circular Dichroism by Chiral Molecular Interaction. *Chirality.* -2003. **15** (5): 409.
10. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. H-Kr. *J. Chem. Phys.* 1992. **97**: 2571.
11. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. **7**: 3297.
12. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* 2011. **32**: 1456.
13. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 2010. **132**: 154104.
14. Neese F. The ORCA program system. *Software Focus.* 2011 DOI: 10.1002/wcms.81.
15. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Modeling.* 2013. **19**: 1.
16. MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016).

Поступила 25.01.2017