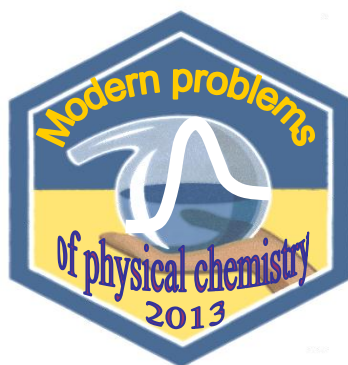


MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE  
UKRAINIAN CHEMICAL SOCIETY  
DONETSK SCIENTIFIC CENTRE OF NAS OF UKRAINE  
DONETSK NATIONAL UNIVERSITY  
L.M. LITVINENKO INSTITUTE OF PHYSICAL-ORGANIC CHEMISTRY  
AND COAL CHEMISTRY OF NAS OF UKRAINE



# MODERN PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

VI International Conference

9 – 12 September, 2013

CONFERENCE PROCEEDINGS

Donetsk - 2013

УДК 544  
ББК 24.5

Editorial board: A.F. Popov, Academician of NAS of Ukraine, Dr., Prof.  
O.M. Shendryk, Dr., Prof. (editor-in-chief)  
Yo.O. Opeida, Dr., Prof.  
V.M. Mykhal'chuk, Dr., Prof.  
V.I. Mel'nychenko, PhD  
O.V. Raksha, PhD

Editorial board address: Chemical Faculty, Universytets'ka str. 24, Donetsk, Ukraine 83001

Modern problems of physical chemistry: V International Conference. Conference proceedings. Donetsk, Ukraine 9 – 12, September, 2013 / O.M. Shendryk (Editor-in-chief). – Donetsk, 2013. – 273 p.

The collected abstracts contain materials of plenary, sectional and poster reports presented by the participants of the V International Conference «Modern Problems of Physical Chemistry» which has been held from the 9<sup>th</sup> to the 12<sup>th</sup> of September, 2013 at Donetsk National University.

The materials of the Conference cover the results of investigations carried out in different scientific centers of Ukraine, Russia, and other countries in the field of fundamental and applied problems of physical chemistry: catalysis (homogeneous, heterogeneous and phase-transfer), initiation and inhibition reactions of radical-chain processes, physical chemistry of polymers, physical chemistry of interphase phenomena, physical chemistry of supramolecular systems, molecular modeling of chemical reactions.

The edition is designed for scientists, engineers, faculty, post-graduates and graduate students of corresponding subject areas.

Сучасні проблеми фізичної хімії: Матеріали VI Міжнар. конф. / Відп. ред. О.М. Шендрік ; Донецький національний університет. Донецьк, 9 – 12 вересня 2013 р. – Донецьк, 2013. – 273 с.

ISBN 978-966-639-560-6

Збірка містить матеріали пленарних, секційних і стендових доповідей, представлених учасниками VI Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії», яка відбулася з 9 по 12 вересня 2013 року на базі Донецького національного університету.

Матеріали конференції висвітлюють результати досліджень, що проводяться у різних наукових центрах України, Росії та інших країн, за сучасними фундаментальними та прикладними проблемами фізичної хімії: каталіз (гомогенний, гетерогенний і трансфазний), реакції ініціювання і інгібування радикально-ланцюгових процесів, фізична хімія полімерів, фізична хімія міжфазних явищ, фізична хімія супрамолекулярних і нанорозмірних систем, молекулярне моделювання хімічних реакцій.

Видання розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів вузів, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

УДК 544  
ББК 24.5

ISBN 978-966-639-560-6

©Оргкомітет конференції, 2013

*Scientific Organizing Committee of  
VI International Conference "Modern problems of physical chemistry"*

*Chairmen*

*Popov*  
*Anatoly Fedorovych*      Academician of NAS of Ukraine,  
Director of the Litvinenko L.M. Institute of Physical-Organic  
Chemistry and Coal Chemistry of NAS of Ukraine, Ukraine

*Shendryk*  
*Oleksandr Mykolajovych*      Doctor of Chemical Sciences, Professor, Donetsk National  
University, Ukraine

*Organizing Committee*

*Mykhal'chuk*  
*Volodymyr Myhajlovych*      **(Vice-Chairman)** Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Donetsk National University, Ukraine

*Opeida*  
*Yosyp Oleksijovych*      **(Vice-Chairman)** Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
the Litvinenko L.M. Institute of Physical-Organic Chemistry and  
Coal Chemistry of NAS of Ukraine, Ukraine

*Mel'nychenko*  
*Vasyl' Ivanovych*      **Conference Secretary**, Donetsk National University, Ukraine

*Ananikov*  
*Valentyn Pavlovych*      Corresponding member of RAS,  
N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Russia

*Vysotsky*  
*Yury Borysovych*      Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Donetsk National Technical University, Ukraine

*Dmytruk*  
*Oleksandr Filaretovych*      Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Donetsk National University of Economics and Trade,  
named after M. Tugan-Baranovsky, Ukraine

*Zajtsev*  
*Sergy Yuriyovych*      Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
K.I. Skryabin State Academy of Veterinary Medicine and  
Biotechnology of Moscow, Russia

*Ischenko*  
*Olena Viktorivna*      Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

*Lattes Armand*  
*Mchedlov-Petrosyan*      Professor, Paul Sabatier University, Toulouse, France

*Mykola Otarovych*  
*Nikolajevs'ky*      Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
V.N. Karazin Kharkov National University, Ukraine

*Alim Mykytovych*  
*Pikh*      Professor, Donetsk National University, Ukraine

*Zorian Grygorovych*  
*Slobodyanyk*      Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
National University "Lvivska Polytechnica", Ukraine

*Mykola Semenovych*  
*Stryzhak*      Corresponding member of of NAS of Ukraine,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

*Petro Yevgenovych*      Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of NAS of  
Ukraine, Ukraine

*Suprun*  
*Volodymyr Yaroslavovych*      Doctor of Chemical Sciences,  
Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig, Germany

*Timokhin*  
*Vitaly Ivanovych*      Doctor of Chemical Sciences  
Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State  
University, USA

*Kholin*  
*Yury Valentynovych*      Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Kharkiv National University Karazin B.N., Ukraine

*Shilova*  
*Ol'ga Aleksejevna*      Doctor of Chemical Sciences,  
Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
Russia

*Науковий організаційний комітет  
VI Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії»*

*Співголови:*

**Попов**  
**Анатолій Федорович**  
**Шендрик**  
**Олександр Миколайович**

академік НАН України, Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, Україна  
д.х.н., проф., Донецький національний університет, Україна

*Оргкомітет:*

**Михальчук**  
**Володимир Михайлович**  
**Опейда**  
**Йосип Олексійович**  
**Мельниченко**  
**Василь Іванович**  
**Ананіков**  
**Валентин Павлович**  
**Висоцький**  
**Юрій Борисович**  
**Дмитрук**  
**Олександр Філаретович**  
**Зайцев**  
**Сергій Юрійович**  
**Іщенко**  
**Олена Вікторівна**  
**Латт Арманд**  
**Мчедлов-Петросян**  
**Микола Отарович**  
**Ніколаєвський**  
**Алім Микитович**  
**Піх**  
**Зорян Григорович**  
**Слободяник**  
**Микола Семенович**  
**Стрижак**  
**Петро Євгенович**  
**Супрун**  
**Володимир Ярославович**  
**Тимохін**  
**Віталій Іванович**  
**Холін**  
**Юрій Валентинович**  
**Шилова**  
**Ольга Олексіївна**

заступник голови, д.х.н., проф.,  
Донецький національний університет, Україна  
заступник голови, д.х.н., проф.,  
Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії  
ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, Україна  
вчений секретар, к.х.н., доцент,  
Донецький національний університет, Україна  
д.х.н., проф., член-кореспондент РАН,  
Інститут органічної хімії ім. Н.Д. Зелінського РАН, Росія  
д.х.н., проф., Донецький національний технічний  
університет, Україна  
д.х.н., проф., Донецький національний університет  
економіки і торгівлі ім. М.І. Туган-Барановського, Україна  
д.х.н., проф., Московська державна академія ветеринарної  
медицини і біотехнології ім. К.І. Скрябіна, Росія  
д.х.н., проф., Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка, Україна  
д.х.н., проф., Університет Поля Сабатьє, м. Тулуза, Франція  
д.х.н., проф., Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна, Україна  
к.х.н., проф., Донецький національний університет, Україна  
д.х.н., проф., Національний університет «Львівська політех-  
ніка», Україна  
д.х.н., проф., член-кореспондент НАНУ, Київський націона-  
льний університет ім. Тараса Шевченка, Україна  
д.х.н., Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського  
НАНУ, Україна  
д.х.н., Інститут технічної хімії Університету м. Лейпциг,  
Німеччина  
д.х.н., ст.н.с., Державний університет Флориди, США  
д.х.н., проф., Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна, Україна  
д.х.н., доц., Інститут хімії силікатів ім. І.В. Гребенщикова  
РАН, Росія

**КАТАЛІЗ**  
**гомогенний, гетерогенний**  
**і трансфазний**

---

---

**THE RESEARCH OF VAPOR-PHASE CONDENSATION OF CYCLOHEXANONE WITH ACETONITRILE INTO ACETONITRILE CYCLOHEXYLIDENE ON Mg-Al LAYER DOUBLE HYDROXIDES**Aksenova O.S.<sup>1</sup>, Sowa S.B.<sup>1</sup>, Bilov V.V.<sup>1</sup>, Markov V.I.<sup>1</sup>, Krukova V.V.<sup>2</sup>, Prihod'ko R.V.<sup>2</sup><sup>1</sup>SHEE «Ukrainian State Chemical Technology University», Ukraine<sup>2</sup>Institut Colloid and Water Chemistry. A.V. Dumansky Academy of Sciences of Ukraine**ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРОФАЗНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ З АЦЕТОНІТРИЛОМ У ЦИКЛОГЕКСИЛІДЕНАЦЕТОНІТРИЛ НА ПОДВІЙНИХ Mg-Al ГІДРОКСИДАХ ШАРУВАТОЇ СТРУКТУРИ**Аксьонова О.С.<sup>1</sup>, Сова С.Б.<sup>1</sup>, Білов В.В.<sup>1</sup>, Марков В.І.<sup>1</sup>, Крюкова В.В.<sup>2</sup>, Приходько Р.В.<sup>2</sup><sup>1</sup>ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Україна<sup>2</sup>Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України

E-mail: belvlad1956@mail.ru

Як відомо,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичені нітрили є напівпродуктами у синтезі амінів, лікарських препаратів, цінними синтонами у синтезі біологічно активних сполук, компонентами парфумерних композицій, віддушками для косметичних виробів.

Циклогексиліденацетонітрил як представник цього класу сполук, знаходить застосування у якості напівпродукту для синтезу нітрилу фенілоцтової кислоти, похідні якої є біологічно активними речовинами.

Однією з найбільш актуальних проблем сучасного промислового каталізу є заміна гомогенних каталітичних процесів гетерогенними. В особливості це важливо для технологій тонкого органічного синтезу які є найбільш екологічно небезпечними у хімічній промисловості.

$\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасичені нітрили отримують переважно конденсацією нітрилів з карбонільними сполуками у гомогенному середовищі з сильним лугом в якості каталізатору. Недоліком методу є недостатньо високий вихід продукту та утворення великої кількості стічних вод. Останні необхідно нейтралізувати, що призводить до додаткових витрат на утилізацію відходів.

Крім того, недоліком процесу отримання цих сполук є ускладнене відокремлення цільових продуктів від каталізатора. Цільовий продукт забруднюється солями металів, що вимагає застосування додаткової стадії очищення від них.

Розробка нового активного та стійкого твердого основного каталізатору може спростити процес, забезпечити чистоту виробництва та зменшити собівартість продукції. Тому створення ефективних гетерогенних каталізаторів для неперервного процесу або періодичного, для якого виділення каталізатору з реакційного середовища можливе шляхом простого фільтрування, є одним із найбільш перспективних напрямків розв'язання зазначених проблем.

Раніше було показано, що з числа твердих основних гідроталькитоподібних сполук в якості каталізаторів для альдольної конденсації перспективними є шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) або гідроталькит.

Синтез гідроталькитоподібних матеріалів базується на методі спільного осадження гідроксидів металів у лужному середовищі в умовах перенасичення. Зазвичай, ці умови досягаються хімічним шляхом, тобто зміною рН середовища.

Дотепер для синтезу гідроталькитоподібних матеріалів використовують три головні методи осадження:

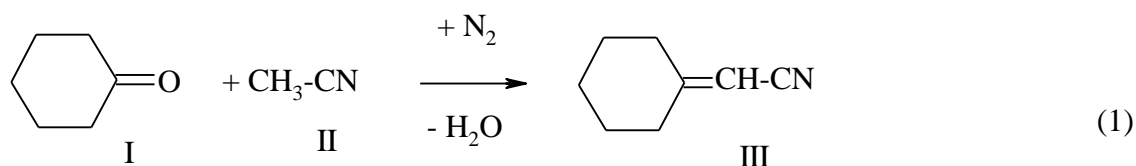
- титрування розчину солей металів розчином NaOH або NaHCO<sub>3</sub>. Цей метод має назву послідовного осадження або методу зростаючого рН;

- метод низького перенасичення при постійному рН. Лужність середовища підтримується шляхом повільного введення розбавлених розчинів, що містять катіони металів та основу (KOH, NaOH або NaHCO<sub>3</sub>) у спільний реакційний об'єм;

- метод високого перенасичення при постійному рН. Розчини солей металів швидко додають до розчину, що містить NaOH або NaHCO<sub>3</sub>.

Спільне осадження гідроксидів є найбільш поширеним методом синтезу цих матеріалів. Основність гідроталькитоподібних матеріалів в основному залежить від характеру структуроформуючих катіонів та від аніонів, локалізованих у міжшаровому прошарку. У більшості каталітичних процесів, ШПГ використовуються у прожареній формі, яка складається з дуже однорідної нестехіометричної суміші оксидів металів.

Дана робота присвячена вивченню можливості використання в якості заміників гомогенних каталітичних систем нової генерації синтетичних матеріалів – подвійних гідроксидів Mg–Al бруситоподібної шаруватої структури, приготування яких засноване на принципово новому синтетичному підході, у синтезі  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичених нітрilів на прикладі модельної реакції (1) отримання циклогексиліденацетонітрилу (III):



Структура вищезазначених ШПГ змінюється при варіюванні мольного відношення Mg/Al, що має вплинути на каталітичні властивості змішаних оксидів.

Дослідження цих властивостей проводились у реакторі проточного типу з внутрішнім діаметром 15 мм. Об'єм завантажуючого зразка зерненням 0,25-0,50 мм становив 6,0 см<sup>3</sup>. Молярне співвідношення реагентів складало I : II = 1 : 4, а навантаження суміші (I+II) до 0,2 мл/(мл<sub>кат.</sub>×год). Результати випробувань наведено в таблиці.

**Таблиця.** Каталітичні властивості зразків ПШГ (1-5) з різним мольним співвідношенням Mg/Al в реакції конденсації (1)

Зразок	Mg/Al	T <sub>кат.</sub> , °C	Конверсія I, %	Вихід, III, %	Селект. за (III), %
1	MgO	240	24,6	5,0	20,3
		280	14,1	1,1	7,8
2	10 : 1	240	26,8	0,4	1,5
		280	22,4	1,0	4,5
3	5 : 1	240	56,2	16,1	28,6
		280	23,8	16,5	69,3
4	3 : 1	240	19,2	9,7	50,4
		280	17,4	2,6	14,9
5	2 : 1	240	11,2	2,6	23,3
		280	4,9	0,0	0,0

З представлених даних видно, що з підвищенням температури в каталітичній зоні від 240 до 280°C для всіх зразків спостерігається зниження конверсії циклогексанону (I) та виходу цільового продукту (III).

Зростання молярного співвідношення Mg/Al в ПШГ, наприклад при 240°C, від 2 : 1 до 5 : 1 сприяє зростанню конверсії циклогексанону (I) та виходу нітрилу (III).

Відмінність в активності та селективності по відношенню до нітрилу (III), по видимому, пов'язана з числом та силою основних активних центрів на поверхні. Дослідження тривають.

**SUPRAMOLECULAR REACTIONS OF THE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DECOMPOSITION ACTIVATED BY  
THE TETRAMETHYL AMMONIUM IODIDE**

Turovskij N.A., Berestneva Yu.V., Bukrej A.O., Raksha E.V.  
Donetsk National University, Ukraine

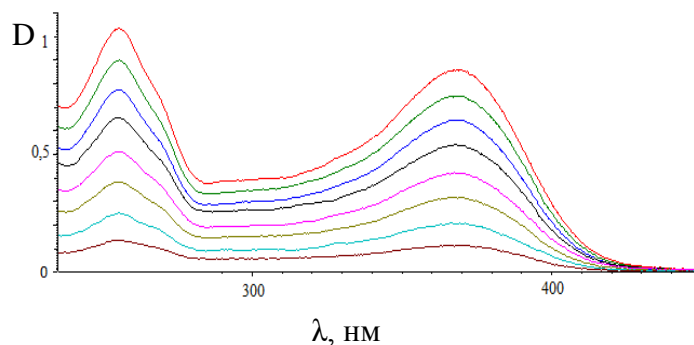
**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ РАСПАДА H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, АКТИВИРОВАННОГО  
ЙОДИДОМ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ**

Берестнева Ю.В., Букрей А.О., Ракша Е.В., Туровский Н.А.  
Донецкий национальный университет, Украина  
E-mail: N.Turovskij@donnu.edu.ua

Пероксид водорода является одновременно мощным бактерицидным агентом, бережным отбеливающим средством и одним из самых безвредных для окружающей среды веществ, производимых химической промышленностью. С другой стороны, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - потенциальный источник свободных радикалов *in vivo* и *in vitro*.

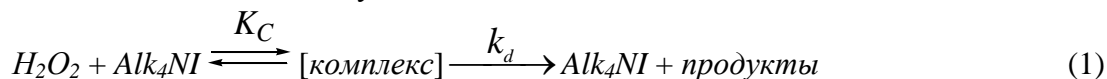
Систематические исследования реакции распада H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, активированного йодидом тетраметиламмония выполнены в интервале температур 296-318 К в условиях избытка пероксида водорода ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0,1 М, [Me<sub>4</sub>NI]<sub>0</sub> = (1 ÷ 12) · 10<sup>-3</sup> М). Реакции проводили в стеклянном термостатированном реакторе. Концентрацию H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> контролировали йодометрией, а йодид-ионов – аргентометрически.

В работе установлено каталитическое действие йодида тетраметиламмония (Me<sub>4</sub>NI) в реакции распада пероксида водорода в воде, а также кинетические исследования показали, что распад H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> включает стадию образования комплекса H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Me<sub>4</sub>NI. Кинетика каталитического распада пероксида водорода также была изучена в присутствии акцептора свободных радикалов (кверцетин). Концентрацию кверцетина контролировали по УФ-спектрам поглощения. Положение и интенсивность полосы поглощения кверцетина в УФ-спектре зависит от природы растворителя и микроокружения. Для уточнения длины волны максимума поглощения полосы 1 были записаны УФ-спектры кверцетина при различной его концентрации ((0,6 – 5,0) · 10<sup>-5</sup> моль · дм<sup>-3</sup>) в воде (рис. 1). Показано, что данный процесс включает радикальные реакции и в системе образуются два радикала.



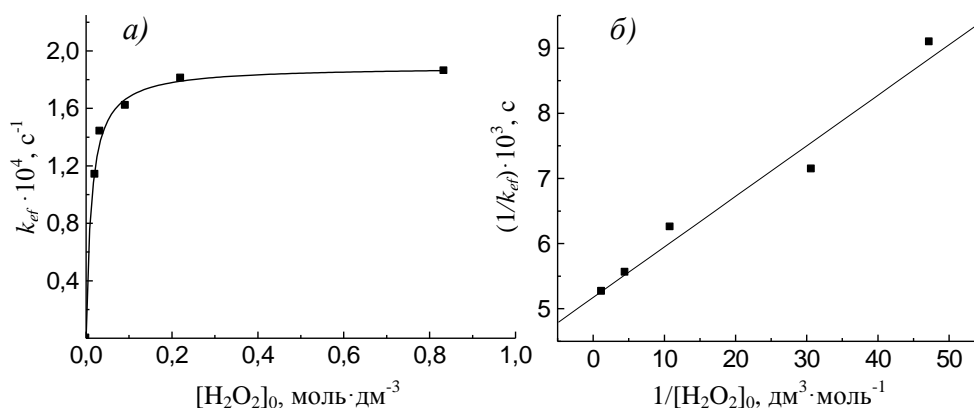
**Рис. 1.** Калибровочный УФ-спектр кверцетина в воде в диапазоне его концентраций (0,6 – 5,0) · 10<sup>-5</sup> моль · дм<sup>-3</sup>, T = 296 К

Получена нелинейная зависимость эффективной константы скорости исследуемой реакции от начальной концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (рис. 2 - а), что может быть обусловлено образованием в данной системе комплекса между пероксидом и катализатором. Для протекания данной реакции можно воспользоваться следующей кинетической схемой:



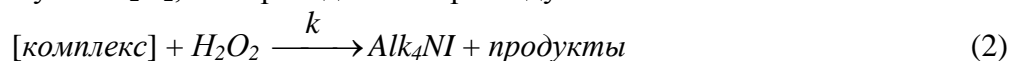
где  $K_C$  - константа равновесия комплексообразования, дм<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $k_d$  - константа распада связанного в комплекс пероксида до продуктов, с<sup>-1</sup>.





**Рис. 2.** Зависимость эффективной константы скорости реакции распада  $H_2O_2$  в присутствии  $Me_4NI$  от начальной концентрации пероксида в прямых координатах (а) и в координатах уравнения двойных обратных величин (б) при 308 К,  $[Me_4NI]_0 = 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>

Но в связи с тем, что в данной системе катализатор полностью диссоциирует на ионы, вода сольватирует йодид-ион, нивелируя его электронодонорные свойства. Это понижает реакционную способность пероксида водорода, связанного в комплекс. Поэтому величиной  $k_d$  можно пренебречь. Комплекс пероксида водорода с катализатором будет взаимодействовать со следующей молекулой  $H_2O_2$ , что приведет к его распаду:



где  $k$  – константа скорости взаимодействия комплекса с пероксидом водорода, дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Тогда уравнение скорости реакции распада  $H_2O_2$  будет иметь вид:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{kK_c[H_2O_2]_0^2[Alk_4NI]_0}{1 + K_c[H_2O_2]_0} \quad (3)$$

При этом выражение для эффективной константы скорости будет представлено уравнением (4), что согласуется с наблюдаемой экспериментальной нелинейной зависимостью  $k_{ef}$  от концентрации  $H_2O_2$  (рис. 2 – а).

$$k_{ef} = \frac{kK_c[H_2O_2]_0[Alk_4NI]_0}{1 + K_c[H_2O_2]_0} \quad (4)$$

Путем преобразования уравнения (4) по методу двойных обратных величин получено выражение (5), которое в координатах  $(1/k_{ef}) - (1/[H_2O_2]_0)$  является уравнением прямой.

$$\frac{1}{k_{ef}} = \frac{1}{k[Alk_4NI]_0} + \frac{1}{kK_c[Alk_4NI]_0} \frac{1}{[H_2O_2]_0} \quad (5)$$

В координатах двойных обратных величин (5) зависимость  $k_{ef}$  от концентрации  $H_2O_2$  линейна (рис. 2 – б).

Определены значения константы равновесия комплексообразования между пероксидом водорода и ионами соли, а также константы скорости реакции взаимодействия комплекса с молекулой пероксида водорода.

**ELECTROSYNTHESIS OF THE COATINGS WITH CATALYTIC PROPERTIES  
ON VALVE METALS**

Bykanova V.V., Ovcharenko O.V., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Bogoyavlenska E.V.  
National technical university "Kharkov polytechnic institute", Ukraine

**ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ ПОКРИТТІВ З КАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ  
НА ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛАХ**

Биканова В.В., Овчаренко О.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Богоявленська О.В.  
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Україна  
E-mail: foggymorning1@rambler.ru

Формування покриттів на носіях варійованого складу з високими показниками каталітичної активності є перспективним напрямом сучасних досліджень, спрямованих на створення і вдосконалення екотехнологій. Зокрема, електрохімічний метод одержання таких покриттів на вентильних металах дає змогу варіювати функціональні властивості матеріалів у широких межах, у тому числі синтезувати покриття з високими каталітичними властивостями у гетерофазних реакціях. Однією з можливостей поліпшення екологічних та економічних показників, наприклад, ДВС може бути використання явища каталізу безпосередньо в камері згоряння (КЗ). Конструктивні характеристики, тиск та температура в циліндри ДВС є практично незмінними. Використання покриттів з каталітичними властивостями на поверхні поршня КЗ дозволяє керувати перебігом термохімічних процесів та швидкостями реакцій, створювати оптимальні умови для згоряння палива і, відповідно зниження утворення токсидів.

Мета роботи – електросинтез покриттів титан (IV) оксидом на сплавах ВТ1-0 і ОТ4-1 з подальшим встановленням ступеня фотокаталітичної активності у модельній реакції окиснення водного розчину азобарвника метилового жовтогарячого; формування у високоенергетичних полях покриттів оксидами мангану на алюмінії та визначення їх каталітичної активності у гетеро фазних реакціях.

Електросинтез покриттів титан (IV) оксидом проводили у гальваностатичному режимі у сірчанокислотному та пірофосфатному водних розчинах (0,5 моль/л) електролітів. Густина струму - 0,100 А/дм<sup>2</sup>, напруга 60 В, температура електроліту 20 – 25 °С впродовж 60 - 90 хвилин. З використанням методу растрової мікроскопії встановлено, що одержані анодні плівки мають порувату розвинену структуру, товщина плівки при цьому складає 20 - 150 нм у залежності від часу анодування. Визначено, що при фотокаталітичному окисненні впродовж 4 годин метилового жовтогарячого ступінь деструкції (ступінь розкладання азобарвника) сягає 100% для покриття TiO<sub>2</sub>, що було одержано з електроліту на основі пірофосфату калія. За той же час експозиції в означеному розчині покриття формоване усірчанокислотному електроліті має ступінь деструкції 75 %.

Синтезовані системи покриттів Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> на алюмінієвому носії були випробувані як активні матеріали в процесах гетерофазного безполум'яного окислювання бензолу і гетерогенних реакціях неселективного (воднем) і селективного (аміаком) відновлення оксидів азоту. Тестуванням у проточному реакторі при варіюванні температури і питомої об'ємної швидкості газового потоку *w* встановлено, що температура початку реакції (*T*<sub>3</sub>) становить 150–170 °С, і майже в 2–3 рази нижче за *T*<sub>3</sub> каталітичного контакту на основі шамоту SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|Pd з вмістом паладію до 5 %. Активність змішаних оксидних систем Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> у газофазових реакціях проявляється в зниженні температури окислювання вуглеводнів і обумовлена наявністю оксидів мангану в складі покриття й високою питомою площею поверхні. Отримані результати свідчать, що при використанні матеріалів на основі складних оксидів для реакції окиснення вуглеводнів у випускних газах повністю відсутні оксиди нітрогену, імовірно, через низьку температуру перебігу реакції. Отримані склади електролітів і режими електролізу, захищені патентами України.

**DESIGN OF CATALYSTS FOR NITROGEN(I), (II) OXIDES REDUCTION WITH CARBON MONOXIDE**

Boichuk T.M., Kirienko P.I., Orlyk S.N., Soloviev S.O.

The National Academy of Sciences of Ukraine L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry

**ДИЗАЙН КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА (I), (II) МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА**

Бойчук Т.М., Кириенко П.И., Орлик С.Н., Соловьев С.А.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

E-mail: boichuk\_tm@ukr.net

Эмиссия оксидов азота  $\text{NO}_x$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , принимающих участие в атмосферных процессах ведущих к разрушению озонового слоя Земли, парниковому эффекту, образованию кислотных дождей, смога, составляет более 30 млн тон ежегодно [1]. Одним из наиболее эффективных методов нейтрализации  $\text{NO}_x$  выбросных газов является каталитическое восстановление до азота монооксидом углерода или углеводородами.

Активными катализаторами реакций  $\text{CO} + \text{NO}(\text{N}_2\text{O})$  являются металлы платиновой группы (МПП) Pt, Pd, Rh в составе катализаторов ТWC трехмаршрутных превращений ( $\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$ ). Одним из способов уменьшения содержания МПП в катализаторах является частичная замена их другими композициями, например, оксидами переходных металлов с высокой подвижностью поверхностного кислорода [2]. Увеличить активность каталитических композиций на основе оксидов переходных металлов можно путем их допирования оксидами редкоземельных элементов (ОРЗЭ). Значительный интерес в этом плане представляют системы на основе оксидов кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) и ОРЗЭ ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), которые проявляют высокую активность в реакциях окисления  $\text{CO}$ , углеводородов, восстановления  $\text{NO}$  и могут быть использованы для очистки газовых выбросов автотранспорта [3].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния состава палладий-кобальт-церий-цирконийоксидных катализаторов, также структурированных (на блочных носителях сотовой структуры) –  $\text{Pd}/(\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2 + (\text{ZrO}_2))$ /кордиерит, на их активность в процессе восстановления оксидов азота(I), (II) монооксидом углерода. Изучена структура, физико-химические (фазовый состав, дисперсность) и окислительно-восстановительные свойства композитов  $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит в зависимости от способа приготовления, что оказывает влияние на каталитические свойства метал-оксидных катализаторов

Показано, что введение модифицирующей добавки  $\text{CeO}_2$  в состав палладий-оксиднокобальтового катализатора приводит к повышению его активности в реакциях восстановления оксидов азота(I), (II)  $\text{CO}$ , что обусловлено увеличением подвижности поверхностного кислорода катализатора. Наиболее значительное увеличение активности достигается при одновременном введении оксида кобальта и церия в состав образца, что обусловлено большей дисперсностью образующейся композиции в соответствии с результатами РФА, ПЭМ и СЭМ. Сформированные на основе наиболее активных композиций структурированные катализаторы – на блочных носителях сотовой структуры из кордиерита, характеризуются высокой активностью, низким содержанием металлов платиновой группы, влаго и сероустойчивостью (при температурах 300-350 °C достигаются 75-99% конверсии  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$ ) в исследуемых реакциях.

**Литература:**

- [1] <http://www.epa.gov/climatechange/EPAactivities/economics/nonco2projections.html>
- [2] Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 737-742.
- [3] Luo J.Y., Meng M., Li X. et al. // J. Catal. – 2008. – V.254. – P. 310–324.

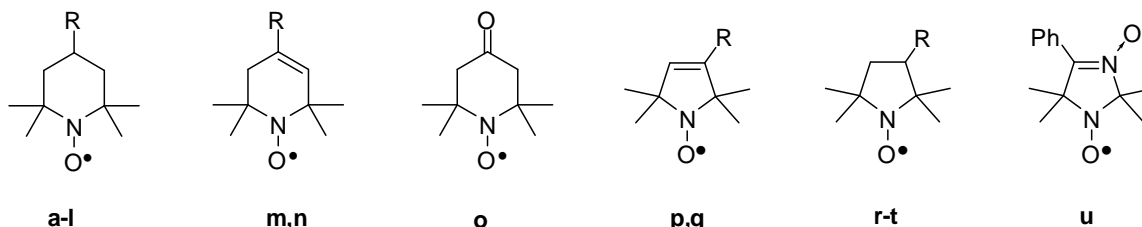
**STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP OF NITROXYL RADICALS FOR ACID-CATALYZED DISPROPORTIONATION**

Borodin L.I., Petrova S.Yu., Tikhonov I.V., Pliss E.M.  
P.G. Demidov Yaroslavl State University, Russia

**СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ С РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРОВАННОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ**

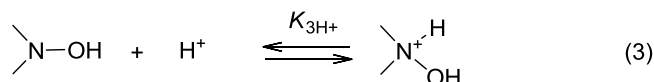
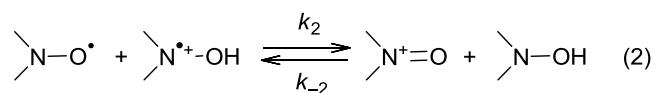
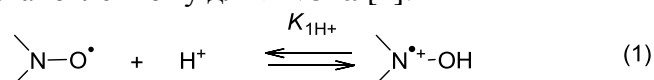
Бородин Л.И., Петрова С.Ю., Тихонов И.В., Плисс Е.М.  
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Россия  
E-mail: physchem@uniyar.ac.ru

Диспропорционирование циклических нитроксильных радикалов ( $>NO^\bullet$ ) под действием кислот с образованием оксоаммониевых катионов ( $>N^+=O$ ) и гидроксиламинов ( $>NOH$ ) является одной из ключевых реакций в химии соединений данных классов. Изучение кинетики и равновесия реакции диспропорционирования позволяет получить количественные характеристики кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств редокс-триады. Нами с использованием спектроскопии ЭПР была исследована кинетика диспропорционирования двадцати нитроксильных радикалов пиперидинового, пирролинового, пирролидинового и имидазолинового рядов (**b-u**) в серной кислоте при 20 °С.



R = H (**a**), OMe (**b**), OH (**c**), Cl (**d**),  $CH_2C(O)NH_2$  (**e**),  $NHC(O)Me$  (**f**),  $NHC(O)Ph$  (**g**),  $NHC(O)NMe_2$  (**h**),  $OC(O)Ph$  (**i**),  $COOH$  (**j**),  $NH_2$  (**k**),  $N^+Me_3$  (**l**), Ph (**m**),  $CH_2COOH$  (**n**),  $C(O)NH_2$  (**p**),  $C(O)OH$  (**q**),  $CH_2OH$  (**r**),  $C(O)NH_2$  (**s**),  $C(O)OH$  (**t**)

Расходование нитроксильных радикалов описывается кинетическим уравнением второго порядка, причем эффективная константа скорости процесса возрастает при увеличении концентрации  $H_2SO_4$ . Диспропорционирование всех исследованных  $>NO^\bullet$  протекает по единому механизму, ранее установленному для  $>NO^\bullet$  **a** [1]:



В сильнокислой среде равновесие смещено вправо и скорость обратной реакции диспропорционирования между  $>N^+=O$  и  $>NOH$  пренебрежимо мала. В соответствии с уравнением (4) описывающим данный механизм, зависимости  $\lg k_{эф} - \lg [H^+]$  от функции избыточной кислотности  $X$  имеют линейный характер для всех исследованных нитроксильных радикалов (типичные примеры приведены на рис. 1).

$$\lg k_{эф} - \lg [H^+] = \lg(2k_2^0) + pK_{1H^+} + m^*X + \lg f_{>NO^\bullet} \quad (4)$$

Из наклонов и отсечений данных прямых были определены параметры  $m^*$  и  $\lg(2k_2^0) + pK_{1H^+} + \lg f_{>NO^\bullet}$ , соответственно. Если предположить, что константа скорости лимити-

тирующей стадии  $k_2^0$  для всех  $>\text{NO}^\bullet$  мало зависит от их строения и близка к таковой для  $>\text{NO}^\bullet$  а  $k_2^0 = 1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  [1], то можно оценить параметры  $pK_{\text{IH}^+}$  для  $>\text{NO}^\bullet$  **b-u** (табл. 1).

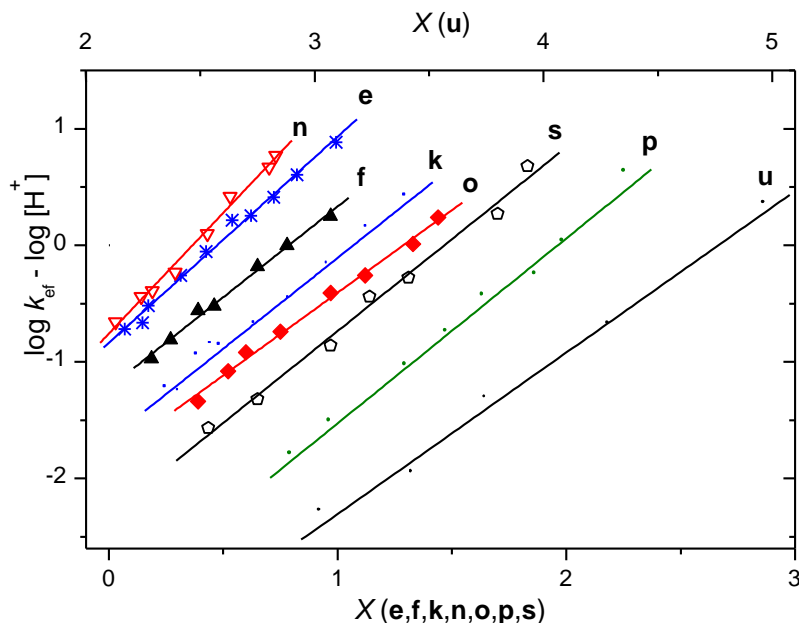


Рис. 1. Зависимости  $\log k_{\phi} - \log [\text{H}^+]$  от функции избыточной кислотности  $X$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$  для восьми выбранных  $>\text{NO}^\bullet$

Таблица 1. Кинетические параметры диспропорционирования  $>\text{NO}^\bullet$  **b-u** в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$

$>\text{NO}^\bullet$	$m^\#m^*$	$\lg(2k_2^0) + pK_{\text{IH}^+} + \lg f_{>\text{NO}^\bullet}$	$pK_{\text{IH}^+}$	$>\text{NO}^\bullet$	$m^\#m^*$	$\lg(2k_2^0) + pK_{\text{IH}^+} + \lg f_{>\text{NO}^\bullet}$	$pK_{\text{IH}^+}$
<b>b</b>	1,73	-0,75	-6,2	<b>l</b>	1,52	-1,75	-7,2
<b>c</b>	1,86	-1,06	-6,5	<b>m</b>	1,89	-0,78	-6,2
<b>d</b>	1,94	-1,11	-6,6	<b>n</b>	2,07	-0,75	-6,2
<b>e</b>	1,76	-0,83	-6,3	<b>o</b>	1,38	-1,78	-7,2
<b>f</b>	1,56	-1,22	-6,7	<b>p</b>	1,58	-3,11	-8,6
<b>g</b>	1,84	-1,14	-6,6	<b>q</b>	1,62	-3,25	-8,7
<b>h</b>	1,66	-1,16	-6,6	<b>r</b>	1,54	-1,96	-7,4
<b>i</b>	1,69	-1,28	-6,7	<b>s</b>	1,56	-2,29	-7,7
<b>j</b>	2,08	-1,06	-6,5	<b>t</b>	1,52	-2,43	-7,9
<b>k</b>	1,56	-1,67	-7,1	<b>u</b>	1,38	-6,59	-12,0

По сравнению с  $>\text{NO}^\bullet$  **a**, максимумы скорости диспропорционирования  $>\text{NO}^\bullet$  **b-u** смещены к  $[\text{H}_2\text{SO}_4] \sim 100\%$ , что связано с понижением основности их нитроксильных групп. За исключением  $>\text{NO}^\bullet$  **a**, **d**, **m**, остальные  $>\text{NO}^\bullet$  содержат амидные, эфирные, карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и имино группы, обладающие большей основностью, чем нитроксильная группа в  $>\text{NO}^\bullet$  **a**. Мы полагаем, что протонирование этих групп снижает основность нитроксильной группы так, что при наибольшей изученной кислотности среды (99,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) равновесие (1) недостаточно смещено вправо. Значения  $pK_{\text{IH}^+}$  меняются от -6,2 для **b** до -12,0 для **u**, т.е. почти на 6 единиц  $pK$ . Чем ближе расположен протонируемый заместитель к нитроксильной группе, тем большее снижение основности нитроксильной группы он вызывает: **e** < **b,c,f-k,n,o** < **p-t** < **u**. Также стоит отметить, что карбонильная группа в **o** оказывает на  $pK_{\text{IH}^+}$  примерно такое же влияние, как и протонированная аминогруппа в **k** ( $pK_a$  для аминогруппы 9.5) и триметиламмониевая группа в **l**.

#### Литература:

[1] Sen' V.D., Golubev V.A. // J. Phys. Org. Chem. 2009. – V. 22. – P. 138-143.

**IMPACT OF ZEOLITES STRUCTURE ON THEIR ACIDIC AND CATALYTIC PROPERTIES IN ETHYL TERT-BUTYL ETHER SYNTHESIS**

Vlasenko N.V.

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТОВ НА ИХ КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА**

Власенко Н.В.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

E-mail: vlasenko\_nina@yahoo.com

Этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) является перспективной высокооктановой добавкой к реформулированным бензинам [1]. Синтез ЭТБЭ из этанола и изобутилена представляет собой сложный процесс, где помимо основной реакции могут протекать несколько побочных. Такой характер процесса, где каждая из реакций требует своего набора центров, делает его удобной моделью для изучения роли спектра кислотности катализатора. Поскольку реагенты и продукты реакции представляют собой достаточно крупные молекулы, процесс чувствителен и к структурному фактору.

Распространенным типом кислотных катализаторов являются цеолиты, представляющие широкое разнообразие структур, при возможности варьирования спектра кислотности. Нами изучены цеолиты различной структуры: образцы на основе морденитсодержащей породы (Н-СМК) и цеолиты бета (Н-ВЕА). Маркировка отражает факторы варьирования кислотности: для Н-СМК температура прокалики, для Н-ВЕА соотношение Si/Al. Кислотные характеристики цеолитов изучали методом квазиравновесной термодесорбции (QE-TD) аммиака, с обработкой данных методом CONTIN [2]; каталитические – в проточном режиме, P=1 МПа, T= 60–180 °С; мольное соотношение этанол/изобутилен 1,5.

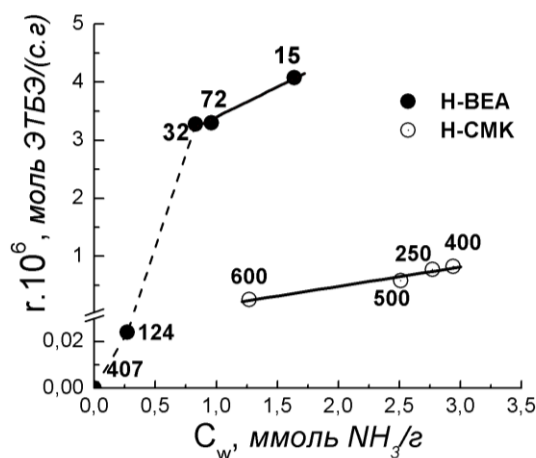
Спектр кислотности цеолитов включает от одного до трех типов кислотных центров (слабокислотные w-центры, среднекислотные m-центры, сильнокислотные s-центры). При этом для цеолитов серии Н-СМК спектр усложняется с ростом температуры деаммонирования, для Н-ВЕА с ростом содержания алюминия. Кислотные характеристики изученных цеолитов обобщены в таблице.

**Таблица.** Кислотные характеристики цеолитов

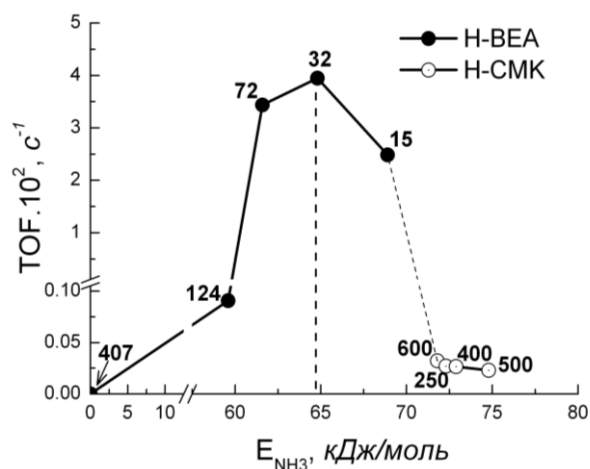
Параметр	Тип кислотных центров	Н-СМК				Н-ВЕА				
		Параметр варьирования спектра кислотности								
		Температура прокалики, °С				Соотношение Si/Al				
		250	400	500	600	15	32	72	124	407
Концентрация центров, ммоль NH <sub>3</sub> /г	слабые (w)	2,77	2,94	2,51	1,27	1,64	0,83	0,96	0,27	0,00
	средние (m)	0,00	0,89	0,45	0,46	0,59	0,36	0,97	0,54	0,45
	сильные (s)	0,00	0,00	0,68	0,05	0,47	0,84	0,14	0,67	0,45
	Суммарная	2,77	3,83	3,64	1,78	2,70	2,03	2,07	1,48	0,90
Средняя сила центров E, кДж/моль	слабые (w)	72,3	72,9	74,8	71,8	68,9	64,8	61,6	59,6	–
	средние (m)	–	122,9	117,6	115,5	99,1	86,2	94,3	89,7	86,9
	сильные (s)	–	–	140,6	145,5	115,9	130,0	129,8	121,4	112,4

Как видно, цеолиты Н-СМК характеризуются суммарной концентрацией кислотных центров до 3,8 – 3,9 ммоль/г; для образцов Н-ВЕА она ниже (до 2,7 ммоль/г). Что касается предельной силы кислотных центров, характеризуемой теплотой адсорбции аммиака, то для Н-СМК она достигает 145,5 кДж/моль. Для цеолитов структуры ВЕА она существенно ниже: до 125–130 кДж/моль. Таким образом, широкопористая структура цеолитов способствует снижению силы кислотных центров.

Каталитическая активность цеолитов в синтезе ЭТБЭ коррелирует с концентрацией слабокислотных  $w$ -центров (рис. 1). При этом, несмотря на более низкую концентрацию таких центров, образцы H-BEA, существенно превосходят по активности H-CMK. Вероятно, в этом проявляется роль структурного фактора.



**Рис. 1.** Зависимость скорости образования ЭТБЭ в присутствии цеолитов от концентрации  $w$ -центров



**Рис. 2.** Зависимость «частоты оборотов» реакции синтеза ЭТБЭ от энергетики  $w$ -центров

Очевидно, что активность единичного центра определяется его энергетикой. Действительно, обнаруживается зависимость «частоты оборотов» реакции от теплоты адсорбции аммиака, на которую укладываются точки, соответствующие цеолитам различной структуры (рис. 2). Максимум величины TOF, характеризующей активность единичного центра, соответствует центрам с теплотой адсорбции  $NH_3 \sim 64$  кДж/моль (рис. 2). Кислотные центры такой силы характеризуют цеолиты структуры H-BEA. Более низкие величины TOF для H-CMK объясняются, очевидно, более высокой, чем оптимальная, силой слабокислотных центров.

Таким образом, сопоставление цеолитных катализаторов различных структурных типов в процессе синтеза этил-трет-бутилового эфира дает возможность сделать следующие выводы.

- Каталитически активными центрами цеолитов в реакции синтеза ЭТБЭ являются слабокислотные центры, с теплотой адсорбции аммиака до 100 кДж/моль.
- В пределах одного структурного типа активность цеолитов в синтезе ЭТБЭ определяется концентрацией слабокислотных центров.
- Наряду со спектром кислотности, определяющим для формирования каталитической активности цеолитов в процессе синтеза ЭТБЭ является структурный фактор. Роль структурного фактора заключается в том, что он обеспечивает:
- Облегчение стадий адсорбции-десорбции, что способствует сдвигу области протекания процесса в сторону низких температур, и тем самым удалению от термодинамических ограничений.
- Оптимизацию энергетики активных центров, что повышает «частоту оборотов» реакции.

#### Литература:

- [1] Ogura T., Sakai Y., Miyoshi A., Koshi M., Dagaut P. // Energy & Fuels.—2007.—V.21.—P.3233.  
 [2] Vlasenko N.V., Kochkin Yu.N., Puziy A.M. // J.Mol.Catal.A:Ghemical—2006.— V.253—P.192.

## ACID CATALYSIS IN REACTIONS OF HYDROCARBONS WITH COMPLEXES OF VANADIUM(V)

Volkova L.K., Merzlykina M.A., Rudakov E.S.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine

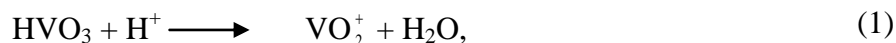
## КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ С КОМПЛЕКСАМИ ВАНАДИЯ(V)

Волкова Л.К., Мерзликина М.А., Рудаков Е.С.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

E-mail: volkovalk@gmail.com

Ранее мы нашли [1], что в растворах метаванадиевая кислота – (54 – 70) %-ная серная кислота арены (ArH) превращаются в продукты сочетания. Константа скорости реакции (величина  $\lg k$ ) линейно растёт: 1) в диапазоне 57 – 65 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по мере уменьшения функций кислотности Гамметта  $H_0$  ( $(-\Delta \lg k / \Delta H_0) = 1,6 \pm 0,1$ ) и  $H_R$  ( $(-\Delta \lg k / \Delta H_R) = 0,8 \pm 0,1$ ), характеризующей способность растворов превращать спирты в карбокатионы, примерно одинаково для толуола, толуола- $d_8$  и этилбензола; при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 65$  % зависимости  $\lg k$  от  $H_0$  (или  $H_R$ ) выходят на плато; 2) с уменьшением потенциала ионизации (I) в ряду бензол, толуол, о-, м-, п-ксилолы, мезитилен, псевдокумол. Предположено, что: 1) активной частицей является катион диоксованадия(V):



концентрация которого достигает предельных значений при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 65$  % и дальнейший рост кислотности не приводит к росту скорости окисления ArH; 2) катион  $\text{VO}_2^+$  в лимитирующей стадии образует с аренами комплекс с переносом заряда или ион-радикальную пару. В случае толуола отрыв электрона и последующий отрыв атома водорода от комплекса  $[\text{PhCH}_3 \rightarrow \text{VO}_2]^+$  приводят к карбокатиону  $\text{PhCH}_2^+$ , который далее атакует молекулу  $\text{PhCH}_3$ , давая продукт сочетания  $\text{PhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , или взаимодействует с нуклеофилом  $\text{HSO}_4^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$  [1].

В данной работе показано, что в растворах  $\text{HVO}_3$  – (54 ÷ 70) %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $H_0 = -(3,8 \div 5,9)$ ) и  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг  $\text{HVO}_3$  – 51 %  $\text{HClO}_4$  ( $H_0 = -3,7$ ) насыщенные углеводороды (RH) катионом  $\text{VO}_2^+$  не окисляются. Потенциал ионизации и энергия связи C–H (D) алканов (например, для циклогексана  $I = 953$  кДж/моль [2],  $D = 409$  кДж/моль [3]) значительно выше соответствующих параметров для толуола:  $I = 857$  кДж/моль [4] и энергии связи C–H в метильной группе  $D = 375$  кДж/моль [3]. Растворы  $\text{HVO}_3$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приобретают активность в окислении RH при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 85$  %.

Для кинетических исследований использован распределительный метод Е.С. Рудакова [2] с ГЖХ-контролем убыли RH в газовой фазе над раствором:

$$-(d[\text{RH}]_G / dt) = k_\lambda [\text{RH}]_G, \quad k_\lambda = k \cdot [\text{HVO}_3]^n / (1 + \alpha \lambda), \quad \alpha = [\text{RH}]_G / [\text{RH}]_L, \quad (2)$$

где  $k_\lambda$  – измеряемая константа скорости псевдопервого порядка,  $k$  – жидкофазная константа скорости (n+1)-порядка;  $\alpha$  – коэффициент равновесного распределения RH между газом (G) и раствором (L);  $[\text{HVO}_3] \gg [\text{RH}]_L$ ,  $\lambda = V_G / V_L$  – отношение объемов двух фаз в реакторе, который интенсивно встряхивается. В изученной области кислотности окисление RH следует первому порядку по RH, при этом измеряемая константа скорости ( $k_\lambda$ ), как показано ранее в реакциях с циклоалканами [5], обратно пропорциональна начальной концентрации субстрата в газовой фазе ( $[\text{RH}]_0$ )<sub>G</sub>. На примере реакции окисления 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ) при 60 °С,  $\lambda \approx 1$  и фиксированной ( $[\text{2,3-ДМБ}]_0$ )<sub>G</sub> изучены: 1) порядок реакции по концентрации  $\text{HVO}_3$  и 2) влияние кислотности среды.

Для определения порядка реакции по метаванадиевой кислоте растворы  $[\text{HVO}_3] = 0,0667$  и  $0,0518$  моль·кг<sup>-1</sup> готовили по навеске  $\text{HVO}_3$ , остальные – их разбавлением 92,7 %-ной серной кислотой. При n=1,5 находим величину  $k = (2,5 \pm 0,2)$  кг<sup>1,5</sup>·моль<sup>-1,5</sup>·с<sup>-1</sup> (таблица).



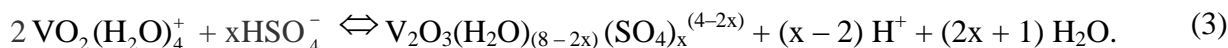
Зависимость константы скорости  $k$  дробного порядка от кислотности среды (в интервале 84–93 % серная кислота) имеет вид кривой с насыщением (таблица).

**Таблица.** Результаты кинетических исследований реакций 2,3-диметилбутана при 60 °С и  $([2,3\text{-ДМБ}]_0)_G \approx 4 \cdot 10^{-5}$  М в сернокислотных<sup>1)</sup> растворах метаванадиевой кислоты

Определение порядка реакции по $[\text{HVO}_3]$ в растворах 92,7 мас. % $\text{H}_2\text{SO}_4$							
$[\text{HVO}_3]$ , моль·кг <sup>-1</sup>	0,0667	0,0518	0,0277	0,0203	0,0089	0,00668	0,00607
$[\text{HVO}_3]^{1,5}$	0,01723	0,01179	0,00461	0,00289	0,00084	0,00055	0,00047
$k_\lambda \cdot (1 + \alpha\lambda)$ , с <sup>-1</sup>	0,04315	0,02731	0,01176	0,00835	0,00210	0,00140	0,00092
$k_\lambda (1 + \alpha\lambda) / [\text{HVO}_3]^{1,5}$	2,50	2,32	2,55	2,89	2,50	2,57	1,95
$k$ , кг <sup>1,5</sup> ·моль <sup>-1,5</sup> ·с <sup>-1</sup>	2,47 ± 0,19						
Влияние кислотности на скорость реакции							
$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ , мас. %	92,7	90,1	87,1	84,2			
$-H_0$ [6]; $-H_R$ [7]	9,42; 17,43	9,045; 16,75	8,61; 15,97	8,20; 15,21			
$[\text{HVO}_3] \cdot 10^2$ , моль·кг <sup>-1</sup>	5,18	4,49	4,78	4,73			
$k_\lambda \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	1,42	0,55	0,07	< 0,004 <sup>2)</sup>			
$k$ , кг <sup>1,5</sup> ·моль <sup>-1,5</sup> ·с <sup>-1</sup>	2,27	1,83	0,32	< 0,03 <sup>2)</sup>			

<sup>1)</sup> Для растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  использованы следующие значения  $\alpha$  при 60 °С: 92,7 % – 18,3 [2]; 90,1 % – 32 [8]; 87,1 % – 54 [8]; 84,2 % – 77 [8]. <sup>2)</sup> Используемый метод позволяет определить верхний предел константы.

Согласно литературным данным [9, 10] в концентрированной серной кислоте ( $\geq 59$  %) ион  $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  превращается в димер с центральной группой  $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ :



В 76 – 88 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  существенный рост концентрации ванадия или температуры приводит к дальнейшей полимеризации с образованием растворимых частиц в виде цепи  $-\text{V}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$  [9]. По данным [11] в растворах  $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется кислота  $\text{H}[\text{VO}(\text{HSO}_4)_4]$ , а с ростом  $[\text{V}^{5+}]$  – димер  $\text{H}_2[\text{V}_2\text{O}_3(\text{HSO}_4)_6]$  и, возможно, более высокие полимерные формы.

Полученные результаты позволяют предположить, что активными частицами являются цепи  $-\text{V}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$ , концентрация которых достигает максимума в области 93 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В реакции с 2,3-ДМБ две равноценные третичные связи  $\text{C}-\text{H}$  реагируют с  $-\text{V}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$ , что объясняет порядок по  $\text{HVO}_3$   $n=3/2=1,5$ .

#### Литература:

- [1] Рудаков Е. С., Волкова Л. К. // Кинетика и катализ. 2006. – Т. 47, № 6. – С. 885-893.
- [2] Рудаков Е. С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. думка, 1985. С. 248.
- [3] Денисов Е.Т., Туманов В.Е. // Успехи химии. 2005. – Т. 74, № 9. – С. 905-938.
- [4] Fox T., Kollman P.A. // J. Phys. Chem. 1996. – V. 100, № 8. – P. 2950-2956.
- [5] Коробченко М. А., Волкова Л. К., Рудаков Е. С. // Сб. тез. и стат. междунар. мол. конф. «Катализ в органическом синтезе» Новочеркасск, 4 - 6 июля 2012 г., Новочеркасск: ЛИК, 2012. – С. 31 - 35.
- [6] Винник М.И. // Успехи химии. 1966. – Т. 35, № 11. – С. 1922-1952.
- [7] Deno N.C., Jaruzelski J.J., Schriesheim A. // J. Am. Chem. Soc. 1955. – V. 77, N 11. – P. 3044-3051.
- [8] Луцык А.И., Суйков С.Ю., Рудаков Е.С., Акопов А.В., Сулов А.С. // 36. Наукові праці ДНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009, № 13 (152). – С. 35-40.
- [9] Madic C., Begun G.M., Hahn R. L., Launay J. P., Thiessen W. E. // Inorg. Chem.– 1984. – V. 23, – № 4. P. 469-476.
- [10] Курбатова Л. Д., Курбатов Д. И. // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 908-910.
- [11] Gillespie R. J., Kapoor R., Robinson E. A. // Can. J. Chem. 1966. – V. 44, № 10. – P. 1203-1210.

**SELECTIVE OXIDATION OF CO IN PRESENCE OF H<sub>2</sub> OVER Cu-Co CATALYST SUPPORTED ON SILICON CARBIDE AND CORDIERITE**

Gayday S.V., Zakharova T.M., Ischenko E.V.  
Taras Shevchenko Kyiv National University, Ukraine

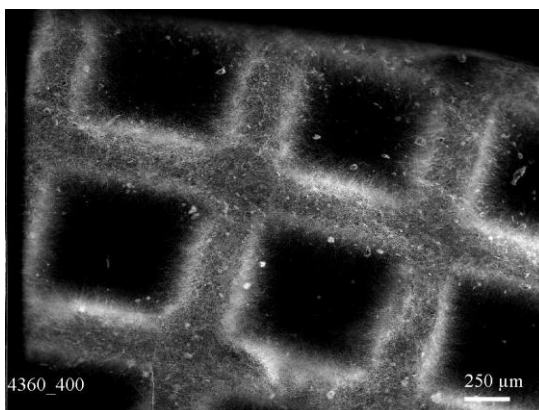
**СЕЛЕКТИВНЕ ОКИСНЕННЯ СО В ПРИСУТНОСТІ H<sub>2</sub> Cu-Co КАТАЛІЗАТОРОМ НА ОСНОВІ НАНОВОЛОКОН SiC ТА КОРДІЄРИТУ**

Гайдай С.В., Захарова Т.М., Іщенко О.В.  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна  
E-mail: gaidaisv@mail.ru

Висока ефективність та екологічна безпека, які притаманні паливним елементам (ПЕ) активують пошук ідеального палива та його очистки від домішок, так як саме вони можуть слугувати альтернативним джерелом енергії для людства. Як паливо для ПЕ використовують водень, який одержується паровою конверсією, частковим (парціальним) окисненням чи автотермічним реформінгом вуглеводнів з наступною паровою конверсією СО. Але такі воденьмісні газові суміші містять близько 1 об.% СО, який знижує ефективність паливного елемента, тому що легко адсорбується на високопористому платиновому аноді ПЕ. Таким чином, перед подачею газових сумішей, збагачених воднем, на анод ПЕ необхідно провести їх очищення від домішки СО. Селективне каталітичне окиснення карбон монооксиду вважається одним із найпростіших та ефективних методів очищення газових сумішей від домішки СО.

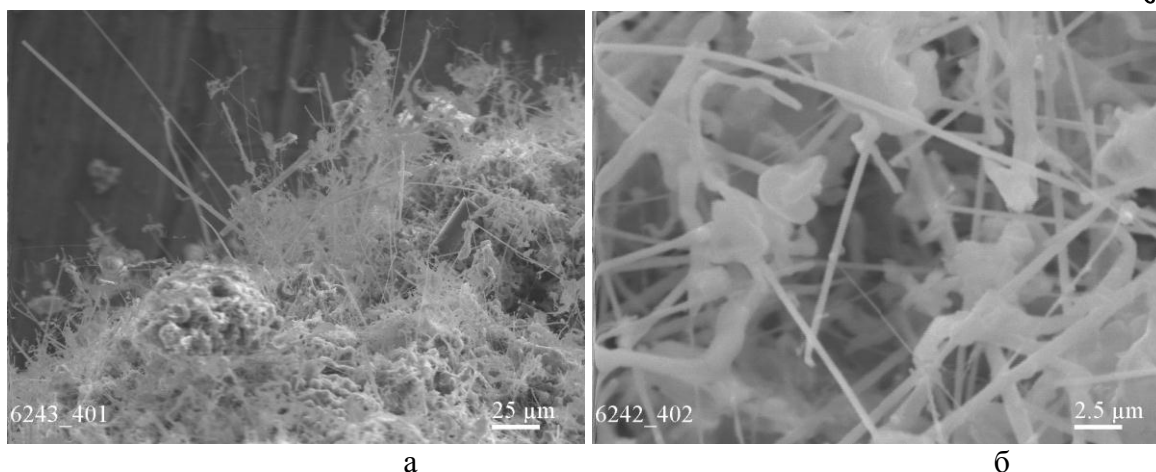
Останні десятиліття керамічні фільтри у формі сот із кордієриту з каталізатором для очистки вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання показали ефективну роботу, але в той же час такі фільтри мають деякі обмеження, такі як недостатня стабільність, недовговічність роботи та невелика питома поверхня. Одним із ефективних способів подолання цих недоліків носія із кордієриту для формування каталізатора є осадження на поверхні каналів сот керамічних нановолокон, наприклад, із карбіду кремнію (SiC), який має високу термічну стабільність та стійкість до окиснення.

Для даної роботи носії для каталізаторів отримували методом хімічного газофазного осадження шляхом піролізу метилтрихлорсилану. Синтез волоконного SiC проводили в проточному кварцовому трубчатому реакторі. Як підложку використовували кордієрит у формі сот, виготовлений в ППМ НАН України, який має наступний склад:  $(Al_2O_3)_2(SiO_3)_5(MgO_2)$ . Розмір каналів складає 1,0 x 1,0 мм<sup>2</sup>, а товщина стінки дорівнює 0,18 мм (рис. 1). Синтез субмікронних та нановолокон SiC проводили в температурному діапазоні 1250 - 1350 °С протягом 5-10 хвилин.



**Рис.1.** СЕМ-поперечного перерізу підложки із кордієриту у формі сот.

Для вивчених зразків активною фазою була використана Cu-Co оксидна система складу (% мас.): Cu-15, Co-85, яка була досліджена в попередніх роботах.



**Рис. 2.** СЕМ-зображення нановолокон SiC, пророщених у нановолокнах, з нанесеними 20 мас.% активної маси (а – до реакції; б – після реакції)

Розподіл частинок по поверхні видно із СЕМ-фотографій поверхні зразків з 20 мас.% активної маси, нанесеної на НВ. НВ мають як пряму, так і зігнуту форму (рис. 1). Довжина до 0,19 мм, діаметр від 0,17 до 2,85 мкм. Активна фаза знаходиться на поверхні НВ у дрібнодисперсному стані та у вигляді окремих агрегатів, розташованих як на НВ, так і у проміжках між ними та не змінюється після реакції окиснення СО.

У реакції окиснення монооксиду вуглецю молекулярним киснем вимірювалась каталітична активність зразків при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші. Питома поверхня ( $S_{\text{пит.}}$ ) вивчалась за низькотемпературною адсорбцією аргону.

Стан хемосорбованих частинок на поверхні каталізаторів вивчався термодесорбційним (ТД) методом з мас-спектрометричною реєстрацією частинок, що десорбуються.

На ТД спектрах спостерігалися піки  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$ . Симетричний вигляд мали десорбційні піки  $\text{H}_2\text{O}$ , які вказують на те, що на поверхні цих зразків існують фрагменти води - ОН-групи, при десорбції з яких утворюється молекула  $\text{H}_2\text{O}$ .

Піки  $\text{CO}_2$  на ТД-спектрах асиметричні, що свідчить про молекулярну десорбцію з поверхні. За температурами максимумів десорбційних піків можна виділити такі форми  $\text{CO}_2$ :  $\alpha_2$ -100-200 $^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_3$ -200-300 $^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_4$ -300-400 $^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_5$ -400-550 $^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_6$ -вище 600 $^\circ\text{C}$ .

Слід зазначити, що селективність зразка з 20 мас.% активної маси поступово зменшується зі зростанням температури, у той час як селективність зразка з 15 мас.% спочатку зменшується, набуваючи значення 46 % при 128 $^\circ\text{C}$ , потім зростає до 62 % при 167 $^\circ\text{C}$ , далі знову зменшується до 43 % при  $T_{100}$ .

Проведені дослідження показали, що подальше вивчення каталізаторів оксидної Cu-Co системи в реакції селективного окиснення СО, в якості носіїв для яких використовуються нановолокна SiC, осаджені на сотовому кордієриті, представляє науковий інтерес.

**STYRENE SYNTHESIS VIA ETHYLBENZENE OXIDATIVE DEHYDRATION  
ON Fe-Mo-OXIDE CATALYSTS**

Gumenetskiy V.V., Zhyznevskiy V.M., Shyshchak O.V.  
Lviv Polytechnic National University, Ukraine

**СИНТЕЗ СТИРОЛУ ОКИСНЮВАЛЬНИМ ДЕГІДРУВАННЯМ  
ЕТИЛБЕНЗОЛУ НА Fe-Mo-ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

Гуменецький В.В., Жизневський В.М., Шищак О.В.  
Національний університет «Львівська політехніка», Україна  
E-mail: alena@polynet.lviv.ua

Порівнюючи процес звичайного дегідрування з окиснювальним дегідруванням бачимо, що окиснювальне дегідрування є економнішим та ефективнішим. В цьому випадку утворений водень, реагуючи з киснем реакційної суміші утворює воду і реакція зсувається повністю в сторону утворення кінцевого продукту – стиrolу. Даний процес має і суттєві переваги [1]. В першу чергу процес протікає при значно нижчих температурах, що впливає на покращення селективності реакції. В другу чергу дозволяє позбутися термодинамічних обмежень, які пов'язані з зворотністю реакції простого дегідрування. Крім цього кисень реакційної суміші регенерує поверхню каталізатора від коксу, що виділяється, і забезпечує збереження довготривалої активності каталізатора.

В присутності кисню реакція дегідрування з ендотермічної перетворюється в екзотермічну, а виділену теплоту можна використати для технологічних потреб. Саме це сприяло переходу в промисловості від звичайного високотемпературного дегідрування до окиснювального дегідрування. Важливу роль в останніх процесах відіграє підбір селективних каталізаторів, тому що присутність кисню в реакційній суміші може сприяти реакції повного окиснення вуглеводнів і олефінів.

У той же час для нас представляло інтерес дослідити можливість застосування окиснювального дегідрування етилбензолу до стиrolу, оскільки останній є багатотоннажним промисловим продуктом, який використовується в різних галузях господарства.

Метою наших досліджень є вибір ефективного каталізатора (Кт) для реакції окиснювального дегідрування етилбензолу (ЕБ) до стиrolу (Ст); вивчення впливу промоторів на їх каталітичні властивості.

Відомо, що перші запропоновані каталізатори окиснювального дегідрування олефінів містили в своєму складі оксиди вісмуту, молібдену, фосфору [1] і складні трьохкомпонентні системи [2]. Високу каталітичну активність в реакціях окиснення мають також Fe-Mo-оксидна система [3], а саме, активним компонентом системи є феруму (II) молібдат (Fe : Mo = 1:1,5). В наших дослідженнях [4] показано, що для системи Fe-Fe-Mo-O<sub>x</sub>, яка є оптимальною для процесу окиснювального дегідрування бутенів до дивінілу, є співвідношення Fe:Mo = 1:1. Тому як вихідна каталітична система окиснювального дегідрування етилбензолу до стиrolу взято систему змішаних оксидів Fe-Mo-O<sub>x</sub> та її дослідили її каталітичні властивості з різними співвідношеннями Fe:Mo.

Дослідження каталітичних властивостей приготовлених систем проводили в реакторі проточного типу імпульсним методом з повним хроматографічним аналізом отриманих продуктів реакції.

Потрібний склад реакційної суміші отримували за допомогою пропускання гелієво-повітряної суміші через термостатований при відповідній температурі випарник етилбензолу, яка далі проходила через реактор з каталізатором і скеровувалась в аналітичну систему хроматографа, де окремо аналізувались органічні продукти і окремо гази на різних колонках і фіксувались відповідними детекторами (полум'яно-іонізаційним і за теплопровідністю).

Максимальна конверсія етилбензолу (98%) отримана на каталізаторі зі співвідношенням Fe:Mo = 1:1 за умов: T=643K і τ<sub>к</sub> = 3,6с. Каталізатор такого складу проявив найвищу активність в даній реакції, але найвища селективність за стиrolом досягла лише 54% при конверсії етилбензолу 3,0%. Максимальний вихід Ст (35,3%) отриманий на цьому ж каталізаторі

при  $T=613\text{K}$  і  $\tau_k = 2,4\text{с}$ . Підвищення температури і тривалості контакту збільшує вихід  $\text{CO} + \text{CO}_2$ , який при  $T=673\text{K}$  і  $\tau_k = 3,6\text{с}$  сягає 98%. Збільшення концентрації оксиду молібдену в Кт понижує активність і селективність процесу. Отже каталітична система  $\text{Fe-Mo-O}_x$  є низько селективною в реакції окиснювального дегідрування.

Відомо [5], що змішана система  $\text{Fe-Vi-Mo-O}_x$  значно ефективніша ніж бінарні  $\text{Vi-Mo}$ - і  $\text{Fe-Mo}$ - оксидні системи в реакції окиснення. Тому нами досліджено вплив добавки оксиду вісмуту на каталітичні властивості  $\text{Fe:Mo (2:2)}$  системи в реакції окиснювального дегідрування ЕБ до Ст.

З отриманих результатів досліджень можна зробити висновок, що промотування бінарної  $\text{Fe-Mo-O}_x$  системи оксидом вісмуту значно покращує її каталітичні властивості в даній реакції. Максимальний вихід стиrolу (89,1%) отримано при застосуванні каталізатора з співвідношенням  $\text{Fe:Vi:Mo} = 2:1:2$  при  $T_p = 713\text{K}$  і  $\tau_k = 3,6\text{с}$ . Конверсія етилбензолу в цих умовах досягла ( $X_{\text{ЭБ}}$ ) 99,8%, а селективність за стиrolом ( $S_{\text{Ст}}$ ) 89,3%. Каталізатор такого складу, на нашу думку, можна використовувати в промислових умовах для синтезу стиrolу.

Дослідження проводили з використанням реакційної суміші з вмістом 5 мол.% етилбензолу в повітрі. Для забезпечення вибухової безпеки до реакційної суміші додавали пару води в кількості 20 мол.% в повітрі. Додатково досліджували вплив водяної пари на результати каталітичного окиснювального дегідрування етилбензолу до стиrolу. Нами встановлено, що в цьому випадку зменшується селективність за  $\text{CO} + \text{CO}_2$  і закоксованість поверхні контакту [6], а вихід стиrolу практично не зменшується.

Для оптимізації процесу вивчено кінетичні закономірності окиснювального дегідрування етилбензолу до стиrolу. Дослідження здійснено в кінетичній області перебігу реакції, що було підтверджено подрібненням зерен каталізатора і зміною лінійної швидкості потоку.

Результати досліджень показали, що кінетичні закономірності окиснювального дегідрування етилбензолу до стиrolу добре описуються простими степеневими рівняннями. За одержаними експериментальними даними визначені порядки реакцій утворення продуктів окиснювального дегідрування за етилбензолом та киснем. За залежністю констант швидкості від температури визначені енергії активації реакцій утворення продуктів окиснювального дегідрування.

Кінетичні закономірності процесу окиснювального дегідрування етилбензолу на вивченому каталізаторі показують, що для досягнення високої селективності за стиrolом реакцію необхідно проводити за умов високої концентрації етилбензолу, низької концентрації кисню та низької температури.

#### Література:

- [1] Алхазов В.М., Литовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия, 1980.
- [2] Схарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. – Киев: Наукова думка, 1981.
- [3] Попов Б.М., Абаулина Л.И., Кустова Г.И., Клевцова Р.Д., Бибин В.А., Боресков Г.К. Об активном компоненте железомолибденового катализатора окисления метанола в формальдегид // ДАН СССР (серия химия). – 1975. – Т.221. – С. 1359-1362.
- [4] Жизневский В.М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов // Автореферат дисс. доктора хим. наук. – М.: МХТИ им Д.И. Менделеева, 1982. – С.33.
- [5] Нотерман Г., Кекс Дж., Скляр А.В. и др. Физико-химические и каталитические свойства висмутжелезомолибденовых катализаторов // Кинетика и катализ. – 1996. – Вып.3. – С.758 – 764.
- [6] Жизневский В.М., Іваськів І.Д., Івасів В.В., Мацьків О.О. Вплив водяної пари на процес окиснювального дегідрування етилбензолу до стиrolу // Львівські хімічні читання – 2007. ЛНУ, Львів: 2007. - .716.

**STYRENE SYNTHESIS VIA ETHYLBENZENE OXIDATIVE DEHYDRATION ON PROMOTED  $Al_2O_3$  Fe-Mo OXIDE CATALYSTS**

Gumenetskiy V.V., Tsybukh R.D., Shyshchak O.V., Zhyzneviskiy V.M.  
Lviv Polytechnic National University, Ukraine

**СИНТЕЗ СТИРОЛУ ОКИСНЮВАЛЬНИМ ДЕГІДРУВАННЯМ ЕТИЛБЕНЗОЛУ НА ПРОМОТОВАНИХ  $Al_2O_3$  Fe-Mo-ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

Гуменецький В.В., Цибух Р.Д., Шишак О.В., Жизневський В.М.  
Національний університет «Львівська політехніка», Україна  
E-mail: alena@polynet.lviv.ua

В нашій попередній доповіді представлено результати дослідження впливу оксиду Ві на каталітичні властивості Fe-Mo- $O_x$  системи в реакції в реакції окислювального дегідрування етилбензолу (ЕБ) до стиролу (Ст). Виявлено, що кращим за виходом Ст є каталізатор (КТ) атомарного складу  $Fe_2$ -Ві- $Mo_2$ - $O_x$ , на якому за умов  $T_p = 713$  К і часі контакту  $\tau_k = 3,6$  с вихід Ст становив 89,1%, конверсія ЕБ ( $X_{ЕБ}$ ) – 99,8%, а селективність за Ст ( $S_{Ст}$ ) – 89,3%.

Окиснювальне дегідрування етилбензолу до стиролу на  $FeViMoAlO_x$  каталізаторах

(Імпульсна установка,  $V_{имп} = 5,5$  см<sup>3</sup>,  $V_n = 0,56$  см<sup>3</sup>/с.

Реакційна суміш: 5 мол.% етилбензолу в повітрі)

Склад і питома поверхня каталізатора	$T_p$ , К	$\tau_k$ , с	$X_{ЕБ}$ , %	$S_{Ст}$ , %	$T_p$ , К $X_{ЕБ} = 50\%$	$V_{Ст}$ , %		
К <sub>1</sub> $Fe_2$ Ві $Mo_2$ $O_x$ $S_{пт} = 5,0$ м <sup>2</sup> /Г	713	3,6	99,8	89,3	676	89,1		
		2,4	96,0	89,3		86,0		
	693	3,6	93,0	83,7		77,8		
		2,4	80,0	85,7		68,6		
	673	3,6	60,0	79,4		47,6		
		2,4	44,0	82,9		36,5		
	653	3,6	30,0	80,1		24,0		
		2,4	10,0	81,0		8,1		
	К <sub>2</sub> $Fe_2$ Ві $Mo_2$ $Al_{0,1}$ $O_x$ $S_{пт} = 7,4$ м <sup>2</sup> /Г	653	3,6	94,0		97,2	642	91,4
			2,4	60,0		97,9		58,7
		633	3,6	66,0		91,6		60,4
			2,4	40,0		96,9		38,8
613		3,6	32,0	91,3	29,2			
		2,4	26,0	93,5	24,3			
К <sub>3</sub> $Fe_2$ Ві $Mo_2$ $Al_{0,25}$ $O_x$ $S_{пт} = 11,2$ м <sup>2</sup> /Г		653	3,6	100	97,7	631		97,7
			2,4	82,0	98,5			80,8
	633	3,6	80,0	93,1	74,5			
		2,4	55,0	95,4	52,5			
	613	3,6	62,0	86,1	53,4			
		2,4	24,0	91,1	21,8			
	К <sub>4</sub> $Fe_2$ Ві $Mo_2$ $Al_{0,50}$ $O_x$ $S_{пт} = 26,2$ м <sup>2</sup> /Г	653	3,6	40,0	75,2		718	30,0
			2,4	27,0	84,7			22,8
		633	3,6	30,0	26,9			8,1
			2,4	20,0	52,3			10,5
613		3,6	16,0	23,9	3,8			
		2,4	3,0	47,2	1,4			

Примітка:  $T_p, K$   $X_{ЕБ}=50\%$  - температура, при якій досягається 50% перетворення ЕБ за час  $\tau_k = 2,4$ с.

З літературних джерел відомо, що для покращення каталітичної дії оксидних каталізаторів окислювального дегідрування до них додають оксид алюмінію  $Al_2O_3$ . Отже було доцільно вивчити вплив цього оксиду на каталітичні властивості запропонованого нами  $Fe_2ViMo_2$  оксидного каталізатора. Склад досліджених каталізаторів і їх каталітичні властивості наведені в таблиці.

З наведених даних видно, що максимальний вихід стиролу отримано на каталізаторі  $K_3$ , такого складу  $Fe_2ViMo_2Al_{0,25}O_x$ , за умов процесу:  $T_p = 653K$  і  $\tau_k = 3,6c$  ( $X_{EB} = 100\%$ ,  $S_{CT} = 97,7\%$ ), тобто при температурі на 60 K меншій і з виходом на 8,6% вищим ніж на вихідному непромотованому каталізаторі ( $K_1$ ). Отже, промотування вихідного каталізатора оксидом алюмінію  $Al_2O_3$  значно підвищує активність і селективність  $K_t$ , що дозволяє вести процес при значно нижчій температурі і отримувати вищий вихід цільового продукту – стиролу.

На каталізаторах  $K_2$  і  $K_3$  спостерігається також різке підвищення конверсії етилбензолу із збільшенням часу контакту при всіх температурах дослідження. Наприклад, при  $\tau_k = 0,6c$  і температурі  $T = 633K$  на каталізаторі  $Fe_2Vi_1Mo_2Al_{0,1}O_x$  конверсія етилбензолу становить лише  $X_{EB} = 0,7\%$ , а при  $\tau_k = 3,6c$  та температурі  $T = 633K$  зростає до 65,5%. При цій же температурі і тривалості контакту  $\tau_k = 0,6c$  та  $\tau_k = 3,6c$  на  $Fe_2Vi_1Mo_2Al_{0,25}O_x$  каталізаторі конверсія етилбензолу відповідно становить 1,5 та 64 %.

Інший характер має залежність селективності за стиролом від температури та часу процесу на  $Fe_2ViMo_2Al_{0,5}O_x$  каталізаторі. Тут селективність за стиролом проходить через максимум при всіх температурах дослідження. Але на даному контакті спостерігається різке зменшення конверсії етилбензолу порівняно з каталізаторами з меншим вмістом алюмінію  $K_2$  і  $K_3$ .

За температурою, при якій досягається 50% перетворення ЕБ за час контакту  $\tau_k = 2,4c$  каталізатори утворюють такий ряд активності:

$$K_3 < K_2 < K_4 < K_1$$

Промотовані каталізатори мають кращу активність ніж вихідний каталізатор  $K_{T1}$ .

Таким чином, вже незначна кількість промотора  $Al_2O_3$  доданого до вихідного каталізатора  $Fe_2Vi_1Mo_2O_x$  ( $K_1$ ) значно покращує його каталітичні властивості в реакції окиснювального дегідрування етилбензолу до стиролу.

Кращим з досліджених каталізаторів виявився каталізатор з добавкою оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  наступного складу:  $Fe_2ViMo_2Al_{0,25}O_x$ , на якому при температурі 653 K і тривалості реакції 3,6 c вихід стиролу становить 97,7% при повній конверсії етилбензолу та селективності за стиролом 97,7%. Запропонований каталізатор активніший і більш селективний за каталізатори з більшим або меншим вмістом оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , а також ніж каталізатори, що були промотовані атомами металів перемінної валентності. Ці каталізатори в реакції окиснювального дегідрування етилбензолу до стиролу, що мали в своєму складі Ni, досягають селективності за стиролом лише 81% [1]. При використанні каталізаторів, що містили  $Fe_2O_3$  і  $MoO_3$ , селективність за стиролом в даному процесі була досягнута на рівні 77%.

Відомо [2], що ультразвукова активація гетерогенних каталізаторів дозволяє підвищити їх активність і селективність у деяких реакціях окиснення. У зв'язку з цим нами був оброблений ультразвуком в процесі його приготування каталізатор, який ми використовували в процесі оксидційного дегідрування етилбензолу.. Встановлено, що така обробка призводить до збільшення питомої поверхні даного каталізатора майже в двічі у порівнянні з вихідним каталізатором і підвищує його активність і селективність.

#### Література:

- [1] V. Kania and K. Jurczuk. Catalitickativite of modified  $\gamma$  – alumina for the oxidative-dehydrogenation of ethelbenzene // Appl. Catal. A / - 1990, - №61. – P.35 – 44.
- [2] Мальцев А.Н. Ультразвуковая активация катализаторов гетерогенно-каталитических реакций // Ж. физ. химии. - 1976. – Вып.7. – С. 1641 – 1652.

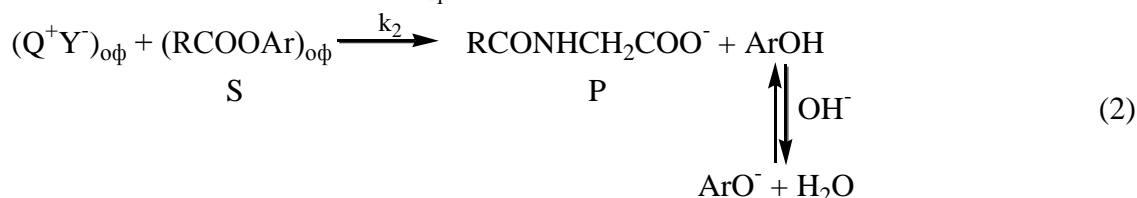
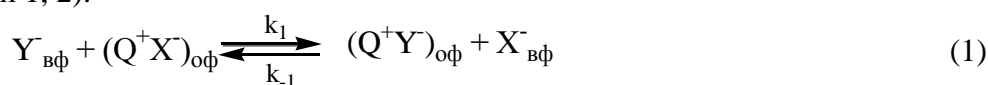
## EFFICIENCY PHASE TRANSFER CATALYST ACYL TRANSFER IN TWO-PHASE SYSTEM CHLOROFORM/BORATE BUFFER SOLUTION

Doroshkevich V.S., Baranova O.V., Shendrik A.N.  
Donetsk National University, Ukraine

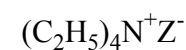
## ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕЖФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АЦИЛЬНОГО ПЕРЕНОСА В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ХЛОРОФОРМ/БОРАТНЫЙ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

Дорошкевич В.С., Баранова О.В., Шендрик А.Н.  
Донецкий национальный университет, Украина  
E-mail: v.doroshkevich@donnu.edu.ua

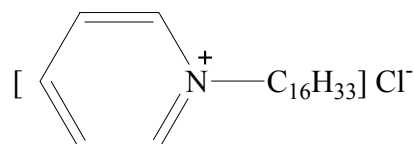
Изучено влияние структуры катализатора межфазного переноса ( $Q^+ \cdot X^-$ ) на процесс экстракции анионной формы глицина ( $Y$ ) из водной фазы ( $вф$ ) в органическую ( $оф$ ), а также на скорость аминолиза 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина ( $Z$ -гли-ONP) анионом глицина в органической фазе двухфазной системы ( $оф$ ) хлороформ/боратный буферный раствор (реакции 1, 2).



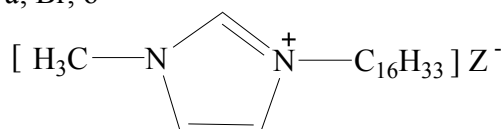
Концентрацию субстрата  $[S]$  варьировали в пределах  $0,1 - 1 \cdot 10^{-3}$  М при концентрации аниона глицина  $[Y^-]_{вф} = 0,1$  М в присутствии межфазных катализаторов (I – V), которые представлены ниже:

I  
X = Cl, a; Br, б

II

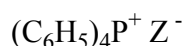


III



IV

X = Cl, a; Br, б



V

X = Cl, a; Br, б; I, в; ClO<sub>4</sub>, г

Обнаружено, что соли (1а, б) крайне слабо катализируют аминолиз. При данных условиях скорость лимитирующая реакция локализована в объеме органической фазы. Для солей (II – V) лимитирующей скоростью стадией является процесс массопереноса. Для определяющей скорости реакции в органической фазе активность аммониевых солей ( $X^- = Cl^-$ ) возрастает в ряду IV  $\approx$  III  $\gg$  II  $\gg$  I. Высокой активностью обладает тетрафенилфосфоний хлорид (V): IV  $>$  V  $>$  III. В зависимости от природы аниона ( $Q^+ = Ph_4P^+$ ) межфазные катализаторы располагаются в ряд:  $Cl^- > Br^- > I^- > ClO_4^-$ . Скорость стадии массопереноса практически не зависит от природы катиона: II  $\approx$  III  $\approx$  IV  $\approx$  V ( $X^- = Cl^-$ ).

Таким образом, местом протекания скорости лимитирующей реакции в процессе (2) является органическая фаза. Анионы переносятся к поверхности раздела фаз со стороны водной фазы, ионные пары - со стороны органической фазы.



## NEW Cu (Mg) CEMENT CATALYSTS FOR SYNTHESIS OF LOWER ALIPHATIC NITRILES

Ivanova I.A.<sup>1</sup>, Sova S.B.<sup>1</sup>, Markov V.I.<sup>1</sup>, Belov V.V.<sup>1</sup>, Nechugovsky A.I.<sup>2</sup>, Kashinskaya E.V.<sup>2</sup>, Golosman E.Z.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> SHEE "Ukrainian State Chemical Technology University", Ukraine

<sup>2</sup> LLC "NIAP-KATALIZATOR", Russia

## НОВЫЕ Cu(Mg) ЦЕМЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА НИЗШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОВ

Иванова И.А.<sup>1</sup>, Сова С.Б.<sup>1</sup>, Марков В.И.<sup>1</sup>, Белов В.В.<sup>1</sup>, Нечуговский А.И.<sup>2</sup>, Кашинская Е.В.<sup>2</sup>, Голосман Е.З.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Украина

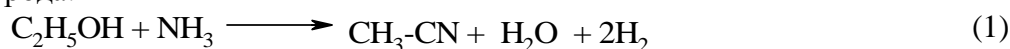
<sup>2</sup> ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Россия

E-mail: belvlad1956@mail.ru

Низшие алифатические нитрилы ( $\leq C6$ ) являются важной группой продуктов основного и тонкого органического синтеза. Среди них особенно выделяется ацетонитрил, который с каждым годом приобретает все большее практическое значение, благодаря своим физическим свойствам и необычной реакционной способности.

В последнее время получены данные, которые свидетельствуют о высокой эффективности катализаторов на алюмокальциевой основе в синтезе ряда азотсодержащих органических продуктов, в частности, высших алифатических нитрилов и бензонитрила.

В продолжение этих исследований нами предпринято изучение возможности использования новых медь(магний)цементных контактов для получения низших алифатических нитрилов. Каталитические свойства образцов обследовались на лабораторной установке проточного типа на примере модельной реакции (1) дегидроаминирования этанола (I) аммиаком в присутствии водорода:



Процедура испытаний заключалась в предварительных сушке и активации непрокаленных катализаторов (1)-(5) с последующим синтезом при 240-300°C, нагрузке 93,5%-ного (I), равной 1,14 г/(г<sub>кат</sub>×ч), соотношении I:NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub> = 1,0:5,0:1,2 и ГЖХ-анализом реакционных масс. Сравнительные показатели эффективности новых образцов при 280°C приведены в таблице.

**Таблица.** Зависимость эффективности работы образцов от их состава при 280°C

№ п/п	Состав катализатора, вес. %	Конверсия I, %	Выходы, %			Производ. моль IV / (кг <sub>кат</sub> ×ч)
			II	III	IV	
1	CuO – 40,0; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 45,0; CaO – 15,0	88,0	0,0	0,0	88,0	20,4
2	CuO – 60,0; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 30,0; CaO – 10,0	94,0	0,0	0,0	94,0	21,8
3	CuO – 40,0; MgO – 10,0; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 37,5; CaO – 12,5	94,2	0,0	0,0	94,2	21,8
4	CuO – 56,9; MgO – 13,8; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 13,5; CaO – 15,8	90,5	0,9	0,0	89,6	20,5
5	CuO – 62,9; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 37,1	87,4	0,8	7,8	78,8	18,2

Видно, что при переходе от медьалюминиевой системы (5) к медьалюмокальциевой (1), (2) и медьмагнийалюмокальциевой (3), (4) композициям конверсия этанола (I) и выход целевого ацетонитрила (IV) заметно возрастают, а побочные моно-(II) и ди-(III) этиламины практически отсутствуют. Новые катализаторы не уступают в производительности по (IV) лучшим зарубежным аналогам для данного процесса.

**SYNTHESIS OF THE CATALYSTS FOR THE AROMATIC NITROCOMPOUNDS  
HYDROGENATION**

Sassykova L.R., Kalykberdyev M.K., Kassenova D.Sh., Massenova A.T., Shariphkanova G.N.  
JC "D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry"

**СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ  
НИТРОСОЕДИНЕНИЙ**

Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Касенова Д.Ш., Масенова А.Т., Шарифканова Г.Н.  
АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Казахстан  
E-mail: max\_1987\_kal@mail.ru

Каталитическое гидрирование нитросоединений из-за сложности механизма привлекает внимание исследователей всего мира и занимает особое место среди гидрогенизационных процессов благодаря широкому использованию продуктов – аминов.

Целью работы являлась разработка эффективных катализаторов на основе металлов VIII группы и установление закономерностей и механизма селективного жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений в промышленно важные продукты. Для исследования процесса жидкофазной гидрогенизации ароматических нитросоединений под давлением водорода использовали кинетические установки высокого давления (КУВД), состоящие из усовершенствованного автоклава Вишневого с интенсивным перемешиванием и измерительной части. Были приготовлены нанесенные катализаторы следующего состава: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от 0,5 до 5 вес %), Pd/C, Pt/C, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе изучено гидрирование нитробензола, м-динитробензола (ДНБ), о-, м-, п-нитроанилинов с использованием различных методов анализа исходных соединений и продуктов реакций, а также физико-химических методов анализа для определения свойств катализаторов.

Для отработки условий гидрирования (температурный режим, давление, растворители, качественный и количественный состав катализаторов) было изучено гидрирование нитробензола (НБ) как самого простого модельного ароматического нитросоединения. При гидрировании этого соединения были обнаружены только два промежуточных продукта – нитрозобензол и фенилгидроксиламин, которые к концу реакции полностью превращаются в анилин, причем при использовании в качестве растворителя воды количество промежуточных продуктов меньше, чем при гидрировании в спиртовых растворителях. Продукты димеризации – азо-, азокси, гидразобензол в конечной пробе отсутствовали. Был сделан вывод о гидрогенизационном механизме гидрирования НБ путем последовательного присоединения молекул водорода в условиях эксперимента. Для исследования влияния NH<sub>2</sub>-группы на скорость и механизм гидрирования ароматических нитросоединений проводилось гидрирование о-, м- и п-нитроанилинов (НА). Установлено, что на катализаторе 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изомерные нитроанилины гидрируются со скоростями намного меньшими, чем НБ. По уменьшению скорости гидрирования соединения образуют ряд: НБ >> п-НА > м-НА > о-НА. Замечено, что при гидрировании о-НА в указанных условиях процесс восстановления протекает не до конца. Введение аминогруппы уменьшает скорость гидрирования нитрогруппы по-разному в зависимости от положения аминогруппы. Для о-НА скорость понижается в 6 раз по сравнению с НБ, для м-НА – в 2,5 раз, а для п-НА – в 2 раза. Хроматографический анализ катализатора для о-НА свидетельствует о наличии в пробах только о-НА и о-фенилендиамина (о-ФДА), промежуточные продукты гидрирования не обнаружены. Данные анализа катализатора м- и п-НА показывают присутствие одного промежуточного продукта - соответствующего аминофенилгидроксиламина (м-АФГА). Количество м-АФГА в случае м-НА составляет 25%, что больше, чем в случае п-АФГА. К концу реакции в катализате присутствуют только м- и п-ФДА. При гидрировании о-НА рассчитанное количество водорода поглощается лишь при 4,0 МПа, также резко возрастает и скорость реакции. В случае м- и п-НА с повышением давления скорость равномерно увеличивается. Увеличение давления от 0,5 до 4,0 МПа повышает начальную скорость гидрирования о-НА, м-НА и п-НА в 4 раза. Продолжительность

процесса с возрастанием давления уменьшается для о-НА в 15 раз, для м-НА в 6 раз, для п-НА в 4 раза. Таким образом, изменение температуры, как и давления, по-разному влияет на скорость гидрирования, выход ФДА и продолжительность реакции гидрирования изомерных НА. Выявлено, что п-НА менее чувствителен к увеличению температуры, чем о- и м-НА. Введение аминогруппы в молекулу НБ снижает скорость гидрирования, более всего в о-положении и менее всего в п-положении. Вероятно, происходит взаимодействие нитро- и аминогруппы в о-положении с образованием водородной связи, что и приводит к низкой скорости гидрирования нитрогруппы и отсутствию промежуточного фенилгидроксиламина в ходе реакции.

С целью подбора наиболее активного и селективного катализатора проводили восстановление м-ДНБ на нанесенных Pt и Pd катализаторах. Процесс изучен при давлениях 0,5-2,5 МПа и температурах 293-333 К, в спиртовых и водных растворителях. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что по удельной активности (на грамм металла) восстановления первой нитрогруппы (скорость взята к моменту поглощения  $1\text{MН}_2$ ) катализаторы располагаются в ряд:  $4\%Pd/Al_2O_3 > 4\% Pd-Pt/Al_2O_3 > 2\%Pd/Al_2O_3 > 2\%Pd_{\text{чернь}} > 2\%Pd/C$ . По селективности процесса располагаются в ряд:  $4\%Pd/Al_2O_3 > 2\%Pd/Al_2O_3 > 4\%Pd-Pt/Al_2O_3 > Pd_{\text{чернь}} > 2\%Pd/C$ . Лучшим растворителем оказалась смесь этиловый спирт-вода (соотношение 50:50).

Таким образом, разработаны и запатентованы (патенты РК № 4021, № 5007) способы получения м-НА и м-, п-, о-ФДА в мягких условиях эксперимента ( $P = 0,5-2,0$  МПа,  $T=293-343\text{K}$ ) до 97-99%.

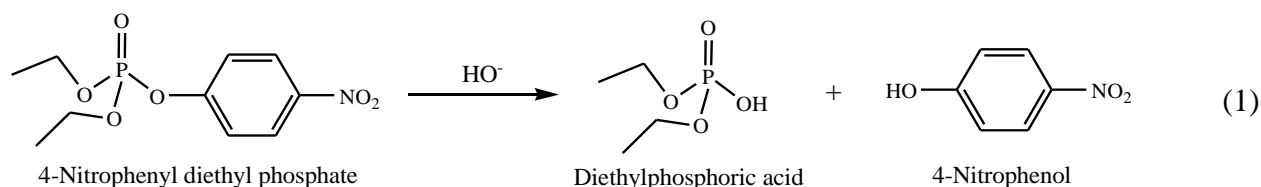
## INVESTIGATION OF ALKALINE HYDROLYSIS OF 4-NITROPHENYL DIETHYL PHOSPHATE BY 1D AND 2D NMR SPECTROSCOPY

Kapitanov I.V., Abakumov A.A.

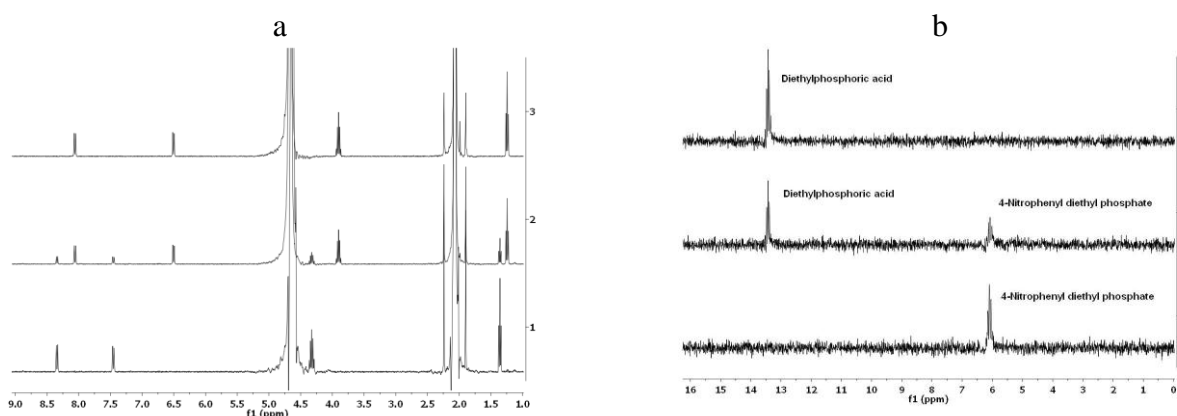
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine

E-mail: ivkapitanov@gmail.com

Alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethyl phosphate (1) is a convenient model system for exact assignment of signals in  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the reaction mixture in the course of reaction. Correct assignment of the signals will help to identify the decomposition products of 4-nitrophenyl diethyl phosphate in the reactions with inorganic and organic  $\alpha$ -nucleophiles.



Dynamics of changes in  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of reaction mixture during the reaction is shown in **Fig.** Application of 2D NMR techniques ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HMBC) and NMR titration methods allows to perform an unambiguous assignment of each signal (see **Table**).



**Figure.**  $^1\text{H}$  (a) and  $^{31}\text{P}$  (b) NMR spectra of 4-nitrophenyl diethyl phosphate in the alkaline aqueous solution (spectrometer Bruker Avance II 400; solvent  $\text{D}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN} = 10:1$ , 1 M KCl; spectra of solution: 1 – at the beginning, 2 – during and 3 – at the end of reaction)

**Table.** Chemical Shift of Components of Reaction Mixture  
in  $^1\text{H}$  (400 MHz) and  $^{31}\text{P}$  (162 MHz) NMR Spectra

Compounds	$^1\text{H}$ Chemical Shift ( $\delta$ ), ppm	$^{31}\text{P}$ Chemical Shift ( $\delta$ ), ppm
4-Nitrophenyl diethyl phosphate	8.33 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.32 (m, 4H), 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)	6.1 (pentet, $J = 8.7$ Hz)
Diethylphosphoric acid (diethyl phosphate in solution)	3.89 (m, 4H), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)	13.5 (pentet, $J = 7.1$ Hz)
4-Nitrophenol (4-nitrophenolate ion in solution)	8.05 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 6.49 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H)	—
Acetonitrile	2.06 (s), used as internal standard	—
$\text{H}_2\text{O}$	4.35 – 4.65 (s)	—

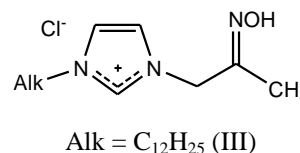
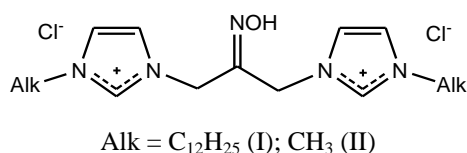
**SUPERNUCLEOPHILIC MICROHETEROGENEOUS SYSTEM ON THE BASIS OF FUNCTIONAL IMIDAZOLE-CONTAINING GEMINI SURFACTANT**

Kapitanov I.V., Belousova I.A., Zubareva T.M., Panchenko B.V., Prokop'eva T.M.  
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry, NAS of Ukraine

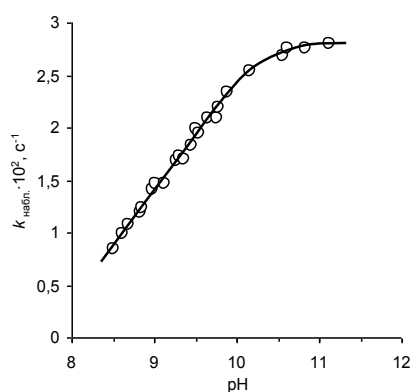
**СУПЕРНУКЛЕОФИЛЬНАЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ДИМЕРНОГО ПАВ**

Капитанов И.В., Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М.  
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины  
E-mail: ivkapitanov@gmail.com

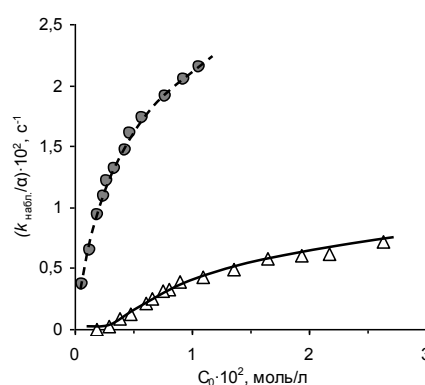
Синтезирован новый димерный функциональный детергент – 1,3-бис(3-додецилимидазоль-1-ил)-2-оксиминопропан дихлорид (I) – и его немицеллообразующий метильный аналог (II). Аномально низкая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ (I)  $\approx 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л; для мономерного ПАВ (III) ККМ  $\approx 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л [1]) и относительно низкая основность оксимной группы ( $pK_{a, \text{каж.}}$  (I) = 9,0; для мономерного ПАВ (III)  $pK_{a, \text{каж.}}$  = 10,5) делают (I) крайне привлекательной основой микрогетерогенных систем для нуклеофильного расщепления токсичных фосфорорганических соединений.



Исследование расщепления 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой (НФДЭФС), фосфорной (НФДЭФ) и толуолсульфоновой (НФТС) кислот позволило установить, что наблюдаемая константа скорости возрастает как с уменьшением кислотности среды ( $c_0 = \text{const}$ ,  $c_0$  – аналитическая концентрация ПАВ, рис. 1), так и с увеличением концентрации ПАВ при  $pH = \text{const}$  (рис. 2). Первое отражает тот факт, что реагирующей формой выступает оксимат-ион ( $Ox^-$ ), второе – концентрирование субстрата в мицеллах детергентов.

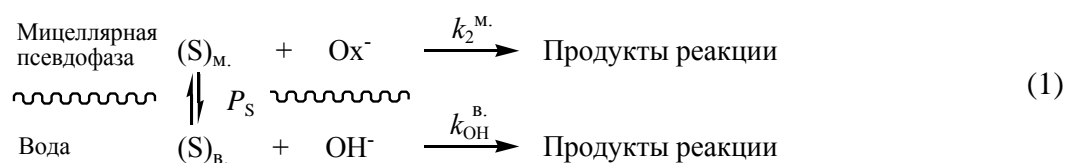


**Рис. 1.** Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции ( $k_{\text{набл.}}, \text{ c}^{-1}$ ) расщепления НФТС в присутствии детергента (I) от pH среды ( $c_0 = 0.0103$  моль/л; вода,  $25^\circ\text{C}$ )

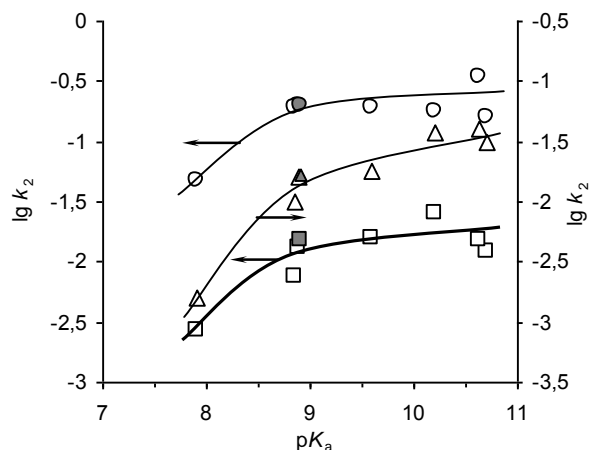


**Рис. 2.** Концентрационные зависимости для реакции расщепления НФДЭФ в присутствии ПАВ (I) и (III) ( $pH = 11,00$ ; I – ●; III – Δ; вода,  $25^\circ\text{C}$ )

Кинетические закономерности поведения микроорганизованной системы на основе ПАВ (I) анализировали в рамках псевдофазной распределительной модели, предполагая, что субстрат (S) быстро распределяется между двумя фазами – мицеллярной псевдофазой (м.) и водой (в.), а его равновесное распределение контролируется коэффициентом  $P_S = [S]_m / [S]_v$  (схема 1) [2]:



Нуклеофильность оксимной группы в детергенте (I) близка к таковой для метильного аналога (II) (для реакции расщепления НФДЭФС соотношение  $k_2^M/k_2^B \approx 4$ ; для НФДЭФ и НФТС  $\approx 1,5-2$ ),  $k_2^B$  – нуклеофильность оксиматной группы в (II), при этом значения  $\lg k_2^M$  для изученных субстратов попадают на зависимости Бренстеда для мономерных ПАВ, функционализированных оксимным фрагментом [2,3] (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимости Бренстеда для реакции расщепления НФДЭФС (○), НФДЭФ (□) и НФТС (△) в мицеллах ПАВ, функционализированных оксимной группой (точки для (I) зачернены)

Установленные закономерности свидетельствуют о том, что факторы, контролирующие реакцию в мономерном ПАВ (III) и димерном (I) однотипны.

Сравнение наблюдаемых констант скорости расщепления НФДЭФС, НФДЭФ, НФТС оксимом (II) и димерным ПАВ (I) при  $\text{pH} = \text{const}$  и  $c_0 = \text{const}$  показывает, что увеличение скорости в мицеллах (I) достигает  $\sim 10^3$  раз. При этом, как указано выше, изменение реакционной способности функционального фрагмента невелико. Следовательно, основной вклад в мицеллярные эффекты димерного ПАВ (I) вносит концентрирование субстрата. Особо следует отметить, что мицеллярные эффекты для ПАВ (I) будут проявляться при концентрациях на два порядка более низких, чем для детергента (III).

#### Литература:

- [1] И.А. Белоусова, И.В. Капитанов, А.Е. Шумейко, А.В. Аникеев, М.К. Туровская, Т.М. Зубарева, Б.В. Панченко, Т. М. Прокопьева, А.Ф. Попов // Теорет. эксперим. химия. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 218 – 224.
- [2] И.В. Капитанов, И.А. Белоусова, М.К. Туровская, Е.А. Карпичев, Т.М. Прокопьева, А.Ф. Попов // Журн. орган. химии. – 2012. – Т. 48, вып. 5. – С. 655 – 666.
- [3] Т.М. Прокопьева, Е.А. Карпичев, И.А. Белоусова, М.К. Туровская, А.Е. Шумейко, М.Л. Кострикин, Н.Г. Разумова, И.В. Капитанов, А.Ф. Попов // Теорет. эксперим. химия. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 92 – 98.

**MICELLAR EFFECTS OF IMIDAZOLIUM GEMINI SURFACTANTS IN ALKALINE HYDROLYSIS AND PEROXYHYDROLYSIS OF ACYL SUBSTRATES**

Kapitanov I.V., Sadovskii Yu.S., Solomoichenko T.N., Turovskaya M.K.,  
Piskunova Zh.P., Razumova N.G., Prokop'eva T.M.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine

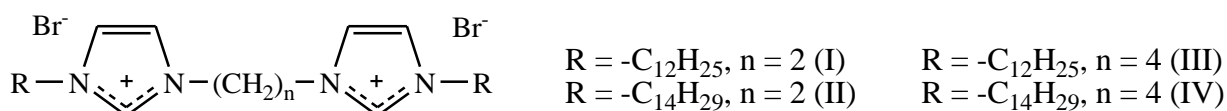
**МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ДИМЕРНЫХ ПАВ В РЕАКЦИЯХ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА И ПЕРОКСИГИДРОЛИЗА АЦИЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ**

Капитанов И.В., Садовский Ю.С., Соломойченко Т.Н., Туровская М.К.,  
Пискунова Ж.П., Разумова Н.Г., Прокопьева Т.М.

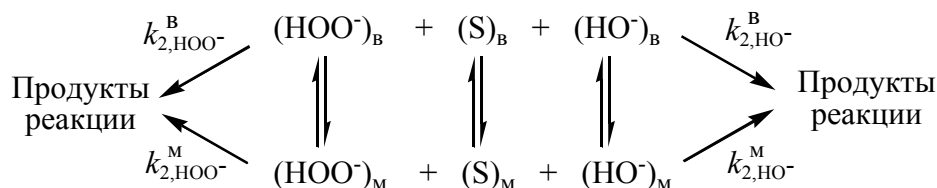
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

E-mail: ivkapitanov@gmail.com

В водных растворах мицелляризованных катионных димерных ПАВ существенно ускоряются реакции нуклеофильного замещения у электронодефицитных центров [1]. Нами изучено влияние мицелл ПАВ (I–IV) на скорости реакций щелочного гидролиза и перокси-гидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (НФДЭФС), диэтилфосфорной (НФДЭФ) и толуолсульфоновой (НФТС) кислот (вода, pH = 11,0; 25°C).



В мицеллярных системах в присутствии пероксида водорода субстрат (S) взаимодействует с двумя нуклеофилами:  $\text{HO}^-$  и  $\text{HOO}^-$ . Обе реакции протекают одновременно в водной (индекс «в») и мицеллярной (индекс «м») фазах:

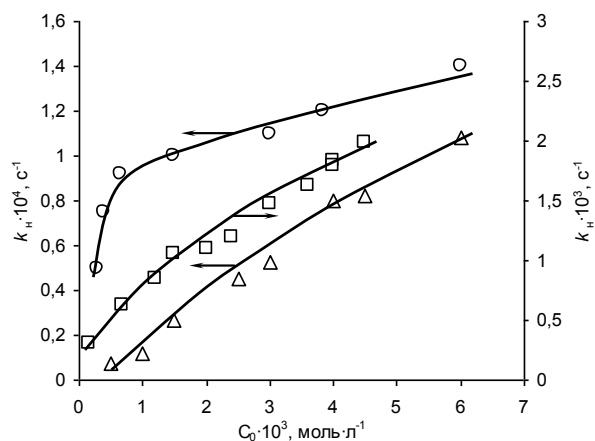


Здесь  $k_2$  – соответствующие константы скорости второго порядка; между концентрациями участников реакций в фазах устанавливается быстрое равновесие, которое не нарушается при протекании реакций.

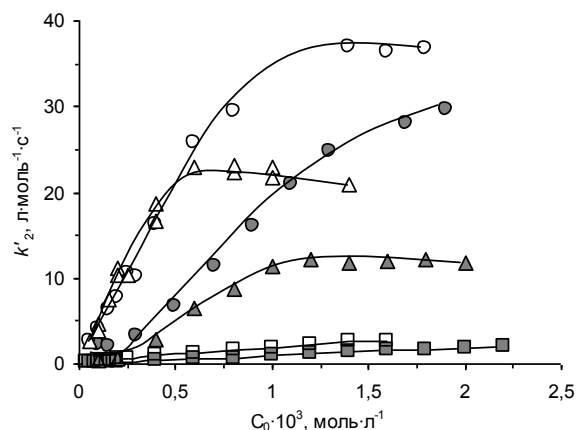
С использованием псевдофазной распределительной модели [2] вычислены константы связывания субстратов ( $K_S$ ) и нуклеофилов ( $K_{\text{HO}^-}$ ,  $K_{\text{HOO}^-}$ ), а также константы скоростей гидролиза ( $k_{2,\text{HO}^-}^{\text{I}}$ ) и пероксигидролиза ( $k_{2,\text{HOO}^-}^{\text{I}}$ ) в мицеллярной псевдофазе (табл.).

Добавки ПАВ I–IV ускоряют щелочной гидролиз субстратов в 4–18 раз, пероксигидролиз – в 8–27 раз; в случае НФТС в присутствии I и II – в 46 и 97 раз соответственно (см. рис. 1 и 2; примечание к табл.). В то же время константы скорости этих реакций в мицеллярной псевдофазе меньше соответствующих констант в воде (табл.). Таким образом, основным фактором, ответственным за мицеллярные эффекты ПАВ, выступает концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе.

Скорости реакций в присутствии ПАВ увеличиваются с увеличением длины гидрофобного алкильного заместителя R (при одинаковых n) и уменьшаются с увеличением длины спейсера от n = 2 до n = 4 (при одинаковых R). В полном соответствии со сказанным изменяются и константы связывания (табл.), величина которых отражает изменения особенностей структуры мицелл и их солюбилизирующей способности. Последняя в значительной степени зависит также от гидрофобности субстрата: в случае более гидрофобного НФТС отмечается наибольшее увеличение наблюдаемых скоростей реакций при переходе от воды к мицеллярной системе (рис. 1 и 2), а величины  $K_S$  для этого субстрата имеют наиболее высокие значения (табл.).



**Рис. 1.** Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка  $k_n$  от аналитической концентрации ПАВ  $C_0$  для щелочного гидролиза НФДЭФ ( $\Delta$ ), НФТС ( $\circ$ ) и НФДЭФС ( $\square$ ) в присутствии детергента I (pH=11,0; 25°C)



**Рис. 2.** Зависимость констант скорости второго порядка  $k_2' = k_n/[H_2O_2]_0$  от аналитической концентрации ПАВ  $C_0$  для пероксигидролиза НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС в присутствии детергентов I, II (pH=11,0; 25°C). НФДЭФ: I – ■, II – □; НФТС: I – ▲, II – Δ; НФДЭФС: I – ●, II – ○

При переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу  $\alpha$ -эффект иона  $HO_2^-$  увеличивается: отношения  $k_{2,HO_2^-}^1/k_{2,HO^-}^1$  в случае НФЭДФ и НФДЭФС равны 60–100 (в воде отношения  $k_{2,HO_2^-}^a/k_{2,HO^-}^a$  для этих субстратов равны 57 и 49), в случае НФТС  $\approx 300$  (в воде 124) (табл.).

**Таблица.** Щелочной гидролиз и пероксигидролиз НФДЭФ, НФДЭФС и НФТС в мицеллах имидазолиевых димерных ПАВ (pH = 11,0; вода, 25 °C)

Субстрат	НФДЭФ				НФДЭФС		НФТС	
	ПАВ							
Константа	I	II	III	IV	I	II	I	II
$K_S$ , л/моль	295	500	240	290	350	550	3200	3500
$K_{HO_2^-}$ , л/моль	50	80	45	60	50	80	50	80
$K_{HO^-}$ , л/моль	30	40	20	30	30	40	30	40
$k_{2,HO_2^-}^1$ , л/(моль·с)	0,27	0,16	0,20	0,24	3,8	2,4	0,65	0,85
$k_{2,HO^-}^1$ , л/(моль·с)	0,0025	0,0023	0,0035	0,0036	0,062	–	0,0022	–

*Примечание.* Константы скорости второго порядка гидролиза ( $k_{2,HO^-}^a$ ) и пероксигидролиза ( $k_{2,HO_2^-}^a$ ) в воде равны соответственно: НФДЭФ – 0,0096 и 0,55; НФДЭФС – 0,15 и 7,3; НФТС – 0,008 и 0,99.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке составов для нуклеофильного расщепления экотоксикантов, содержащих ацильные группы различной природы.

#### Литература:

- [1] Попов А.Ф. // Pure Appl. Chem. –2008. – V.80, No7. – P.1381–1397.  
 [2] Березин И.В., Мартынек К, Яцимирский А.К. // Успехи химии. – 1973. – Т.42, № 10. – С.1729–1756.



**EFFECT OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS AND THE RATIO OF COMPONENTS (Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF STRUCTURED Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CORDIERITE CATALYSTS FOR SCR OF NO WITH C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>-ALCOHOLS**

Kyriienko P.I., Popovych N.O., Soloviev S.O.

L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ (Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННЫХ Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/КОРДИЕРИТ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO<sub>x</sub> C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>-СПИРТАМИ**

Кириенко П.И., Попович Н.А., Соловьев С.А.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

E-mail: pavlo\_kyriienko@ukr.net

Процессы селективного каталитического восстановления (СКВ) NO<sub>x</sub> углеводородами и оксигенатами продолжают оставаться в числе интенсивно исследуемых процессов экологического катализа как эффективные технологии удаления NO из газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания, как бензиновых, так и дизельных [1,2]. Среди различных каталитических систем, предложенных для СКВ NO органическими восстановителями, серебряно-алюмооксидные характеризуются высокой активностью и селективностью по N<sub>2</sub> [3,4]. Оксигенаты рассматриваются как наиболее перспективные восстановители NO<sub>x</sub>, поскольку они отличаются большей реакционной способностью по сравнению с углеводородами [3], а также могут быть компонентами моторного топлива [5] и (или) продуктами неполного сгорания топлив.

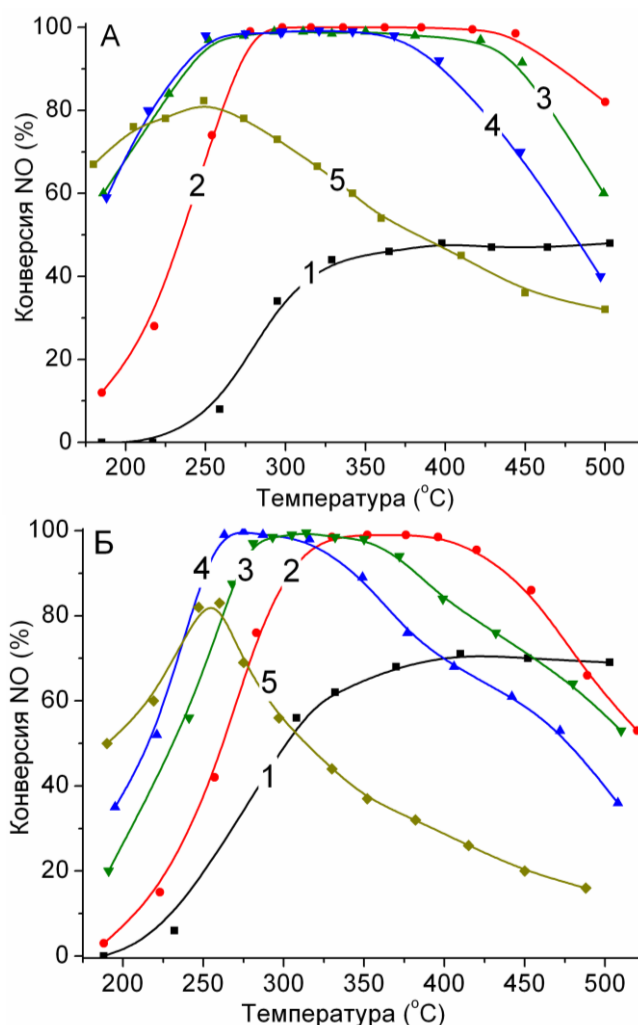
Как правило, в процессах газоочистки используют катализаторы сотовой структуры, в которых активная составляющая нанесена на поверхность керамической или металлической матрицы. Формирование каталитического покрытия с требуемыми физико-химическими, в т.ч. текстурными характеристиками поверхности на структурированных носителях является одной из наиболее сложных задач при разработке катализаторов такого типа.

Активность описанных в литературе структурированных серебряно-алюмооксидных катализаторов СКВ NO<sub>x</sub> C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>(O) ниже, чем массивных. Поэтому разработка методов формирования на поверхности инертного носителя покрытия в виде γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающего собственной активностью в процессах СКВ NO<sub>x</sub>, с последующим нанесением соединений серебра является актуальной задачей.

Нами разработан одностадийный способ формирования покрытия из мезопористого γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с необходимой толщиной на поверхности структурированной матрицы из кордиерита [6]. С использованием этого способа была приготовлена серия Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит катализаторов. Данные катализаторы детально охарактеризованы рядом методов физико-химического анализа: ПЭМ (с электронной дифракцией); СЭМ; РФА; термо-ад(де)сорбция N<sub>2</sub>; УФ-вид., ИК (в том числе с СО и пиридином) и РФЭ спектроскопий [6]. Изучены активность и селективность катализаторов Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит в СКВ NO<sub>x</sub> этанолом и бутанолом [6]. Исследовано влияние концентрации и соотношения компонентов (Ag и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [7,8] на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства поверхности композиции Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6,7], влияние валентного состояния серебра на активность и селективность катализаторов Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит в процессах СКВ NO<sub>x</sub> оксигенатами [6-8].

На рис. 1 приведены результаты исследования Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит катализаторов в СКВ NO этанолом и бутанолом. Как видно разработанные катализаторы обеспечивают высокую активность (конверсия NO 95-100%) в достаточно широком температурном интервале. Активность данных катализаторов в СКВ NO определяется содержанием серебра и оксида алюминия [7,8]. Оптимальным является соотношение компонентов, обеспечивающее стабилизацию серебра преимущественно в виде изолированных катионов (Ag<sup>+</sup>) и (или) субнанокластеров (Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>, где n≤8), входящих в состав кислотных центров типа Льюиса - центров

активации восстановителя [6]. Такие катализаторы сохраняют высокую активность в присутствии паров воды в реакционной газовой смеси [6].



**Рис. 1.** Температурная зависимость конверсии NO в процессе СКВ NO с этанолом(А) и бутанолом(Б). Реакционная смесь (% об.): NO – 0,05; этанол – 0,1 (бутанол – 0,05); O<sub>2</sub> – 10%; остальное – Ar. Объемная скорость потока – 30000 ч<sup>-1</sup>.

#### Литература:

- [1] Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S.// *Sci. Total Environ.* -2010. –V. 408. –P.3976-3989.
- [2] Орлик С.Н., МIRONЮК Т.В., Бойчук Т.М. // *Теорет. експерим. химия.* -2012. –Т. 48, №2. –С.67-87.
- [3] Miyadera T.// *Appl. Catal. B.* -1993. –V. 2. –P. 199-205.
- [4] Shimizu K., Sawabe K., Satsuma A.// *Catal. Sci. Technol.* -2011. –V. 1. –P. 331-341.
- [5] Slating T.A., Kesan J.P.// *GCB Bioenergy.* -2012. –V. 4. –P.107-118.
- [6] Kyriienko P., Popovych N., Soloviev S., Orlyk S., Dzwigaj S. // *Appl. Catal. B: Environ.* -2013. –V. 140-141. –P. 691-699.
- [7] Попович Н.А., Кириенко П.И., Соловьев С.А., Орлик С.Н., Дзвигай С.// *Теорет. експерим. химия.* -2012. –Т. 48, №4. –С. 240-244.
- [8] Popovych N., Kirienko P., Soloviev S., Orlyk S.// *Catal. Today.* -2012. –V. 191. –P. 38-41.

**QSAR APPROACH FOR HETEROCYCLIC AMINES IN PICTET-SPENGLER  
REACTION**

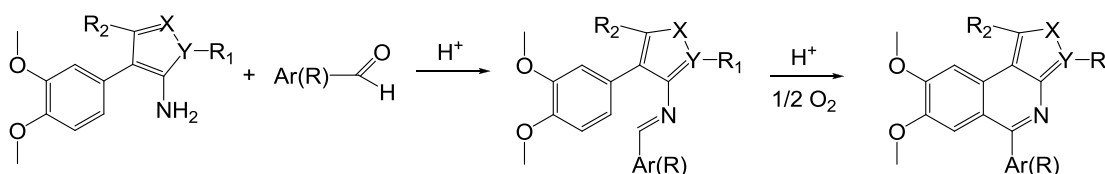
Klyagina A.O.<sup>b</sup>, Serdyuk G.O.<sup>a</sup>, Bogza S.L.<sup>b</sup>, Kasianczuk M.G.<sup>a</sup>, Opeida I.O.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Science, Ukraine

<sup>b</sup> Donetsk National University, Ukraine

E-mail: ann.serdyuk@rambler.ru

Oxidative cyclization of azomethines formed from the amines component (1-carbomethoxy-3-methyl-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-aminothiophene **I**, 5-amino-4-arylpyrazoles **II**, 3-amino-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-2,5-dioxopyrazole **III**) and carbonyl component (2,4-dichlorobenzaldehyde) was studied (see fig.). This reaction proceeds via the Pictet-Spengler protocol [1] and is a convenient method of obtaining new heterocyclic compounds.



**Fig.** Oxidative cyclization, X=S, Y=C — aminothiophene **I** ; X=Y=N — arylpyrazoles **II**; R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>= O, X=N, Y=C — dioxopyrazole **III**

For establishing the detailed mechanism, the order of reaction on the carbonyl component in the interaction **I** (or **III**) with 2,4-dichlorobenzaldehyde was determined to be first for both processes.

The oxygen uptake in the process of oxidative cyclization of azomethines formed from **I–III** and 2,4-dichlorobenzaldehyde was measured volumetrically (see table).

**Table.** Initial rates of oxygen absorption by azomethines formed from **II–III** (0.47 M) or **I** and 2,4-dichlorobenzaldehyde (0.47 M) in TFA, 318 K

Amine component	$W_0 \cdot 10^5, \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$
1-carbomethoxy-3-methyl-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-aminothiophene	44.7*
3-ethyl-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-aminopyrazole	8.9
1,3-dimethyl-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-aminopyrazole	5.7
1-phenyl-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-aminopyrazole	1.5
1-phenyl-3-ethyl-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-aminopyrazole	1.5
3-amino-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-2,5-dioxopyrazole	0.9
1-benzothiazolyl-3-methyl-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-aminopyrazole	0.3

\* results were obtained with 0.029 M and converted to concentration 0.47 M, based on the generality mechanism

It was found that the process is of first order, regardless of the nature of heterocyclic ring in amines component, and the electronic environment of the C=N-bond appeared has a significant effect on the rate of the process.

**Literature:**

[1] B. Kundu, D. Sawant, R.A. Chhabra // J. Comb. Chem. — 2005. — V.7. — P.317-321.

---

---

**THE STRUCTURAL ORGANIZATION OF NANOPHASE CATALYSTS  
PREFERENTIAL CO OXIDATION IN HYDROGEN**Kosmambetova G.R.

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ НАНОФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО В СРЕДЕ ВОДОРОДА**Космамбетова Г.Р.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

E-mail: kosmambetova@ukr.net

Для характеристики нанофазных каталитических систем все активнее используются подходы, методы и терминология современного наноматериаловедения, предусматривающие рассмотрение катализатора, как целостного объекта состоящего из отдельных элементов – компонентов, характер взаимодействия которых определяет его функциональные свойства [1]. В свою очередь, компоненты катализатора, обладают определенной химической природой, а также различной структурой, морфологией и размером, что позволяет, варьируя эти характеристики оказывать влияние на каталитические свойства: активность, селективность, избирательность, стабильность.

В данном докладе такой подход был применен к разработке и исследованию нанофазных оксидных медно-цериевых катализаторов избирательного окисления СО для глубокой очистки водородсодержащих смесей, полученных непосредственно на борту транспортных средств [2]. Показано, что наиболее высокие показатели активности и избирательности процесса достигаются при использовании в качестве носителей катализаторов диоксида циркония. Установлено, что с увеличением температуры прокаливания  $ZrO_2$  от 300 до 1000°C происходит сращивание дефектных наночастиц с образованием большого количества межзеренных границ, что и обуславливает высокую каталитическую активность таких материалов в реакции окисления СО [3]. Независимо от структурных и текстурных характеристик диоксида циркония, в результате нанесения на него активных компонентов образуются наночастицы практически одинакового размера как в случае оксида меди (~30 нм), так и диоксида церия (~10 нм) [4]. Методами РФА и РФЭС установлено, что при последовательном нанесении оксидов церия и меди на циркония происходит их взаимодействие, которое способствует стабилизации окисленного состояния меди  $Cu^{2+}$  в восстановительной реакционной среде. Наибольшее количество  $CuO$  после проведения реакции избирательного окисления СО в среде водорода наблюдается в катализаторах, нанесенных на  $ZrO_2$  с низкой удельной поверхностью, что обусловлено их контактом с диоксидом церия и обеспечивает более высокую каталитическую активность в указанном процессе.

**Литература:**

- [1] U. Heiz, U.Landman (Eds.), Nanocatalysis, Springer, 2007, 504 p.
- [2] Г.Р.Космамбетова, П.Е.Стрижак, Э.М.Мороз, А.В.Гуральский, В.П.Колько, В.И.Гриценко // Каталіз в промисловості. – 2008. – №2. – С. 13-19.
- [3] Г.Р.Космамбетова, П.Е.Стрижак, Э.М.Мороз, Т.Е.Константинова, А.В.Гуральский, В.П.Колько, В.И.Гриценко, И.А.Даниленко, О.А.Горбань // Теор. експерим. химия. – 2007. – Т.43, №2. – С. 96-101.
- [4] А.В.Гуральский, В.П.Пахарукова, Г.Р.Космамбетова, П.Е.Стрижак, Э.М.Мороз, В.И.Гриценко // Теор. експерим. химия. – 2009. – Т.45, №2. – С. 115-120.

**RELATIONSHIP OF ACID-BASE AND CATALYTIC PROPERTIES OF ZIRCONIA  
IN METHANOL CARBOXYLATION TO DIMETHYL CARBONATE**

Yu.N. Kochkin

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

**СВЯЗЬ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА  
ЦИРКОНИЯ В РЕАКЦИИ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА  
В ДИМЕТИЛКАРБОНАТ**

Кочкин Ю.Н.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

E-mail: yukochkin@gmail.com

Диметилкарбонат (ДМК) представляет интерес для современной химической промышленности как альтернативный фосгену и диметилсульфату карбонилирующий и метилирующий агент, а также как добавка при получении высокооктановых экологических моторных топлив. Добавка ДМК к биодизелю существенно снижает выброс таких соединений, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$  [1].

В настоящее время диметилкарбонат получают в промышленности либо окислительным карбонилированием метанола (процесс ENiChem), либо карбонилированием метилнитрита (процесс UBE Industry). Привлекательность синтеза диметилкарбоната путем карбоксилирования метанола заключается в использовании  $\text{CO}_2$  который, как полагают в настоящее время, является основным источником так называемого «парникового эффекта», обуславливающего глобальное изменение климата [2].

Целью настоящей работы было изучение влияния температуры прокалики  $\text{ZrO}_2$  на его структурные и кислотно-основные свойства, и выяснение их связи с каталитическими характеристиками в процессе карбоксилирования метанола. Объектами исследования были образцы диоксида циркония, прокаленные при 300, 350, 400, 450, 500 °C

Кислотно-основные свойства образцов определяли по термодесорбции  $\text{NH}_3$  (кислотность) и  $\text{CO}_2$  (основность) в ступенчатом (квазиравновесном) режиме (метод QE-TD). Расчет энергетики кислотных/основных центров осуществляли методом CONTIN [3]. Каталитические характеристики  $\text{ZrO}_2$  изучали в проточном реакторе при давлении 10 атм в температурном интервале 170-250 °C; загрузка катализатора 1,5 см<sup>3</sup>; скорость подачи метанола 1 ч<sup>-1</sup> (в смеси с  $\text{CO}_2$ ).

В таблице приведены величины суммарной концентрации кислотных(основных) центров, а также значения теплоты адсорбции  $\text{NH}_3(\text{CO}_2)$  при нулевом покрытии поверхности, характеризующие предельную силу кислотных(основных) центров.

**Таблица.** Кислотно-основные характеристики образцов  $\text{ZrO}_2$

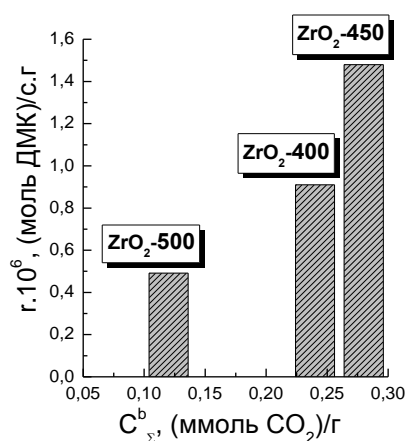
Образец	Суммарная концентрация кислотных центров $C_a$ , ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$	$E_{\text{NH}_3}$ , (zero coverage) кДж/моль	Суммарная концентрация основных центров $C_b$ , ммоль $\text{CO}_2/\text{г}$	$E_{\text{CO}_2}$ , (zero coverage) кДж/моль
$\text{ZrO}_2$ -300	0,54	77,2	0	—
$\text{ZrO}_2$ -350	0,35	77,2	0,83	70,3
$\text{ZrO}_2$ -400	0,47	82,4	0,24	82,9
$\text{ZrO}_2$ -450	0,79	87,7	0,28	88,2
$\text{ZrO}_2$ -500	0,85	82,4	0,12	82,9

Исследования каталитической активности образцов показали, что конверсия метанола в условиях экспериментов не превышает 1%, что обусловлено термодинамическими ограничениями, а также использованием проточного реактора при времени контакта 6 минут и давлении 10 атм, в отличие от автоклавной технологии (время реакции – до десятков часов, дав-

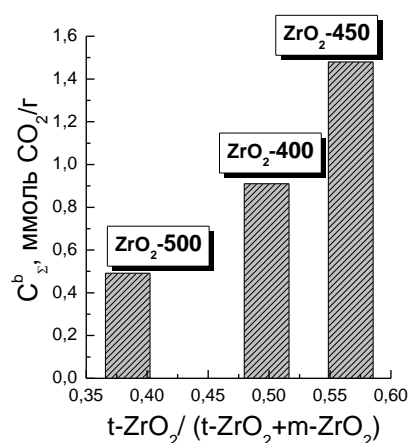
ление 50-200 атм). Синтез диметилкарбоната протекает только в присутствии образцов  $ZrO_2$  с температурами прокалики  $400^{\circ}C$  и выше. Для остальных же наблюдалось исключительно образование побочных продуктов – диметилового эфира, метилформиата и диметоксиметана по реакциям, протекающим без участия адсорбированного диоксида углерода. Наибольшей активностью, максимум которой приходится на температуру  $190^{\circ}C$ , обладает образец  $ZrO_2$ -450, характеризующийся наибольшей концентрацией и силой основных центров. Образцы  $ZrO_2$ -400 и  $ZrO_2$ -500 по этим характеристикам близки: между тем, по активности они различаются весьма существенно.  $ZrO_2$ -500 является наиболее низкотемпературным катализатором синтеза ДМК, в то время, как относительно менее активный  $ZrO_2$ -400 ведет процесс и при температурах выше  $210$ - $230^{\circ}C$ , когда остальные образцы уже неактивны.

Если каталитическая активность  $ZrO_2$  в реакции карбоксилирования метанола в значительной степени определяется способностью поверхностных центров активировать  $CO_2$ , можно ожидать корреляции скорости образования диметилкарбоната с основными характеристиками поверхности. Действительно, такая зависимость имеет место (рис. 1).

Имеются данные, что существенную роль в определении каталитических характеристик диоксида циркония может играть его фазовый состав. Отмечается [4], что тетрагональная фаза диоксида циркония обладает большей адсорбционной емкостью по  $CO_2$  и более высокой основностью, чем моноклинная, поскольку только она характеризуется наличием сильноосновных центров. Как показывает сопоставление, в случае наших образцов наблюдается корреляция суммарной основности образцов и относительного содержания тетрагональной фазы (определенного из соотношения интенсивности полосы  $t-ZrO_2$  и суммы интенсивностей полос  $m$ - и  $t$ -фаз в РФА-спектрах (рис. 2).



**Рис.1.** Связь каталитической активности и концентрации основных центров в  $ZrO_2$



**Рис.2.** Связь основности и относительного содержания тетрагональной фазы в  $ZrO_2$

Таким образом, чем выше вклад тетрагональной модификации в составе диоксида циркония, тем большей основностью характеризуется его поверхность, больше способность к активации  $CO_2$  и следовательно – выше каталитическая активность в процессе карбоксилирования метанола.

#### Литература:

- [1] Dillon D.M, Iwamoto R.Y. US Patent 4,891,049 (1990).
- [2] Xiaoding X., Moulign J.A. // Energy Fuels 1996. -V.10, -P. 305–325.
- [3] Vlasenko N.V., Kochkin Yu.N., Puziy A.M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. -V.253, -P. 192–197.
- [4] Tomishige K., Ikeda Y., Sakaihoru T., Fujimoto K. // J. Catal. 2000. -V.192, -P. 355–362.

**LIQUID-PHASE OXIDATION OF ALKYL- AND CYCLOHEXSYLAROMATIC HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF PHTHALIMIDE CATALYSTS**

Koshel G.N., Sapunov V.N., Kurganova E.A., Romyantseva Y.B., Frolov A.S.  
Yaroslavl State Technical University, Russia

**ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛ- И ЦИКЛОГЕКСИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ФТАЛИМИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Кошель Г.Н., Сапунов В.Н., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Фролов А.С.  
Ярославский государственный технический университет, Россия  
E-mail: koshelgn@ystu.ru

Окисление алкилароматических и циклогексилароматических углеводородов лежит в основе перспективных методов получения разнообразных кислородсодержащих органических соединений, которые находят широкое применение в синтезе полимерных материалов, обладающих комплексом ценных свойств. Подробно изучены и широко реализованы в промышленности «Кумольный» метод получения фенола и ацетона и совместный синтез стирола и оксида пропилена («Халкон-процесс»). Основным недостатком данных процессов в настоящее время является низкая скорость окисления углеводородов до гидропероксидов (ГП). В этой связи, актуальным является поиск условий проведения процесса окисления, которые бы позволили увеличить конверсию исходных углеводородов до ГП при сохранении высоких показателей селективности их образования.

В работе предложено использовать в качестве катализаторов процесса окисления фталимидные соединения. В ходе проведенных исследований установлено, что применение *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) и его структурных аналогов в качестве катализатора позволяет в 1,5-3 раза повысить скорость окисления изопропилбензола и этилбензола, по сравнению со стандартными для промышленности условиями, при селективности образования их ГП 90-95 %.

Разработаны научные и прикладные основы приемлемого для технического использования «Цимольного» способа получения крезолов совместно с ацетоном, базирующегося на использовании доступного сырья – толуола и пропилена (изопропиловый спирт) и успешно апробированной в нефтехимическом синтезе технологии жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов. Найдено, что в присутствии *N*-ГФИ скорость окисления *n*-изопропилтолуола (ИПТ) в 8-10 раз превосходит аналогичные показатели, достигнутые ранее в отсутствие этого катализатора. Селективность образования *трет*-ГП ИПТ составляет 90-95 % до конверсии углеводорода 25-30 %. Методом экстракции водным раствором метанола (эффективность процесса 98 %) был выделен *трет*-ГП ИПТ из продуктов окисления и подвергнут кислотному разложению с образованием крезола и ацетона с выходом 98 % при полной конверсии ГП.

Наряду с усовершенствованием выше указанных процессов в настоящее время активно ведется поиск альтернативных процессов получения крупнотоннажных продуктов органического синтеза. Интерес представляет разработка процесса совместного получения (метил)фенолов и циклогексанона на основе окислительных превращений циклогексилбензола, циклогексилтолуола, циклогексилксилола и изопропилциклогексилбензола. Изучено влияние различных технологических факторов на скорость окисления данных углеводородов и количество образовавшегося гидропероксида как в присутствии инициатора ГП ИПБ, так и катализатора *N*-ГФИ и его структурных аналогов. Определено, что и в случае циклогексилароматических углеводородов *N*-ГФИ позволяет повысить их скорость окисления и конверсию примерно в 2-2,5 раза при сохранении высокой селективности образования ГП.

Изучены кинетические закономерности процесса жидкофазного окисления углеводородов в присутствии *N*-ГФИ и его аналогов, обоснован механизм протекания реакции, дана оценка роли в фталимидных соединениях в процессе жидкофазного окисления органических соединений до ГП.

**PHYSICO-CHEMICAL BASIS OF THE MODELLING OF THE LIQUID-PHASE CATALYTIC NITRATION PROCESS OF AROMATIC COMPOUNDS**

Kondratov S., Krasylnikova A.

Institute of Chemical Technology Volodymyr Dahl's East Ukrainian National University

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Кондратов С.А., Красильникова А.А.

Институт химических технологий

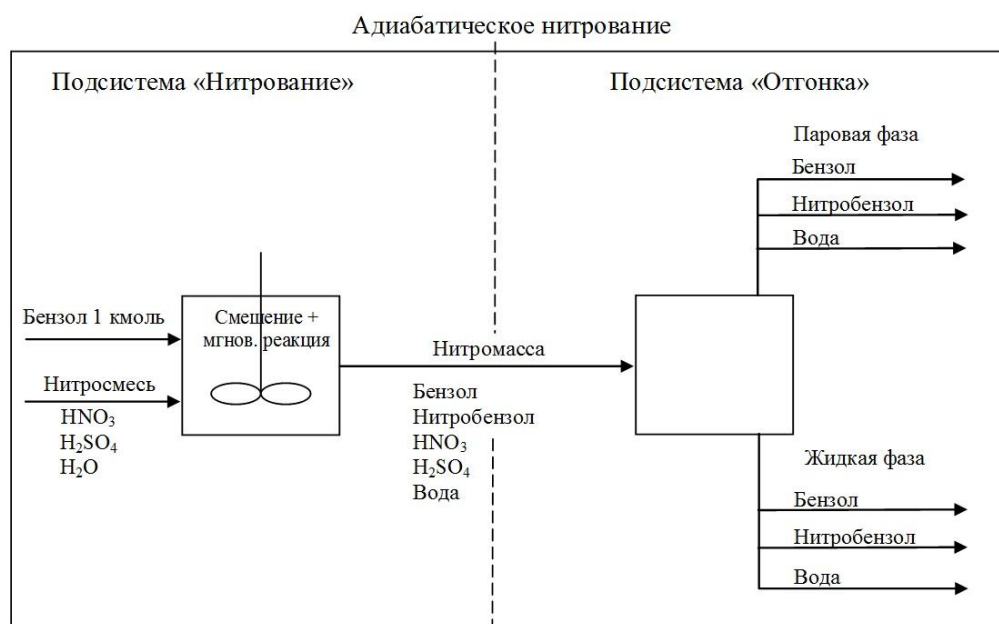
Восточноевропейского национального университета имени Владимира Даля

E-mail: kondratovsa@gmail.com

*Разработана имитационная компьютерная модель стационарного процесса непрерывного кислотно-каталитического адиабатического нитрования ароматических соединений, сопровождающегося отгонкой части реакционной массы.*

Процессы нитрования широко используются для получения ароматических нитросоединений, исходных веществ в синтезе полимеров, красителей, взрывчатых веществ и органических полупродуктов. Промышленный метод получения ароматических нитросоединений – нитрование в среде смеси серной и азотной кислоты. В настоящее время наибольший практический интерес представляет адиабатическое нитрование ароматических соединений в смеси серной и азотной кислот, позволяющее использовать тепло реакции нитрования для регенерации серной кислоты, что позволяет уменьшить энергоемкость процессов и сократить количество отходов [1-5]. Актуальной проблемой является разработка на основе физико-химических данных математических моделей процессов адиабатического нитрования, пригодных для проектирования промышленных установок. Целью настоящей работы является разработка физико-химического подхода к разработке математической модели адиабатического мононитрования бензола и толуола ароматических соединений в стационарном режиме, исследование свойств модели и ее компьютерной реализации.

Стационарный процесс нитрования, наиболее интересный с точки зрения практики, рассматривали с позиций химической термодинамики и системного анализа. Систему «Адиабатическое нитрование» можно представить в виде двух последовательно связанных подсистем: «Нитрование» и «Отгонка» рисунок 1 [6].



**Рис. 1.** Система «Адиабатическое нитрование»



Разработана имитационная компьютерная модель в соответствии со следующим алгоритмом:

В подсистему вводили малую порцию (0,01 моль) реагентов: нитросмеси и ароматического соединения (мольное соотношение азотная кислота нитросмеси: ароматическое соединение от 1:1,1 до 1:1,5) в расчете на 1 моль  $\text{HNO}_3$ . Задавали шаг  $h = 0,0001-0,1$  моль - количество продуктов, отогнанных из реактора;

На каждом шаге вычислительного процесса рассчитывали ожидаемую температуру реакционной смеси ( $t_{\text{ож}}$ , °C) на выходе из подсистемы «Нитрование» (на входе в подсистему «Отгонка») и температуру кипения реакционной смеси ( $t_{\text{кип}}$ , °C. Если выполнялось условие:  $t_{\text{ож}} \leq t_{\text{кип}}$  которое свидетельствовало, что в системе не хватает тепла для испарения и отгонка невозможна – дальнейшие вычисления не проводили (решения нет). Если условие не выполнялось – проводили следующие вычисления:

1) задавали малый расход паровой фазы, выведенной из подсистемы «Отгонка» в результате испарения;

2) рассчитывали состав паровой фазы: мольные доли ароматического соединения, нитросоединения, воды и ее мольную энтальпию  $h_{\text{пар}}$ , кДж/кмоль;

3) исходя из п.2, уменьшали количество кмоль ароматического соединения, нитросоединения и воды в жидкой фазе ;

4) рассчитывали температуру кипения полученного состава, возвращались на п. 2) с новыми значениями входных параметров (состава и энтальпии) и производили расчеты до тех пор, пока не начинало выполняться условие  $t_{\text{ож}} - t_{\text{кип}} < \varepsilon = 0,1^\circ \text{C}$

В результате моделирования получили состав жидкой фазы, у которой температура равна температуре ее кипения при заданном давлении. Одновременно получили количество и состав паровой фазы, испарившейся за счет избыточной энергии, полученной в процессе нитрования.

При моделировании получены следующие результаты:

а) температура нитрования в условиях стационарного процесса составляет, в зависимости от избытка ароматического соединения, 140-180°C, что соответствует литературным [7] и патентным [1-4] данным;

б) с паровой фазой уходит до 50 % нитросоединения (в смеси с ароматическим соединением и водой). При этом в кубе остается только нитросоединение в смеси с отработанной кислотой;

в) отработанная кислота с концентрацией 79-80% масс., потенциально пригодная без дополнительного концентрирования для приготовления стандартной нитросмеси.

Полученные результаты могут быть использованы при проектировании установок адиабатического нитрования.

#### Литература:

- [1] Quardos P. A., Nuno M. C. Oliveira, Cristina M. S. G. Baptista // Chem. Eng. Journal. 2005. - №108. – p.1-11
- [2] Verner Alexanderson et al. // United States Patent. 1978. - №4,091,042
- [3] Andreas Rausch et al. // United States Patent. 2009. - №US2009/0187051 A1
- [4] Jurgen Munnig, Bernd Pennemann et al. // United States Patent. 2013. - №US2013/8,357,827 B2
- [5] Беркман Б. Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов. //М.: Химия. 1964. – С. 344
- [6] Кондратов С.А., Красильникова А.А. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2013. – 3/6 (63). – С.16-20
- [7] Жилин В.Ф., Збарский В.Л. // Рос.хим.ж. 2006. – т.Л. – №3 – С. 104-115

# METAL EXCHANGE REACTION IN THE PORPHYRIN COMPLEXES: INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE CATALYSIS REACTION OF COMPLEXATION

Lazareva N.V., Berezin D.B., Shukhto O.V.

Institute of macrocyclic compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
Russia

## МЕТАЛЛООБМЕН В КОМПЛЕКСАХ ПОРФИРИНОВ: ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Лазарева Н.В., Березин Д.Б., Шухто О.В.

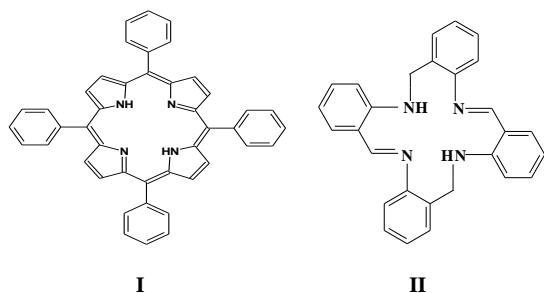
Научно-исследовательский институт макрогетероциклов  
Ивановского государственного химико-технологического университета, Россия  
E-mail: nad.lazareva@gmail.com

Реакции металлообмена (МО, 1) находят широкое применение в синтезе сложных металлоорганических и координационных соединений, например, при получении гетерометаллических биядерных металлопорфиринов (МР) и супрамолекулярных структур на их основе, для создания флуоресцентных маркеров в биомедицине, в катализе реакций координационно-го взаимодействия [1,2].

Реакции металлообмена (МО) относятся к числу сложных координационных взаимодействий, протекающих по общей схеме (1)



и предполагающих диссоциацию связей M-L в составе исходного комплекса, образование новых связей M'-L, а также сопровождающееся распадом одних и образованием других сольваток комплексов солей.

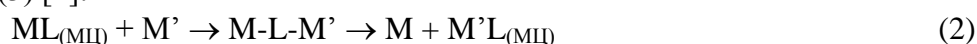


I

II

Реакции МО в комплексах с жесткими (например, порфиринами (I) и фталоцианинами) и нежесткими (в частности, неароматическими азамacroгетероциклами (II)) макроциклическими лигандами значительно отличаются по условиям проведения, стехиометрическим механизмам процесса и т.д.

Обычно реализуется два типа механизмов обмена  $L_{(MЦ)}$  в реакции (1) – ассоциативный (2) и диссоциативный (3) [1]:



Металлообмен происходит, если в ходе реакции образуются более термодинамически устойчивые комплексы. У лабильных комплексов порфиринов (МР) и фталоцианинов (МРс) со значительным вкладом ионных связей ( $M = Li, Na$ ) реакция (1) с солями  $p, d$  и  $f$  – металлов протекает с наибольшей скоростью и часто используется в синтезе стабильных МРс и МР, образование которых напрямую из лиганда и соли металла затруднено [2]. Среди  $p$ - и  $d$ -элементов обмену относительно легко подвергаются  $Mg(II), Pb(II), Mn(II), Hg(II), Cd(II)$ .

Как правило, металлообмен происходит на порядки быстрее по сравнению с реакцией комплексообразования, а его скорость в комплексах МР уменьшается в ряду металлов:  $Li, Na \gg Hg(II) > Cd(II) > Mg(II) \gg Zn(II)$ .

В докладе обсуждаются кинетические характеристики реакции (1,  $ML = CdP$ ) в зависимости от природы макроциклического комплекса и соли металла, свойств растворителя, а также возможности применения полученных авторами данных в катализе реакций комплексообразования.

### Литература:

- [1] Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. - Киев: Наукова Думка, 1985, 356 с.  
[2] Hambright P., Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. Chemistry of water soluble porphyrins. In: The porphyrin handbook. - Academ. Press: New York, 2000. Vol. 3. P. 129.

**REACTION OF THE H-ATOM ABSTRACTION FROM BENZYLIC C-H BONDS OF THE POLYCYCLIC ALKYLARENES BY THE PHTHALIMIDE-N-OXYL RADICAL**

Opeida I.O., Litvinov Yu.E., Kushch O.V., Kompanets M.O.

L.M. Litvinenko Institute of physico-organic and coal chemistry of NASU, Ukraine

**РЕАКЦИИ ОТРЫВА АТОМА ВОДОРОДА ОТ БЕНЗИЛЬНЫХ С-Н СВЯЗЕЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКИЛАРЕНОВ ФТАЛИМИД-N-ОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ**

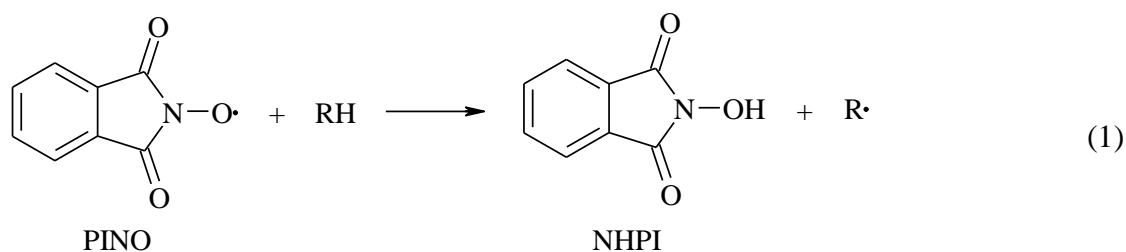
Опейда И.А., Литвинов Ю.Е., Кушч О.В., Компанец М.А.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

E-mail: nhpi@rambler.ru

N-гидроксифталимид (NHPI), его производные и каталитические системы на их основе привлекают повышенное внимание исследователей благодаря их высокой эффективности в процессах функционализации органических соединений в мягких условиях ( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 атм) [1, 2]. Процесс протекает с высокой конверсией и селективностью по радикально-цепному механизму с регенерацией NHPI в каждом цикле. Обрыв осуществляется в результате рекомбинации пероксирадикалов. NHPI обладает активностью в реакциях инициирования и продолжения цепи, не участвует в обрыве, а также не катализирует распад образующихся гидропероксидов, что очень важно при создании технологий синтеза гидропероксидов путем жидкофазного окисления алкилбензолов.

Одной из основных реакций процесса окисления в присутствии NHPI является отрыв атома водорода фталимид-N-оксильным радикалом (PINO), образующимся *in situ* из NHPI, от С-Н связей. Кинетические исследования этой реакции дают ценную информацию о реакционной способности радикала по отношению к органическим субстратам и, в конечном итоге, позволяют оптимизировать процессы окисления, катализируемые NHPI. PINO способен с высокой селективностью отрывать атом водорода от С-Н связи алкилбензолов с образованием соответствующих алкильных радикалов



Для кинетических исследований выбран ряд алкилароматических углеводородов с широким диапазоном энергий диссоциации реакционноспособных бензильных С-Н связей (тетралин, аценафтен, флуорен, толуол, этилбензол, кумол, циклогексилбензол, *n*-ксилон). С помощью УФ-видимой спектроскопии (для PINO  $\lambda_{\text{max}} = 382\text{ нм}$ ,  $\epsilon = 1.46 \cdot 10^3\text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$ ) были измерены парциальные константы скорости второго порядка реакции отрыва атома водорода радикалом PINO от RH при разных температурах и рассчитаны активационные параметры (табл. 1). Показано, что зависимость энергии активации от энергии диссоциации С-Н связи для толуола, этилбензола, кумола, циклогексилбензола и *n*-ксилола является линейной, энтропия активации реакции и предэкспоненциальные множители в расчете на одну реагирующую связь остаются постоянными. Подобные корреляции позволяют сделать вывод о влиянии термодинамического фактора на реакционную способность алкиларенов в реакциях с PINO. Вместе с тем обнаружено, что тетралин, аценафтен и флуорен обладают большей реакционной способностью по сравнению с алкилбензолами.

**Таблица 1.** Активационные параметры реакции отрыва атома водорода радикалом PINO от молекул алкиларенов

Субстрат	BDE, кДж/моль [3]	$E_a$ , кДж/моль	A	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
Тетралин	341.9	22.1	$9.06 \cdot 10^4$	-157.9
Флуорен	343.1	22.3	$8.69 \cdot 10^4$	-158.4
Аценафтен	351.3	24.4	$1.47 \cdot 10^5$	-154.1
Циклогексилбензол	356.4	26.8	$2.32 \cdot 10^4$	-169.9
Этилбензол	357.3	27.2	$2.10 \cdot 10^4$	-170.7
Дибензил	364.1	29.1	$2.41 \cdot 10^4$	-169.6
<i>n</i> -Ксилол	372.5	31.5	$2.43 \cdot 10^4$	-169.5
Толуол	375.5	32.6	$2.33 \cdot 10^4$	-169.7

Структурной особенностью полициклических алкиларенов - тетралина, аценафтена и флуорена - является то, что реакционноспособная С-Н связь входит жестко в цикл, лишена вращательной степени свободы, которую она имеет в этил- или метил-замещенных бензолах. Для этих субстратов энтропия активации по абсолютной величине меньше, а предэкспоненциальный множитель больше, чем, например, для этилбензола. Поэтому можно предположить, что для тетралина, аценафтена и флуорена энтропийный фактор обуславливает большую реакционную способность по сравнению с алкилбензолами, где алкильная группа способна вращаться. Подобные зависимости наблюдались для реакций отрыва атома водорода пероксирадикалами от молекул аценафтена и других полициклических углеводородов. При близких энергиях рвущейся связи отсутствие внутреннего вращения алкильных групп приводит к заметному повышению энтропии реагентов, что обуславливает их большую реакционную способность вследствие увеличения энтропии активации реакции.

Теоретическая оценка энтропийного вклада вращения реакционноспособной группы проводилась на примере группы  $-\text{CH}_3$ , рассматриваемой в виде объемного волчка. Вклад в энтропию, обусловленный вращением группы  $-\text{CH}_3$ , определяется формулой (2):

$$S_r = R \ln(Q) + \frac{1}{2} R, \quad (2)$$

где  $S_r$  – энтропия, обусловленная вращением группы  $-\text{CH}_3$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $Q$  – статистическая сумма, связанная с вращением группы  $-\text{CH}_3$  [4]. Вклад в энтропию, обусловленный вращением группы  $-\text{CH}_3$ , составляет  $12,15 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, структура полициклических алкилароматических углеводородов влияет на их активность по отношению к радикалу PINO. Потеря одной внутримолекулярной степени свободы, обусловленной вращением реакционной группы, увеличивает энтропию активации в среднем на  $12,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и приводит к повышению реакционной способности в реакции отрыва атома водорода радикалом PINO.

#### Литература:

- [1] Miniski F., Recupero F., Pedulli G.F. et al. // J. Molec. Catal. A: Chem. 2003. Vol. 204-205. P. 63-90.
- [2] Куц О.В. // ТЭХ. 2012. Т. 48. №4. С. 235-239.
- [3] Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Yu-Ran Luo. CRC Press / Taylor & Francis Group. 2007.
- [4] Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии: Учеб. Пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1982. 455 с., ил.

## TETRAETHYLAMMONIUM HALIDES IN CATALYTIC REACTIONS OF THE OPENING OF THE OXYRAN CYCLE BY CARBOXYLIC ACIDS AND PHENOLS

Malysh O.V., Pidgora M.K., Shved O.M.

Donetsk National University, Ukraine

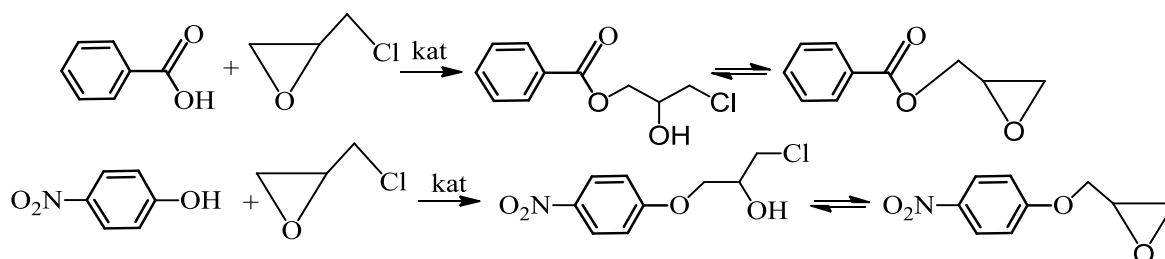
## ГАЛОГЕНІДИ ТЕТРАЕТИЛАМОНІЇ В КАТАЛІТИЧНІЙ РЕАКЦІЇ РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ ТА ФЕНОЛАМИ

Малиш О.В., Підгора М.К., Швед О.М.

Донецький національний університет, Україна

E-mail: kotparamon@mail.ru

Реакція фенолів та карбонових кислот з 1-хлор-2,3-епоксипропаном (епіхлоргідрин, ЕХГ) має широке практичне застосування, зокрема в синтезі мономерів епоксидних смол, які застосовуються в різноманітних галузях промисловості. Ефективними каталізаторами розкриття оксиранового циклу такими нуклеофільними реагентами, як бензойна кислота та 4-нітрофенол, є галогеніди тетраалкіламонію (ТА) та третинні аміни. Основні властивості ТА майже на 20 порядків нижчі, а каталітична активність трохи вища, ніж у відповідних амінів.



Метою даної роботи є вивчення кінетичної поведінки броміду, йодиду та хлориду тетраетиламонію в реакції гідроксилвмісних нуклеофілів (4-NO<sub>2</sub>-фенол та бензойна кислота) з епіхлоргідрином. Дослідження проводили в надлишку ЕХГ, що є одночасно і субстратом, і розчинником при 50-60<sup>0</sup>С. За ходом процесу слідкували по зміні концентрації гідроксилвмісного нуклеофіла методом потенціометричного кислотно-основного титрування. Кінетика витрачання та відновлення галогенідів тетраетиламонію контролювалась по зміні концентрації галогенід-аніону методом потенціометричного, аргентометричного титрування.

На основі експериментальних даних, що описують кінетику реакцій (1) та (2) були розраховані спостережувані та каталітичні константи швидкості, встановлено порядок реакції за каталізатором та нуклеофільним реагентом, оцінені термодинамічні характеристики реакції. Встановлено, що вміст галогенід-аніону протягом реакції спочатку різко знижується, а потім поступово збільшується, наближаючись до початкової концентрації каталізатору. Отримані результати надають додаткову інформацію щодо поведінки солей тетраалкіламонію та дозволяють деталізувати їх роль в механізмі каталітичної реакції розкриття оксиранового циклу нуклеофільними реагентами. Співставлення розрахованих при різних температурах констант швидкості дозволило оцінити активаційні параметри реакції (енергію активації, ентальпію та ентропію активації) для реакції за участю різних галогенідів тетраалкіламонію. Зроблені припущення щодо механізму каталітичної дії солей тетраалкіламонію в реакціях оксиранових сполук з протонвмісними нуклеофільними реагентами різної природи.

**ESTERIFICATION OF ACETIC ACID WITH C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF METAL SALTS**

Melnyk S.R., Dziniak M.B., Melnyk Yu.R., Semeniv T.I.  
Lviv Polytechnic National University, Ukraine

**ЕСТЕРИФІКАЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ СПИРТАМИ C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ**

Мельник С.Р., Дзін'як М.Б., Мельник Ю.Р., Семенів Т.І.  
Національний університет «Львівська політехніка», Україна  
E-mail: st\_melnyk@yahoo.com

Застосуванню солей металів як каталізаторів естерифікації присвячено чимало сучасних наукових публікацій. Перевагою апротонних каталізаторів є зменшення в їхній присутності частки побічних реакцій, можливість багаторазового застосування солі у технологічному процесі та достатньо висока каталітична активність [1-4].

Нами досліджено естерифікацію оцтової кислоти (ОК) аліфатичними спиртами C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, каталізовану органічними і мінеральними солями металів. Вивчено вплив природи катіону і його лігандного оточення на технологічні показники процесу.

Реакцію естерифікації вивчали у періодичних умовах з відгонкою реакційної води з реактора до припинення її накопичення в пастці Діна-Старка. У реакційній суміші та в органічній і водній фазах, які відганялися під час реакції, визначали кислотні числа, за якими розраховували конверсію ОК. Як каталізатори використовували перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонати, пентадецилсульфати, *n*-толуолсульфати, ацетати, оксалати, сукцинати, адипінати, стеарати, нітрати, сульфати, хлориди алюмінію, цинку, стануму, нікелю, купруму, кобальту, берилію, кальцію, барію, стибію, плюмбуму. Для порівняння ряд дослідів виконано з використанням каталізатора – *n*-толуолсульфо- і перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти.

Проведені дослідження вказують на те, що вирішальний вплив на перебіг та технологічні показники процесу естерифікації має природа каталізатора, а насамперед лігандне оточення катіону металу. Наявність електрофільних лігандів, таких як перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонат- і *n*-толуолсульфатаніон і меншою мірою пентадецилсульфатаніон, які зменшують на катіоні електронну густину *i*, водночас, сприяють розчиненню солі в органічному субстраті, суттєво підвищує її каталітичну активність [5,6]. Солі, до складу яких входять аніони мінеральних кислот та моно- і дикарбонових кислот, є менш активними каталізаторами, як правило внаслідок гіршої розчинності в субстраті або за рахунок нижчої електрофільності ліганду. Також встановлено, що мінімальну каталітичну активність у процесі одержання алкілацетатів виявляють лужні та лужноземельні метали, а також ряд *p*-металів, солі яких обмежено розчинні у реакційній суміші. Максимальною активністю володіють катіони амфотерних *s*-елементів (зокрема алюмінію та меншою мірою берилію), а також деяких *d*-елементів (купруму, кобальту, цинку), перфтор(4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонати, пентадецилсульфати і *n*-толуолсульфати яких за активністю не поступаються відповідним кислотам.

**Література:**

- [1] Otera J. Esterification. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003. – 303 p.
- [2] Process for the production of metal salts of trifluoromethane sulphonic acid and their use as esterification catalysts : пат. WO049556 Germany: МКИ C07 C303/32, C07 C67/03, C07 C67/08, C07 C309/01 / Finmans P., Hoell D., Vossler H.-J., Rozek M., Green M. (США); SASOL Germany GMBH. – International Application №PCT/EP2004/013107 ; заявл. 18.11.2004 ; опубл. 02.06.2005.
- [3] Li Gang, Pang Wenhui // Кинетика и катализ. – 2010. – Том 51, №4. –С.583-589.
- [4] Gan Mengyu, Pan Deng, Ma Li, Hong Jianbing // Chinese Journal of chemical engineering. –2009. –№17(1). – P.83–87.
- [5] Дзін'як М.Б., Мельник С.Р., Шараєв К.О. // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – №2/6(56). – С. 37-39.
- [6] Дзін'як М.Б., Мельник С.Р., Старчевський В.Л. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. –2012 –№726. –С.169-171.

## NITROGEN-CONTAINING ORGANIC ADDITIVES IN THE PROCESS OF CYCLOHEXANE OXIDATION

Mudryy S.O., Reutsky V.V., Ivashchuk O.S., Suprun O.O.  
Lviv Polytechnic National University, Ukraine

## АЗОТОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ ДОБАВКИ В ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Супрун О.О.  
Національний університет «Львівська політехніка», Україна  
E-mail: mso1984tm@mail.ru

Існує ряд робіт, що свідчать про ефективність застосування азотовмісних органічних добавок до каталізатора в процесах рідинно-фазного окиснення вуглеводнів, наприклад [1]. В їх присутності селективність гомогенно-каталітичного процесу окиснення циклогексану (ЦГ) до суміші циклогексанолу (ЦОЛ) та циклогексанону (ЦОН) зростає на 5 ÷ 10% (абс.) та змінюється співвідношення [ЦОЛ]/[ЦОН] в широкому діапазоні значень.

Зважаючи на вищенаведені дані, було досліджено процес окиснення ЦГ в присутності бінарних каталітичних системи в складі нафтенату кобальту (НК) та ряду азотовмісних добавок, серед яких: тетраетиламоній йодид (ТЕАЙ), біс-2-ціанетилловий етер (ЦЕЕ), L<sub>1</sub>L<sub>1</sub>-(трис-бетаціанетил) ацетофенон (БЦАФ) та тетрабутиламоній бромід (ТБАБ). Процес проводили при тиску P = 1,0 МПа, температурі T = 418 К, концентрації нафтенату кобальту C(НК) = 5,0•10<sup>-4</sup> моль/л та мольному співвідношенні [НК]/[Добавка] = 1:1. Результати порівнювали з аналогічними отриманими в присутності чистого НК, при конверсії сировини K~4% (табл.1).

**Таблиця 1.** Селективності процесу окиснення циклогексану в присутності бінарних каталітичних систем та індивідуального нафтенату кобальту

Каталітичні системи	K ~ 4%					
	S <sub>AK</sub> , %	S <sub>ДЦА</sub> , %	S <sub>ГПЦГ</sub> , %	S <sub>ЦОЛ</sub> , %	S <sub>ЦОН</sub> , %	[ЦОЛ]/[ЦОН]
НК	15,7	15,9	5,1	42,9	20,3	2,1
НК + ЦЕЕ	18,8	7,5	6,8	41,6	25,3	1,6
НК + ТЕАЙ	5,73	29,6	8,9	36,3	19,5	1,9
НК + ТБАБ	10,6	25,5	12,7	36,6	14,6	2,5
НК + БЦАФ	10,8	19,8	11,0	39,5	18,9	2,1

*Примітки:* S<sub>AK</sub> – селективність за кислотами, %; S<sub>ГПЦГ</sub> – селективність за пероксидами, %; S<sub>ДЦА</sub> – селективність за дициклогексиладипінатом, %; S<sub>ЦОЛ</sub> та S<sub>ЦОН</sub> – селективності за циклогексанолом та циклогексаноном відповідно, %.

З отриманих результатів бачимо, що найбільш ефективною виявилась добавка ЦЕЕ, в її присутності досягнуто найвищих показників сумарної селективності за ЦОЛ та ЦОН, найнижчого вмісту естерів ДЦА, при цьому співвідношення ЦОЛ/ЦОН змістилося в бік накопичення кетону, порівняно з результатами отриманими в присутності чистого НК. Застосування ТБАБ, БЦАФ та ТЕАЙ сприяють накопиченню естерів та пероксидних сполук в реакційному середовищі (табл.1).

Імовірно, що каталітичний вплив азотовмісних добавок пов'язаний з наявністю в них груп: –C≡N, –COR та галогенів, які проявляють електроноакцепторні властивості. Це, в свою чергу, веде до зсуву електронної хмари в їх бік, що в значній мірі може впливати на координацію металу змінної валентності (кобальту) під час утворення активного комплексу

### Література:

- [1] Vikram Govindam. Modeling Liquid-Phase Cyclohexane Oxidation / Industr.& Engin.Chem.Res. – India – 2007 – P.6891-6898.

**SELECTIVE CONVERSION OF DIHYDROXYACETONE-ETHANOL MIXTURE INTO ETHYL LACTATE OVER AMPHOTERIC  $ZrO_2-TiO_2$  CATALYST**

Mylin A., Levytska S., Brei V.

Institute for Sorption and Endoecology Problems the National Academy of Sciences of Ukraine

**СЕЛЕКТИВНАЯ КОНВЕРСИЯ СМЕСИ ДИГИДРОКСИАЦЕТОН-ЭТАНОЛ В ЭТИЛЛАКТАТ НА АМФОТЕРНОМ  $ZrO_2-TiO_2$  КАТАЛИЗАТОРЕ**

Мылин А., Левицкая С., Брей В.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

E-mail: m.artur@i.ua

Этиллактат в настоящее время находит достаточно широкое применение в качестве экологически приемлемого растворителя, который получают из возобновляемого сырья – молочной кислоты и этанола. В последние годы появились работы по получению этиллактата из дигидроксиацетона на титансиликатах TS-1 и Ti-MCM-41 [1]. В данном сообщении излагаются результаты по трансформации этанольных растворов дигидроксиацетона в этиллактат на кислотных и амфотерном  $ZrO_2-TiO_2$  катализаторах.

В качестве катализаторов тестировали сульфокатионит Amberlyst 15 и смешанные оксиды: кислотный  $ZrO_2-SiO_2$  ( $Zr:Si = 1:2$ ,  $S = 360 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $[BH] = 1,7 \text{ ммоль/г}$ ,  $H_0 \geq -11,35$ ) [2] и амфотерный  $ZrO_2-TiO_2$ . Образцы  $ZrO_2-TiO_2$  ( $0,17 \leq Zr/Ti \leq 6$ ) были синтезированы золь-гель методом с использованием  $ZrOCl_2$  и  $TiOCl_2$ .

Эксперименты проводили во вращающемся автоклаве и в проточном реакторе ( $120-150^\circ\text{C}$ ;  $0,9 \text{ МПа}$ ) с использованием 5-8% растворов дигидроксиацетона в осушенном этаноле.

Продукты реакции анализировали методами  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии (Bruker Avance 400) и газовой хроматографии (Chrom-5 с 50 м капиллярной колонкой).

Результаты анализа продуктов, полученных на типичных твердых кислотах – Amberlyst 15 и  $ZrO_2-SiO_2$ , показывают, что при 100% конверсии дигидроксиацетона основным продуктом является полуацеталь метилглиоксаля  $CH_3COCH(OH)(OC_2H_5)$  ( $\delta = 202, 95, 63, 25, 15 \text{ ppm}$ ), селективность по которому составляет 60–80%. Изомеризация полуацетала в этиллактат протекает на твердых основаниях, что подтверждает такой эксперимент. Полученный на кислотном катализаторе продукт, с 15% содержанием этиллактата, был повторно нагрет до  $100^\circ\text{C}$  в автоклаве, но в присутствии твердого основания – гидроталькита. В результате выход лактата повысился до 60%. Следовательно, для селективного превращения дигидроксиацетона в этиллактат необходим амфотерный катализатор.

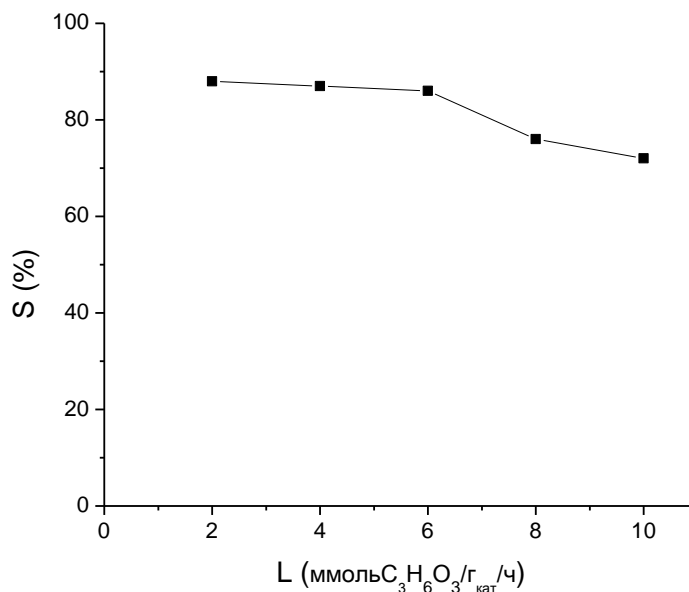
В качестве такого катализатора был применен амфотерный  $ZrO_2-TiO_2$  оксид. Найдено, что этот оксид катализирует как дегидратацию тестовой молекулы 2-метил-3-бутин-2-ола (МВОН) в 3-метил-3-бутен-1-ина с участием кислотных центров, так и ее деструкцию до ацетилена и ацетона на основных центрах.

Синтезированные образцы  $ZrO_2-TiO_2$  характеризуются развитой поверхностью ( $160-300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и относятся к мезопористым материалам со средним диаметром пор 3–8 нм. Определенные индикаторным методом значения функций кислотности  $H_0 \geq +1,5$  и  $H_- \leq +7,2$  для  $ZrO_2-TiO_2$  указывают на наличие на его поверхности как слабокислотных ( $0,7 \text{ ммоль/г}$ ), так и слабоосновных центров ( $0,5 \text{ ммоль/г}$ ).

Применение  $ZrO_2-TiO_2$  оксида позволило повысить содержание этиллактата ( $\delta = 176, (175), 67, 62, 20, 14 \text{ м.д.}$ ) в продуктах реакции до 88-72% (Рис. 1). Это значительно выше значений (13–30%), полученных авторами [1] на титансиликатах.

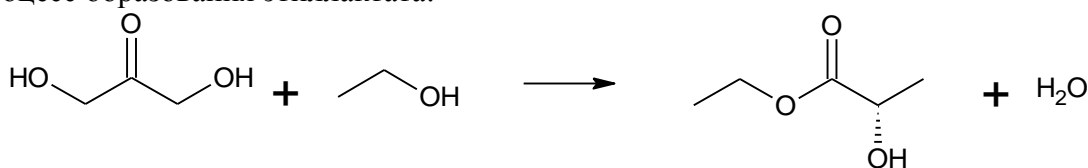
Показано, что при нагрузке на катализатор в  $6 \text{ ммоль } C_3H_6O_3/\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$  при  $140^\circ\text{C}$  активность катализатора снижается на 15% после 7 ч работы





**Рис. 1.** Селективность по этиллактату на  $ZrO_2-TiO_2$  с соотношением 1:3 при различных нагрузках на катализатор (140 °С, 0,9 МПа)

Процесс образования этиллактата:



включает несколько стадий. В начале, на кислотных центрах катализатора происходит изомеризация дигидроксиацетона в глицириновый альдегид, который дегидратируется до пировиноградного альдегида. Метилглиоксаль образует с этанолом полуацеталь. Далее на основных центрах катализатора протекает изомеризация полуацетала в этиллактат.

Таким образом, показано, что на кислотных катализаторах основным продуктом конверсии дигидроксиацетона является полуацеталь метилглиоксаля, а на амфотерном  $ZrO_2-TiO_2$  оксиде – этиллактат, выход которого достигает 88% при 140°С.

#### Литература:

- [1] Lin K., Li L., Sels B. F., Jacobs P. A., Pescarmona P. P. // Catal. Today. 2011.-V.173.-P.89.  
 [2] Inshina E. I., Shistka D. V., Telbiz G. M., Brei V.V.// Chem. Phys. Technol. Surface. 2012.-V.20, No.4.-P.395-400.

---

---

**AMPLIFICATION OF THE WORKING RANGE AND THE CONVERSION  
COEFFICIENT OF THE CHLORINE SENSOR BY HOMOGENEOUS MEDIATOR  
CATALYSIS**

Linyucheva O.V., Buket O.I., Nagorniy O.V., Linyuchev O.G. Kosogin O.V.  
National technical university of Ukraine "Kiyv politechnical institute"

**РАСШИРЕНИЕ РАБОЧЕГО ДИАПАЗОНА И УВЕЛИЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА  
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СЕНСОРА ХЛОРА ПРИ ПОМОЩИ ГОМОГЕННОГО  
МЕДИАТОРНОГО КАТАЛИЗА**

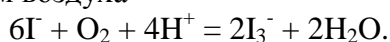
Линючева О.В., Букет А.И., Нагорный А.В., Линючев А.Г., Косогин А.В.  
Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"  
E-mail: o.nagorniy@kpi.ua

Для безопасности транспортировки хлора и контроля технологических процессов необходимы газоаналитические устройства на основе электрохимических сенсоров с широким диапазоном измерений (до 3000 ПДК) и большим коэффициентом преобразования. На основе собственных фундаментальных исследований и разработанной унифицированной серии НТУУ «КПИ» созданы сенсоры хлора с диапазоном измерения 0 – 50 ppm и коэффициентом преобразования 1,5 мкА/ppm. Детальные исследования базового сенсора показали, что для увеличения рабочего диапазона и коэффициента преобразования необходимо изменить природу взаимодействия хлора с электролитом.

Химическое взаимодействие хлора из хлоровоздушной смеси с электролитом сенсора, возможно осуществить введением в электролит медиатора, который обратимо окисляется хлором и восстанавливается на рабочем электроде, формируя токовый сигнал. При этом необходимым условием является то, чтобы кислород на рабочем электроде восстанавливался с низкой скоростью, иначе его восстановление вызывает высокий фоновый ток. Так как в электрохимической системе сенсора используется рабочий электрод, на котором галогены восстанавливаются с низким перенапряжением, а кислород – с высоким, в качестве медиатора восстановления хлора целесообразней всего использовать растворы бромида или йодида с активностью воды 0,2 – 0,85.

Исследования показали, что использование йодида и бромида в качестве медиатора в электрохимической системе сенсора хлора приводит к увеличению коэффициента преобразования в 12 и 6 раз соответственно, а диапазона линейности номинальной статической характеристики в 13 и в 7 раз по сравнению с системой базового сенсора, следовательно, использование йодида в качестве медиатора является более перспективным.

Наряду с хлором, йодидный медиатор взаимодействует и с кислородом воздуха. Такое взаимодействие приводит к увеличению значения фонового тока сенсора. Исследования показали, что величина медиаторной составляющей фонового тока мало зависит от pH в диапазоне от 2 до 7,2, а зависит лишь от активности йодида в электролите и парциального давления кислорода над электролитом. Следовательно, в указанном диапазоне pH величина медиаторной составляющей фонового тока имеет кинетические ограничения, связанные с реакцией окисления йодида кислородом воздуха



Протекание этой реакции приводит к изменению компримисного потенциала кислорода за счет локального подщелачивания, а накопление продуктов реакции автоматически снижает ее скорость.

Меньшая предрасположенность кислорода к гомогенному катализу по сравнению с хлором обусловлена его низкой скоростью восстановления, что позволяет использовать йодидный медиатор в амперометрическом сенсоре хлора. Применение медиаторного катализа позволило сконструировать сенсор хлора с рабочим диапазоном 0 – 1000 ppm, с коэффициентом преобразования 1 мкА/ppm.

**PROSPECTS OF ACRYLIC ACID SYNTHESIS BY CATALYTIC CONDENSATION OF ACETIC ACID WITH FORMALDEHYDE IN GAS PHASE**Nebesnyi R.V., Ivasiv V.V., Dmytruk Y.V., Zhyznevskiy V.M.

Lviv Polytechnic National University, Ukraine

**ПЕРСПЕКТИВИ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ГАЗОФАЗНО-КАТАЛІТИЧНОЮ КОНДЕНСАЦІЮ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ**Небесний Р.В., Івасів В.В., Дмитрук Ю.В., Жизневський В.М.

Національний університет "Львівська політехніка", Україна

E-mail: nebesnyi@ukr.net

Акрилова кислота (АК) є багатотоннажним продуктом органічного синтезу, основним промисловим методом виробництва якого є окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну [1]. Недоліками даного процесу є утворення значної кількості різних побічних продуктів окиснення, зокрема, таких як СО та СО<sub>2</sub>. Крім того, використання пропілену в якості вихідної сировини ставить ефективність такого виробництва в пряму залежність від наявності нафти чи нафтопродуктів в потрібному регіоні та від цін на них, які мають стійку тенденцію до зростання в довгостроковій перспективі. Особливо актуальними ці проблеми є для країн-імпортерів нафти чи нафтопродуктів.

Метою даної роботи є розроблення екологічно безпечного ресурсозберігаючого методу одержання акрилової кислоти з альтернативної (не нафтової) сировини. Ми пропонуємо отримувати АК шляхом газофазно-каталітичної конденсації оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА).

Основними перевагами одержання АК методом конденсації є:

1. Розширення сировинної бази для синтезу АК та можливість відмовитись від нафтових джерел сировини. Як відомо, в промисловості ФА та ОК синтезують з метанолу, який одержують з синтез-газу, а вихідною сировиною для одержання синтез-газу є метан або кам'яне вугілля. Зважаючи на значно більші світові запаси метану та кам'яного вугілля, порівняно з запасами нафти, використання саме цих видів сировини для органічних синтезів є більш перспективним.

2. Більш повне використання сировинних ресурсів. Це досягається за рахунок вищої селективності утворення цільового продукту.

Реакцію конденсації ОК з ФА в АК здійснювали в присутності модифікованих оксидом ванадію попередньо розроблених каталізаторів на основі оксидів бору, фосфору та вольфраму [2]. Процес здійснювали в реакторі проточного типу з імпульсною подачею реагентів. Для процесу конденсації та для приготування каталізаторів використовували реагенти марки х.ч. Як джерело ФА використовували формалін з масовою концентрацією формальдегіду 36 %, який готували з параформу безпосередньо перед здійсненням досліджень.

Встановлено вплив співвідношення компонентів каталізатора та температури на їх активність і селективність утворення АК. На кращому каталізаторі при оптимальній температурі (593 К) селективність утворення АК становить 93,9 % при конверсії ОК 61,1 %.

Згідно розрахунків витрати на сировину при одержанні АК методами окиснення та конденсації є співрозмірними (орієнтовно 830 та 850 євро на тону АК відповідно; витрату сировини на виробництво одиниці продукту розраховано з врахуванням рециркуляції непрореагованих вихідних речовин, вихід АК у методі окиснення пропілену прийнято 85 %), що підтверджує доцільність використання методу одержання АК шляхом конденсації ОК з ФА як альтернативного.

**Література:**

[1] Tanimoto Michio // Patent No.6781013 US. 2004.

[2] Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Піх З.Г. // Хімічна промисловість України. –2012, No.1. –С. 3-6.

## KINETICS OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL OXIDATION TO 2,5-DIFORMYLFURAN WITH DIOXYGEN IN THE PRESENCE OF THE N-HYDROXYPHthalIMIDES

Novikova K.V., Kompanets M.A., Novokhatko A.A., Kushch O.V., Opeida Y.A.  
L.M. Litvinenko Institute of physico-organic and coal chemistry of NAS of Ukraine

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДОВ

Новикова Е.В., Компанец М.А., Новохатько А.А., Куш О.В., Опейда И.А.  
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины  
E-mail: novikovakatt@gmail.com

Общий ежегодный прирост производства полимеров в мире достигает десятков миллионов тонн. Создавая сверхпрочные и устойчивые полимеры, ученые столкнулись с глобальной экологической проблемой их утилизации. Тонны отработанной тары, упаковочного материала, изготовленных на основе полимеров, не подвергаются разрушению в природе. Биоразлагающиеся полимеры на основе фурановых соединений в настоящее время рассматриваются в качестве замены полиэтилентерефталатов при производстве пленок и пластиковой тары. Высокая прочность, легкость переработки в готовую продукцию сочетается в них с экологичностью и безопасностью для окружающей среды. Основным сырьем для получения фурановых мономеров – 5-гидроксиметилфурфуrolа (HMF), 2,5-диформилфурана (DFF), 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDA) – служит биомасса растений, в частности, их гексозансодержащая часть, которая представляет собой отходы производства сельскохозяйственной продукции. Получение HMF уже преодолело стадию пилотных установок и достигло промышленных масштабах, вместе с тем селективное окисление HMF в другие мономеры является непростой задачей. Фурановое кольцо может распадаться в условиях окисления под действием высокой температуры, регидратироваться с образованием левулиновой кислоты, переокисляться до смеси карбоновых кислот.

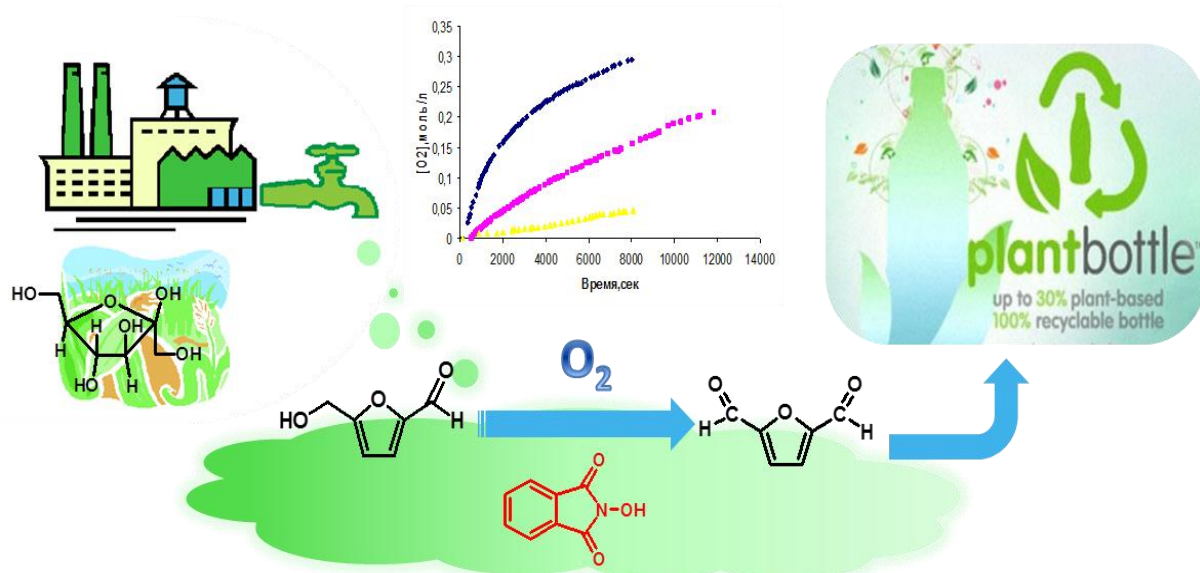


Рис.1. Схема окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа

N-гидроксифталиимид (NHPI) и его производные являются эффективными радикальными катализаторами процессов окисления молекулярным кислородом различных классов органических соединений, в том числе первичных спиртов. Переработка возобновляемого растительного сырья, в первую очередь, растительных жиров, углеводов, лигнина, терпенов и других природных соединений – это новая область использования N-гидроксифталиимидов.

Нами было обнаружено, что в присутствии каталитической системы N-гидрокси-

фталимид (NHPI) /  $Me^{n+}$  (ионы металлов переменной валентности), HMF окисляется молекулярным кислородом с высокой скоростью [1]. При исследовании различных сокатализаторов было определено, что наиболее активными являются ионы  $Cu^{2+}$  и  $VO^{2+}$ .

Окисление HMF при катализе NHPI/ $VO^{2+}$  имеет ярко выраженный автокаталитический характер. Период индукции в начале реакции зависит от количества воды в ацетонитриле и кристаллизационной воды в сокатализаторе ( $VOSO_4$  или  $VO(acac)_2$ ). Напротив, процесс, катализированный системой NHPI/  $Cu^{2+}$ , протекает с резким увеличением скорости поглощения кислорода в первые 60 мин и постепенным уменьшением скорости реакции с полной остановкой. Скорость начального периода реакции составляет  $W = 1,1 \times 10^{-4}$  моль $\times$ л $^{-1}\times$ с $^{-1}$ . Повторное добавление NHPI непосредственно в реакционную смесь приводит к увеличению скорости окисления до первоначального уровня. Причину такого поведения можно объяснить расходом NHPI при окислении, а также переокислением HMF с выделением  $CO_x$ .

Добавление ингибитора (ионола) приводит к появлению выраженного периода индукции при окислении HMF в присутствии обеих каталитических систем. Это свидетельствует о радикальном характере окисления. Подтверждением радикального механизма является также появление полосы поглощения в УФ спектре реакционной смеси с  $\lambda_{max} = 381$  нм, что соответствует поглощению радикальной частицы — фталимид-N-оксильного радикала (PINO), который образуется из молекулы NHPI в присутствии металлов переменной валентности и является основной реакционной частицей в процессе окисления. Дальше PINO взаимодействует с гидроксиметильной группой HMF, образуя  $\alpha$ -гидроксипероксильный радикал. Его распад приводит к образованию альдегидной группы и окислению иона переходного металла. В случае  $VO^{2+}$ , первой стадией является окисление кислородом V(IV) в V(V).

Селективное окисление гидроксильной группы HMF с образованием DFF является сложной задачей, поскольку молекула HMF содержит высокореакционную альдегидную группу. Участие свободных радикалов в процессе окисления, как правило, не может обеспечить достаточно высокой селективности из-за возможности протекания побочных реакций с участием исходных соединений и интермедиатов. Однако в присутствии NHPI основным продуктом окисления HMF является DFF. С помощью ЯМР  $H^1$  спектроскопии показано, что, в условиях эксперимента ( $T = 50$  °C,  $P(O_2) = 1$  атм) дальнейшего окисления HMF до FDA не происходит. Скорость окисления DFF в несколько раз меньше скорости окисления HMF при использовании каталитической системы NHPI/  $Cu^{2+}$ .

Были исследованы различные замещенные N-гидроксифталимиды в реакции окисления HMF. При использовании вместо NHPI N-ацетоксифталимида, в молекуле которого гидроксимидная группа защищена ацильной, поглощение кислорода не наблюдалось. Наиболее активным катализатором исследуемой реакции является N-гидрокси-тетрафенилфталимид.

#### Литература:

[1] Патент Украины на полезную модель № 78739 от 25.03.2013

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОТОЛУОЛА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Осадчая Т.Ю., Федорова А.А.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

E-mail: physchem@isuct.ru

В настоящее время процессы жидкофазного каталитического восстановления нитро-соединений широко используются для получения ароматических аминов в крупнотоннажных производствах и ряде производств тонкого органического синтеза.

В работе статическим методом в изотермических условиях при атмосферном давлении водорода получены зависимости количества поглощенного водорода от времени протекания реакции гидрогенизации 4-нитротолуола в растворителях 2-пропанол-вода различного состава. Качественный и количественный состав реакционных сред в ходе реакции контролировали методом жидкостной хроматографии. Установлено, что в условиях проведения эксперимента 4-нитротолуол взаимодействует с водородом по гидрогенизационному направлению, для которого характерно отсутствие промежуточных продуктов стадийных превращений нитрогруппы – 4-нитрозотолуола и 4-толуиленидгидроксиламина. При низких степенях превращения реагирующих веществ наблюдаемые скорости поглощения водорода в пределах погрешностей измерений не зависят от времени и концентрации, что отвечает кинетическому уравнению реакции нулевого порядка по гидрируемому соединению. С ростом степени превращения скорости реакции снижаются, и в области низких концентраций порядок по гидрируемому соединению близок к первому. Значения наблюдаемых скоростей реакции по водороду -  $r_{H_2}$  и наблюдаемых энергий активации -  $E_n$  для начальных количеств нитротолуола равных  $7.3 \times 10^{-4}$  моль представлены в таблице.

Мол. доля 2-пропанола в растворителе	$r_{H_2} \times 10^5$ , моль $H_2$ /с·г кт			$E_n$ , кДж/моль
	Температура, К			
	293	303	313	
0.073	3.2±0.2	3.4±0.2	6.0±0.2	34 ± 2
0.191	3.5±0.2	3.6±0.2	6.4±0.2	33 ± 2
0.681	4.2±0.2	4.3±0.2	9.0±0.2	35 ± 1

Полученные данные могут служить основой математического описания кинетики каталитических реакций и обсуждения влияния состава растворителя на кинетические закономерности процесса.

## CATALYTIC CYCLIZATION OF POLYETHYLENEPOLYAMINES

Pisanenko D.A., Machiboroda I.V., Potij D.E.

National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute"

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ

Писаненко Д.А., Махиборода И.В., Потий Д.Е.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

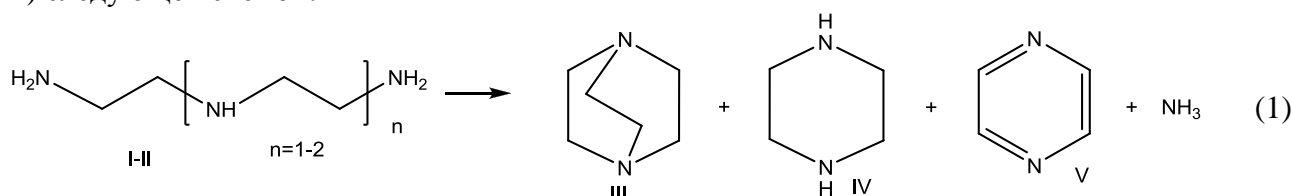
E-mail: dpisanenko@mail.ru

1,4-Диазобикакло[2,2,2]октан и пиперазин нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Синтезы этих соединений описаны в многочисленных работах и патентах [1,2].

Среди промышленных методов совместного получения 1,4-дiazобикакло[2,2,2]октана и пиперазина наиболее распространены высокотемпературные каталитические процессы деаминации производных пиперазина, реже для этой цели используется циклизация полифункциональных аминов.

В связи с этим в настоящей работе изучена каталитическая циклизация полиэтиленполиаминов в условиях парофазной реакции. В качестве полифункциональных аминов применяли отходы производства этилендиамин – смесь диэтилентриамин (I) и триэтилентетрамина (II) в соотношении 2:1, предварительно обезвоженную и перегнанную при 114-200°C. Катализаторами были цеолит NaH и окись алюминия, промотированные В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Состав продуктов реакции исследовали методом ГЖХ на приборе «Биохром» (5% OV-61 на хроматоне, газ-носитель – гелий), используя эталоны для идентификации полученных соединений. Опыты по исследованию процесса проводили в атмосфере азота, очищенного от кислорода, пропуская смесь аминов через трубчатый кварцевый реактор с 250 см<sup>3</sup> катализатора. Изучение зависимости конверсии смеси аминов и содержания продуктов реакции осуществляли, изменяя расход исходной смеси и температуру реакции. Контроль этих параметров проводили с помощью дозаторного устройства и внутренних термопар. Катализаты фракционировали на ректификационной колонке, отбирая фракции с т.кип. 145-185°C и 185-200°C с последующей кристаллизацией и выделением из них целевых продуктов.

На основе проведенных опытов можно представить деаминацию смеси аминов (I-II) следующей схемой:



Исследования показали, что максимальная конверсия смеси аминов составляет 92% на цеолите NaH, промотированном В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при объемной скорости их паров 11 час<sup>-1</sup> при 440°C, а превращение в 1,4-дiazобикакло[2,2,2]октан составляет 46% моль. и в пиперазин 33% моль. Применение окиси алюминия активированной В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет снизить температуру процесса до 350°C и при этих же условиях при конверсии смеси аминов 90% достигнуть выхода продукта (III) 45% моль. и соединения (IV) 28% моль. Пиперазина (V) образуется на разных катализаторах не более 10% моль. Разработанный катализатор и параметры реакции были использованы для реализации процесса на опытной установке производительностью 5т основного продукта – 1,4-дiazобикакло[2,2,2]октана в год.

## Литература:

- [1] Яхонтов Л.Н., Мрачковская Л.Б.//ХГС.1976.№6. С.723-738.  
[2] Anand R., Rao B.S.// Catalysis Com. 2002. V.3.N10.P.479-486

**CATALYSIS OF ALKYLARENES OXIDATION BY THE SYSTEM  
N-HYDROXYPHthalIMIDE/COBALT SALTS (II)**

Pliekhov O.L., Opeida I.O., Kushch O.V.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine

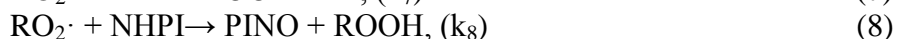
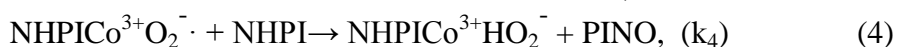
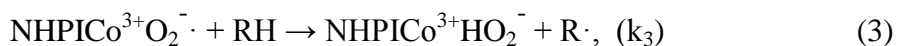
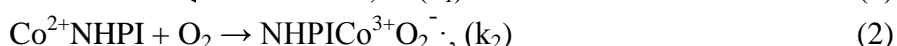
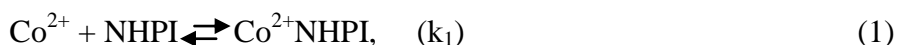
**КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРЕНОВ СИСТЕМОЙ  
N-ГИДРОКСИФТАЛИМИД/СОЛИ КОБАЛЬТА (II)**

Плехов А.Л., Опейда И.А., Кушч О.В.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАНУ

E-mail: pliekhov@gmail.com

В последние годы широко исследуются процессы функционализации органических соединений путем окисления молекулярным кислородом с участием фталимид N-оксильного радикала, генерируемого *in situ* из N-гидроксифталимида (NHPI). Совместное использование NHPI с металлами переменной валентности является эффективной каталитической системой в реакциях аутоокисления широкого спектра органических субстратов, таких как алканы и алкилбензолы. Однако, детальный механизм действия данной каталитической системы остается неизученным. Целью настоящей работы является выяснение деталей механизма реакции окисления алкилбензолов в присутствии каталитической системы NHPI - соли кобальта (II), установление физико-химических закономерностей данного процесса, определение факторов влияния на каталитическую активность системы NHPI - соли кобальта (II). Изучение каталитического эффекта системы N-гидроксифталимид (NHPI)/соли Co(II) показало, что при окислении кумола, этилбензола, толуола и п-ксилола наблюдается синергетический эффект. Показано, что каталитический эффект системы NHPI/Co(II) зависит от природы растворителя. При увеличении степени сольватации компонентов каталитической системы синергетический эффект уменьшается. Изучение процесса комплексообразования между компонентами каталитической системы NHPI/Co(II) позволило определить константу устойчивости комплексного соединения. Также было установлено значительное влияние стерических затруднений возникающих в процессе образования комплекса при изменении размеров молекул NHPI и солей кобальта на активность исследуемой системы. Сделан вывод об определяющей роли процесса комплексообразования в механизме катализа системой N-гидроксифталимид/соли кобальта (II).



Анализ полученных экспериментальных данных позволил предложить механизм реакции окисления алкиларенов катализированной системой NHPI/Co(II), на основании которого было выведено кинетическое уравнение скорости удовлетворительно описывающее кинетические закономерности данного процесса.



## CATALYTIC OZONIZATION OF METHYLNAPHTHALENES IN ACETIC ACID

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

The East Ukrainian National University named after V. Dal'

Institute of Chemical Technology (Rubezhnoe)

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЗОНИРОВАНИЕ МЕТИЛНАФТАЛИНОВ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

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

Восточноукраинский национальный университет имени В. Даля

Институт химических технологий (г. Рубежное)

E-mail: potapenko@iht.lg.ua

Низкотемпературное окисление метилбензолов озонем в уксуснокислых растворах в присутствии солей металлов переменной валентности является перспективным методом синтеза ароматических карбоновых кислот [1]. Возможности применения подобной каталитической системы для окисления метилнафталинов в литературе практически не обсуждались [2]. В данной работе изучено окисление 1-метилнафталина и 2-метилнафталина озонем в ледяной уксусной кислоте.

Взаимодействие метилнафталинов с озонем сопровождается образованием пероксидных соединений. Полученные пероксиды являются продуктами деструкции ароматической системы нафталина. Они устойчивы к действию озона, хорошо растворимы в ацетоне, взаимодействуют с йодидом и гидроксидом калия. При взаимодействии с йодидом калия образуется молекулярный йод в количестве, эквивалентном двум пероксидным группам, что свидетельствует о разрушении только одного ароматического кольца. Среди продуктов окисления метильной группы идентифицированы нафталальдегиды, нафтойные кислоты. Хиноны обнаружены только при озонировании 2-метилнафталина.

Использование ацетата кобальта позволяет существенно снизить количество субстрата подвергающегося разрушению и в реакционной массе накапливаются продукты окисления алкильной группы (табл. 1).

**Таблица 1.** Выход нафтойной кислоты при исчерпывающем окислении метилнафталинов озонем в уксусной кислоте в присутствии ацетата Co(II)  
 $[ArCH_2R] = 0,3$  моль/л,  $[O_3] = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л

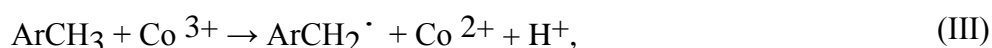
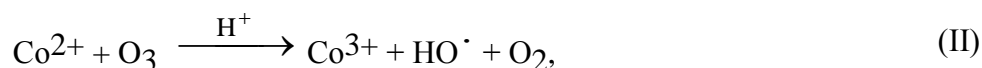
№ опыта	Температура, °С	[Co(II)], моль/л	[CCl <sub>3</sub> COOH], моль/л	Выход, %
1-метилнафталин				
1	20			12,3
2	70	0,14	–	45,8
3	90	0,14	–	66,4
4	20	0,14	1,5	52,3
5	40	0,14	1,5	63,2
6	60	0,14	1,5	71,8
2-метилнафталин				
7	70	0,14	–	23,8
8	90	0,14	–	45,4
9	20	0,14	1,5	36,1
10	40	0,14	1,5	42,6
11	60	0,14	1,5	51,2

С первых минут подачи озонозодушной смеси устанавливается стационарная концентрация Co(III), которая в дальнейшем не меняется. Прекращение подачи озона в развившийся процесс приводит к остановке окисления метилнафталинов и переходу Co(III) в

Co(II). В этих условиях 1- и 2-метилнафталины окисляются до нафтойных кислот с выходом 66,4% и 45,4% соответственно (табл. 1).

Ранее, на примере толуола, было показано [3], что каталитическая активность кобальта в значительной степени повышается, если озонирование проводить в присутствии сильных органических кислот. Применение трихлоруксусной кислоты при каталитическом окислении метилнафталинов дает возможность проводить реакцию с более высокой селективностью при 60 °С (табл. 1).

Исходя из полученных результатов, можно предложить следующую схему окисления метилнафталинов:



Следовательно, селективное окисление обеспечивается в случае, если  $w_{\text{III}} > w_{\text{I}}$ , при условии, что  $w_{\text{II}} > w_{\text{I}}$ .

Анализ кинетических исследований показал (табл. 2), что в реакционной смеси, содержащей метилнафталин и ацетат Co(II) независимо от наличия кислотного активатора озон в первую очередь реагирует с катализатором (реакция II) и тем самым снижается вероятность атаки озона на субстрат (реакция I), а окисление субстрата осуществляется по реакции с Co(III).

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакций взаимодействия озона с алкилнафталинами, ацетатом кобальта и Co(III) с алкилнафталинами в уксусной кислоте при 20 °С

Реакция	[CCl <sub>3</sub> COOH], моль/л	k, л/(моль·с)	E, кДж/моль
1-метилнафталин + O <sub>3</sub>	–	79,6	21,5
	1,5	64,3	22,3
2-метилнафталин + O <sub>3</sub>	–	98,1	22,7
	1,5	72,3	22,9
2-этилнафталин + O <sub>3</sub>	–	93,4	22,1
	1,5	81,1	22,8
Co <sup>2+</sup> + O <sub>3</sub>	–	9,3 · 10 <sup>-2</sup>	34,9
	1,5	5,2 · 10 <sup>-2</sup>	26,7
1-метилнафталин + Co <sup>3+</sup>	–	3,1 · 10 <sup>-2</sup>	56,1
	1,5	0,23	39,6
2-метилнафталин + Co <sup>3+</sup>	–	2,4 · 10 <sup>-2</sup>	52,1
	1,5	0,17	36,5
2-этилнафталин + Co <sup>3+</sup>	–	4,6 · 10 <sup>-2</sup>	57,2
	1,5	0,31	42,3

Таким образом показано, что при озонировании метилнафталинов в уксусной кислоте в присутствии ацетата Co(II) основным направлением реакции является окисление боковой цепи. Роль озона сводится к генерированию окисленной формы кобальта, способной инициировать селективное окисление метильной группы. Добавка трихлоруксусной кислоты способствует увеличению каталитической активности кобальта.

#### Литература:

- [1] Галстян Г. А., Галстян Т.М., Соколова С.М. // Кинетика и катализ. 1992. Т.35. №4. С. 779.  
 [2] Русьянова Н.Д., Муляева Н.С. // Нефтехимия. 1971. Т. 11. № 4. С 537.  
 [3] Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П. // Вопр. химии и хим. технологии. 2010. № 4. С. 31.

## COMPARATIVE STUDY OF PROPANE DEHYDROGENATION OVER VO<sub>x</sub>/MCM-41 AND VO<sub>x</sub>/Ti-MCM-41 WITH OBTAINING PROPYLENE AND HYDROGEN

Redkina A.V., Konovalova N.D., Khomenko K.N., Zazhigalov V.A.

Institute of Sorption and Problem Endoecology of NAS of Ukraine

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА НА VO<sub>x</sub>/MCM-41 И VO<sub>x</sub>/Ti-MCM-41 С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОПИЛЕНА И ВОДОРОДА

Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н., Зажигалов В.А.

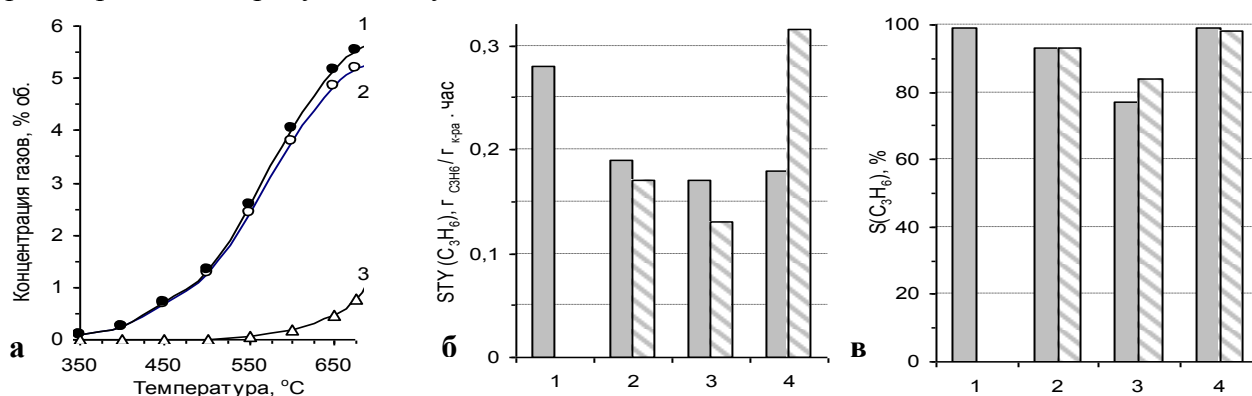
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

E-mail: toniamail@rambler.ru, antonina.redkina@gmail.com

В настоящее время самым перспективным источником энергии признан водород, практически неисчерпаемый, имеющий самое высокое содержание энергии на единицу массы и наибольшую экологическую чистоту. Каталитические процессы получения водорода из метана и пропана являются одними из наиболее исследуемых химических технологий.

С другой стороны дополнительным альтернативным источником получения водорода из пропана может быть процесс его дегидрирования:  $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$ , интенсивно развиваемый в связи с возрастающей потребностью в чистом пропилене: Применяемые в этом процессе катализаторы, содержащие нанесенные группы CrO<sub>x</sub> или Pt, требуют периодической регенерации, которая приводит к их постепенной структурной дезактивации. Показано [1], что катализатор с VO<sub>x</sub>/MCM-41 более стабилен в циклах работа - регенерация.

В этой работе исследовано влияние наличия тетракоординированных ионов титана в структуре мезопористого силикатного носителя MCM-41 на дисперсность VO<sub>x</sub> групп, их физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидрирования пропана. Системы MCM-41 и Ti-MCM-41 были получены гидротермальным темплатным синтезом из пирогенных аэросила и титаноаэросила. Установлено, что внедрение ионов Ti в структуру MCM-41 приводит к увеличению толщины стенок мезопор, повышению кислотности поверхности, большей изолированности нанесенных VO<sub>x</sub> групп, большей конверсии пропана и получению большего выхода пропилен и водорода, по сравнению с MCM-41. Показано, что по производительности и селективности по пропилену (и водороду), достигаемым при 550 °С, катализатор 5% VO<sub>x</sub>/Ti-MCM-41 близок к промышленному Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемому в процессе Oleflex для высокоселективного производства пропилен и водородсодержащего газа (рис.), устойчиво работает в процессе дегидрирования пропана и легко регенерируется при кратковременной продувке воздухом.



**Рис. (а)** Количество мл продуктов, образуемых при дегидрировании пропана на 5% VO<sub>x</sub>/Ti-MCM-41: 1 – H<sub>2</sub> (●), 2 – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (○), 3 – C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar = 7/93, τ = 0,6 г<sub>к-ра</sub> с/мл). Сравнение производительности (б) и селективности по пропилену (в) при 550 °С на: 1 - 5% VO<sub>x</sub>/Ti-MCM-41 (V = 3,5 %, Ti = 1,4 %) и на системах [1]: 2 - VO<sub>x</sub>/MCM-41 (V = 4,3 %), 3 - CrO<sub>x</sub>/MCM-41 (Cr = 1,6 %), 4 - Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pt = 1,3 %), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar = 40/60, τ = 3 г<sub>к-ра</sub> с/мл. Серые столбики - предварительно окисленные образцы, заштрихованные – восстановленные

### Литература:

[1] Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. // J. Catal. – 2012. - V. 293. - P. 67-75.

**MICELLAR EFFECTS IN KINETICS OF HYDROXYL ION ADDITION TO  
TRIPHENYLMETHANE DYES**

Roshchina K.V., Eltsov S.V.

V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

**МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ  
ГИДРОКСИЛЬНОГО ИОНА К ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЯМ**

Рощина Е.В., Ельцов С.В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

E-mail: katia-roshina@rambler.ru

Проведено исследование влияния индивидуальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их смесей на скорость реакции кристаллического фиолетового (КФ) и бромфенолового синего (БФС) с гидроксид-ионом при  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно. Протекание данных реакций сопровождается уменьшением интенсивности окраски раствора, что позволяет рассчитывать константы скорости реакции по данным зависимости светопоглощения растворов во времени. Обесцвечивание данных красителей происходит необратимо. Для измерений светопоглощения был использован спектрофотометр СФ-46 с термостатируемой кюветой, с длиной поглощающего слоя 1 см.

Определены константы скорости щелочного обесцвечивания КФ и БФС в мицеллярных растворах ПАВ различного типа: неионогенных ПАВ Тритон Х-100 (ТХ-100) и Бридж-35, катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), а также анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН), и цвиттерионный ПАВ 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат (ПС); а также в растворах смешанных мицелл ТХ-100 – ЦТАБ и ТХ-100 – ДСН.

Установлено, что скорость реакции обесцвечивания КФ в щелочном растворе в присутствии смешанных мицелл ЦТАБ – ТХ-100 возрастает с увеличением содержания катионного ПАВ в смеси. В индивидуальных ТХ-100, бридж-35 и ЦТАБ также наблюдалось ускорение реакции. В смеси ДСН – ТХ-100 наблюдается резкое снижение скорости реакции при первых добавках анионного ПАВ и дальнейшее увеличение содержания ДСН не влияет на скорость обесцвечивания. В растворе, содержащем индивидуальный ДСН, скорость данной реакции значительно снижается даже в предмицеллярных растворах ПАВ.

Полученные зависимости констант скорости реакции от состава мицелл могут быть объяснены следующим образом. Ускорение реакции в мицеллах неионогенных ПАВ по сравнению с водой обусловлено снижением локальной диэлектрической проницаемости вокруг катиона красителя. При добавлении ионогенного ПАВ к неионогенному образуются смешанные мицеллы, заряд поверхности которых отличен от нуля. Что, в свою очередь, вызывает концентрирование или отталкивание гидроксильных ионов на поверхности мицелл, что и приводит к изменению скорости реакции.

Установлено, что скорость реакции обесцвечивания БФС в растворе, содержащем индивидуальный ТХ-100 и Бридж-35, уменьшается. Скорость данной реакции значительно снижается даже в растворах, содержащих предмицеллярные концентрации ЦТАБ. Присутствие мицелл анионного ПАВ ДСН практически не влияет на скорость обесцвечивания БФС в щелочном растворе. В смешанных мицеллах ДСН – ТХ-100 наблюдается увеличение константы скорости реакции при увеличении содержания ДСН в смеси.

Зависимость константы скорости реакции от концентрации ПАВ была обработана согласно модели мицеллярного катализа, предложенной Пишкевичем [1]. Экспериментальные данные согласуются с данной моделью с удовлетворительными коэффициентами корреляции.

**Литература:**

[1] Piskiewicz D. J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. P.3053.

**MULTILINEAR REGRESSION TAKING INTO ACCOUNT THE CROSS-EFFECTS OF THE STRUCTURE AND THE TEMPERATURE ON THE CATALYZED BY PYRIDINES REACTIONS BETWEEN PHENYLOXIRANE AND BENZOIC ACIDS**

Sadovaya I.V., Shpanko I.V.  
Donetsk National University, Ukraine

**ПОЛИЛИНЕЙНАЯ РЕГРЕССИЯ ДЛЯ УЧЕТА ПЕРЕКРЕСТНЫХ ЭФФЕКТОВ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ В КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ПИРИДИНАМИ РЕАКЦИЯХ ФЕНИЛОКСИРАНА С БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ**

Садовая И.В., Шпанько И.В.  
Донецкий национальный университет, Украина  
E-mail: sadovaya@bk.ru

Изучена кинетика и предложен механизм реакций фенилоксирана (S) с бензойными кислотами (НА) [ $YC_6H_4COOH$  ( $Y = H, 3-Br, 3-NO_2$ )] в ацетонитриле при 279, 295, 308, 323 и 343 К в присутствии пиридинов X-Пу ( $X = H, 4-C_2H_5, 4-OCH_3, 3-COOC_2H_5, 3-CN$ ):

X-Пу



Реакцию проводили при значительном избытке S относительно начальных концентраций НА. В этих условиях выполняются первые частные порядки по S, НА и катализатору ( $m$ ), так что скорость процесса описывается уравнением:

$$-d[НА]/dt = k_1 [НА] = k_3 [S]_0 [НА] m \quad (2)$$

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка  $k_1$  сохраняли постоянство значений по ходу процесса. Эффективные константы скорости второго порядка определяли из соотношения  $k_2 = k_1/[S]_0$ . Между величинами  $k_2$  и  $m$  выполняются линейные зависимости  $k_2 = k_3 \cdot m$  ( $r \geq 0.997$ ), из которых были рассчитаны константы скорости третьего порядка  $k_3$  ( $л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$ ) каталитического процесса. Их значения обрабатывали по уравнениям Гаммета  $\lg k_3 = \lg k_3^{st} + \rho_X^T \sigma_X$  и Эйринга  $\lg(k_3/T) = A_T = \infty^X + B_T^X 10^3/T$  ( $B_T^X = -\Delta H_X^\ddagger/2.3R$ ).

Коэффициент чувствительности  $\rho_X^T$  в уравнении Гаммета и угловой наклон  $B_T^X$  в уравнении Эйринга не зависят от заместителей Y в кислотном реагенте, но зависят от температуры (например, при  $Y = 3-NO_2$   $\rho_X^T = 0.761, -0.083, -0.75, -1.30, -2.4$  соответственно при 279, 295, 308, 323, 343 К) и от заместителей X в пиридине (например, при  $Y = 3-NO_2$   $B_T^X = -3.99, -3.42, -2.66, -1.2, -0.17$  в ряду  $X = 4-OCH_3, 4-C_2H_5, H, 3-COOC_2H_5, 3-NO_2$ ), что указывает на неаддитивность совместного влияния структуры пиридина и температуры на скорость процесса, который описывается полилинейной регрессией (3).

$$\lg k_3 = (5.18 \pm 0.08) - (15.4 \pm 0.3)\sigma_X + (0.91 \pm 0.02)\sigma_Y - (2.85 \pm 0.02)10^3/T + (4.5 \pm 0.1)\sigma_X 10^3/T; \\ S_0 = 0.0362, R = 0.998, N = 58, F = 6226, \sigma_X^{ИПТ} = 0.63, T^{ИПТ} = 292 \text{ К.} \quad (3)$$

К изопараметрической точке (ИПТ)  $\sigma_X^{ИПТ} = 0.63$ , где  $B_T^X = 0$  и  $\Delta H_X^\ddagger = 0$ , реакционная система вплотную приближается в случае 3-CN-пиридина ( $\sigma_X = 0.56$ ), реакции в присутствии которого мало чувствительны к влиянию температуры ( $B_T^X = -0.17 \pm 0.02$ ) и характеризуются близким к нулю значением  $\Delta H_X^\ddagger = 3.3$  кДж/моль. ИПТ  $T^{ИПТ} = 292$  К, в которой не проявляются эффекты заместителей X в пиридинах ( $\rho_X^T = 0$ ) не только реализована в эксперименте, но и осуществлен переход через эту ИПТ с инверсией знака  $\rho_X^T$  (парадокс изопараметричности).

**MECHANISM OF THE CATALYTIC OXIDATION OF HYDROCARBONS BY  
N-HYDROXYPHthalIMIDE**

Sapunov V.N.<sup>1</sup>, Koshel' G.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

<sup>2</sup>Yaroslavl State Technical University, Russia

**МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ  
N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДОМ**

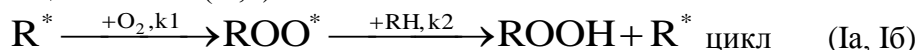
Сапунов В.Н.<sup>1</sup>, Кошель Г.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Ярославский государственный технический университет, Россия

E-mail: sapunovvals@gmail.com, koshelgn@ystu.ru

Повышение скорости и, особенно, селективности реакций жидкофазного окисления углеводородов имеет большое научное и практическое значение. В этой связи, достаточно хорошо известно применение *N*-гидроксифталимида (NHPI), как эффективного и селективного катализатора процессов окисления.[1]. Особенно эффективны комбинации NHPI с солями металлов переменной валентности (т.н. “система Ishii”). [2]. Наибольший интерес в применении *N*- гидроксильных проявили исследователи, изучающие получение первичного продукта окисления – гидропероксида. Полагают, что система {NHPI /PINO\*} принимает участие во всех трех стадиях цепного радикального окисления углеводородов RH. Основная роль NHPI, как катализатора радикального окисления, сводится к дублированию цикла развития цепи схемы (Ia,б):



Параллельно этой схемы происходит ряд чередующихся превращений исходного NHPI в соответствующий радикал *N*-оксифталимида (PINO\*) и обратно (по реакциям IIa,б):



Появление нового цикла приводит к частичной замене перекисного радикала ROO\* на радикал PINO\*.

Маршрут реакций (IIa, б) энергетически более выгоден, чем классический путь развития цепи (схема Ia,б). Теоретические расчеты показали, что равновесие (III) должно быть смещено в сторону образования PINO\*.

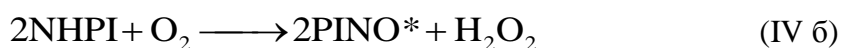
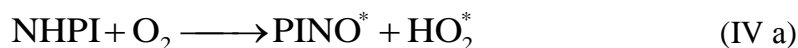


Перераспределение пероксильных и *N*- оксильных радикалов снижает скорость реакции квадратичного обрыва цепей. Так, например, скорость рекомбинации *N*-оксильных радикалов в интервале температур 15 ~ 35°C равна 24.1 л/моль сек [3] что на несколько порядков меньше, чем для пероксильных радикалов в этих же условиях [4]. Анализ реакционной смеси показал, также, что в продуктах реакции отсутствует основной компонент «перекрестного» обрыва цепи, типа *N*-алкилоксифталимида.

Таким образом, уже один фактор – уменьшение скорости обрыва цепи должен был бы свидетельствовать об увеличении селективности за счет роста длины цепи. При условии, конечно, что механизм обрыва цепи остается неизменным, а реакционная способность *N*-оксильных и пероксильных радикалов, по крайней мере, сопоставима.

Исследование термодинамики системы NHPI ↔ PINO\* показало, что энергия связи O-H в NHPI составляет 375 ± 10 kJ mol<sup>-1</sup>. Это значение хорошо согласуется со средними величинами для C – H связей в углеводородах (315 ÷ 400 kJ mol<sup>-1</sup>). Поэтому, скорость реакции пероксильных радикалов ROO\* с NHPI может быть на несколько порядков выше, чем скорость их взаимодействия с углеводородом. Несколько меньшее различие в скоростях реакции радикалов ROO\* и PINO\* с углеводородом, в частности с кумолом. Скорости реакций составляют 0,18 ~ 0,41 (при 303 K) и 26,6 (при 298K) л/моль\*сек, соответственно. В результа-

те происходит быстрая замена радикалов  $\text{ROO}^*$  на не менее активные  $\text{PINO}^*$ , которые практически не участвуют в стадии обрыва цепей, но продолжают эффективно вести процесс окисления. Небольшие добавки  $\text{NHPI}$  в реакционную массу пропорционально увеличивают скорость окисления. Однако, рост скорости окисления замедляется, когда основная масса пероксильных радикалов заменяется на  $\text{N}$ - окисльные. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{NHPI}$  практически не влияет на параметры процесса окисления. На основании подобной зависимости, Можно сделать вывод, что реакция пероксильного радикала с  $\text{NHPI}$  т.е. образования  $\text{PINO}^*$ , является стадией, определяющей скорость процесса. Действительно, скорость окисления кумола мало чувствительна к замене окисляющего агента – воздуха на кислород. Однако, в присутствии  $\text{NHPI}$  подобная замена приводит к увеличению скорости окисления в  $\approx 3$  раза, причем независимо от температуры: при  $70^\circ\text{C}$  и  $120^\circ\text{C}$ , Установленный эффект повышения парциального давления кислорода на скорость реакции совместно с энергетическими показателями  $\text{O-H}$  связи в  $\text{NHPI}$  и  $\text{C-H}$  связи в углеводороде (см. выше) позволил высказать предположение об участии  $\text{NHPI}$  в стадии инициирования. О возможности  $\text{NHPI}$  образовывать свободные радикалы в присутствии кислорода стали упоминать после экспериментального доказательства (по спектрам ЭПР) образования радикала  $\text{PINO}^*$  при окислении  $\text{NHPI}$  кислородом при  $80^\circ\text{C}$ .



Предполагаемая схема инициирования цепи т.н. автоокисления, полностью аналогична общепринятой схеме взаимодействия углеводорода с молекулярным кислородом. Квантово-химический анализ термодинамики реакций (IVa, б) показал, что энтальпии реакций равны 125 и 112 кДж/моль соответственно. Поскольку энтальпия реакции изопропилбензола с кислородом несколько выше (144 кДж/моль), то, гипотезу об инициировании окисления реакциями (IV a, б) можно считать обоснованной.

Однако, стройность гипотезы о способности  $\text{NHPI}$  инициировать радикальные реакции нарушается, если рассмотреть динамику этого процесса. Скорости образования радикалов  $\text{R}^*$  при окислении в интервале температур  $90 - 140^\circ\text{C}$  находятся в области  $\approx 10^{-8}$  моль/л\*сек, и реакции имеют небольшие энергии активации  $15 \pm 1$  ккал/моль. Для сравнения, можно оценить скорость образования радикалов  $\text{PINO}^*$  при окислении  $\text{NHPI}$  кислородом при  $80^\circ\text{C}$ . Радикалы были обнаружены через  $\approx 1$  час после начала пропускания кислорода через раствор  $\text{NHPI}$ . Поскольку современные радиоспектрометры позволяют измерять концентрации радикалов  $10^{-6} - 10^{-7}$  М, то расчетная скорость образования  $\text{PINO}^*$  в данном эксперименте лежит в области  $\approx 10^{-9} \sim 10^{-10}$  моль/л\*сек. Полученный результат ставит под сомнение возможность  $\text{NHPI}$  инициировать свободные радикалы более эффективно, чем они образуются при т.н. авто окислении.

#### Литература:

- [1] Nobuyoshi Koshino, Yang Cai, and James H. Espenson // *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, P. 4262-4267
- [2] Sheldon, R. A. Arends, I.W.C.E. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006 V.251 P.200–214
- [3] Chihiro Ueda, Masahito Noyama, Hidenobu Ohmori, and Masaichiro Masui Reactivity of Phthalimide-N-oxyl: A Kinetic Study *Chem. Pharm. Bull.* 35( 4 )1372-1377(1987)],
- [4] E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev, *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, Published: March 29, 2005 by CRC Press s (an imprint of Taylor & Francis Group): Boca Raton, FL. 2005, c.94

**TETRAALKYLAMMONIUM BENZOATES AS CATALYSTS FOR NUCLEOPHILIC RING OPENING OF EPICHLOROHYDRIN BY BENZOIC ACIDS**

Sinelnykova M.A., Slotina Y.A., Shved E.N.

Donetsk National University, Ukraine

**БЕНЗОАТИ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЮ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ НУКЛЕОФІЛЬНОГО РОЗКРИТТЯ ЦИКЛУ ЕПІХЛОРОГІДРИНУ БЕНЗОЙНИМИ КИСЛОТАМИ**

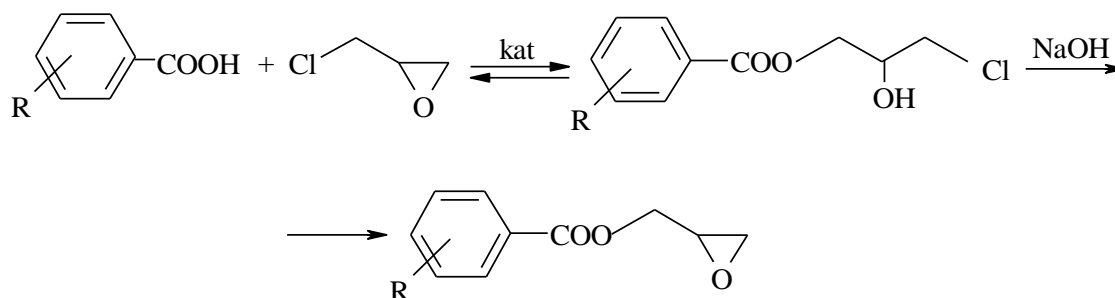
Сінельникова М.А., Слотіна Ю.О., Швед О.М.

Донецький національний університет, Україна

E-mail: maryna\_synel@mail.ru

Епоксидні сполуки володіють високою реакційною здатністю, що дає можливість використовувати їх в різних галузях промисловості, в якості «будівельних блоків» для конструювання біологічно активних систем, мономерів для отримання полімерних композицій, у виробництві клеїв, стабілізаторів, модифікаторів. Реакція епоксидів з нуклеофільними реагентами, зокрема ароматичними карбоновими кислотами, має не лише практичне значення, але є модельною при вивченні механізму каталітичного розкриття оксиранового циклу. Попре значну кількість робіт, що присвячені вивченню реакційної здатності оксиранових сполук, деякі питання залишаються відкритими та іноді дискусійними, а саме, порядок реакції за реагентами, вплив природи нуклеофілу, каталізатору та ін.

Метою даної роботи є дослідження каталітичної дії бензоатів тетраетиламонію як каталізаторів реакції ацидолізу епіхлоргідрину бензойними кислотами:



Об'єктами дослідження обрано серію ароматичних карбонових кислот: 3-NO<sub>2</sub>-, 3-CH<sub>3</sub>-, 2-NO<sub>2</sub>-, 2-CH<sub>3</sub>- та бензойна кислоти. В якості каталізаторів обрані бензоати тетраетиламонію з аніонами досліджуваних карбонових кислот. Дослідження проводили в надлишку ЕХГ, що є одночасно і субстратом, і розчинником в температурному інтервалі 30÷70<sup>0</sup>С. Концентрація каталізатору варіювалась в межах 0,001÷0,005 моль/л. Контроль за ходом процесу здійснювався рН-потенціометрично.

На основі дослідження кінетики реакції бензойних кислот з епіхлоргідриним в присутності тетраетиламоній бензоатів встановлено нульовий порядок реакції за нуклеофільним реагентом та перший порядок реакції за каталізатором. Оцінена природа аніону на каталітичну активність тетраетиламоній бензоатів. Показано, що каталітична активність тетраетиламоній бензоатів є дещо нижчою в порівнянні з тетраетиламоній бромідом. Розраховані активційні параметри ацидолізу ЕХГ в присутності бензоатів тетраалкіламонію, які є співрозмірними з аналогічними даними для галогенідів тетраалкіламонію. Спостерігається орто-ефект в структурі карбоксилатів на їх каталітичну активність, що характеризується зниженням енергії активації та збільшенням реакційної здатності. Запропонована схема каталізу ацидолізу епіхлоргідрину бензойними кислотами в присутності бензоатів тетраетиламонію.



**CONVERSION OF PROPYLENE GLYCOL-ACETONE MIXTURE INTO  
2,2,4-TRIMETHYL-1,3-DIOXOLANE OVER SULPHORESIN DOWEX-DR2030  
CATALYST**

Sontsev V., Brei V.

Institute for Sorption and Endoecology Problems the National Academy of Sciences of Ukraine

**КОНВЕРСИЯ СМЕСИ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ-АЦЕТОН  
В 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН НА СУЛЬФОКИСЛОТНОМ DOWEX-DR2030  
КАТАЛИЗАТОРЕ**

Сонцев В.М., Брей В.В.

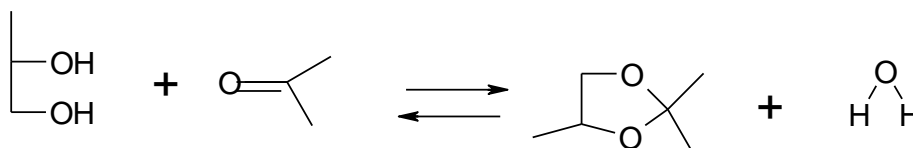
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

E-mail: sontsev@ukr.net

Пропиленгликоль является многотоннажным продуктом, который получают путем гидратации окиси пропилена при температурах от 160 до 200°C и давлении 1,6 МПа [1]. Недавно разработан перспективный способ получения 1,2-пропандиола через гидрирование глицерина на медьсодержащих катализаторах при 200 – 160°C и давлении 0,1 МПа [2, 3]. Одним из направлений практического применения пропиленгликоля может быть получение 2,2,4-триметил-1,3-диоксолана, как высокооктановой добавки к моторным топливам. В отличие от золькетала, получаемого из глицерина и ацетона, взаимодействие пропиленгликоля с ацетоном на кислотных катализаторах изучено не достаточно. В данном сообщении излагаются результаты по получению 2,2,4-триметил-1,3-диоксолана из растворов 1,2-пропандиола и ацетона на сульфокислотном Dowex-DR2030 катализаторе.

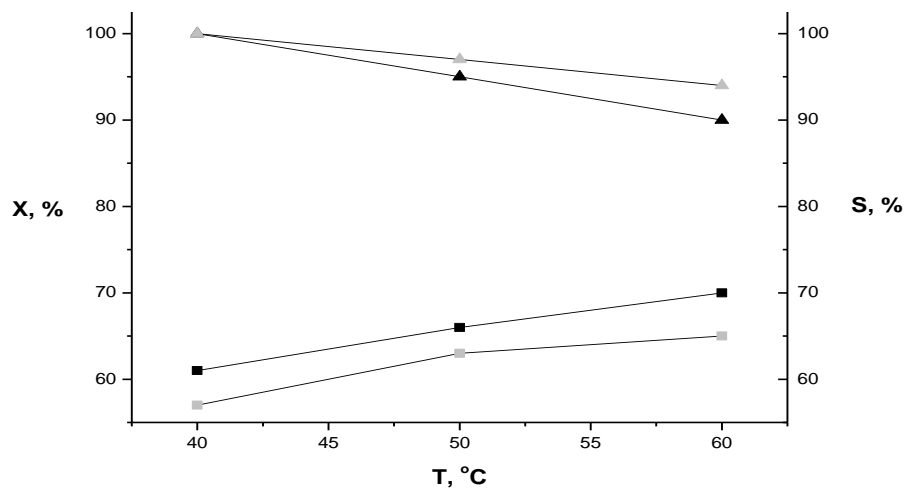
В качестве катализатора тестировали сульфокатионит Dowex DR-2030 (Supelco) ([ВН] = 4,6 ммоль/г; Н<sub>0</sub> ≥ -5,6). Ацетон (хч) и осушенный над цеолитом NaA пропиленгликоль использовали как реагенты. Эксперименты проводили как в стеклянном реакторе с перемешиванием (800 об/мин) и обратным холодильником при 40 - 60°C, так и во вращающемся автоклаве (60 об/мин) в интервале температур от 60 до 100°C в течение 3 ч при мольных соотношениях ацетон : пропиленгликоль М= 3 и 6. Содержание катализатора составляло 10 мас.% от реакционной смеси. Анализ продуктов реакции проводили методами <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопии (Bruker Avance 400) и газовой хроматографии (Chrom-5 с капиллярной колонкой, 50 м).

Согласно полученным данным, основным продуктом реакции 1,2-пропандиола с ацетоном является циклический кеталь - 2,2,4-триметил-1,3-диоксолан (д = 108,4; 64,5 и 25,6 м.д) :



Также в <sup>13</sup>С ЯМР спектрах продуктов реакции наблюдаются сигналы исходных реагентов - CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (д = 207; 31 м.д) и CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH (д = 68,3; 67,8; 19 м.д) и побочных продуктов – окиси мезитила (д = 197; 154; 124; 32; 28; 22 м.д) и диацетонового спирта (д = 211; 70; 54; 31,8; 29 м.д). Было показано, что содержание побочных продуктов возрастает с повышением температуры реакции и содержания ацетона в исходной смеси. Так, при температурах реакции T ≥ 60°C (эксперименты в автоклаве) конверсия гликоля снижалась до 50% , а селективность по кеталю - до 26 % (М=6).

Высокая селективность по 2,2,4-триметил-1,3-диоксолану 100 – 95% была достигнута в экспериментах при атмосферном давлении и температурах 40 - 50°C. При повышении содержания ацетона в исходной смеси в два раза конверсия гликоля увеличивается примерно на 5% (Рис. 1). На протяжении 7 часов катализатор работал стабильно без снижения конверсии.



**Рис 1.** Конверсия пропиленгликоля (□, ■) и селективность по 2,2,4-триметил-1,3-диоксолану (△, ▲) для реакционной смеси 1,2-пропандиол – ацетон,  $M=3$  (□, △) и  $M=6$  (■, ▲) при различных температурах (3 ч)

Таким образом, показано, что 2,2,4-триметилдиоксолан может быть получен с высокой селективностью 100 – 94% из 30-15% растворов пропиленгликоля в ацетоне на сульфокислотном Dowex DR-2030 катализаторе при 40-50°C.

#### Литература:

- [1] Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology (4<sup>th</sup> edition)// 1994.-V. 12.- P. 365.
- [2] Akiyama M., Sato S., Takahashi R., Inui K., Yokota M. // Appl. Catal. A. – 2009.-V371.- P60.
- [3] Шаранда М.Е., Сонцев В.М., Прудюс С.В, Брей В.В. // Химия, физика и технология поверхности. 2012.- Т3.-С.61.

## STEAM REFORMING OF ETHANOL ON SPINELS

Stolyarchuk I.L., Vasylenko I.V., Dolgykh L.Y.

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

## ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ ЭТАНОЛА НА ШПИНЕЛЯХ

Столярчук И.Л., Василенко И.В., Долгих Л.Ю.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

E-mail: irina\_leonidovna@ukr.net

Паровой риформинг этанола (ПРЭ) интенсивно исследуется в настоящее время как перспективный способ получения водорода из возобновляемого сырья.



В соответствии со стехиометрией реакции 50% водорода может быть получено из воды, остальная половина – из этанола. В дополнение, получение водорода по реакции ПРЭ из биоэтанола не будет влиять сколь-нибудь значительно на баланс  $\text{CO}_2$  в атмосфере, поскольку образующийся в паровом риформинге  $\text{CO}_2$  будет вовлекаться в углеродный цикл, который включает рост биомассы.

подавляющее большинство исследований проведено на нанесенных металлах и только небольшое число работ на оксидных катализаторах [1,2]. Ранее мы изучили процесс ПРЭ на сложном оксиде – феррите марганца со структурой шпинели [3]. В настоящей работе проведено сравнительное исследование каталитического действия в процессе ПРЭ шпинелей общей формулы  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , где  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ .

Образцы катализаторов готовили двумя способами. Первый способ был основан на термическом разложении предварительно синтезированного гетероядерного комплекса  $\text{MFe}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3$ ; данный способ позволял получать точное соотношение  $\text{Fe}/\text{M} = 2$  в приготовленном образце. По второму, более простому, способу ферриты готовили методом соосаждения из водных растворов солей соответствующих металлов.

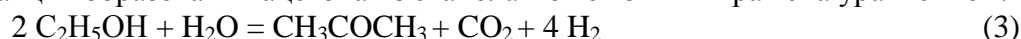
Катализаторы характеризовали рентгено-фазовым анализом (РФА), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), аналитическим определением углерода, термопрограммированной десорбцией  $\text{CO}_2$  для определения основности катализаторов и тепловой десорбцией азота для определения удельной поверхности катализаторов. Термодинамические расчеты вели с помощью программ, описанных в [4].

Каталитические свойства ферритов исследовали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 250-700°C; мольное соотношение компонентов в газовой реакционной смеси было  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2 = 1:18,5:17,5$  (отношение этанол/вода близко к их отношению в биоэтаноле, получаемом ферментацией растительного сырья).

Состав продуктов реакции зависит от температуры. При относительно низких температурах на всех катализаторах наблюдается образование ацетальдегида. Наиболее высокая селективность по  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (до 100%) наблюдалась для ферритов никеля и кобальта, при этом соотношение  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{H}_2$  было близко к 1, что свидетельствует о протекании реакции дегидрирования этанола:



С ростом температуры селективность по ацетальдегиду падает, что свидетельствует о его дальнейших превращениях. При этом в случае  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , в отличие от  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , в продуктах реакции появляется ацетон, селективность по которому доходит до 71% при 400°C на  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  и 63% при 350°C на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Образование ацетона может происходить по механизму, включающему альдольную конденсацию ацетальдегида и превращение альдольного соединения при его взаимодействии с кислородом поверхности катализатора,  $\text{O}_s$ , в поверхностный интермедиат с последующей его дегидрированием и декарбонизацией; убыль поверхностного кислорода компенсируется реакцией разложения воды [5]. Тогда суммарная реакция образования ацетона из этанола может быть выражена уравнением:



Расходование ацетальдегида как промежуточного соединения в этой реакции объясняет относительно невысокую селективность по ацетальдегиду на  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , в отличие от  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , на которых ацетон не образуется.

Общим для всех катализаторов было отсутствие СО в продуктах реакции вплоть до  $500^\circ\text{C}$ . Его образование наблюдалось на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  при  $550^\circ\text{C}$ , на  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при  $600^\circ\text{C}$  и на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  только при  $700^\circ\text{C}$ .

По данным РФА исходные образцы ферритов характеризуются кристаллической фазой со структурой шпинели. После проведения каталитических опытов фаза ферритов в случае  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  сохранилась, в отличие от ферритов никеля и кобальта (таблица). Восстановление  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  происходит, по-видимому, образующимся в ходе катализа водородом при повышенных температурах, на что может указывать появление значительных количеств СО в продуктах реакции при этих температурах. Заметим также, что равновесное отношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в этих условиях значительно выше экспериментального согласно проведенным нами термодинамическим расчетам, а это указывает на то, что СО, а не  $\text{CO}_2$ , является первичным продуктом. Напротив, при пониженных температурах первичным является  $\text{CO}_2$  на этих катализаторах, также как на всех остальных во всем исследованном диапазоне температур.

**Таблица.** Каталитические характеристики ферритов

Феррит	Выход водорода, %	T, °C	Устойчивость фазы феррита в условиях катализа
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	40	650	Полностью восстанавливается
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	54	700	Частично восстанавливается
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	79	600	Сохраняется неизменной
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	94	650	Сохраняется неизменной

Одним из основных критериев эффективности катализаторов ПРЭ служит выход водорода,  $Y_{\text{H}_2}$ . В таблице приведены максимальные значения  $Y_{\text{H}_2}$ , достигнутые в наших экспериментах, и температуры их достижения. Видно, что этот показатель увеличивается в ряду



при этом выход водорода на феррите марганца оказался достаточно близким к его равновесному значению (96%).

По выходу водорода и стабильности феррит марганца оказался лучшим среди исследованных ферритов. Кроме того, высокий выход водорода на этом катализаторе может быть получен при отсутствии СО в продуктах ПРЭ, что важно для использования водорода в низкотемпературных топливных элементах.

#### Литература:

- [1] Mattos L.V., Jacobs G., Davis B.H., Noronha F.B. // Chem. Rev. 2012.-V.112. –P. 4094-4123.
- [2] Piscina P.R., Homs N. // Chem. Soc. Rev. –2008. –V.37. –P.2459-2467.
- [3] Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Василенко И.В., Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е. // Теорет. и эксперим. химия. 2012. – Т.48, №2. – С.119-123.
- [4] Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е. Розрахунки рівноваг і моделювання кінетики гетерогенно-каталітичних реакцій. – К.: Видавець Вадим Карпенко, 2011.
- [5] Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H., Utani K., Marsumura Y., Shen W., Imamura S.// Appl. Catal. A Gen.–2005. – 279. – P.273-277.

## AMINO ACIDS INFLUENCE ON CYCLOHEXANE OXIDATION

Suprun O.O., Reutskyy V.V., Ivashchuk O.S., Mudryy S.O.  
National University "Lviv Polytechnic", Ukraine

## ВПЛИВ АМІНОКИСЛОТ НА ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О.  
Національний університет «Львівська політехніка», Україна  
E-mail: terick-zol@rambler.ru

Дослідження гомогенних каталізаторів різної природи процесу окиснення циклогексану (ЦГ) до циклогексанолу (ЦОЛ) та циклогексанону (ЦОН) показали перспективність дослідження індивідуальних каталізаторів, що володіють властивостями внутрішньокмплесних сполук [1]. Досліджено вплив кобальтової солі 2-(гептадеканоїламоніно) пентадіонової кислоти (КС, рис.1), аміносурьфонової кислоти (АС) та гліцину (ГЦ) на процес рідиннофазного окиснення циклогексану.

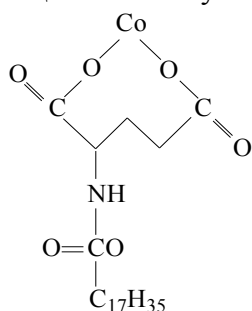


Рис. 1: Кобальтова сіль

2-(гептадеканоїламоніно) пентадіонової кислоти

Дослідження впливу каталізаторів було проведено при різних значеннях температури процесу, та різної їх концентрації у реакційному середовищі. Експериментальні данні отримані при використанні амінокислот порівнюються з даними при окисненні ЦГ в присутності промислового каталізатору – нафтенату кобальту (НК). Результати досліджень при промислових значеннях конверсії ЦГ наведені в таблиці 1.

Таблиця 1: Дослідження впливу бінарних каталітичних систем на процес окиснення циклогексану

$T = 140^{\circ}\text{C}$ ,  $X \sim 4\%$ ,  $P = 1,0 \text{ МПа}$ ,  $C_{(\text{НК})} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$

№	Kat	<sup>1</sup> X, %	<sup>2</sup> S <sub>ГПЦГ</sub> , %	<sup>3</sup> S <sub>К</sub> , %	<sup>4</sup> S <sub>Е</sub> , %	<sup>5</sup> S <sub>ЦОЛ</sub> , %	<sup>6</sup> S <sub>ЦОН</sub> , %	<sup>7</sup> S <sub>ЦП</sub> , %	<sup>8</sup> ЦОЛ/ЦОН
1	НК	5,04	5,80	3,67	5,80	61,67	23,07	92,47	2,67
2	НК+КС	4,6079	2,30	6,75	5,75	41,63	43,58	89,4212	0,9551
3	НК+ГЦ	4,6114	8,33	3,33	0,00	64,41	23,94	96,6699	2,6907
4	НК+АС	4,2345	8,81	2,90	0,00	66,16	22,13	97,0984	2,9888

<sup>1</sup>X – конверсія циклогексану, <sup>2</sup>S<sub>ГПЦГ</sub> – селективність за гідропероксидом циклогексиду, <sup>3</sup>S<sub>К</sub> – селективність за кислотами, <sup>4</sup>S<sub>Е</sub> – селективність за естерами, <sup>5</sup>S<sub>ЦОЛ</sub> – селективність за циклогексанолом, <sup>6</sup>S<sub>ЦОН</sub> – селективність за циклогексаном, <sup>7</sup>S<sub>ЦП</sub> – селективність за цільовими продуктами, <sup>8</sup>[ЦОЛ/ЦОН] – співвідношення цільових продуктів

Встановлено, що кількісний ефект дії залежить від концентрації каталізатора та температури проведення процесу. Отримані результати свідчать про ефективність використання даних каталітичних систем для процесу окиснення циклогексану. Використання АС дозволяє максимально зменшити накопичення кислот та збільшити співвідношення ЦОЛ/ЦОН, коли добавка КС максимально знижує значення ЦОЛ/ЦОН. Добавка ГЦ та АС веде до зниження селективності за естерами. Найбільша селективність за цільовими продуктами досягається у присутності АС.

## Література:

[1] Reutskyy V., Ivashchuk O., Mudryy S. and Mitina N. Cyclohexane oxidation in the presence of cobalt chelates. Chemistry & Chemical Technology. 2010, Vol.4, Number 4, P.261-264.

## HOMOGENEOUS-CATALYTIC CYCLOHEXANE OXIDATION IN THE PRESENCE OF DIFFERENT NATURE ALCOHOLS

Suprun O.O., Reutsky V.V., Ivashchuk O.S., Mudryy S.O.  
National University "Lviv Polytechnic", Ukraine

## ГОМОГЕННО КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ В ПРИСУТНОСТІ СПИРТІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О.  
Національний університет «Львівська політехніка», Україна  
E-mail: terick-zol@rambler.ru

Одним з основних напрямків регулювання активності та селективності гомогенно-каталітичного окиснення вуглеводнів є використання органічних сполук різної природи, спільною рисою яких є здатність до утворення проміжних комплексів з каталізатором, чим вони і забезпечують свій вплив на перебіг процесу. Попередніми дослідженнями встановлено, що суттєву роль в існуванні цих комплексів відіграють спирти, одержані в процесі окиснення [1]. З огляду на це, доцільно було провести дослідження з використанням попередньо створених каталітичних сумішей, до складу яких входять спирти різної природи.

Досліджувались бінарні каталітичні системи нафтенату кобальту (НК) зі спиртами різної природи (гліцерином (ГЛ), етиленгліколем (ЕГ), пропанолом (ПР) та етанолом (ЕТ)) при різному масовому співвідношенні (нафтенат кобальту : спирт) у каталітичній системі.

Експериментальні данні отримані при використанні каталітичних систем порівнюються з даними при окисненні ЦГ в присутності промислового каталізатору – нафтенату кобальту. Результати досліджень при промислових значеннях конверсії ЦГ наведені в таблиці 1.

**Таблиця 1:** Дослідження впливу бінарних каталітичних систем на процес окиснення циклогексану

$T = 140^{\circ}\text{C}$ ,  $X \sim 4\%$ ,  $P = 1,0 \text{ МПа}$ ,  $C_{(\text{НК})} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$

№	Kat	<sup>1</sup> X, %	<sup>2</sup> S <sub>ГПЦГ</sub> , %	<sup>3</sup> S <sub>К</sub> , %	<sup>4</sup> S <sub>Е</sub> , %	<sup>5</sup> S <sub>ЦОЛ</sub> , %	<sup>6</sup> S <sub>ЦОН</sub> , %	<sup>7</sup> S <sub>ЦП</sub> , %	<sup>8</sup> ЦОЛ/ЦОН
1	НК	5,04	5,80	3,67	5,80	61,67	23,07	92,47	2,67
2	НК+ЕГ (1:1)	4,19	9,25	1,23	6,17	68,59	14,76	94,65	4,65
3	НК+ГЛ (1:0,5)	3,30	12,92	2,99	0,00	58,09	26,00	97,01	2,23
4	НК+ЕТ (1:1)	4,02	11,39	1,95	0,00	69,26	17,40	98,05	3,98
5	НК+ПР (1:1)	4,29	7,19	1,92	5,75	69,49	15,65	94,25	4,44

<sup>1</sup>X – конверсія циклогексану, <sup>2</sup>S<sub>ГПЦГ</sub> – селективність за гідропероксидом циклогексилу, <sup>3</sup>S<sub>К</sub> – селективність за кислотами, <sup>4</sup>S<sub>Е</sub> – селективність за естерами, <sup>5</sup>S<sub>ЦОЛ</sub> – селективність за циклогексанолом, <sup>6</sup>S<sub>ЦОН</sub> – селективність за циклогексаноном, <sup>7</sup>S<sub>ЦП</sub> – селективність за цільовими продуктами, <sup>8</sup>[ЦОЛ/ЦОН] – співвідношення цільових продуктів

Встановлено, що кількісний ефект дії залежить від природи добавки та концентрації каталітичної системи. Отримані результати свідчать про ефективність використання даних каталітичних систем для процесу окиснення циклогексану. Використання ЕГ дозволяє максимально зменшити накопичення кислот та збільшити співвідношення ЦОЛ/ЦОН. Добавка ГЛ та ЕТ веде до зниження селективності за естерами. Найбільша селективність за цільовими продуктами досягається у присутності ЕТ.

### Література:

- [1] Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О., Супрун О.О. Окиснення циклогексану в присутності багатоатомних спиртів // Матеріали Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин». – Львів. – 2012. – С.24.

## BIO-ALCOHOLS AS A RENEWABLE SOLUTION FOR DeNO<sub>x</sub>-SCR

Suprun W.Ya., Worch D., Gläser R.

Universität Leipzig, Institute of Chemical Technology, Germany

E-mail: wladimir.suprun@uni-leipzig.de

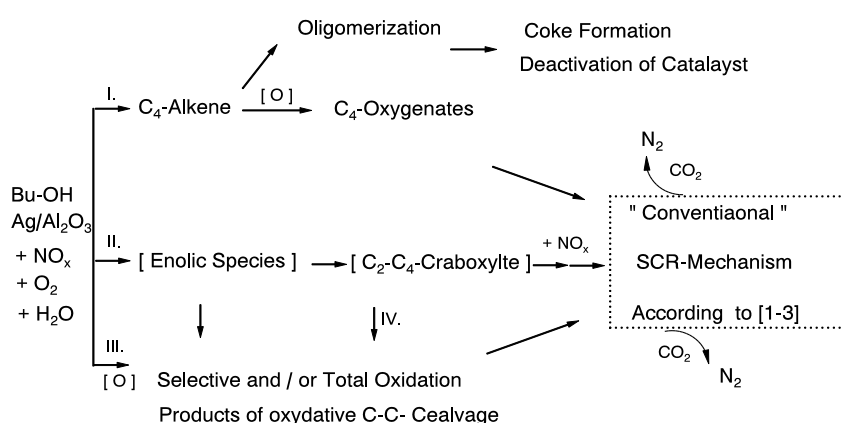
**Intoduction** Low alcohols mixed in gasoline as fuel for vehicles are an option for improved control of air pollution. Numerous publications reported that ethanol as a reducing agent leads to a decrease of the emission of olefins, aromatics, complex hydrocarbons and other gases contributing to the greenhouse effect [1-3]. Additionally, n- and iso-butyl alcohol as the products from ABE-technology (fermentative conversion of biomass to Aceton-Butanol-Ethanol) are an alternative which is presently discussed as fuel for diesel vehicles [4].

Therefore, the use of bio-ethanol and bio-butanols as fuel additives together with new technologies is responsible for the development of new engines (flex fuel). Furthermore, the selective reduction of NO<sub>x</sub> in the presence of ethanol over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were already reported as a promising technology for reduction of NO<sub>x</sub> from diesel exhaust gas [1-3]. Two important factors for application of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are a high activity for NO conversion and a high resistance towards inhibition by water or SO<sub>x</sub>.

Here, we present a comparative study the application of ethanol and some butanol isomeres as possible reducing agents for SCR-DeNO<sub>x</sub> in the presence of oxygen and excess water over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a most promising EtOH-SCR catalyst.

**Experimental.** Silver alumina catalysts with a metal loading of 3 wt.% were prepared by incipient wetness impregnation of commercial  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with silver nitrate. The catalyst was characterized by XRD, N<sub>2</sub>- and NO<sub>x</sub>-adsorption, NH<sub>3</sub>-TPD and H<sub>2</sub>-TPR. SCR-performance of C<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>-alcohols was tested with a constant HC<sub>1</sub>/NO ratio. Catalytic tests were evaluated in a continuous flow fixed-bed reactor at atmospheric pressure. The products were continuously monitored by IR-spectroscopy for CO<sub>x</sub>, C<sub>2</sub>- and C<sub>4</sub>-Olefine (FTIR-Analyzer 1310, Innova) and chemiluminescence for NO<sub>x</sub> (LCD 70S, EcoPhysics). Additionally, the product mixture was analyzed by on-line MS-analysis (GSD-301; Pfeiffer Vacuum).

**Results and Discussion** During the catalytic conversion of NO with alcohols over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, numerous organic intermediates such as C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> aldehydes, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carboxylic acids, C<sub>2</sub>- and C<sub>4</sub>-olefins and N-organic C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> compounds were detected. A possible reaction scheme explaining the occurrence of the observed products is suggested in Fig.1

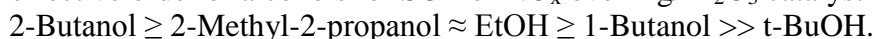


**Fig.1.** Possible SCR-DeNO<sub>x</sub> pathways in the presence of butanol isomers over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- I: Dehydration Ruote
- II. SCR-Route
- III. Direct Oxydation Route
- IV: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxylic Acid  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Aldehyde and/or  
Ketone

According to [1-3], the reduction of NO<sub>x</sub> over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst proceeds via the formation of nitro-compounds as intermediates. These are decomposed to cyanic acid and are further hydrolyzed in the presence of excess water to ammonia.

The effective order of alcohols for SCR of NO<sub>x</sub> over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is as follows:



Generally, it should be pointed out that the SCR reaction in the presence of butanol proceeds at low temperature, i.e., between 180 und 280°C, with the formation of different oxygenates the

composition of which strongly depends on the nature of the butanol isomers. In contrast to EtOH-SCR, a higher selectivity for the formation of olefins was observed in BuOH-SCR under the same reaction conditions. This indicates that the dehydration rate of n- and i-butanol over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is much higher than the dehydration of ethanol [6,7].

The obtained results suggest, that the interplay between the acidic and the redox properties of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is directly associated with the different reactivity of ethanol and the butanols in numerous parallel reaction pathways for DeNO<sub>x</sub>-SCR. This difference in reactivity is also responsible for the product distribution and the efficiency of the alcohols as reducing agents.

Generally, it can be concluded, that for constant initial HC<sub>1</sub>/NO ratio, the butanol isomers possess a much higher reduction efficiency at a temperature range of 320-330°C than ethanol. However, the long-term activity of BuOH-SCR over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is limited. Several explanations for the different SCR-activity of C<sub>2</sub>- and C<sub>4</sub>-alcohols will be discussed. Finally, this study demonstrates that the DeNO<sub>x</sub>-SCR catalyst for use with butanol requires further optimization, i.e., the catalyst Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used for EtOH-SCR can be clearly improved.

Additionally, ROH-SCR-activity tests showed that the presence and variation of the concentration of water steam and oxygen in the feed gas can markedly depress the catalytic activity for selective NO<sub>x</sub> reduction with alcohol. Evidence from on-line MS-monitoring and transient (step change) experiments during EtOH- and BuOH-SCR by constant reaction temperature shows that the formation of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-aldehyde and C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-olefins not only influences formation of N<sub>2</sub> but also can inhibit or remarkably affect a reversible deactivation of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

### Conclusions

It is evident from this study that the nature of the C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alcohol plays a very important role in SCR-DeNO<sub>x</sub> with alcohols as reducing agents. It is important to select catalysts depending on the respective reductant that will be used for the exhaust after treatment.

2-Butanol gave the highest NO<sub>x</sub> conversion among all tested C<sub>2</sub>- and C<sub>4</sub>-alcohols at constant concentration and at a temperature between 260 and 350°C. Tert.-butanol reduced NO<sub>x</sub> to a considerable extent, whereas other butanol-isomers (1-BuOH, 2-BuOH and 2-Methyl-2-propanol) which possess secondary and/or tertiary C-H bonds are converted to C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> aldehydes during SCR and showed high SCR reduction ability.

Using n- and s-BuOH both C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> aldehydes and C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-olefins and C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-nitrocompounds are the main intermediates or SCR-reaction products. These products are responsible for the high activity of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the high N<sub>2</sub>-selectivity during SCR in the presence of these C<sub>4</sub>-alcohols. It is, thus, demonstrated, that the activity and the operation temperature window of DeNO<sub>x</sub>-SCR can be controlled by using different alcohols as reduction agents.

### Acknowledgements

We are grateful to national research foundation of Germany (DFG; Project: Gl 290/8-1) for financial support.

### References:

- [1] Can F., Flura A., Courtois X., Royer S., Duprez D.// Catal. Today. 2011.- V. 164.- P. 474-488.
- [2] He H., Zang X., Wu Q., Zhang C., Yu// Catal. Surv. Asia. 2008.- V. 12.- P. 38-43.
- [3] Johnson W.L. Fischer G. B., Toops T. J.// Catal. Today 2012.- V. 184.- P. 166-176.
- [4] Mascal M., Biofuels, Bioproducts & Biorefining// 2012.- V. 6.- P. 483-502.
- [5] Armor J.-N. J. Catal. 1994.- V. 164.- P.1-25.
- [6] S. Jeong, H. Kim, J. H. Bae, D.H. Kim, C.H.F. Peden, Catal. Today 2012.- V. 185.- P.191-202.
- [7] Y. K. Kim, B. D. Kay, J. M. White, Catal. Lett. 2007.- V. 119.- P.1-20



**CATALYSIS OF ATOMIC HYDROGEN RECOMBINATION REACTION ON  
PALLADIUM NANOPARTICLES FORMED ON SEMICONDUCTOR SUBSTRATE**

Tomilin S.V.<sup>1</sup>, Yanovsky A.S.<sup>1</sup>, Grankin D.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zaporizhzhya National University, Ukraine

<sup>2</sup>Azov State Technical University, Ukraine

**КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА  
НАНОЧАСТИЦАХ ПАЛЛАДИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ НА  
ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПОДЛОЖКЕ**

Томили́н С.В.<sup>1</sup>, Яновський А.С.<sup>1</sup>, Гранкин Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Запорожский национальный университет, Украина

<sup>2</sup>Приазовский государственный технический университет, Украина

E-mail: tomlin\_znu@mail.ru

В работе представлены метод получения палладиевых нанокатализаторов и техника проведения экспериментальных исследований особенностей рекомбинации атомарного водорода на поверхности наноостровков палладия. Актуальность таких исследований вызвана растущим спросом на альтернативные источники энергии (хемовольтаические преобразователи, водородная энергетика и т.д.). Для повышения эффективности хемовольтаических преобразователей их поверхность модифицируют с помощью каталитически активных наночастиц.

Такие нанокатализаторы, как правило, представляют собой осажденные на поверхность металлические квантовые точки, в которых вследствие квантования энергетического спектра электронов проявляются селективные каталитические свойства за счёт аккомодация энергии экзотермических реакций по электронному каналу.

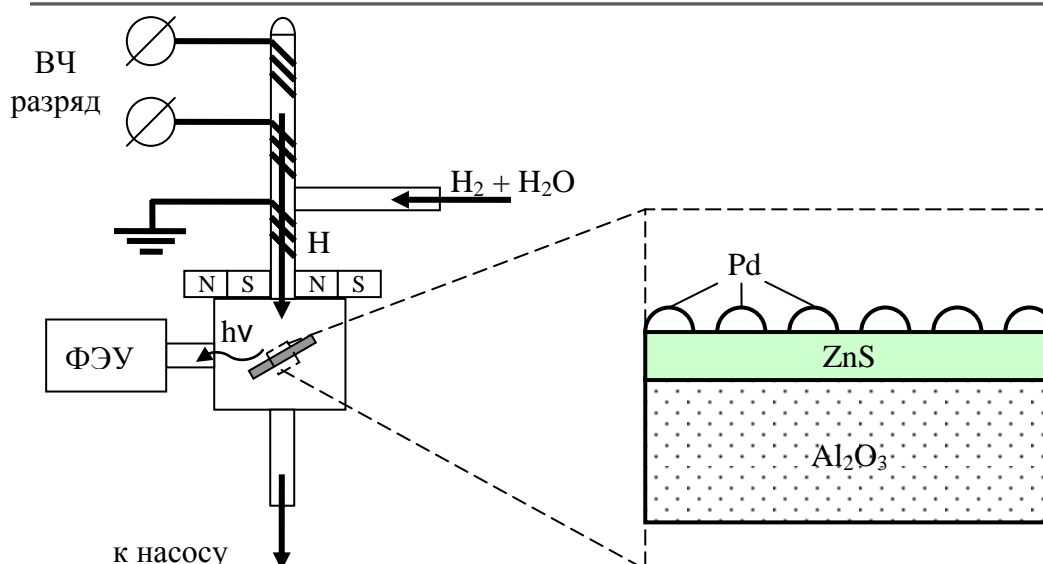
Таким образом каталитическую активность наночастиц можно определить по энергетическому выходу экзотермической реакции. В предложенной работе энергетический выход определялся по интенсивности неравновесного излучения люминофора ZnS. Излучение возникает в результате рекомбинации в центрах свечения электронно-дырочных пар, сгенерированных за счёт квантов энергии реакции рекомбинации, происходящей на поверхности люминофора (хемостимулированная радикало-рекомбинационная люминесценция или ХРРЛ). В качестве экзотермической реакции возбуждения ХРРЛ использована реакция рекомбинации атомарного водорода полученного в высокочастотном плазменном разряде (см. рис. 1). Интенсивность излучения ХРРЛ регистрировалась с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

Гетерогенная хемилюминесценция пропорциональна скорости реакции рекомбинации атомов на поверхности. Рекомбинация на поверхности может происходить по двум основным механизмам: ударная рекомбинация па механизму Ридила-Или и диффузионная рекомбинация Ленгмюра-Хиншелвуда. Оба механизма могут реализовываться как по отдельности так и одновременно. Суммарная интенсивность хемилюминесценции определяется выражением:

$$I(t) = \eta\sigma_2 j N_1(t) + \eta_1 k N_1^2(t), \quad (1)$$

где  $\eta$  и  $\eta_1$  – квантовые выходы ХРРЛ в реакциях по механизмам Ридила-Или (РИ) и Ленгмюра-Хиншелвуда (ЛХ) соответственно,  $\sigma_2$  – сечение реакции ударной рекомбинации,  $j$  – плотность потока свободных атомов,  $k$  – константа скорости реакции ЛХ,  $N_1(t)$  – концентрация адсорбированных атомов на поверхности.

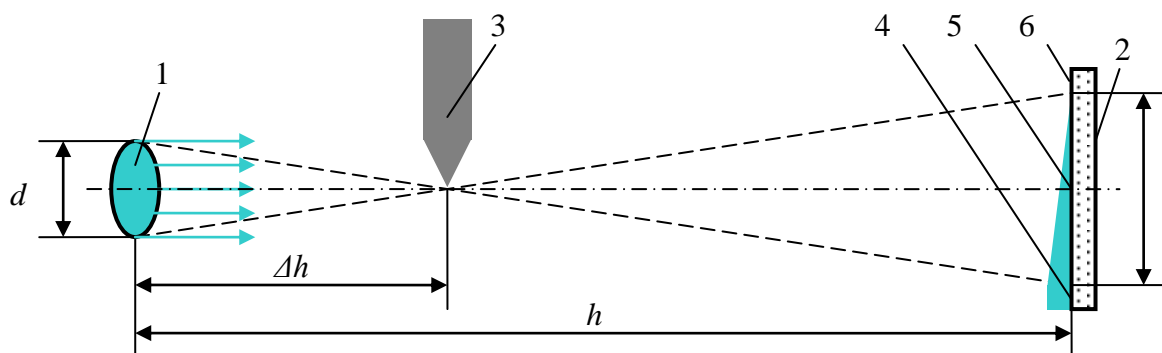
Образцы для исследований представляли собой систему металлических наноостровков, осаждённых на поверхность плёнки ZnS (рис. 1). В качестве основы для нанесения плёнки люминофора использованы полированные пластины ситалла ( $Al_2O_3$ ).



**Рис. 1.** Схема эксперимента и схематическое изображение структуры исследуемого образца

Люминофор наносился на ситалловую ( $Al_2O_3$ ) основу методом вакуумного испарения исходного порошка из молибденовых «лодочек». Для однородного осаждения двухкомпонентной системы применялся метод «горячей стенки».

Осаждение палладия осуществлялось методом термического испарения в вакууме с последующей конденсацией на поверхность ZnS. Наноостровковая структура формировалась с использованием метода «тонкой заслонки». Суть метода «тонкой заслонки» (рис. 2) состоит в следующем. Между испарителем 1 и подложкой 2 перпендикулярно к потоку распыляемого металла устанавливается тонкая заслонка 3 так, что центр испарителя, середина подложки и край заслонки располагаются на одной прямой.



**Рис. 2.** Схематическое пояснение образования полутени в методе «тонкой заслонки»

В результате на подложке формируются три зоны. Зона 4 – зона максимальной толщины покрытия (как правило, сплошная плёнка); зона 5 – зона «полутени», представляет собой монотонно спадающее по толщине покрытие, включает участки с островковой и зародышевой структурой различных конфигураций (основная область исследований); зона 6 – зона чистой подложки (плёнка ZnS), служит в качестве сравнительного эталона.

Полученный образец исследовался в различных участках зоны «полутени». Это дало возможность на одном образце получить данные об интенсивности ХРПЛ возбуждаемой рекомбинацией атомарного водорода на различных по размерам и структуре палладиевых наноостровках полученных на разных стадиях в процессе конденсации покрытия.

**SYNTHESIS AND TEST OF THE MODIFIED ZEOLITE COMPOSITIONS IN THE REACTIONS OF ALKYLATION OF BENZENE AND NAPHTHALENE**Sassykova L.R., Ussenov A., Massenova A.T., Basheva Zh.T., Kassenova D.Sh.,  
Kalykberdyev M.K.

IC "D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis &amp; Electrochemistry"

**СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И НАФТАЛИНА**Сасыкова Л.Р., Усенов А., Масенова А.Т., Башева Ж.Т., Касенова Д.Ш., Калыкбердиев М.К.

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»

E-mail: abzalu@gmail.com

Одна из актуальных проблем нефте- и газохимии в XXI веке - переработка природного газа и других источников углерода (уголь, древесные остатки и т.п.) в моторные топлива. В последнее время большое внимание уделяется исследованию механизмов процессов каталитического алкилирования ароматических соединений на цеолитных катализаторах. В недалеком будущем в республике планируется создание мощностей по переработке нефти с целью налаживания выпуска нефтехимической продукции. Для Казахстана, расположенного в центре Евразии, имеются прекрасные возможности по сбыту продуктов нефтепереработки в страны Центральной и Средней Азии.

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов алкилирования бензола и нафталина различными алкилирующими агентами. В работе использовали лабораторную проточную установку со стационарным слоем катализатора. Были синтезированы цеолитные композиции (синтетические (ZSM-5 (80), Y (30), Y (80) и  $\beta$  (40)) и природные цеолиты (Шанканай). Для приготовления катализаторов проводилась процедура модифицирования металлами II, III, IV и VIII групп (Mg, La, Ce, Ge, Pt, Rh). В качестве алкилирующих агентов применяли алканы, спирты нормального и изостроения.

Исследовано влияние температуры на каталитическую активность и селективность цеолитных композиций при атмосферном давлении, объемной скорости подачи реакционной смеси  $0,86 \text{ ч}^{-1}$  и соотношении бензол: алкилирующий агент = 1:1. Установлено, что с ростом температуры реакции до  $450^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение как селективности по целевому продукту, так и выхода этилбензола, при температуре  $450^\circ\text{C}$  на всех катализаторах выходы этилбензола достигают максимальной величины. При дальнейшем увеличении температуры до  $500^\circ\text{C}$  выход целевого продукта снижается на 9-11% из-за реакции крекинга этилбензола. При более высоких температурах увеличивается степень превращения бензола, интенсивнее протекает процесс крекинга этилбензола, и, как следствие, в больших количествах образуются толуол и другие побочные продукты реакции. Самым активным и селективным катализатором процесса алкилирования при данном температурном режиме является каталитическая композиция La/HZSM-5(80)+Шанканай. Процесс алкилирования бензола этанолом на всех каталитических системах протекает легче, чем реакция алкилирования нафталина этанолом. Нафталин вступает в реакцию только при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ . Анализ продуктов алкилирования нафталина и данные по селективности процесса в зависимости от температуры показывают, что в интервале температур  $600-700^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение конверсии нафталина и выход моно- и диалкилпродуктов. При алкилировании нафталина алканами максимальная конверсия (28%) и выход алкилпродуктов достигнуты на каталитической композиции состава 5%Pt/Y(80)+Шанканай, выход алкилнафталина в случае с гексаном-17%.

Было изучено влияние объемной скорости подачи реакционной смеси бензол (нафталин)+алкилирующий агент (алканы, спирты нормального и изостроения) на выход продуктов реакции, селективность по выходу моноалкилпродуктов и конверсию бензола и нафталина. Скорость подачи реакционной смеси бензол+ алкилирующий агент варьировали в пределах от  $0,58$  до  $1,14 \text{ ч}^{-1}$ . Исследование проводилось при объемном соотношении в реакционной смеси бензол (нафталин):алкилирующий=1:1 и при оптимальной температуре для каждого алкилирующего агента. При алкилировании бензола на всех выбранных катализаторах с увеличением скорости подачи реакционной смеси наблюдается рост селективности процесса по целевому продукту и выхода алкилбензола до достижения максимальных значений при скорости подачи сырья, равной

0,86ч<sup>-1</sup>. При дальнейшем росте скорости подачи смеси до 1,14ч<sup>-1</sup> селективность по целевому продукту понижается, что можно объяснить тем обстоятельством, что при больших скоростях подачи бензол и алкилирующий агент не успевают прореагировать между собой. С увеличением скорости введения реакционной смеси наблюдается увеличение конверсии бензола за счет выхода побочных продуктов, образование которых тем больше, чем больше время нахождения в реакционной среде реагирующих веществ и, соответственно, чем ниже скорость подачи реагирующих веществ. На каталитической композиции состава 5%La/HZSM-5+ Шанканай при алкилировании бензола этанолом (скорость подачи сырья-0,86ч<sup>-1</sup>) выход этилбензола - 64,6%. В то же время, при скоростях подачи смеси ниже 0,86 ч<sup>-1</sup> уменьшение выхода этилбензола происходит за счет того, что образовавшийся этилбензол подвергается реакции крекирования с образованием толуола, который, в свою очередь, диспропорционирует, образуя ксилол. При алкилировании нафталина максимальный выход и селективность наблюдается также при скорости подачи смеси, равной 0,86 ч<sup>-1</sup>, и составляют 20,5% и 59,5 %, соответственно. Аналогичная картина наблюдается и при алкилировании на всех выбранных катализаторах. Таким образом, установлено, при алкилировании бензола и нафталина различными алкилирующими агентами на модифицированных цеолитных композициях оптимальной скоростью подачи реакционной смеси является 0,86ч<sup>-1</sup>, при которой наблюдается максимальный выход моноалкилпродуктов и самая высокая селективность по целевому продукту.

Выявлены оптимальные составы катализаторов, на которых получены максимальные конверсия и выходы целевых продуктов. Выход алкилпродуктов (алкилирующий агент- гептан) на 5% Pt/HZSM-5/ Шанканай - 39%, на каталитической композиции 5% La /HZSM /Шанканай (алкилирующий агент- н-спирты) - 65%. Выходы гексадецилбензола и гептадецилбензола максимальны на 5%Pt/β (40)+Шанканай – 15,1% и 12,2%, соответственно, для 5%Pt/Y(80) + Шанканай эти величины ниже (11,3%гексадецилбензол и 10,5%гептадецилбензол), а каталитическая композиция 5%Pt/HZSM(80)+ Шанканай в этом процессе менее активна. При алкилировании бензола эйкозаном максимальные выходы алкилбензола были получены на композиции Y+Шанканай, которые составили 10,7%. Выявлено, что в реакции алкилирования бензола длинноцепными алканами композиции с цеолитом ZSM-5 менее активны, чем на основе цеолитов β и Y.

Анализ дифрактограмм образцов катализаторов показал, что все рефлексы исходных соединений: Шанканай, HZSM-5, Mg-HZSM-5+Шанканай, Ce-HZSM-5+Шанканай, La-HZSM-5+Шанканай, Ge-HZSM-5+ Шанканай соответствуют описаниям, указанным в эталонной картотеке. Рентгеновским методом было установлено, что образцы катализаторов в качественном соотношении идентичны. Результаты рентгенофазового анализа показывает, что Шанканайская глина относится к числу анортитовых. Наиболее четкие рефлексы относятся к следующим фазам: 3,34Å; 4,29 –α кварц SiO<sub>2</sub> (ASTM-490); 3,20 Å; 3,67–анортит (полевой шпат) CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (20-20). Имеется рентгеноаморфная составляющая клиоптиллолита (рефлекс 8,95 Å). Структурных элементов, относящихся к соединениям с металлами, не наблюдается. Однако, наблюдается тенденция уменьшения рефлексов HZSM по интенсивности у модифицированных образцов. С помощью электронной микроскопии было установлено образование на поверхности цеолита при введении в него La дисперсных частиц La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером 3,0-5,0нм. Помимо наноразмерных оксидных образований присутствуют структуры шпинельного типа (LaAlO<sub>3</sub>). На микрофотографиях Mg-содержащего образца обнаружены схожие кластеры (Mg<sub>2</sub>Si, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), что указывает на процесс изоморфного замещения ионов каркаса Al<sup>3+</sup> и Si<sup>2+</sup> катионами вводимых металлов. Это предположение подтверждается рентгенофазовым анализом, показывающим увеличение интенсивности рефлексов у металлсодержащих образцов, сопровождающее произошедший ионный обмен. На электронном снимке образца 5% Pt-ZSM-5+Шанканай катализатора видны скопления плотных монодисперсных частиц платины разных размеров и наблюдается образование плотных крупных агрегатов рефлексов Pt, картина представлена рядами рефлексов и соответствует PtO<sub>2</sub> PtO (ASTM, 27-1331). ТПД аммиака показало уменьшение общей кислотности и увеличение центров средней кислотности при модифицировании цеолитов металлами. Поверхность, радиус и объем пор также уменьшаются при модифицировании цеолитов металлами.

**CATALYTIC PROPERTIES OF POROUS CERAMIC MATRIX WITH  
IMMOBILIZED ON THE SURFACE Fe-ZSM-5**Khmel'nitska O.V., Prihod'ko R.V.

Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, NAS of Ukraine

**КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРУВАТОЇ КЕРАМІЧНОЇ МАТРИЦІ З  
ІММОБІЛІЗОВАНИМ НА ЇЇ ПОВЕРХНІ Fe-ZSM -5**Хмельницька О.В., Приходько Р.В.

Інститут Колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського НАН України

E-mail: alena-khmelnickaja3@rambler.ru

Технології на основі мікроструктурованих реакторів, що бурхливо розвиваються протягом останніх 10 років, в даний час знаходять все більш широке застосування в каталізі. Зокрема велика увага приділяється проведенню каталітичних реакцій на поверхні гетерогенного каталізатора, нанесеного на стінки мікроканалів з діаметром 0,5 -1,5 мм. Каталізатори у формі нанесених тонких плівок, як правило, показують більш високу технологічну активність, ніж класичні порошкові каталізатори, приготовані з колоїдних розчинів.

В основі протікання каталітичних реакцій лежить пероксидне окиснення з використанням реагента Фестона ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) [1]. Однак обмежує застосування цієї гомогенної системи ряд недоліків, пов'язаних з необхідністю регенерації каталізатора і видалення сполук заліза з очищеної води, вузький діапазон рН каталітичної дії та дезактивація в присутності небажаних комплексоутворюючих речовин. Для усунення зазначених труднощів було запропоновано використовувати гетерогенні каталізатори закріплені на поверхні керамічної поруватої матриці. Найбільш стійкими і активними виявилися каталітичні системи на основі Fe-вмісних цеолітів. Ці матеріали є ефективними каталізаторами окисної деструкції і воді фенолу, ряду карбонових сполук і етанолу.

В даній роботі розглянуто різні методи та методики нанесення каталітично активної фази, що дозволяють досягти максимально рівномірного розподілу цеоліту по всьому об'єму поверхні керамічних поруватих блоків [2]. Нанесення ZSM-5 на поверхню носія здійснено двома способами : перший метод – так званий в науковій періодиці «dip-coating» та золь-гель синтез. Для досягнення високої адгезії активного компонента до матриці дані методи було модифіковано з використанням нейоногенних поверхнево-активних речовин(ПАР).

Результати показали, що в порівнянні з гомогенними  $\text{Fe}^{3+}$  каталізаторами, закріплені на поверхні носія Fe-ZSM-5 проявили високу активність в широкому діапазоні рН. Залізо-вмісні цеоліти Fe-ZSM-5 було синтезовано йонообмінним методом. Найбільш стабільними виявились каталізатори, в яких залізо локалізовано одночасно поза каркасом і в структурних положеннях.

Визначено, що природа, локалізація і дисперсність активних центрів визначають каталітичну поведінку цеолітів Fe-ZSM-5 в реакції окисної деструкції фенолу.

**Література:**

- [1] Kuznetsova E.V., Savinov E.N., Vostrikova L.A., Parmon V.N. //Appl. Cat. B:Env.–2004.–N51.–P.165.  
[2] Valerie Meille. // Appl. Catal. A: General. – 2006. – V.315. – P. 1-17.

**PHOTOCATALYTIC ACTIVITY STUDY OF MODIFIED TITANIUM DIOXIDE IN THE  
OXIDATIVE DEGRADATION OF SULFAMETHOXAZOLE**

Cherepivska M. K., Prihod'ko R.V.

Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, NAS of Ukraine

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ СУЛЬФАМЕТОКСАЗОЛА**

Черепивская М.К., Приходько Р.В.

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

E-mail: m.k.cherepivskaya@gmail.com

В настоящее время фотокаталитическая деструкция экотоксикантов является одним из перспективных направлений «зеленой химии» [1]. Гетерогенный фотокатализ на полупроводниках дает возможность полной минерализации различных классов токсических и устойчивых к биоразложению водорастворимых органических веществ [2]. Одними из наиболее опасных биологически активных веществ являются антибиотики. Они губительно воздействуют на природную микрофлору, принимающую участие в процессах самоочищения природных экосистем [3]. Основными источниками поступления этих препаратов в окружающую среду являются недостаточно очищенные городские, промышленные и животноводческие стоки [4].

Значительный интерес в очистке природных и промышленных вод фотокаталитическими методами представляет применение диоксида титана с кристаллической модификацией анатаза, который является высокоактивным, не токсичным и химически устойчивым материалом [5]. Однако область активности  $TiO_2$  находится в УФ диапазоне, что ограничивает его практическое применение. Допирование металлами (V, Cr, Fe, Zn, Ce, Mn) и неметаллами (N, S, C и P) позволяет расширить диапазон светового поглощения катализатора в видимую область и существенно снизить энергоемкость водоочистки путем использования солнечного света [6].

В данной работе золь-гель методом синтезированы N и S-допированный  $TiO_2$ . Физико-химические характеристики материалов исследованы с помощью рентгено-фазового анализа, спектроскопии диффузного отражения, адсорбционных методов. Базовая активность полученных катализаторов определена в модельной реакции деструкции фенола. В качестве объекта фотокаталитической деструкции использовали синтетический антибиотик сульфаметоксазол.

**Литература:**

- [1] Masakazu Anpo, "Utilization of  $TiO_2$  photocatalysts in green chemistry" Pure and Applied Chemistry, vol. 72, no 7, pp. 1265–1270, 2000.
- [2] Umar Ibrahim Gayaа, Abdul Halim Abdullaha, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems" Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 9, pp. 1–12, 2008.
- [3] Isil Akmehmet Balcioglu, Merih Otker "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by  $O_3$  and  $O_3/H_2O_2$  processes", Chemosphere, vol. 50, pp. 85–95, 2003.
- [4] Alam Gustavo Trovor, Silene Alessandra Santos Melo, Raquel Fernandes Pupo Nogueira "Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process - Application to sewage treatment plant effluen", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 198, pp. 215–220, 2008.
- [5] Н.М. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук «Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды», Химия и технология воды, т. 29, №2, 2007.
- [6] Debabrata Chatterjee, Shimanti Dasgupta "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 6, pp. 186–205, 2005.

## SYNTHESIS OF ISOINDOLINIUM SALTS AND THEIR CONDENSED ANALOGUES BY HOMOGENEOUS BASE CATALYSIS

Chukhajyan E.O., Shahkhatuni K.G., Chukhajyan El.O., Hayrapetyan L.V., Khachatryan A.A.

Institute of Organic Chemistry of Scientific and Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry of National Academy of Sciences of the Republic of Armenia

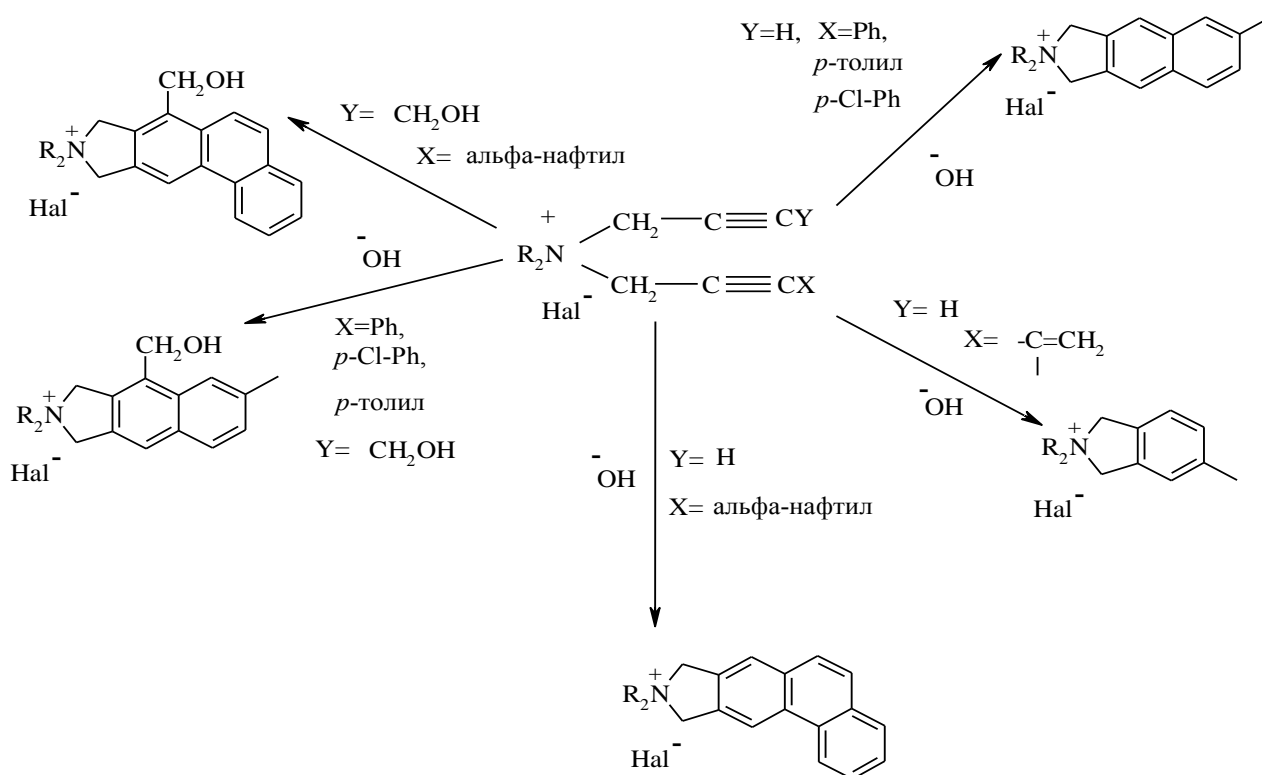
## СИНТЕЗ ИЗОИНДОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ НА ОСНОВЕ ГОМОГЕННОГО ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА

Чухаджян Э.О., Шахатуни К.Г., Чухаджян Эл.О., Айрапетян Л.В., Хачатрян А.А.

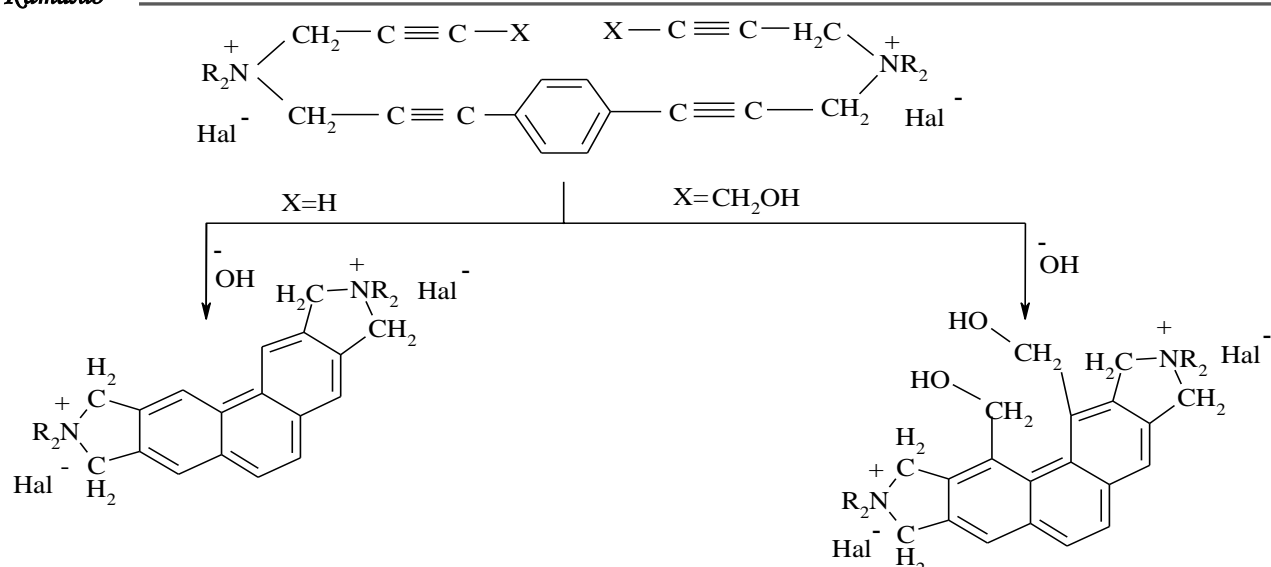
Институт органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения

E-mail: qnarsh@yandex.ru

Обнаруженная А.Т. Бабаян, Э.О. Чухаджян с соавторами катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация солей аммония, содержащих  $\beta,\gamma$ -непредельные группы наряду с различными ениновыми фрагментами, является новым направлением в органической химии и включает широкие возможности для формирования биоактивных ди-, три- и полициклических изоиндолиниевых, а также дигидроизоиндолиниевых солей [1-8].



В условиях основного гомогенного катализа обнаружено явление двукратной циклизации солей аммония, содержащих в качестве енинового фрагмента  $p$ -бис(2-пропинил)бензольную группу [9,10]. Реакция протекает в водном растворе при комнатной температуре с саморазогреванием в течение 10-15 мин. Циклические продукты получают почти с количественными выходами. Среди изоиндолиниевых солей имеются представители с выраженной фармакологической активностью, которая защищена многочисленными авторскими свидетельствами СССР и патентами РА.



Установлен механизм гомогенного основного катализа внутримолекулярной циклизации испытуемых солей, согласно которому ениновый фрагмент непосредственно вовлекается в циклизацию в качестве  $\pi^4$ -фрагмента и щелочь является движущей силой циклизации, протекающей по шестичленному циклическому механизму, направленному против часовой стрелки [11-13]. Проведенные исследования кроме фундаментального имеют также огромное синтетическое значение. Полученные циклические продукты, помимо самостоятельного значения включают огромные возможности химических превращений, приводящих к новым ценным соединениям [6-8,10,14].

#### Литература:

- [1] Чухаджян Э.О. //ХГС. 1993.- № 4, С. 435-449. (Chem. Abstr. 1993.-119/2709 19t).
- [2] Чухаджян Э.О., Чухаджян Э.О., Бабаян А.Т. // Журн. орган. химии. 1974.- **10**, С.46-50.
- [3] Чухаджян Э.О., Бабаян А.Т., Манасян Л.А. // Арм. хим. журн. 1978.- **31**, № 7, С. 489-494.
- [4] Чухаджян Э.О., Чухаджян Э.О., Шахатуни К.Г., Бабаян А.Т. //ХГС. 1991.- № 6, С. 759-762.
- [5] Чухаджян Э.О., Геворкян А.Р., Чухаджян Э.О., Шахатуни К.Г., Киноян Ф.С., Паносян Г.А. //ХГС. 2004.- № 1, С. 34-41.
- [6] Чухаджян Э.О., Хачатрян А.А., Геворкян А.Р., Паносян Г.А. // ХГС. 2007.- № 6, С. 834-840.
- [7] Чухаджян Э. О., Айрапетян Л.В., Чухаджян Э.О., Паносян Г.А. // ХГС. 2010.- № 2, С. 187-194.
- [8] Хачатрян А.А. // ХГС. 2011.- № 9, С. 1328-1335.
- [9] Габриелян Г.Л., Чухаджян Э.О., Бабаян А.Т. //Журн. орган. химии. 1978.- **14**, С. 2502-2504.
- [10] Чухаджян Э.О., Геворкян А.Р., Хачатрян А.А., Чухаджян Э.О., Паносян Г.А. //ХГС. 2006.- №9, С. 1329-1332.
- [11] Chukhajian E.O., Nalbandyan M.K., Gevorkyan H.R., Chukhajian E.O., Panosyan H.A., Ayvazyan A.G., Tamazyan R.A. //J. Heterocycl.Chem. 2008.- 45, P. 687-692.
- [12] Чухаджян Э.О., Геворкян А.Р., Чухаджян Э.О., Киноян Ф.С. // ЖОрХ. 2005.- 41, С. 369-371.
- [13] Чухаджян Э.О., Налбандян М.К., Геворкян А.Р., Киноян Ф.С. Арм. хим. журн. 2007.- 60, № 1, С.83-86.
- [14] Chukhajian E.O., Gevorkyan H.R., Chukhajian E.O., Shahkhatuni K.G., Panosyan H.A., Tamazyan R.A. //J. Het. Chem. 2003.- 40, P. 1059-1063.



## STUDY OF INFLUENCE OF CATALYTIC ADDITIVES ON CHARACTERISTICS OF BIPOLAR ION-EXCHANGE MEMBRANES

Shapovalova O.V., Alpatova N.V., Kovalev N.V., Melnikov S.S., Sheldeshov N.V.,  
Zabolotsky V.I.  
Kuban State University, Russia

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕРИСТИКИ БИПОЛЯРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Шаповалова О.В., Алпатова Н.В., Ковалев Н.В., Мельников С.С.,  
Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.  
ФГБОУ ВПО "Кубанский государственный университет", Россия  
E-mail: Shapovalova.Olga88@yandex.ru

Биполярные мембраны (БПМ) представляют собой бислойные композиты, в которых один из слоёв – катионообменный, а другой – анионообменный. Такие мембраны позволяют получать ионы водорода и гидроксиды из молекул воды при пропускании через мембрану электрического тока. Диссоциация молекул воды в таких системах является “рабочим” процессом и от того, с каким перенапряжением и выходом по току осуществляется генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , зависит эффективность электромембранного процесса в целом. Известно, что скорость реакции диссоциации воды в БПМ можно увеличить, вводя в биполярную область мембраны каталитические добавки, и, тем самым, снизить на ней рабочее напряжение. Введение добавок может осуществляться различными способами: при изготовлении мембраны горячим прессованием, химическим и электрохимическим способами. Такими добавками могут быть как органические, так и неорганические вещества. Целью данной работы являлось сравнение активности каталитических добавок и электрохимических характеристик биполярных мембран, отличающихся методом введения каталитической добавки.

Модифицирование МБ-2 электрохимическим осаждением гидроксидов хрома(III), железа(III), никеля(II) проводилось в 4-х камерной ячейке при следующих условиях: концентрация растворов соли и щелочи, подаваемых в ячейку, составляли 0,1 М, плотность постоянного тока – 5 мА/см<sup>2</sup>, время осаждения – 16 мин.

Модифицирование биполярных мембран, полученных из мембран Ralex CMH-PES и мембран Ralex AMH-PES, химическим методом проводилось нанесением на катионообменную мембрану раствора одной из солей металлов: железа(III), никеля(II), кобальта(II), меди(II) или церия(III) с последующей обработкой мембраны раствором гидроксида натрия.

Введение в эти же биполярные мембраны порошков гидроксидов хрома(III), железа(III), никеля(II), кобальта(II), меди(II) и ионполимеров проводилось нанесением свежеприготовленных, высушенных и измельченных порошков в биполярную область.

Измерение частотного спектра электрохимического импеданса образцов производилось с помощью виртуального измерителя-анализатора импеданса, сопряженного с компьютером. Измерения проводились в диапазоне частот переменного тока 1 Гц–1 МГц в четырехкамерной проточной ячейке с рабочей площадью мембраны 2,27 см<sup>2</sup>.

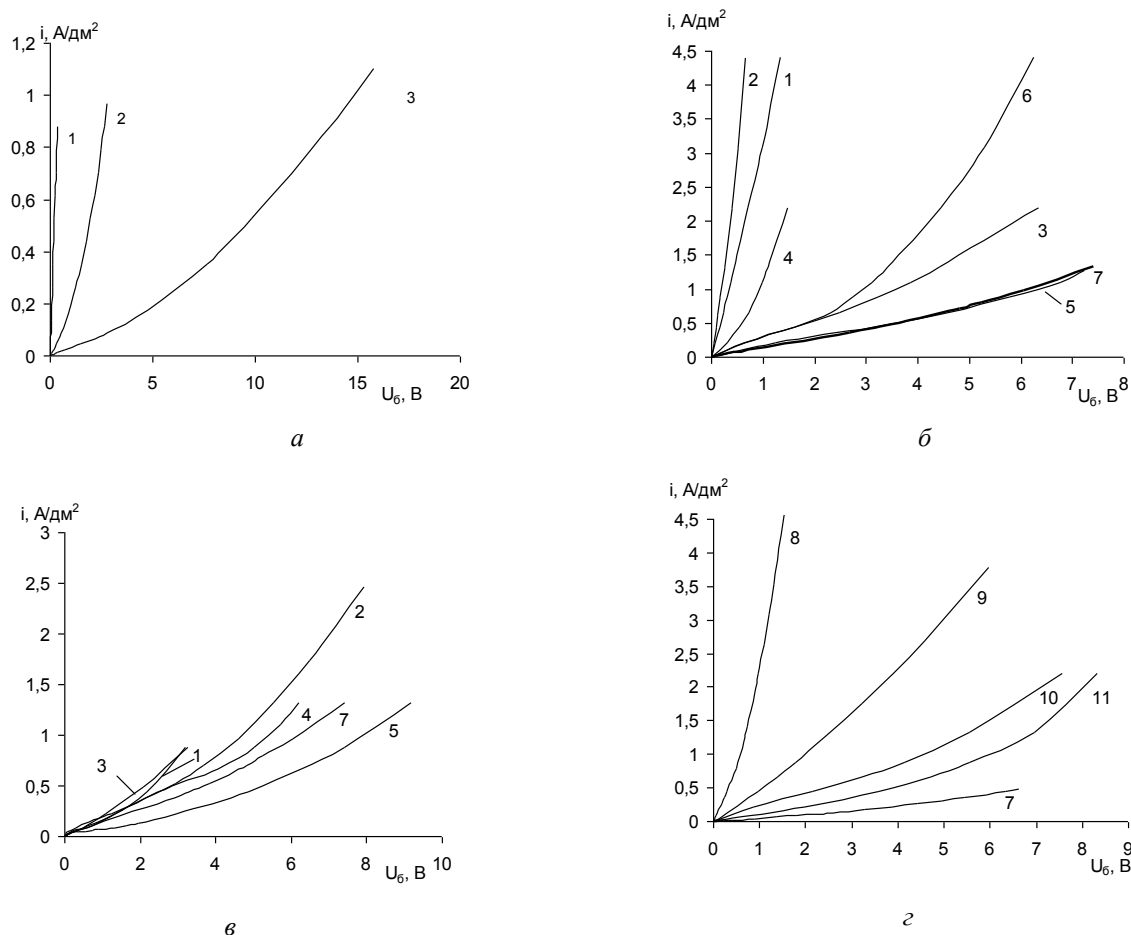
Из частотных спектров электрохимического импеданса мембраны находили дифференциальное сопротивление биполярной области  $R_b$ , а по его зависимости от

электрического тока с помощью формулы (1) рассчитывали перенапряжение биполярной области  $\eta_b$ , которое использовали для построения парциальной вольтамперной характеристики биполярной области по перенапряжению.

$$\eta_b = \int_0^{I^*} R_b dI \quad (1)$$

электрического тока с помощью формулы (1) рассчитывали перенапряжение биполярной области  $\eta_b$ , которое использовали для построения парциальной вольтамперной характеристики биполярной области по перенапряжению.

Введение гидроксидов тяжелых металлов в биполярную область мембраны МБ-2 или её аналоги снижает перенапряжение биполярной области (Рис. 1). Такое же влияние оказывает и введение ионполимера в биполярную область аналога мембраны МБ-2, так, при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> на исходной мембране перенапряжение биполярной области исходной мембраны достигает 10 В, а модифицированной полиэлектролитом мембране наименьшее перенапряжение составляет 0,6 В.



**Рис. 1.** Парциальные вольтамперные по перенапряжению характеристики биполярной области мембран, модифицированных методами: электрохимическим (а), химическим (б) и введения порошка (в, г). Каталитическая добавка: 1 –  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , 2 –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 3 –  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 4 –  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , 5 –  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 6 –  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , 8-11 – ионполимер. 7 – МБ-2. Вольтамперные характеристики измерены в системах 0,01 М  $\text{HCl}$  | 0,01 М  $\text{NaOH}$  (а) и 0,5 М  $\text{HCl}$  | 0,5 М  $\text{NaOH}$  (б – г)

Эффективные константы скорости диссоциации воды  $k_{\Sigma}$  и энтропийные факторы  $\beta$  рассчитывали, используя уравнение (2), предложенное в [1] по парциальным вольтамперным характеристикам биполярных областей биполярных мембран.

$$i_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = k_{\Sigma} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\beta} (\exp(\beta E_m(\eta_b)) - \exp(\beta E_m(0))) \quad (2) \quad i_{\text{H}^+,\text{OH}^-} = iT_{\text{H}^+,\text{OH}^-} \quad (3)$$

В этом расчёте учитывали зависимость чисел переноса ионов через биполярные мембраны МБ-2 и их аналоги для расчёта плотности тока по ионам водорода и гидроксила (уравнение (3)), генерируемым в области пространственного заряда биполярной мембраны. Наибольшее значение эффективной константы скорости реакции диссоциации воды получено для мембраны, модифицированной гидроксидом хрома, и составляет 370 1/с.

Работа была выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, проект № 13-08-96529 р\_юг\_а.

#### Литература:

- [1] Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // Электрохимия. 1999. – Т. 35, № 8. – С. 871–878.

**TRIALKYLAMINES AND TETRAALKYLAMMONIUM SALTS AS CATALYSTS FOR THE REACTION OF OXIRANES WITH PROTIC NUCLEOPHILES**

Shved E.N., Bepal'ko Yu.N., Synel'nikova M.A.

Donetsk National University, Ukraine

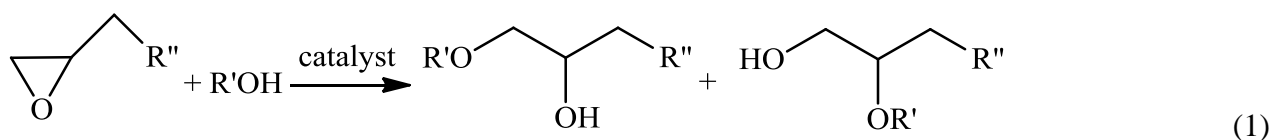
**ТРИАЛКИЛАМИНЫ И СОЛИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ОКСИРАНОВ С ПРОТОНСОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ**

Швед Е.Н., Беспалько Ю.Н., Синельникова М.А.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: shved\_e@yahoo.com

$\alpha$  – Оксиды являются одними из наиболее перспективных и исследуемых в органической химии классов соединений. Интерес к химии оксиранов обусловлен уникальным строением цикла, которое позволяет проводить преобразование с широким диапазоном возможностей под действием реагентов разной природы. Третичные амины и галогениды тетраалкиламмония являются эффективными катализаторами реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла:



Особенности протекания процессов в таких системах определяются структурой эпоксида, протонодонорного реагента, катализатора, существенно зависят от температуры, характера реакционной среды.

Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей реакции эпихлоргидрина (ЭХГ) с карбоновыми кислотами и фенолами в присутствии оснований.

Изучение закономерностей ацидолиза и фенолиза ЭХГ проводилось на основе кинетических исследований с использованием метода рН – потенциометрии (контроль концентрации нуклеофильного реагента). Для детализации схемы реакции использовали ИК – спектроскопию. Для идентификации и контроля чистоты исходных веществ и продуктов реакции использовали методы ПМР, ИК – спектроскопии и элементный анализ.

Первоочередной задачей при изучении механизма каталитического ацидолиза и фенолиза ЭХГ стало установление порядка реакции. Анализ литературных данных показывает, что для большинства исследованных реакций типа (1) порядок реакции по оксирану является первым независимо от его строения. Исследование порядка реакции ацидолиза и фенолиза ЭХГ в условиях избытка последнего проведено для серии монокарбоновых кислот и фенолов в присутствии оснований (как амина, так и галогенида тетраалкиламмония) указывает на нулевой порядок реакции по кислотному реагенту для нуклеофилов с высокой кислотностью и первый – с низкой кислотностью. Порядок реакции по катализатору первый. Исследование количественных закономерностей влияния температуры на реакцию (1) были проведены в интервале 30÷90 °С. При увеличении температуры в исследуемом интервале наблюдаемые константы скорости реакции (1) возрастают. Наличие прямолинейной зависимости в координатах Эйринга свидетельствует о неизменности механизма в данном интервале температур.

Известно, что наблюдение линейной зависимости между изменением параметров  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  указывает на существование единого механизма процесса для разных по природе кислот и оснований. Обработка значений активационных параметров для процесса ацидолиза и фенолиза ЭХГ при катализе высоко- и низкоосновными аминами и солями тетраалкиламмония, позволяет получить единую изокинетическую зависимость, что свидетельствует в пользу гипотезы о едином механизме их действия и возможности образования карбоксилатов (3-хлор-2-гидроксипропил)триалкиламмония и тетраалкиламмония, соответственно, каталитическая активность которых сопоставима.

**Реакції ініціювання та  
інгібування радикально-ланцюгових  
процесів**

REACTION OF TIONAPHTENE WITH OZONE IN ACETIC ACID

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

The East-Ukrainian National University named after V. Dal'

Institute of Chemical Technology (Rubizne)

РЕАКЦІЯ ТІОНАФТЕНУ З ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Андрєєв П.Ю., Потапенко Е.В., Погорєлова І.П.

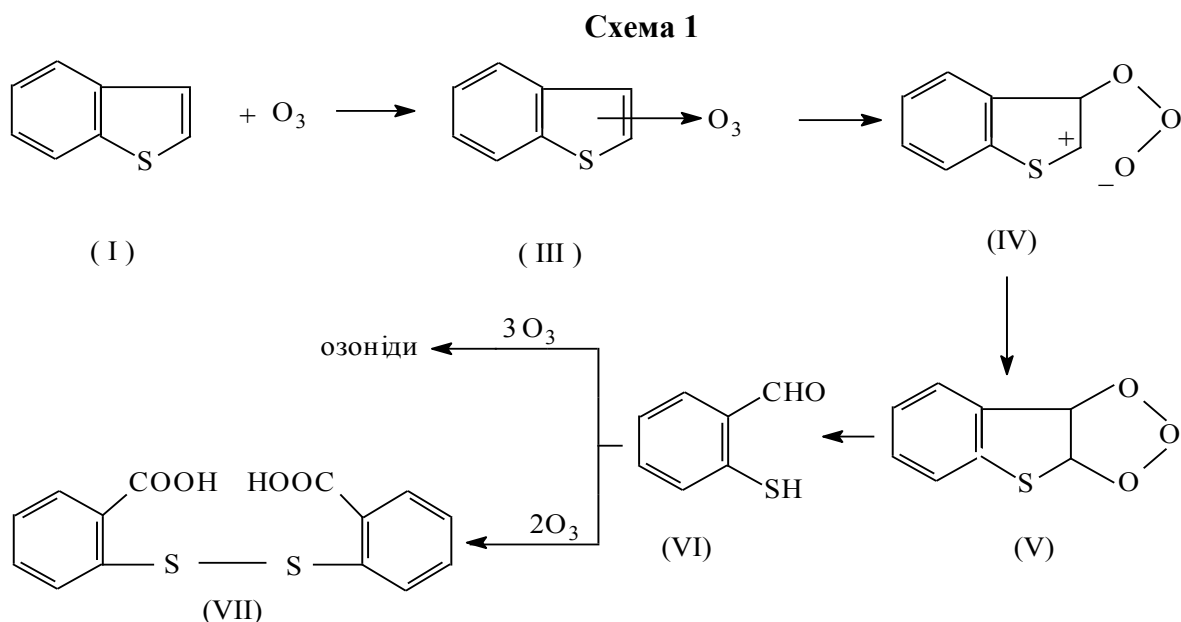
Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного

університету ім. В. Даля (м. Рубіжне)

E-mail: panyaa@rambler.ru

Для тіонафтену (I) характерні звичні реакції електрофільного заміщення, які властиві ароматичним сполукам [1]. У (I) заміщення відбувається у положення 3 гетерокільця на відміну від тіофену для котрого найбільш активне положення 2 [1, 2].

Показано, що при окисненні тіонафтену (I) озonom у розчині оцтової кислоти при 290 К на першій стадії перебігає швидка електрофільна атака озону по подвійному зв'язку (2-3) гетерокільця з поглинанням 1 молю озону на моль субстрату та утворенням озоніду (V), який надалі трансформується з деструкцією гетероциклу за схемою 1.



Озон в реакції з (I) проявляє себе типовим електрофілом і реагує з ними подвійному зв'язку (2-3) гетеро кільця з утворенням продуктів руйнування ароматичної системи, що відповідає даним робіт [1,2], в яких показано, що озон, як специфічний агент подвійного зв'язку, атакує зв'язок ароматичної системи, який володіє найменшою енергією локалізації.

Можна припустити, що взаємодія озону з (I) може бути представлено у вигляді схеми 1, згідно з якою реакція перебігає, відповідно з класичним механізмом, що включає стадію утворення  $\pi$ -комплексу (III), далі відбувається первинна атака озону по атому незаміщеному атому карбону у  $\alpha$ -положенні з утворенням  $\sigma$ -комплексу (IV), який переходить у озонід (V). Озонід (V) з розкриттям гетероциклу трансформується у тіосалциловий альдегід (VI).

Утворений (VI) є проміжною сполукою, яка дали трансформується за двома напрямками. Перший напрямок характеризується атакою озону на  $\pi$ -електронну систему сполуки (VI). Поглинається ще близько 3 молів озону на моль субстрату з утворенням триозоніду і подальшим руйнуванням ароматичного циклу і утворенням пероксидних сполук, які вірогідно є тримерами лінійної будови з однією кінцевою гідропероксидною групою. Досліджувані пероксиди реагують з йодистим калієм у дві стадії: протягом першої, швидкої (тривалість 1 година), виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній кінцевий гідроперок-

сідній групі, а протягом другої, повільної (протягом 24 годин) - ще двох. Відповідно з літературними даними [3] легше вступають в реакцію з йодистим калієм гідропероксидні групи, значно важче відновлюються пероксидні групи, по своїй природі відповідні діалкилпероксидам.

Відповідно до другого напрямку (схема 1) тіосаліциловий альдегід (VI) приєднує приблизно 2 моля озону і перебігає реакція окислювальної конденсації з утворенням 2,2'-дікарбоксидифенілсульфід (VII) вихід якого у продуктах оксидації складає 26,7%. Можливість наведеної конденсації показана у роботі [4]. Для підтвердження будови були зняті ІЧ-спектри отриманої сполуки (VII). В отриманих ІЧ-спектрах наведених на рисунку 1, спостерігаються смуги поглинання в області  $740\text{ см}^{-1}$  які відповідають валентним коливанням зв'язків C – S,  $1470$  і  $1590\text{ см}^{-1}$  коливання C – C зв'язків бензольного кільця,  $1720\text{ см}^{-1}$  коливання групи C = O у карбоксільній групі. Помірно слабкі смуги поглинання в області  $2560\text{ см}^{-1}$  які відповідають коливанням сульфідних груп S – S і  $3020\text{ см}^{-1}$  коливання зв'язків C – N у ароматичному кільці.

Сумарний експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону  $n_{\text{екс}} = 3,56$  молів на моль гетарену (I).

Для отримання додаткової інформації про механізм досліджуваних реакцій були вивчені кінетичні особливості реакцій (I) з озоном в середовищі льодяної оцтової кислоти при 290 К. Кінетику реакції вивчали, вимірюючи початкові швидкості витрачання озону на виході з реактора в газовій фазі [5]. Поточну концентрацію озону в рідкій фазі у реакції з (I) визначали на спектрофотометрі "Spektromom-202" за допомогою безградієнтного по газовій фазі реактора типу «каталітична качка».

Визначено, що кінетика витрачання озону у реакціях з гетаренами (I) та (II) підпорядковується бімолекулярного закону і має перший порядок по кожному з вихідних реагентів:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = k_{\text{еф}} \cdot [\text{ArCH}_3]_0 \cdot [\text{O}_3]_0 \quad (1)$$

де  $k_{\text{еф}}$  - ефективна константа швидкості реакції озону з (I), що враховує всі види взаємодії реагентів,  $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$

Встановлено що, озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє окиснення.

#### Література:

- [1] Р. Эльдерфилд. Гетероциклические соединения. Т 2 // Пер. с англ. – М.: Изд-во иностранной литературы. – 1954. – 438 с.
- [2] Дж. Джоуль, Г. Смит. Основы химии гетероциклических соединений. – М.: Мир. – 1975. – 398 с.
- [3] Bailey P. S. The reaction of ozone with organic compounds. // Chem. Revs. –1958. – V.58. - №4. – P. 925-1010.
- [4] Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds.// N-Y, L. Academic Press. - 1982. – 497 p.
- [5] Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. - М.: Химия.-1969.- 495с.
- [6] Ципенюк В.П., Билькис И.И., Якоби В.А., Шейн С.М. Окислительное сочетание 2-меркаптобензтиазола озоном // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. – 1975. - №6. – С. 60-65.
- [7] Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями.- М.: Наука, 1974. - 322 с.

**THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS IN THE  
OXIDATION OF ALKYL AROMATIC SYSTEMS**

Vinogradov V.V., Nikolaevsky A.N., Khyzhan E.I.

Donetsk National University, Ukraine

**АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПРИ ОКИСЛЕНИИ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Виноградов В.В., Николаевский А.Н., Хижан Е.И.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: vinogradov@i.ua

Проблема защиты индивидуальных веществ и материалов на их основе от нежелательных окислительных процессов, протекающих с участием молекулярного кислорода воздуха остается актуальной. Анализ исследований в этой области показал, что сочетание в одной молекуле антиоксиданта (АО) одновременно несколько различных по строению и химическим свойствам реакционных групп может привести к созданию новых антиоксидантов, обладающих комплексом необходимых полезных свойств и проявляющих биологическую активность [1;2]. Гидразоны используются как лекарственные препараты, например фтивазид – эффективное средство для лечения туберкулеза [3].

В работе исследовано ингибирование производными гидразонов ароматических альдегидов жидкофазного окисления этилбензола (ЭТБ), торможение окисления гетерогенных систем – эмульсии ЭТБ-вода и водной дисперсии фосфатидилхолина (ФХ), а так же изучен механизм разложения гидропероксида кумила (ГПК) в присутствии фенилгидразона бензальдегида (ФГ) и влияние этой реакции на ингибированное автоокисление этилбензола.

Количественно антирадикальную активность (АРА) соединений при гомогенном окислении ЭТБ характеризовали, соответственно, стехиометрическим коэффициентом ингибирования ( $f$  – число цепей, обрывающихся на одной молекуле ингибитора) и константой скорости взаимодействия вещества с пероксирадикалами окисляющегося субстрата ( $k_7$ ). В гетерофазном процессе параметром АОА является отношение периода индукции окисления в присутствии ингибитора к периоду индукции в его отсутствие ( $\tau/\tau_0$ ). Объекты исследования – производные гидразонов, в молекулах которых варьируется строение альдегидной части (ряд пиридилгидразонов) и гидразонной части (производные гидразонов 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензальдегида).

Экспериментально установлено, что введение в иницированное АИБН окисление этилбензола исследуемых антиоксидантов снижает концентрацию  $RO_2^{\cdot}$  радикалов, что приводит к снижению скорости диспропорционирования  $RO_2^{\cdot}$  и как результат к снижению интенсивности хемилюминисцентного свечения (I). Хемилюминисцентные кинетические кривые ингибирования окисления RH ( $W_i = \text{const}$ ) имеют S-образный характер, по мере расходования антиоксиданта восстанавливается прежний уровень хемилюминесценции. Такой характер зависимости указывает на радикальный процесс ингибированного окисления и что продукты реакции взаимодействия пероксильных радикалов с антиоксидантом не тормозят в дальнейшем процесс окисления. С увеличением концентрации антиоксиданта (InH) тормозящий эффект усиливается, что проявляется в увеличении периода индукции. Константы скорости ( $k_7$ ) реакции взаимодействия гидразонов с пероксирадикалами ЭТБ рассчитаны по концентрационным зависимостям  $I_0/I$  с использованием уравнения [4]:

$$\sqrt{\frac{I_0}{I}} = 1 + 1,1 \frac{k_7}{\sqrt{k_6 \cdot W_i}} [InH] \quad (1)$$

Стехиометрический коэффициент ингибирования рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{\tau W_i}{[InH]} \quad (2)$$

где  $\tau$  – период индукции окисления, определенный из ХЛ кривых (рис. 1а),  $W_i$  – скорость иницирования процесса.

Исследованные АО имеют значительно большие значения констант скорости  $k_7$  по сравнению с ионолом, таким образом проявляют себя более эффективными антиоксидантами, при этом стехиометрический коэффициент  $f$  уменьшается. Характер изменения стехиометрического коэффициента ингибирования вероятно зависит от механизма обрыва цепей на антиоксиданте [5].

Пиридилгидразоны ингибируют жидкофазное окисление ЭТБ ( $\tau$ ), но их значения периодов индукции значительно ниже по сравнению с ионолом, который уступает им по эффективности ингибирования иницированного окисления ЭТБ. Это по видимому связано с влиянием реакций непродуктивного расходования антиоксидантов с молекулярными окислителями такими как кислород и гидропероксиды приводящих к их расходованию.

Для выяснения роли энергий связи реакционных центров антиоксидантов на их АОО проводили квантово-химические расчеты в приближении АМ1 с использованием пакета Hyper Chem. Для всех рассчитанных структур производилась оптимизация геометрии по всем независимым переменным, системы с открытыми электронными оболочками рассчитывались в приближении неограниченного метода Хантри-Фока. Энергии N-H и O-H связей ( $D_{X-H}$ ) рассчитывались по уравнению:

$$D_{X-H} = \Delta H_{in} + \Delta H_{H\cdot} - \Delta H_{inH}, \quad (3)$$

Сравнивая  $D_{N-H}$  и  $D_{O-H}$  исследуемых пиридилгидразонов можно сделать вывод о том, что N-H связь является менее прочной, а значит более реакционно-способной по отношению к пероксирадикалу. Поэтому первоочередной вклад в АОО гидразонов гидроксibenзальдегидов по-видимому вносит NH-группа гидразонового фрагмента.

Для практического применения (каковыми являются живые организмы и многие промышленные процессы) изучаемых АО интересно было бы исследовать их поведение в гетерогенных системах. Для этого проводилось изучение АОО производных гидразонов в стабилизированной ДСNa модельной эмульсии ЭТБ:вода, окисление которой иницировали АИБН. Корреляция АОО соединений в гомогенной и гетерогенной системах отсутствует, что может быть связано с коллоидно-химическими факторами, например, распределением ингибиторов между фазами эмульсии. Наличие в структуре молекул гидразонов дополнительных полярных групп (гидрокси-, метокси-, ацил-) повышает их гидрофильность, эти соединения менее эффективны как антиоксиданты, особенно в сравнении с ионолом.

При иницировании (АИБН) окислении дисперсии ФХ:вода гидразоны практически независимо от строения ингибируют окисление этой системы, причем эффективнее, чем ионол. Отсутствие влияния природы гидразона на эффективность действия при окислении мицеллярной водно-липидной системы может свидетельствовать о роли поверхности раздела фаз и дополнительном вкладе механизма ингибирующего действия гидразонов, не связанного с АРА. Таким образом, в гетерофазном процессе окисления существенное влияние на АОО гидразонов оказывают коллоидно-химические факторы, что не обходимо учитывать при исследовании этих систем. Полученный экспериментальный материал дает основание рекомендовать применение тех или иных АО с учетом их эффективности и специфики многофазных систем где они будут применяться.

#### **Литература:**

- [1] Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005. 992p. ; Сторожок Н.М., Перевозкина М.Г., Никифоров Г.А.//Изв.АН. Сер. хим. 2005. №2ю С. 323.
- [2] Дюбченко О.И., Никулина В.В., Марков А.Ф. и др.//Хим.-фарм. журн. 2006. Т. 40. № 5. С. 10.
- [3] Машковский М.Д. Лекарственные средства. В двух частях. Ч. II. – 12-е изд., перераб. И доп. – М.: Медицина, 1993. – 369 с.
- [4] Шляпинтох В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М. и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966. 300с.
- [5] Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка: ИХФЧ РАН, 1979. 286 с.; Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Федорова Г.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 533



**INFLUENCE OF VALUE AND STRUCTURE OF THE ALKYL SUBSTITUENT ON REACTIVITY ALKYLACRYLIC MONOMERS IN RADICAL POLYMERIZATION**

Voloshynets V.A.

Lviv Polytechnic National University, Ukraine

**ВПЛИВ ВЕЛИЧИНИ ТА БУДОВИ АЛКІЛЬНИХ ЗАМІСНИКІВ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ АЛКІЛАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ У РАДИКАЛЬНІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ**

Волошинець В.А.

Національний університет «Львівська політехніка», Україна

E-mail: voloshinets@yandex.ru

(Мет)акрилові полімери мають широке застосування, а будова мономерів має вирішальне значення для регулювання властивостей полі(алкіл)акрилатів. Зміна довжини алкільних замісників у спиртовій компоненті цих мономерів істотно впливає на властивості полімерів отриманих з них [1]. Наприклад, алкіл(мет)акрилати з довгою спиртовою компонентною застосовують як присадки до нафтопродуктів [2], вони утворюють рідкі кристали [3] та здатні адсорбувати гідрофобні речовини. Зміна будови замісників в  $\alpha$ -положенні акрилових мономерів вивчена значно менше, і це зумовлено інгібуванням радикальної полімеризації починаючи з алкіл- $\alpha$ -етилакрилатів [4].

Мезомерний, індуктивний ефекти та зміна конформації молекули поряд з особливостями міжмолекулярних взаємодій у рідких алкілакрилатах є основними чинниками впливу аліфатичних замісників в спиртовій компоненті та  $\alpha$ -положенні на спряжену систему акрилових мономерів та формування асоціативних структур у рідкій фазі [5], які визначають ріст, обрив ланцюга та відповідно реакційну здатність мономера та радикалу у полімеризації.

Розміщення алкільного замісника в  $\alpha$ -положенні безпосередньо біля системи спряження істотніше впливає на розподіл електронної густини та відповідно на реакційну здатність мономерів порівняно зі спиртовим радикалом, оскільки алкільний замісник в останньому випадку впливає на систему спряження не безпосередньо, а через атом кисню.

Гранична конверсія мономерів та швидкість полімеризації при переході від метильного до етильного замісника в  $\alpha$ -положенні метил- $\alpha$ -алкілакрилатів стрімко зменшуються, [6], що зумовлено збільшенням +Iл-ефекту та стеричними перешкодами під час росту ланцюга. Зростання індуктивного ефекту під час переходу від прямих структур до розгалужених та стеричні перешкоди обумовлюють блокування полімеризації акрилатів з ізомерними  $\alpha$ -алкільними замісниками [7]. Спряження ароматичних замісників, незважаючи на їхні значні геометричні розміри, у  $\alpha$ -положенні з основною системою делокалізованих електронів акрилатів, дещо збільшує їхню реакційну здатність у радикальній полімеризації порівняно з  $\alpha$ -алкілакрилатами. Застосування персульфатів амонію у емульсійній кополімеризації метил  $\alpha$ -алкілакрилатів які генерують іон радикали, дозволило вплинути на систему спряження цих мономерів, відповідно зменшити їхній інгібувальний вплив та у значній мірі залучити їх до полімеризації [8].

Збільшення довжини алкільного ланцюга у спиртовій компоненті акрилатів значно менше впливає на реакційну здатність цих мономерів. Як правило основні кінетичні відмінності у радикальній полімеризації спостерігаються у акрилатах з 8-18 атомами вуглецю у спиртовій компоненті і пов'язані вони зі зростанням константи обриву внаслідок збільшення в'язкості реакційної маси [9]. (Мет)акрилати з ароматичними замісниками в спиртовій складовій легко полімеризуються за радикальним механізмом, а кінетичні обмеження обумовлюють стеричні ефекти [10].

Виходячи з літературних даних та аналізу будови мономерів розроблено стратегію синтезу та дослідження властивостей довголанцюгових поліметакрилатів, використовуваних для регулювання в'язкості нафтопродуктів та температури їх застигання. У результаті реалізації цієї стратегії вивчили гомо- та кополімеризацію децим(мет)акрилату зі стиролом та

отримали високоєфективні поліметакрилатні присадки для регулювання властивостей нафтопродуктів [11-15].

**Література:**

- [1] Нижник В.В. Полімеризація в гомо- та гетерогенних системах і властивості розчинів полімерів: навч. посіб. / В.В. Нижник, В.А. Волошинець, Н.М. Юхименко. – Київ, Фітосоціоцентр, 2010. – 254 с.
- [2] Мойкин А.А. ПМА–Д110 – новая универсальная депрессорная присадка для моторных и трансмиссионных масел / А. А. Мойкин, Т. А. Валешня, О. А. Казанцев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. - №7. – С. 36-39.
- [3] Платэ Н.А. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы / Н. А. Платэ, В. П. Шибает – М.: Химия, 1980. – 304 с.
- [4] Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji. Reactivity of Methyl  $\alpha$ -alkylacrylates in Polymerization. // Makromolek. Chem. – 1964. – Bd. 73. – S. 231-234.
- [5] Роль центров слабых межмолекулярных взаимодействий в формировании ассоциативных структур (мет)акрилатов / Г. В. Королев, И. Н. Бойчук, А. А. Ильин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2001. - Т. 43 (А), № 4. – С. 713–721.
- [6] Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji. Reactivity of  $\alpha$ -Alkylacrylic Esters. I. Homopolymerization Behaviours of Methyl  $\alpha$ -Alkylacrylates. // Makromolek. Chem. –1965. – Bd. 81. – S. 198-210.
- [7] Crawford J.W., Swift S.D. The Polymerizability of Methyl  $\alpha$ -tert-butylacrylate. // Journal of the Chemical Society. – 1952. –P. 1220-1223.
- [8] Волошинець В.А., Маршалок О.І. Синтез та дослідження емульсійних кополімерів метилакрилату з метилакрилатом//Вопросы химии и химической технологии.-2006, №5.-С.134-137.
- [9] Платэ Н.А. Кинетические особенности радикальной полимеризации  $n$ -алкилметакрилатов / Н.А. Платэ, А.Г. Пономаренко // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – Т. 16 (А), № 12. – С. 2635 – 2645.
- [10] Syromyatnikov V.G. Paskal I.P., Savchenko I.A. Arylmethacrylates and polymers on them//Uspekhi Khimii, – 1999.–68 (9).– P.861-880.
- [11] Патент України № 5810 А ,2003, Спосіб отримання поліметакрилатної присадки до олів Лазутіна О.М., Волошинець В.А., Стахурський О.Д., Македонський О.О.
- [12] Волошинець В.А., Кочірко Б.Ф. Особливості самоорганізації полі(мет)акрилатних полімерів у нафтопродуктах // Матеріали І міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології».- Київ: Національний авіаційний університет, 2006 – С.41.
- [13] Волошинець В.А., Коваленко Т.П. Синтез и свойства эмульсионных сополимеров метилакрилата с децилмет- и децилакрилатом// Пластические массы 2008.-№3.-С.19-22.
- [14] Коваленко Т.П., Волошинець В.А. Кінетичні дослідження кополімеризації децилмет- та децилакрилату зі стиролом у бензолі// Вопросы химии и хим. технологии. 2010, №1. - С.50-55.
- [15] Волошинець В.А., Кочірко Б.Ф. Особливості використання полімерів у складі нафтопродуктів Матеріали ІУ міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології» Одеса, «Астропринт», 24-28 вересня 2012 р.– С.104-106.

EFFECT OF STABLE NITROXYL RADICALS ON THE OXIDATION OF METHYL  
LINOLEATE IN MICELLES

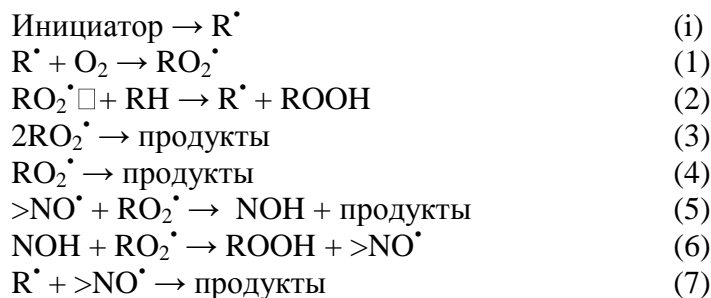
Grobov A.M., Kuznetsova T.S., Pliss E.M.  
P.G. Demidov Yaroslavl State University, Russia

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НА ОКИСЛЕНИЕ  
МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ

Гробов А.М., Кузнецова Т.С., Плисс Е.М.  
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Россия  
E-mail: physchem@uniyar.ac.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований по окислению метиллинолеата (RH) в присутствии стабильных нитроксильных радикалов ( $>NO^{\bullet}$ ) пиперидинового и пиридинового рядов и соответствующих им гидроксиламинов (NOH). Процесс изучался на биологическом кислородном мониторе в водном фосфатном буфере с pH = 7,4 при 37°C; инициатор 2,2'-азобис(2-метилпропионамид) дигидрохлорида, мицеллообразователь – Triton X-100.

Окисление метиллинолеата в присутствии стабильных нитроксильных радикалов можно описать следующей схемой [1]:



При вводе в окисляемую систему ингибиторов наблюдается индукционный период, по истечении которого скорость окисления начинает медленно возрастать, не достигая при этом скорости неингибированного окисления.

Полученный результат может быть объяснен тем, что ингибитор в изучаемой системе регенерируется по реакциям (5) и (6). В связи с этим, увеличение скорости окисления, вероятнее всего, связано с реакцией необратимой гибели нитроксильного радикала (7). При последовательном введении в мицеллярный раствор достаточно большого количества ингибитора ( $>5 \cdot 10^{-5}$  моль/л), скорость окисления падает незначительно, а в некоторых случаях выходит на постоянное значение ( $W_{\infty}$ ).

Данный результат представляется неожиданным. Возможно промежуточные продукты реакций, в которых принимает участие ингибитор, способны инициировать новые цепи, в результате чего наступает равновесие между скоростью обрыва цепей и скоростью такого вторичного инициирования.

Наличие данных побочных реакций делает использование обычных уравнений для расчета  $k_5$  и  $k_7$  не вполне корректным, поэтому с помощью компьютерного кинетического моделирования была проведена оценка значения константы скорости реакции пероксильного радикала с гидроксиламином. Сделано предположение о том, какие реакции наиболее вероятны в данной системе, и рассчитаны константы скоростей реакций ингибированного окисления.

**Литература:**

[1] Плисс Е.М., Русаков А.И., Гробов А.М., Постнов М.Г., Лошадкин Д.В. – Тихонов И.В. Кинетические особенности окисления стирола в присутствии стабильных нитроксильных радикалов. Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 14–16.

**ADSORPTION AND THERMAL DECOMPOSITION OF PEROXIDES ON THE SURFACE OF DISPERSED INORGANIC OXIDES**

Dutka V.S.<sup>1</sup>, Kovalskiy Ya.P.<sup>2</sup>, Dutka Yu.V.<sup>1</sup>, Matsyuk N.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>Lviv Polytechnic National University, Ukraine

**АДСОРБЦІЯ ТА ТЕРМІЧНИЙ РОЗКЛАД ПЕРОКСИДІВ НА ПОВЕРХНІ ДИСПЕРСНИХ НЕОРГАНІЧНИХ ОКСИДІВ**

Дутка В.С.<sup>1</sup>, Ковальський Я.П.<sup>2</sup>, Дутка Ю.В.<sup>1</sup>, Мацюк Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна

<sup>2</sup>Національний університет «Львівська політехніка», Україна

E-mail: vdutka@ukr.net

Дослідженню органо-мінеральних наноструктурованих композицій присвячена велика увага, оскільки такі матеріали володіють комплексом унікальних властивостей. На реакції полімеризації за наявності дисперсних мінеральних наповнювачів суттєвий вплив будуть чинити адсорбційні процеси компонентів полімеризаційної суміші.

В даній роботі наведені результати дослідження адсорбції пероксидних ініціаторів радикальної полімеризації на поверхні аеросилу, оксиду магнію (MgO), оксиди заліза (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), оксиди хрому (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та оксиду ванадію (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в інтервалі температур 303 – 323 К. Адсорбція пероксиду бензоїлу та олігомерного пероксиду себацінової кислоти (ОПСК) добре описується відомим рівнянням Ленгмюра, що може свідчити про мономолекулярний характер процесу. На основі отриманих експериментальних даних було розраховані площі, які приходяться на ланку ОПСК в адсорбційному шарі (S), константи адсорбційно-десорбційної рівноваги (K<sub>p</sub>) та максимальна адсорбція (A<sub>∞</sub>) при різних температурах. Чисельні значення S для процесів адсорбції ОПСК на поверхні аеросилу знаходяться в межах 53 – 61 Å<sup>2</sup>, тоді як відповідні величини для MgO – нижчі і рівні 11,5- 13,7 Å<sup>2</sup>. За чисельними значеннями величин K<sub>p</sub> розраховували термодинамічні параметри процесу адсорбції. Згідно з отриманими даними можна зробити висновок, що адсорбція ОПСК обумовлена взаємодією поверхневих ОН груп аеросилу та MgO з пероксидними групами. Методом диференціальної калориметрії визначено теплоти змочування та теплоти адсорбції пероксиду бензоїлу в стирені. Показано, що адсорбція досліджуваних пероксидів носить фізичний характер.

Термічний розклад досліджуваних пероксидів в розчині стирену включає дві складові, а саме: термоліз в розчині та розклад на поверхні мінерального наповнювача. В органічних розчинниках крім вказаних шляхів розкладу пероксидів в розчині можливі реакції індукованого розпаду. Запропоновано кінетичне рівняння, яке описує процес розкладу досліджуваних пероксидів за наявності дисперсних мінеральних наповнювачів. Частка гетерогенно-каталітичного розкладу адсорбованого пероксиду на поверхні залежить від природи дисперсного оксиду. Визначені чисельні значення констант гетерогенно-каталітичного розкладу (k<sub>s</sub>) та формально-кінетичний порядок процесу. За температурними залежностями величин k<sub>s</sub> розраховано енергії активації процесу термічного розкладу пероксидів на поверхні дисперсних оксидів (E<sub>ГК</sub>). Чисельні значення E<sub>ГК</sub> для процесів розкладу на поверхні Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> значно нижчі, ніж відповідні величини для реакцій за наявності аеросилу, MgO та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Розклад пероксидів на поверхні Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> носить окиснювально-відновний характер, причому в ході цього процесу утворюються радикали, здатні ініціювати полімеризацію. Розклад пероксидів на поверхні аеросилу, MgO та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> перебігає за нерадикальним механізмом. Цей процес включає в себе нуклеофільну атаку пероксидом поверхневих ОН груп мінерального адсорбента з утворенням йонної пари та наступним внутрішньомолекулярним перегруповуванням. Результати вивчення швидкості полімеризації стирену свідчать про гальмування процесу при введенні в систему аеросилу, MgO та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тоді як швидкість термічного розкладу пероксидів в цих умовах зростає.

CHEMILUMINESCENCE EMITTER UPON AUTOXIDATION OF HYDROQUINONE DERIVATIVES IN WATER-ALKALINE MEDIA

Kalinichenko E.A., Kanibolotskaya L.V., Shendrik A.N.

Donetsk National University, Ukraine

ЭМИТТЕРЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПРОЦЕССЕ АВТООКИСЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКИНОНА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Калиниченко Е.А., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н.

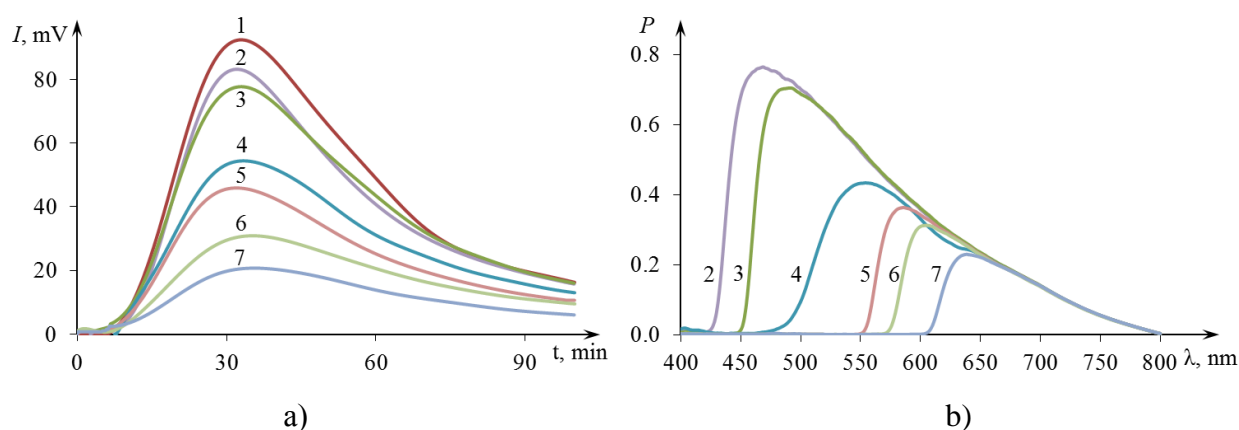
Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: E.A.Kalinichenko@gmail.com

Oxygen and semiquinone radicals are generated on oxidation of *o*- and *p*-dihydroxybenzenes in aqueous solution. Earlier, the chemiluminescence in the system hydroquinone – dissolved oxygen – water-alkaline medium was observed, but emitting species wasn't determined yet.

In this presentation the spectral distribution of chemiluminescence emission upon autoxidation of *p*-hydroquinone (*p*-QH<sub>2</sub>), 2-chlorohydroquinone (*Cl*-QH<sub>2</sub>) and 2-methylhydroquinone (*Me*-QH<sub>2</sub>) in a phosphate buffer (pH 8.0, 308 K) has been studied. The glass light filters (LF) set by GOST 9411-91 has been used for the spectral analysis of chemiluminescence.

Similar kinetic reaction profiles are observed for different light filters (Figure 1 a) which confirms the presence of a single kind of the chemiluminescence emitter.



**Fig. 1.** Kinetic traces of chemiluminescent intensity upon autoxidation of 5mM *p*-QH<sub>2</sub> in the absence (1) and presence LF (a). Reduced optical transmittance dependence on wavelength for LF set (b). Light filter YL-12 (2), YL-16 (3), YL-20 (4), OL-13 (5), OL-14 (6), RL-11 (7)

The emitter spectrum of the system is characterized by wavelength of emission maximum (c.a. 571 nm for *p*-QH<sub>2</sub>, 579 nm for *Cl*-QH<sub>2</sub> and 607 nm for *Me*-QH<sub>2</sub>).

Thus, chemiluminescence upon autoxidation of hydroquinone derivatives in a water-alkaline medium is presumed to arise from electronically excited *p*-benzoquinone.

THE OXIDATION OF ETHYLBENZENE BY OZONE IN THE LIQUID PHAZE

Galstyan G.A., Bushuyev A.S., Kolbasyuk A.O.  
Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Галстян Г.А., Бушуєв А.С., Колбасюк О.О.  
ІХТ СХУ ім. В. Даля (м. Рубіжне), Україна  
E-mail: kol-o@yandex.ua

Окиснення етилбензену (ЕБ) киснем повітря при температурі 20 °С та атмосферному тиску відбувається повільно. За 15 годин ступінь перетворення ЕБ не перевищує 4%. Окиснення ЕБ озono-повітряною сумішшю призводить до інтенсифікації процесу, котрий завершується за 2 години. Основним продуктом реакції є продукти озонолізу ароматичного кільця (63 %) та продукти окиснення ЕБ за α-вуглецевим атомом (33%): ацетофенон – 28%, метилфенілкарбінол – 1% та бензальдегід – 4%. Після вичерпного окиснення ЕБ спостерігається накопичення бензойної кислоти.

Ідентифікацію продуктів реакції проводили за допомогою газорідинної хроматографії на колонці 1000x3 мм заповненою носієм Супер Інертон з нанесеною на нього фазою FFAP у кількості 5% від маси носія. Температура термостатування 110-175 °С, швидкість зростання температури 8 °С/ хв. Швидкість газу-носія азоту – 1,8; водню – 1,8 та повітря – 18 л/год.

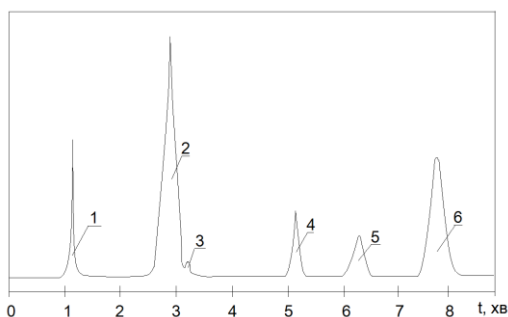


Рис. 1. Хроматограма продуктів окиснення ЕБ озono-повітряною сумішшю у розчині оцтової кислоти: 1 – етилбензен, 2 – оцтова кислота, 3 – бензальдегід, 4 – ацетофенон, 5 – метилфенілкарбінол, 6 – п-нітрохлорбензен (внутрішній стандарт)

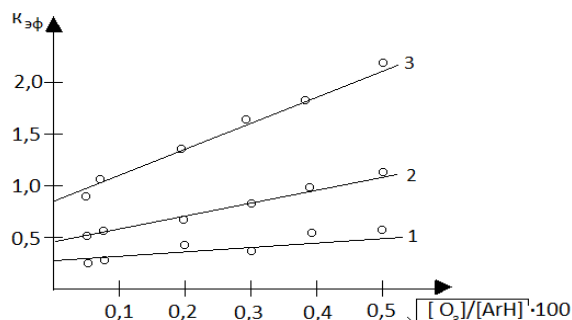


Рис.2. Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і ЕБ при температурах: 15 °С (1), 20 °С (2), 40 °С (3)

Як видно з рисунку 2 ефективна константа швидкості ( $k_{\text{еф}}$ ) має залежність:

$$k_{\text{еф}} = k' + k'' \left( \sqrt{[O_3]_0/[ArCH_3]_0} \right) \text{ звідки:}$$

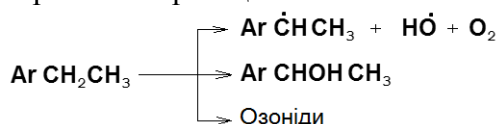
$$r_{O_3} = k'[O_3]_0[ArCH_3]_0 + k''[O_3]_0^{1,5}[ArCH_3]_0^{0,5}$$

Рівняння свідчить про наявність двох напрямів витрати озону:

неланцюгового:  $r_{O_3}' = k'[O_3]_0[ArCH_3]_0$

та ланцюгового:  $r_{O_3}'' = k''[O_3]_0^{1,5}[ArCH_3]_0^{0,5}$ .

Неланцюгове окиснення перебігає за реакціями:



а ланцюгове – в реакціях з продуктами термічного руйнування озонідів, наприклад з аліфатичними альдегідами.

## КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ІНГІБУВАННЯ ЛАНЦЮГОВОГО ГОРІННЯ

Кукуєва В.В.

Академія пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля, Україна

E-mail: kukueva@yahoo.com

Теоретично питання про дію інгібітора на ланцюгову реакцію з виродженим розгалуженням було розглянуто Д.Кнорре [1], який показав, що в цьому окремому випадку дійсно можна чекати зміну гальмуючої дії інгібітора при його введенні не у вихідний вуглеводень, а в розвинену реакцію. В якості інгібітора ланцюгової реакції може виступати сполука, яка задовольняє наступним вимогам [2]. По-перше, інгібітор, реагуючи з активним центром полум'я (АЦП:  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot\cdot$ ), повинен давати продукт (частіше всього це радикал), який не бере участі в продовженні ланцюга. Лише в цьому випадку інгібітор, вступаючи в реакцію, обриває ланцюг. По-друге, інгібітор повинен мати високу реакційну здатність по відношенню, принаймні, до одного з АЦП, що продовжують ланцюг. Лише в цьому випадку він успішно конкурує з реагентами, які вступають з активними центрами в акти продовження ланцюга. По-третє, сам інгібітор і продукти, що утворюються з нього, не повинні мати помітну ініціюючу дію, оскільки в цьому випадку швидкість реакції збільшуватиметься за рахунок зростання швидкості ініціювання.

Для розуміння механізму інгібування у [3] запропонована спрощена модель для полум'я. Вона ґрунтується на двох фундаментальних ідеях:

1) Полум'я розділено на дві області. В першій переважає рекомбінація. В другій – важливим є ланцюгове розгалуження, яке сбалансовано втратою радикалів в першій, шляхом рекомбінації. Області різняться температурою, при якій відбуваються реакції розгалуження і рекомбінації при однакових швидкостях. Область рекомбінації передую області розгалуження.

2) Швидкість реакції в області розгалуження лімітується повільною реакцією, стадією псевдорозгалуження  $\text{H}\cdot + \text{O}_2\cdot\cdot \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{O}\cdot\cdot$  (число неспарених електронів не змінюється, оскільки  $\text{O}_2$  – бірадикал). Експериментально спостережувані ефекти інгібування: (а) – зменшення швидкості горіння; (б) зменшення температури реакції (в зоні розгалуження); (с) зменшення товщини реакційної зони. Якщо продовження ланцюга складається з декількох елементарних стадій, то найхарактернішими інгібіторами такої реакції є акцептори активного центра, що бере участь в лімітуючій стадії. Ефективні інгібітори мають високу реакційну здатність по відношенню до активних частинок, що ведуть ланцюг. Чим вище хімічна активність інгібітора, тим швидше він реагує з активними центрами і ефективно обриває ланцюги.

Прибічники хімічної теорії вважають, що інгібування відбувається при захопленні активних центрів полум'я інгібітором. Радикали (активні центри полум'я) дезактивуються за допомогою газоподібного інгібітора:  $\text{R}\cdot + \text{In}\cdot \rightarrow \text{RIn}$ . Навіть якщо сполука між АЦП і інгібітором  $\text{RIn}$  проіснує секунди, це може запобігти утворенню сотні тисяч радикальних ланцюгів. У цьому полягає інгібувальна дія на основі «scavenging effect» – ефекта пастки для АЦП [4]. Для подальшого розвитку механізму інгібування були проведені квантовохімічні ab initio розрахунки з базисним набором 6-31G\* елементарних реакцій, які відбуваються у вогнищі полум'я при використанні газоподібних вогнегасних засобів. Застосування методів квантової хімії в цьому випадку обумовлено тим, що в розвиненому горінні швидкість розвитку ланцюгів не залежить від температури. Для дослідження були взяті бромовмісні сполуки, які здавна використовувалися як інгібітори горіння. Не зважаючи на їх заброну у зв'язку з озоноруйнівною дією, вважаємо за доцільне вивчення механізму інгібування на прикладі найефективніших представників цього класу. Результати розрахунків представлені в таблиці 1.

Як видно із результатів дослідження, бром з невеликою енергією утворюється при розкладанні всіх інгібіторів. При цьому найменша енергія відповідає новітньому інгібітору, який поряд с атомами галогенів містить фосфоровмісну компоненту, яка пропонується як альтернатива. Активність броду по відношенню до АЦП добре встановлена як експеримен-

тальними, так і теоретичними методами і доведена багаторічним застосуванням бромовмісних вогнегасних речовин. В таблиці 2 наведені результати квантово-хімічних розрахунків ab initio з базисним набором 6–31G\* енергії взаємодії атомарного брому з АЦП.

**Таблиця 1.** Квантово-хімічний розрахунок ab initio шляхів термічної деструкції молекул бромовмісних насичених вуглеводнів з базисним набором 6–31G\*

Елементарний процес	Енергія розриву зв'язку, E, ккал/моль
$C_3H_2F_3-Br \rightarrow C_3H_2F_3^{\cdot} + Br^{\cdot}$	27.6
$CF_3 - Br \rightarrow CF_3^{\cdot} + Br^{\cdot}$	55.9
$C_2F_5 - Br \rightarrow C_2F_5^{\cdot} + Br^{\cdot}$	29,3
$(CF_3 - CH_2 - O)_2POBr \rightarrow (CF_3 - CH_2 - O)_2PO^{\cdot} + Br^{\cdot}$	6.6
$(CCl_3 - CH_2 - O)_2POBr \rightarrow (CCl_3 - CH_2 - O)_2PO^{\cdot} + Br^{\cdot}$	32.6

**Таблиця 2.** Енергія взаємодії атому брому з активними центрами полум'я, розрахована ab initio методом з базисним набором 6–31 G\*

№ п/п	Активні центри полум'я	Енергія взаємодії, E, ккал/моль
		Br <sup>•</sup>
1.	H <sup>•</sup>	56,9
2.	OH <sup>•</sup>	66,4
3.	O <sup>••</sup>	79,9

Як відомо [5] інгібування відбувається в тому випадку, коли енергія утворення інгібувальної компоненти менше, ніж енергія її взаємодії з АЦП. Результати дослідження показують, що атомарний бром виступає активним інгібітором ланцюгового горіння. Аналогічне дослідження проведене для багатьох відомих галогеновмісних інгібіторів і фосфоровмісних, які пропонуються як альтернатива забороненим бром- і хлорпохідним вуглеводням, що виявляють інгібувальні властивості у полум'ї. Результати квантово-хімічних розрахунків на якісному рівні добре узгоджуються з експериментальними роботами [6].

**Література:**

[1] Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия: Учебник для биол. ф-тов университетов и пед. вузов. 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1990. – 416 с.  
 [2] Денисов Е.Т., Азатян В.В., Ингибирование цепных реакций, Черноголовка. - 1996. -268 с.  
 [3] Babushok V. Inhibitor rankings for Alkane Combustion / Babushok V., Tsang W., - Combustion and flame. – 2000. – V.123. – PP. 488-506  
 [4] Namrata Vora, Chemical Scavenging Activity of Gaseous Suppressants by using Laser-induced Fluorescence Measurements of Hydroxyl / Namrata Vora, Jia End Siow and Normand M. Lawendreau, Combustion and Flame. – V. 126. – 2001. – P.1393–1401  
 [5] Опейда И.А., Радикально-цепное окисление в присутствии супрамолекулярных систем, содержащих супероксид-анион / И.А.Опейда, А.И.Помещенко, И.Е.Ефимова // Журнал физической химии. – 2004. – т.78, № 11. – С.1976-1979  
 [6] Linteris, G. T., Suppression of Cup-Burner Diffusion Flames by Super-Effective Chemical Inhibitors and Inert Compounds, Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, New Mexico, 24-26 April 2001



**COMPARATIVE ESTIMATION OF ANTIRADICAL ACTIVITY OF THE VEGETATIVE EXTRACTS RECEIVED IN THE ENVIRONMENT OF SUBCRITICAL WATER AND METHOD OF MACERATION**

Volodchenko I.I., Lesishina Yu.O., Dmitruk A.F.

Donetsk national university of economics and trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky,  
Ukraine

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ И МЕТОДОМ МАЦЕРАЦИИ**

Володченко И.И., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф.

Донецкий национальный университет экономики и торговли  
им. Михаила Туган-Барановского, Украина  
E-mail: yules@yandex.ru

В работе представлены результаты сравнительной оценки антирадикальной активности (АРА) сухих водных экстрактов лекарственных растений: листьев и цветков боярышника кроваво-красного (*Crataegus sanguinea* Pall.), цветков липы сердцевидной (*Tilia cordata* Mill.), бессмертника песчаного (*Helichrysum arenarium* L.), ромашки аптечной (*Matricaria recutita* L.) и травы зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.), полученных разными способами: в среде субкритической воды и методом мацерации.

Экстракцию в субкритических условиях проводили при температуре (Т) 120°C и давлении (р) 0,2 МПа в течение 10 минут. В стальной реактор с рабочим объемом 69,0 см<sup>3</sup> помещали навеску измельченного растительного сырья (2 г) и 20,3 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Реактор герметизировали, помещали в муфельную печь и нагревали до выбранной температуры со скоростью нагрева 1°C/мин. После охлаждения реактора до комнатной температуры, жидкую фазу отбирали для анализа.

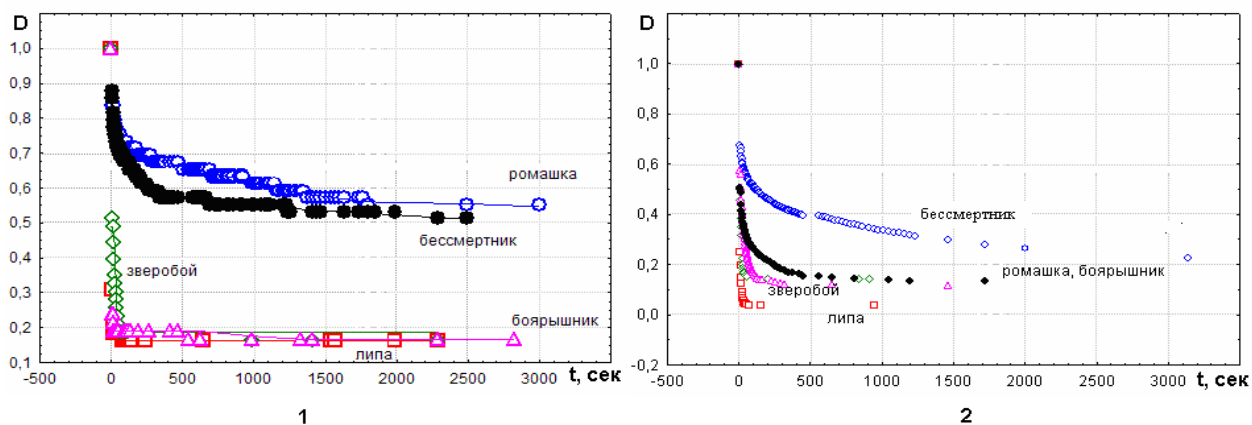
Мацерацию проводили при температуре 25°C. Навеску растительного сырья смешивали с бидистиллированной водой (соотношение сырье:бидистиллят = 1:10) и настаивали в течение 48 часов.

Количество извлеченных веществ в экстрактах, полученных разными способами, характеризовали величиной сухого остатка, которую определяли гравиметрическим методом. Количественное содержание в экстрактах фенольных соединений (в перерасчете на танин) определяли перманганатометрическим методом, содержание флавоноидов (в перерасчете на рутин) – методом дифференциальной спектрофотометрии.

Качественный и количественный анализ группового химического состава экстрактов показал присутствие в них фенольных соединений (до 5 %), в том числе флавоноидов, что позволило прогнозировать АРА экстрактов. Количество фенольных соединений, извлекаемых водой в субкритическом состоянии, на порядок (в 7-12 раз) выше по сравнению с количеством фенолов, извлекаемых традиционным методом.

АРА растительных экстрактов оценивали, изучая кинетику реакции их взаимодействия со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ). Изменение концентрации ДФПГ определяли спектрофотометрическим методом в этаноле при Т = 290К. Мольный коэффициент поглощения этанольного раствора ДФПГ при длине волны 518 нм равен 5719 л/моль·см. Концентрация растворов сухих водных экстрактов в каждом случае составляла 0,2-0,3 г/л, концентрация ДФПГ 0,0197 г/л (или  $0,5 \times 10^{-4}$  моль/л).

Кинетические кривые расщедования ДФПГ в реакции с экстрактами представлены на рисунке 1, где t – время реакции, сек.

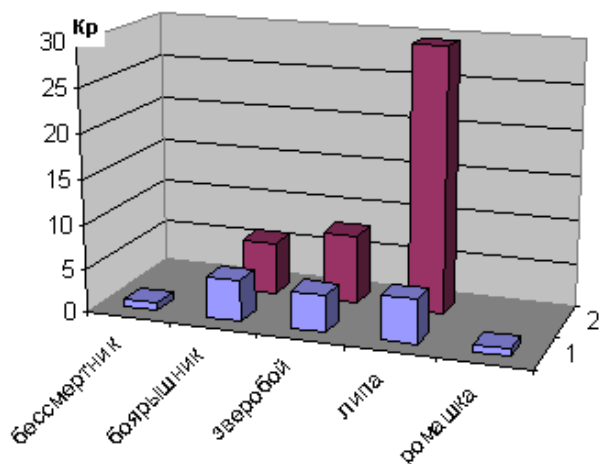


**Рис. 1.** Кинетические кривые изменения приведенной оптической плотности (D) ДФПГ в реакции с экстрактами, полученными методом мацерации (1) и в среде субкритической воды (2)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все исследуемые экстракты обладают антирадикальной активностью. Анализ кинетических кривых показал, что кинетика реакции взаимодействия ДФПГ с фенольными соединениями, входящими в состав экстрактов, полученных разными способами, в интервале 0 – 200 секунд в случае избытка экстракта подчиняется кинетике обратимой реакции первого порядка по ДФПГ, описываемой уравнением (1):

$$D = k_-(k_+ + k_-) + (k_+ / (k_+ + k_-)) * \exp(-(k_+ + k_-) * t) \quad (1)$$

где  $k_+$  и  $k_-$  - константы скорости прямой и обратной реакции ДФПГ с экстрактами,  $\text{сек}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Значения  $K_p$  реакции взаимодействия ДФПГ с экстрактами, полученными методом мацерации (1) и в среде субкритической воды (2)

Поэтому реакцию способность экстрактов оценивали по величине константы равновесия ( $K_p = k_+ / k_-$ ) реакции ДФПГ с растительными экстрактами. Величины констант равновесия реакции ДФПГ с экстрактами, рассчитанные в соответствии с уравнением (1), представлены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, экстракты, полученные в среде субкритической воды обладают большей антирадикальной активностью ( $K_p \sim 6-30$ ), причем реакция способность экстрактов увеличивается в ряду боярышник < зверобой < липа. Экстракты тех же растений, но полученные методом мацерации, характеризуются сравнительно одинаковой реакционной способностью ( $K_p \sim 4-5$ ).

**INFLUENCE OF A REACTION MEDIUM ON THE RATE OF OXIDATION OF ORGANIC NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS**

Matsyuk N.V., Dutka V.S.

Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine

**ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНЕННЯ НІТРОГЕНВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Мацюк Н.В., Дутка В.С.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна

E-mail: natalya\_macyuk@mail.ru

Окиснення амінів пероксикислотами (ПК) привернуло увагу завдяки гнучкості цієї реакції та можливістю отримувати різноманітні продукти окиснення – N-оксиди нітросо-, азокси-, азо- або нітросполуки. Реакція нітрогенвмісних органічних сполук з ПК є типовими електрофільними процесами, в яких на швидкість та вихід продуктів значний вплив чинить розчинник в якому проводять процес.

Нами вивчено вплив реакційного середовища на швидкість окиснення аніліну та піридину, N,N-диметиланіліну та піридин карбонових кислот пероксидекановою кислотою. Досліджена кінетика реакцій окиснення аніліну (Ан) та піридину (Ру) пероксидекановою кислотою (ПДК) в середовищі різних органічних розчинників. Знайдені ефективні константи швидкості окиснення ( $k$ ) Ру та Ан в досліджуваних органічних середовищах. Найшвидше окиснення Ан перебігає в пропанолі-2, тоді як в діоксані швидкість реакції найнижча. За температурними залежностями  $k$  обчислено ефективні енергії активації ( $E_{ак}$ ) та параметри перехідного стану  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  та  $\Delta G^\ddagger$ . Між величинами  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  існує лінійний взаємозв'язок, тобто в умовах наших дослідів спостерігається компенсаційний ефект. Це свідчить про складний характер впливу розчинника на швидкість і механізм процесу окиснення.

На основі отриманих експериментальних даних запропоновано механізм реакції окиснення досліджуваних процесів. На першій стадії відбувається швидке формування проміжного комплексу азотовмісна сполука-ПК. Цю стадію можна охарактеризувати константою рівноваги ( $K_p$ ). Проміжний комплекс розкладаючись на другій стадії дає продукти реакції. Як на першу так і на другу стадію значний вплив чинить розчинник в якому проводили процес. Встановлено, що за подібним механізмом буде відбуватися епоксидування монотерпенових вуглеводнів -  $\alpha$ -пінену та  $\Delta^3$ -карену ПДК. Слід відзначити, що окиснення аніліну проходить ступінчато. Продукт, що утворюється на першій стадії може окиснюватись далі.

Запропоноване кінетичне рівняння швидкості, яке описує процес окиснення нітрогенвмісних сполук ПДК. На знайдені константи рівноваги утворення проміжного комплексу ( $K_p$ ) і істинну константу швидкості окиснення чинить значний вплив реакційне середовище.

Проведено квантово-хімічні розрахунки геометричної будови та електронних властивостей вихідних речовин та продуктів реакції. За числовими значеннями теплот утворення ( $\Delta H_f^0$ ) були обчислені теплові ефекти реакцій та порівняно із експериментальними даними. Побудова поверхонь потенціальної енергії досліджуваних процесів дозволило запропонувати механізм реакції та теоретично розрахувати енергії активації процесів окиснення та порівняти їх з експериментальними значеннями.

Знайдені кореляційні рівняння, які зв'язують константу швидкості окиснення нітрогенвмісних сполук пероксикислотами з основними фізико-хімічними параметрами розчинників. Для процесу епоксидування  $\alpha$ -пінену та  $\Delta^3$ -карену ПДК також отримані багатопараметрові кореляційні рівняння.

4-(3',4'-DIHYDROXYPHENYL)THIAZOLES – NEW GROUP OF ANTIOXIDANTS

Odaryuk V.V., Shendrik A.N.

Donetsk National University, Ukraine

4-(3',4'-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)ТИАЗОЛЫ – НОВАЯ ГРУППА АНТИОКСИДАНТОВ

Одарюк В.В., Шендрик А.Н.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: v.odariuk@donnu.edu.ua

Интерес к замещенным дигидроксифенилтиазолам как к потенциальным антиоксидантам обусловлен присутствием в молекулах этих соединений фрагмента двухатомного фенола, способного взаимодействовать со свободными радикалами, а также их возможной биологической активностью.

С целью изучения антиоксидатных свойств ряда новых соединений – производных 4-(3,4-дигидроксифенил)тиазола, было проведено изучение антиокислительной способности данных соединений в модельной системе  $Fe^{2+}$ -индуцированного окисления Твин-80 [1]. Показано, что изученные производные дигидроксифенилтиазола препятствуют образованию продуктов окисления Твин-80, а также снижают скорость поглощения кислорода при окислении этого модельного субстрата. Антиокислительный эффект связан с присутствием пирокатехинового фрагмента, но при этом производные тиазола являются более эффективными антиоксидантами чем пирокатехин.

Антирадикальная активность дигидроксифенилтиазолов изучалась по отношению к стабильному радикалу дифенипикрилгидразилу (DPPH) и катион-радикалу 2,2-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS<sup>+</sup>). Определены стехиометрические коэффициенты ингибирования ( $f$ ) для изученных соединений. В случае DPPH  $f$  для большинства соединений равно 2, что согласуется с присутствием двух гидроксильных групп, способных отдавать атом водорода радикалу DPPH. Определена константа скорости взаимодействия дигидроксифенилтиазолов с DPPH ( $k_{DPPH}$ ). Найдено, что значение  $k_{DPPH}$  находится в тесной корреляционной связи с энергией диссоциации связи О-Н гидроксильной группы фенольного фрагмента, рассчитанной квантово-химическими методами (PCM//B3LYP/6-31G(p,d), подробно метод описан в [2]).

Присутствие пирокатехинового фрагмента обуславливает способность дигидроксифенилтиазолов подвергаться автоокислению. Газоволюмометрическим методом была изучена кинетика поглощения кислорода при окислении дигидроксифенилтиазолов, определены кинетические параметры. Найдено, что порядок по субстрату равен единице, рассчитаны эффективные константы скорости реакции автоокисления. Показано, что в целом при окислении дигидроксифенилтиазолов воспроизводятся закономерности, наблюдаемые при окислении пирокатехина.

Процесс окисления сопровождается хемилюминесценцией (ХЛ). Вид ХЛ-кривых зависит от структуры дигидроксифенилтиазолов и от их концентрации в системе. Эмиттерами ХЛ вероятнее всего являются соответствующие хиноны, образующиеся в электронно-возбужденном состоянии. С помощью метода ингибиторов с применением аскорбиновой кислоты определены скорости радикалообразования при автоокислении дигидроксифенилтиазолов. На основании полученных данных предположено, что в зарождении радикалов непосредственно принимают участие тиазолы.

Для некоторых производных дигидроксифенилтиазолов проведено исследование на антибактериальную активность. Показано, что все соединения угнетают рост *P. aeruginosa* и *C. albicans*.

В целом, различными методами было показано, что дигидроксифенилтиазолы обладают антиоксидантными свойствами. Механизм их антиоксидантного действия, вероятно, аналогичен механизму действия пирокатехина. Различие в величине антиоксидантной активности пирокатехина и дигидроксифенилтиазолов может объясняться дополнительной стабилизацией образующегося феноксильного радикала за счет  $\pi$ -конъюгации с тиазольным кольцом.

**Литература:**

- [1] Одарюк В.В., Гринько Л.Е., Каниболоцкая Л.В. и др. // Вісник Донецького національного університету, Сер.А: природничі науки. – 2010. – № 2. – С. 200.
- [2] Хлестов Н.М., Шендрик А.Н. // Теорет.и.эксперим. химия. – 2010. – Т.46. № 5. – С. 271.

ASCORBIC ACID AUTOOXIDATION IN AQUEOUS MEDIA

Odaryuk I.D., Shendrik A.N.

Donetsk National University, Ukraine

АВТООКИСЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

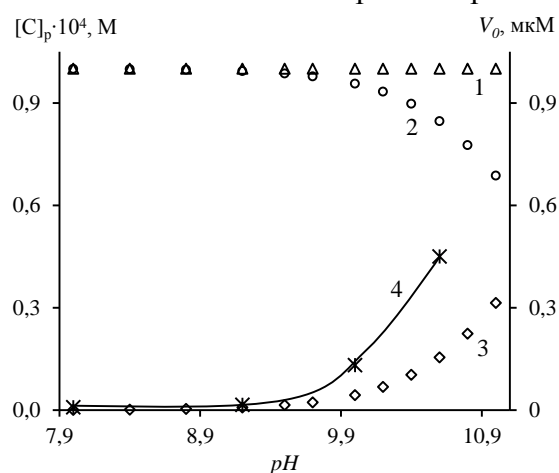
Одарюк И.Д., Шендрик А.Н.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: ivan\_odaryuk@yahoo.com

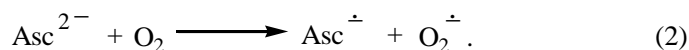
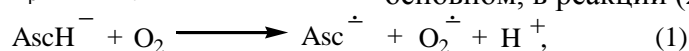
Аскорбиновая кислота является одним из важнейших и наиболее эффективных антиоксидантов живых организмов. Она быстро реагирует со свободными радикалами (гидроксильным, гидропероксильным, супероксиданионом, феноксильными), превращая их в неактивные продукты и некоторыми органическими соединениями, например хинонами, восстанавливая их до соответствующих фенолов. Аскорбиновую кислоту используют для определения кинетических параметров реакции зарождения радикалов при автоокислении многоатомных фенолов в водной среде, применяя ее как ингибитор [1]. Однако в водной среде она реагирует с молекулярным кислородом. Исследование автоокисления аскорбиновой кислоты имеет важное практическое значение при использовании ее в качестве ингибитора радикальных процессов окисления и при моделировании окислительно-восстановительных реакций с ее участием в биообъектах.

В работе исследована реакция окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в водной среде в интервале рН 7.4 – 12.5 при 308 К. Реакцию изучали по кинетике расходования субстрата спектрофотометрическим методом при длине волны 266 нм. Концентрацией аскорбиновой кислоты варьировали в пределах 0.015 – 0.3 мМ, при постоянной концентрации кислорода (0.21 мМ). Скоростью перемешивания или барботации кислородом обеспечивали кинетический режим протекания процесса.



**Рис 1** Зависимость начальной скорости автоокисления ( $V_0$ ) аскорбиновой кислоты ( $[AscH_2]_0=0.1$  мМ) и равновесных концентраций ее ионизированных форм ( $[C]_p$ ) от рН.

1. –  $[AscH^-]_p + [Acs^{2-}]_p$ ; 2. –  $[AscH^-]_p$ ; 3. –  $[Acs^{2-}]_p$ ; 4. –  $V_0$ .



Начальная скорость автоокисления повышается с концентрацией аскорбиновой кислоты. Зависимости начальной скорости процесса от концентрации аскорбиновой кислоты в логарифмических координатах линейны при разных значениях рН. Из этих линейных зависимостей были рассчитаны эффективные константы скорости и порядки реакции.

Скорость автоокисления аскорбиновой кислоты низкая при слабокислых и нейтральных рН, но значительно возрастает с его повышением. Начальная скорость процесса изменяется пропорционально равновесной концентрации ее бианиона (см. рис. 1). Вероятнее всего в кислых и нейтральных рН, когда концентрация бианионной формы ничтожно мала, радикалы генерируются в реакции (1), а при рН выше 9.5 – в основном, в реакции (2).

**Литература:**

[1] Radical formation during phenol oxidation in aqueous media [Text] / A.N. Shendrik, I.D. Odaryuk, L.V. Kanibolotska et al.// Int. J. Chem. Kinet. – 2012. - Vol. 44, № 6. - P. 414-422.

**IGNITION AND BURNING SUPPRESSION HYDROGEN–AIR OF MIXES BY MEANS OF INHIBITORS AND INERT GASES**

Saykova G.R., Azatyan V.V., Balayan G.V., Pugachev D.V.

Russian Academy of Sciences Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS

**ПОДАВЛЕНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ИНГИБИТОРАМИ И ИНЕРТНЫМИ ГАЗАМИ**

Сайкова Г.Р., Азатян В.В., Балаян Г.В., Пугачев Д.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук

E-mail: Gulnaz-84@mail.ru

Восприимчивость реакций горения к влиянию химически активных малых примесей является одной из важнейших особенностей газофазных процессов. Возрастающий интерес теории к влиянию эффективных присадок определяется тем, что такие добавки позволяют выделить и изучить роль цепной лавины в процессах горения в условиях саморазогрева реагирующего газа. Выяснение закономерностей влияния химически активных добавок на горение смесей водорода с кислородом (воздухом), представляет большой интерес для теории химической кинетики. Поскольку водород широко используется в промышленности и в энергетике, то управление закономерностями их горения, в том числе, обеспечения взрывобезопасности, непосредственно связано также с запросами практики. Применяемые с этой целью методы имеют в основном не химический характер (огнепреградители, пламегасители и др.). Между тем, поскольку горение является химическим процессом, то следует ожидать, что при протекании процесса по цепному механизму эффективное воздействие должны оказать химические средства – ингибиторы.

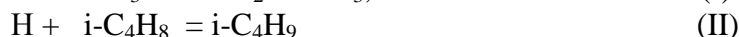
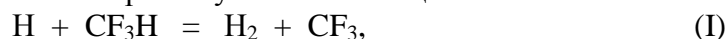
Настоящая работа посвящена выяснению зависимости закономерностей горения и взрыва водородо-воздушных смесей от природы добавок.

Реакцию горения проводили в замкнутом цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 12.6 см и высотой 25.2. Рабочие смеси составляли в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов. Начальные давление и температура смесей были равны 1,0 бар 293 К соответственно. Смеси зажигали с помощью искры между электродами, смонтированными у нижнего конца реактора. Энергия инициирования равна 3,6 Дж, что превышает минимально необходимую величину. С момента инициирования горения и до его завершения синхронно регистрировались давление и хемилюминесценция. Воспламенение регистрировали по появлению пиков на осциллограммах давления и хемилюминесценции, а также по падению давления смеси после завершения горения. Режим взрыва регистрировали по осциллограммам давления, а также по звуковому эффекту.

Состав водородо-воздушных смесей варьировали от нижнего концентрационного предела до верхнего (от 5% до 75% водорода).

Известно, что  $\text{CO}_2$  влияет на КП эффективнее, чем  $\text{N}_2$ . Обусловлено это, прежде всего большей теплоемкостью углекислого газа. Кроме того,  $\text{CO}_2$  лучше дезактивирует возбужденные радикалы  $\text{HO}_2^*$ , чем  $\text{N}_2$ , т.е. более эффективно предотвращает распад этих частиц и, соответственно, регенерацию носителей цепей. Четырехфтористый углерод, обладающий еще большей теплоемкостью, чем  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , сужает КПП сильнее. Влияние  $\text{CF}_4$  невозможно отнести к ингибированию. Действительно, несмотря на то, что теплоемкость этого соединения даже несколько больше теплоемкости  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $i\text{-C}_4\text{H}_8$ , его воздействие на концентрационный предел намного меньше.

Из значительно более сильного воздействия  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  на характеристики процесса по сравнению с влиянием  $\text{CF}_4$ , очевидно, что ингибирование обусловлено реакцией С–Н связи этих молекул с активной промежуточной частицей:



в которых активный носитель цепей: атом водорода, заменяется на радикалы  $\text{CF}_3$  и  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ , значительно меньше способные к участию в развитии цепей.

Однако, влияние же  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  на КППП намного сильнее, чем  $\text{CF}_3\text{H}$ . Причиной такого различия являются вторичные реакции ингибирования, разные в этих двух цепных процессах. Действительно, при ингибировании горения водорода конкурирующими между собой реакциями являются стадии (I) и (III).



Однако, образующийся в реакции (I) радикал  $\text{CF}_3$  в смесях водорода с воздухом вступает в разные реакции. В водородо-воздушной смеси помимо других реакций радикалов  $\text{CF}_3$ , приводящих итоге к уничтожению свободной валентности, протекает также реакция:



в ходе которой активный носитель цепей – атомарный водород регенерируется.

Таким образом, в горящей водородо-воздушной смеси обрыв цепей по стадии (I) в значительной мере нивелируется реакцией (IV).

В отличие от реакции (I), в реакции (II) образуется радикал  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ , практически не способный участвовать в разветвлено–цепном процессе горения водорода.

Этим и обусловлена меньшая эффективность ингибирования  $\text{CF}_3\text{H}$  соединения горения водорода по сравнению с изобутиленом.

Несмотря на то, что разбавители слабо влияют на горение, совместно же с ингибитором они проявляют неаддитивный характер. Поскольку скорость цепного процесса экспоненциально зависит от концентраций реагентов, то ингибирующие добавки в значительной мере уменьшают скорость реакции и саморазогрев, этим способствуя превышению скорости обрыва цепей над скоростью разветвления. Таким образом, совместное действие разбавителя с ингибитором существенно сужает концентрационный предел.

THE ACTIVITY OF SOME FLAVONOLES IN THE REACTION WITH 2,2'-DIPHENYL-1-PYKRILHYDRAZYL

Bila N.I., Bilyj O.V., Symonova K.M.  
Donetsk National University, Ukraine

АКТИВНІСТЬ ФЛАВОНОЛІВ В РЕАКЦІЇ З 2,2'-ДИФЕНІЛ-1-ПІКРИЛГІДРАЗІЛОМ

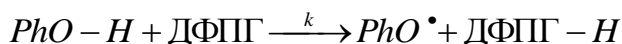
Біла Н.І., Білий О.В., Симонова К.М.  
Донецький національний університет, Україна  
E-mail: bazykina@gmail.com

Флавоноїди є найчисельнішою групою природних фенолів, що володіють широким спектром біологічних властивостей, серед яких найбільш важливою є антиокислювальна, що обумовлена здатністю цих сполук дезактивувати вільні радикали та метали змінної валентності. При цьому найбільш стійкими і ефективними антиоксидантами є більш окислені форми флавоноїдів, такі як флаваноноли, флаволи і флавоноли.

Метою даної роботи є вивчення взаємозв'язку структура - реакційна здатність флавонолів (PhO-H) в реакції з вільним стабільним радикалом 2,2'-дифеніл-1-пікрілгідразилом (ДФПГ) в диметилсульфоксиді.

Кінетику реакції досліджували методами фотокolorиметрії та УФ-спектроскопії при температурі  $293 \pm 2$  К. Розрахунок енергій гомолітичного розриву О-Н зв'язків у молекулах флавонолів проводили квантовохімічним напівемпіричним методом АМ1 в наближенні необмеженого методу Хартрі-Фока в програмному пакеті МОРАС-2009.

В апротонному розчиннику, де практично пригнічені процеси дисоціації, реакція взаємодії флавонолів з ДФПГ протікає за механізмом передачі атома водню від молекули флавоноїду до радикалу:



Визначено другий загальний порядок реакції і перший псевдопорядок як за флавонолом, так і за ДФПГ. Встановлено (табл.), що найбільш високу константу швидкості досліджуваної реакції ( $k$ ) мають флавоноли з двома ОН-групами в фенольному кільці.

Таблиця. Експериментальні значення констант швидкостей реакції флавоноїдів з радикалом ДФПГ в апротонному розчиннику

№	Сполука	$k$ , л/(моль·с)	$D_{O-H}$ , кДж/моль
1	Морін	$(5,51 \pm 0,17) \cdot 10^3$	306
2	кверцетин	$26,9 \pm 0,8$	299
3	Рутин	$(2,24 \pm 0,06) \cdot 10^2$	306
4	Катехін	$14,8 \pm 0,4$	296
5	кемпферол	$(2,53 \pm 0,06) \cdot 10^3$	304
6	ізорамнетин	$17,3 \pm 0,5$	305

Суттєвий вплив при цьому на антирадикальну активність має взаємне розташування цих груп. Найбільш ефективно мета-положення (морін), де друга гідроксигрупа виконує роль електронодонорного замісника. Орто-розташування у кверцетина (3',4'-ОН) призводить до зниження величини  $k$ , мабуть, за рахунок утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, що дезактивують одну з функціональних груп. Наявність метоксизамісника у ізорамнетина в о-положенні до гідроксигрупи фенольного кільця зменшує величину  $k$  і збільшує міцність О-Н зв'язку в порівнянні з кверцетином. Зростання реакційної здатності глікозидна рутинна в порівнянні з його агліконом - кверцетином, мабуть, пов'язаний з нівелюванням дії групи  $C=O$  піронового циклу на фенольне кільце за рахунок вуглеводної частини. Це підтверджується зниженням міцності найбільш слабкого О-Н зв'язку у рутинна в порівнянні з кверцетином.



**INHIBITORY EFFECT OF COPPER VINYL- $\beta$ -DIKETONATE IN THE PREPARATION OF BIMETALLIC COPPER AND MANGANESE MACROCOMPLEXES BY COPOLYMERIZATION METHOD**

Schastlivets A.S., Shevchenko O.V., Slidenko I.V., Gomenuk I.N.  
Odessa I. Mechnikov National University, Ukraine

**ИНГИБИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ВИНИЛ- $\beta$ -ДИКЕТОНАТА МЕДИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БИМЕТАЛИЧЕСКИХ МАКРОКОМПЛЕКСОВ МЕДИ И МАРГАНЦА МЕТОДОМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Счастливец А.С., Шевченко О.В., Слиденко И.В., Гоменюк И.Н.  
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова  
E-mail: volis15@ukr.net

Ранее нами были предложены несколько методов синтеза гетерометаллических полимерных комплексов  $\beta$ -дикетонатного типа [1]. Наиболее простым из них является метод синтеза целевых продуктов тройной сополимеризацией виниловых мономеров с винил- $\beta$ -дикетонатами двух металлов. Также нами была исследована радикальная полимеризация в присутствии винил- $\beta$ -дикетонатов марганца и меди в отдельности. Было показано, что полимеры содержат в цепи фрагменты  $\beta$ -дикетонатов соответствующих металлов, при этом соединения марганца показали большую иницирующую активность по сравнению с медными комплексами. Винил- $\beta$ -дикетонаты меди при полимеризации стирола проявляли сильный ингибирующий эффект. В их присутствии полимеризация сильно замедляется при определенной конверсии, величина которой обратно пропорциональна концентрации хелата. В связи с этим изучение полимеризации стирола при одновременном присутствии винил- $\beta$ -дикетонатов обоих металлов представляет интерес с точки зрения кинетической картины процесса и возможности получения гетерометаллических полимеров, которые содержали бы в макромолекуле фрагменты  $\beta$ -дикетонатов двух металлов. Таким образом, целью настоящего исследования является изучение кинетических закономерностей сополимеризации стирола с 5-метил-5-гексен-2,4-дионатами марганца (II) (МГД-Mn) и меди (II) (МГД-Cu).

Процесс сополимеризации стирола с вышеуказанными хелат-мономерами проводили в блоке при диапазоне концентраций  $0,5-3 \cdot 10^{-2}$  моль/л при различном соотношении, температура процесса составляла  $85^\circ\text{C}$ . Хелатные мономеры, обладая реакционноспособной двойной связью и  $\beta$ -дикетонатным циклом, являются одновременно мономерами и инициаторами радикальной полимеризации. Поэтому сополимеризацию проводили без дополнительного инициатора. При этом, ввиду ингибирующего действия МГД-Cu, полимеризация при избытке этого мономера, а также при его концентрации  $2-3 \cdot 10^{-2}$  моль/л не идет. При эквимолекулярных концентрациях МГД-Mn и МГД-Cu ( $c = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) получены полимеры с молекулярной массой  $5,7 \cdot 10^5$ , содержащие в цепи 0,60 мас.% марганца и 0,55 мас.% меди. Однако при этом скорости полимеризации были низкими. В сравнении с полимеризацией стирола, иницированной только МГД-Mn, скорость процесса уменьшилась в несколько раз.

С целью минимизации ингибирующего действия МГД-Cu, процесс сополимеризации был проведен в аналогичных условиях, но в присутствии дополнительного инициатора – пероксида бензоила с концентрацией  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. В этом случае при концентрации обоих хелат-мономеров  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л скорость полимеризации возросла на порядок, содержание металлов в полимере практически не уменьшилось, а молекулярная масса снизилась в 2 раза.

Таким образом, изученный способ синтеза гетерометаллических макрокомплексов может быть охарактеризован как эффективный. Изменение условий полимеризации позволяет варьировать параметры полученных продуктов.

**Литература:**

- [1] Schastlivets A.S., Voloshanovsky I.S., Shevchenko O.V. Development of optimal methods for the synthesis of heterometallic complexes of  $\beta$ -diketonate type // VII Polish-Ukrainian Conference "Polymers of special applications". Abstracts. Radom, Poland 2012. P.64.

**ANTIOXIDANT ACTIVITY OF PYRAZOLONE DERIVATIVES  
AT OXIDATION OF WATER-ORGANIC SYSTEMS**

Nikolayevskii A.M., Tikhonova G.A., Kniga O.P., Titova Yu.O.  
Donetsk National University, Ukraine

**АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ ПОХІДНИХ ПІРАЗОЛОНУ  
ПРИ ОКИСНЕННІ ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ СИСТЕМ**

Ніколаєвський А.М., Тихонова Г.А., Книга О.П., Титова Ю.О.  
Донецький національний університет, Україна  
E-mail: antioxidant104@yandex.ru

Гетероциклічні сполуки з піразолоновим фрагментом у молекулах є відомою групою біологічно-активних речовин, для яких характерна анальгетична, протизапальна, антидепресантна та інші види активності. Синтетичні лікарські засоби, крім терапевтичного ефекту, можуть виявляти й антиоксидантні властивості, при цьому ці сполуки не мають інверсії антиокислювальної дії, що притаманна природним антиоксидантам (АО). Дослідження антиоксидантної дії препаратів доцільніше проводити на моделях, найбільш наближених до біологічних систем, тобто водно-органічних.

Метою даної роботи є вивчення закономірностей антиоксидантної дії похідних піразолону-5, в тому числі, відомих лікарських засобів в емульсії етилбензен-вода у порівнянні з дією в гомогенному середовищі. Окиснення модельної емульсії, стабілізованої додецилсульфатом натрію (ДСNa), ініціювали АІБН. В гетерогенній водно-органічній системі ефективність інгібітору в значній мірі залежить не тільки від його антирадикальної активності, але і ряду факторів, які керують структурою дисперсії і місцем знаходження АО.

Встановлено, що найефективнішим серед досліджених речовин є 3-метил-1-фенілпіразолон-5. Це може бути обумовлене його відносно високою гідрофобністю та активністю по відношенню до пероксидних радикалів ЕТБ ( $RO_2$ ). Антирадикальна активність (АРА) пов'язана з наявністю у піразольному кільці молекули в положенні 5 кетонної групи та утворенням таутомерної енольної форми (ароматичного гідроксипіразолу).

Серед лікарських засобів у водно-органічній системі виявлена висока АОА анальгін (водорозчинної натрієвої солі похідного піразолону) при низькій АРА цієї сполуки в гомогенному процесі. Це може бути пов'язано з електролітичною дисоціацією у водній фазі молекул та підвищеною адсорбцією інгібітору на міжфазній поверхні, де здебільшого відбувається окиснення.

Поява гідрофільного замісника ( $-NH_2$ ) в будові молекули антиоксидантів знижує ефективність інгібування в гетерогенному середовищі, ймовірно, за рахунок розподілу у водну фазу.

Слід зазначити, що гідрохлорид піразолону-5 виявив прооксидантні властивості – у його присутності відбувається пришвидшення окиснення емульсії. Такий вплив на кінетику процесу обумовлений наявністю четвертинного атому нітрогену, який, як відомо, каталізує розклад гідропероксиду субстрату за радикальним механізмом.

Кореляція між даними при гомогенному і гетерогенному окисненні органічних речовин відсутня через вплив поверхні поділу фаз, наявність поверхнево-активних речовин та інші колоїдно-хімічні фактори. Це підтверджує уявлення про особливості антиоксидантної дії сполук у гетерофазному процесі.

MOLECULAR COMPLEXES OF THE MONOMERS IN THE INITIATION AND CHAIN GROWTH REACTIONS AT THE BULK COPOLYMERIZATION

Tiurina T.G., Zaitseva V.V.

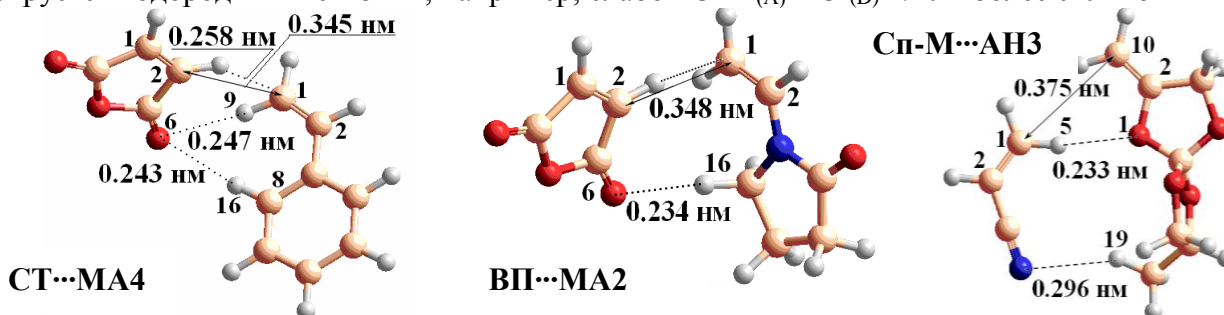
L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic & Coal Chemistry,  
National Academy of Sciences of Ukraine

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОНОМЕРОВ В РЕАКЦИЯХ ИНИЦИИ И РОСТА ЦЕПИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МАССЕ

Тюрина Т.Г., Зайцева В.В.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины  
E-mail: t\_tiurina@mail.ru

При изучении взаимодействия между мономерами для радикальной полимеризации, в том числе  $\pi$ -доноров (стирол - СТ, N-винилпирролидон - ВП, метилметакрилат - ММА, 8-метил-2-метил-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонан - спирономер, Сп-М, 9-метил-4-метил-3,5-диоксабицикло[5,4,0]ундекан - кетенацеталь, КА) с  $\pi$ -акцепторами (малеиновый ангидрид - МА или акрилонитрил - АН) методами AM1, DFT, HF обнаружена  $\pi$ -H-структура комплекса, в образовании которой участвуют  $\pi$ -системы двух молекул и гетероатомы (N, O) с протонами двойной связи. В ней  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие C=C групп обоих мономеров стабилизируется водородными связями, например, слабой C<sup>1</sup>-H<sub>(A)</sub>...C<sup>1</sup><sub>(D)</sub> и/или более сильной



C-H...O или C-H...N, а угол C<sup>2</sup>=C<sup>1</sup><sub>D</sub>...C<sup>1</sup><sub>A</sub> находится в пределах 100-130°. Благодаря этому такие  $\pi$ -H-комплексы можно рассматривать как «заготовки» для их полимеризации. Структуры  $\pi$ -H-комплексов стирола, ВП и циклических мономеров имеют теплоту образования от 6 до 13 кДж/моль, которая является промежуточной между этими величинами для  $\pi$ - $\pi$ - и H-связывания. Замена МА на более слабый азотсодержащий акцептор АН приводит к снижению величины  $\Delta H$  почти в 2 раза. Для  $\pi$ -H-комплексов характерно увеличение отрицательного заряда на атоме C<sup>1</sup> двойной связи донора и уменьшение его на C<sup>2</sup> (расчет AM1), что позволяет ожидать высокой активности комплексов этого типа в радикальных реакциях, особенно ВП с МА.

Взаимодействие в смесях мономеров с участием групп их двойных связей, а также гетероатомов подтверждено методами УФ, ИК и ЯМР спектроскопии. Методом ЯМР определены константы равновесия комплексов между мономерами различного строения, которые находятся в пределах ~ 0.1 (Сп-М...АН) до 0.58 л/моль (ВП...МА).

Следует ожидать, что наличие комплексов будет влиять на протекание стадий иницирования и роста цепи, что может быть проверено при изучении сополимеризации без инициатора, в предположении распада комплексов на радикалы, а также иницированного процесса роста цепи в смеси трех мономеров. Действительно, для наиболее активного  $\pi$ -донорного мономера - ВП в смесях с МА и/или ММА обнаружено протекание сополимеризации в отсутствие инициатора при 313 К. Величина общей скорости в этих условиях для смеси ВП с ММА (1:1) составляет  $1.8 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с, что в ~ 10 раз превышает скорость полимеризации ММА ( $0.17 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с), а для смеси ВП с МА (1:1) возрастает до  $10.7 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с, тогда как скорость полимеризации ВП пренебрежимо мала. Предложена схема распада  $\pi$ -H-комплекса ВП и МА на радикалы, объясняющая образование двух низкомолекулярных соединений, из которых особенно значимым является димер N-винилпирролидона (вы-

ход  $\sim 1/3$  от общего расходования мономеров). В смеси ВП с ММА, где не обнаружены побочные продукты, а состав сополимеров и их характеристическая вязкость мало изменятся до конверсии  $\sim 50$  мас. % (333 К), можно предположить образование бирадикалов за счет отрыва атома Н одной комплексно-связанной молекулой ВП от другой или при участии свободной молекулы ВП. При введении в системы ВП-МА и ВП-ММА ПБ или АИБН первичные радикалы образуются за счет распада комплексов и традиционных инициаторов, и величина  $V_{\text{общ}}$  не пропорциональна  $[\text{I}]^{1/2}$ .

Анализ кинетики сополимеризации в системе ВП-МА-ММА показывает, что образование димера ВП является основным фактором, приводящим к аномальному ходу дилатометрической кривой накопления сополимера и превалирующему расходование ВП по сравнению с МА и ММА. В состав трехкомпонентных сополимеров в этой системе входит 51-62 мол. % ВП. Соотношение звеньев двух акцепторов - ММА и МА, как и соотношение звеньев донора ВП и ММА дает прямолинейную зависимость вида  $y = a x$  от соотношения мономеров. Это означает, что в росте цепи преимущественно участвует  $\pi$ -Н-комплекс ВП $\cdots$ МА, свободные ВП и ММА и, очевидно, димер ВП. На это же указывает сопоставление общей скорости процесса с концентрацией комплексов ВП $\cdots$ МА, ВП $\cdots$ ММА и ММА $\cdots$ МА.

Показано, что влияние  $\pi$ -Н-и Н-комплексов циклических мономеров проявляется в повышении скорости фрагментационной сополимеризации и образовании семи и двух типов структур звеньев Сп-М и КА, в том числе фрагментов с двойной связью и разветвлением.

Участие двух комплексов мономеров в стадии роста цепи показано на примере систем I: стирол-АН-МА и II: стирол-АН-диэтиленгликоль-бис-аллилкарбонат (ДБ). Анализ состава сополимеров в системе I показал, что в присутствии ПБ или АИБН содержание звеньев общего донора - стирола в цепи составляет от 53 до 45 мол. %, а зависимость соотношения звеньев двух акцепторов от соотношения этих мономеров в исходной смеси линейна, что свидетельствует о чередовании звеньев обоих акцепторов относительно стирола и высокой вероятности роста цепи по схеме присоединения двух комплексов: стирола с АН ( $C_1$ ) и МА ( $C_2$ ). Найдены их константы сополимеризации, равные  $r_1 = 0.26 \pm 0.01$ ;  $r_2 = 4.17 \pm 0.02$  ( $R = 0.993$ , метод ЕБР), что указывает на большую активность комплекса СТ $\cdots$ МА. Уравнение общей скорости сополимеризации трех мономеров ( $V_{\text{общ}}$ ) с учетом реакций присоединения двух комплексов, а также молекул стирола и АН к собственным радикалам имеет вид:

$$V_{\text{общ}} = \left( \frac{V_{\text{ин}}}{2k_{o(22)}} \right)^{1/2} k_{2C_2} \left( [C_1] + 2[C_2] + r_2 \frac{[C_2]^2}{[C_1]} \right), \quad (1)$$

где  $k_{o(22)}$  и  $k_{2C_2}$  – константы скорости обрыва макрорадикалов с концевым звеном АН, и присоединения к этому радикалу комплекса  $C_2$  стороной стирола.

Данные состава сополимеров, полученных в системе II, показывают наличие от 37 до 55 мол. % звеньев общего акцептора – АН, 60-10 и 3-45 мол. % доноров – стирола и ДБ. Считаем, что в этом случае протекает присоединение к растущим радикалам, в основном АН, слабых комплексов СТ $\cdots$ АН ( $C_1$ ), ДБ $\cdots$ АН ( $C_2$ ) и свободных стирола и АН. Такая модель стадии роста приводит к уравнениям состава и скорости (2), в координатах которых экспериментальные результаты линеаризуются, что позволяет найти константы скорости элементарных реакций роста. Сравнение констант  $k_{1C_1}$  с  $k_{12}$  и  $k'_{2C_2}$  с  $k_{21}$  показывает, что комплексно-связанные мономеры присоединяются с большей скоростью, чем свободные.

$$V_{\text{общ}} = \left( \frac{V_{\text{ин}}}{k_{o(22)}} \right)^{1/2} (k_{1C_1}[C_1] + 2k'_{2C_2}[C_2]), \quad (2)$$

где  $k_{1C_1}$  и  $k'_{2C_2}$  – константы присоединения к радикалам стирола и АН комплексов  $C_1$  и  $C_2$  стороной АН.

Полученные на основе ВП сополимеры рассматриваем как перспективные для получения гидрогелей медицинского назначения и материалов для мембран. Сополимеры Сп-М с АН расширяют ассортимент клеевых материалов с высокой адгезией, прозрачных в УФ-области, а полимерные материалы на основе КА способны к гидро- и биодеградации.

DETERMINATION OF HALF-WAVE OXIDATION POTENTIALS OF HYDROQUINONE DERIVATIVES BY CYCLIC VOLTAMMETRY

Tsyapalo A.S., Kalinichenko E.A., Kanibolotskaya L.V., Shendrik A.N.  
Donetsk National University, Ukraine

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛУВОЛН ОКИСЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКИНОНА МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Цяпало А.С., Калиниченко Е.А., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н.  
Донецкий национальный университет, Украина  
E-mail: alex\_tsyapalo@mail.ru

Hydroquinone derivatives are well-known ecotoxicants. In aqueous medium phenolic compounds are oxidized by dissolved oxygen. They can take part in the radical generation process but this pathway is still debatable. The half-wave oxidation potential value of electron transfer from a hydroquinone to the oxygen serves as a criterion for the process possibility. Experimental half-wave oxidation potential and  $pK_a$  data for alkyl- and halogenderivatives of hydroquinone are not available in the literature. The formal redox-potential can be determined from the half-wave potentials dependence on pH by cyclic voltammetry.

The electrochemical oxidation of the unsubstituted and 2-bromo-, 2,5-dibromo-, 2-chloro-, 2,5-dichloro-, 2-methyl-, 2,3,5-trimethyl-, 2-tert-butylhydroquinone in aqueous medium was studied. The constant current cyclic voltammetry with the range of potential scan rate ( $\omega$ ) from 3 to 200 mV/s was used. The three-electrode cell consisted of a working carbon-pyroceramics electrode, an auxiliary platinum electrode and silver/silver chloride reference electrode. The electrolyte was 0.1 M phosphate buffer (pH 6.4–9.2, 298 K). Concentration of hydroquinones – 1 mM. All final electrolyte hydroquinone solutions contained 4 % ethanol.

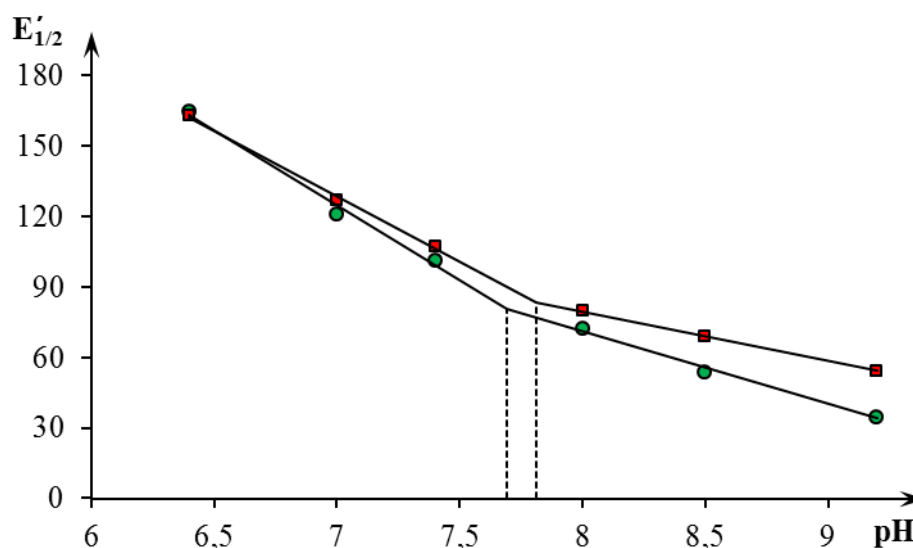


Fig. 1. The dependence of the half-wave potential from pH for 2,5- di chlorohydroquinone (●) and 2,5- dibromohydroquinone (■). Phosphate buffer system, 298 K

Sharp anodic and cathodic peaks were registered on cyclic voltamograms. This indicates the reversibility of electron transfer. The value  $E'_{1/2}$  for different pH was estimated using the plot of  $E_{ox}$  and  $E_{red}$  versus  $\omega^{-1/2}$ . The inflection point of linear  $E'_{1/2}$ -pH dependence for halogenated hydroquinones is observed at pH range from 7.4 to 9.2. This point correlates well with  $pK_a$  data. The formal redox-potential of alkyl- and halogenhydroquinones was estimated.

# **Фізична хімія полімерів**

## COPOLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE WITH METHACRYLIC ACID IN THE MEDIUM OF SOLVENTS WITH DIFFERENT POLARITY

Batig S.M., Melnichenco V.I.

Donetsk National University, Ukraine

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Батиг С.М., Мельниченко В.И.

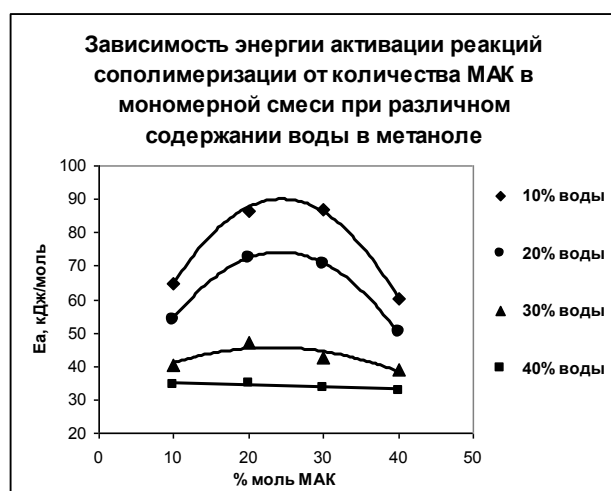
Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: SvetlanaB-g@mail.ru

Характер взаимодействий между молекулами органических соединений в жидкой фазе, в том числе мономеров и растворителей, которые имеют склонность к ассоциации, является предметом многих исследований, так как строение ассоциатов во многом определяет кинетику полимеризации. Изучение влияния среды на процесс сополимеризации важно для выяснения зависимости состава сополимера и констант относительных активностей мономеров от условий полимеризации. Целью настоящей работы было определение кинетических параметров реакции сополимеризации метакриловой кислоты (МАК) с метилметакрилатом (ММА) в среде растворителей различной полярности.

Сополимеризация ММА с МАК проводилась при температурах 323 - 343 К, составы мономерных смесей содержали 10, 20, 30 и 40% мольных МАК в присутствии 30% масс. метанола в качестве растворителя, содержащего от 10 до 40% масс. воды. В качестве инициатора использовали 0,05 % мольных лаурилпероксида. Кинетику изучали dilatометрическим методом. Скорость иницирования рассчитали на основе данных о распаде лаурилпероксида при данной температуре и предположения, что эффективность иницирования составляет 0,8. Используя значения скоростей (со)полимеризации и иницирования, были определены соотношения констант скоростей роста и обрыва цепи ( $k_c/k_p^2$ ) и их зависимости от температуры, а также эффективная энергия активации для этих соотношений.

Показано, что добавление воды в растворитель оказывает влияние на кинетические параметры процесса сополимеризации. Зависимость энергии активации реакции сополимеризации от количества МАК в мономерной смеси при содержании воды в метаноле 10 и 20% масс. имеет вид кривой с выраженным максимумом между 20 и 30% моль МАК. При дальнейшем увеличении содержания воды в метаноле максимум сглаживается. Для систем содержащих 40% масс. воды в метаноле зависимость уже имеет вид прямой. Ранее нами было



установлено, что при полимеризации ММА с МАК в чистом метаноле энергия активации линейно уменьшается с увеличением доли МАК в мономерной смеси.

Также получены данные о том, что при увеличении количества воды в метаноле для систем с равным соотношением ММА/МАК в исходной мономерной смеси энергия активации снижается. Это можно объяснить тем, что в полярных растворителях димеры, которые склонны образовывать МАК, разрушаются и образуются ассоциаты между молекулами МАК и метанолом, а также между молекулами МАК и воды. Ассоциаты МАК с водой более

подвижны и стерически выгодны, чем ассоциаты с метанолом.

### Литература:

[1] Chu B., Tan Greti D.M. //Acta Cryst. –1965. –Vol.18. –P.1083-1084.

**INVESTIGATION OF PHYSICAL-CHEMICAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF  
NEW POLYMER SORBENTS**

Batueva T.D.<sup>1</sup>, Gorbunova M.N.<sup>1</sup>, Scherban' M.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS

<sup>2</sup>Perm State National Research University, Russia

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ  
НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ**

Батуева Т.Д.<sup>1</sup>, Горбунова М.Н.<sup>1</sup>, Щербань М.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии  
Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН)

<sup>2</sup>Пермский государственный Национальный исследовательский университет, Россия

E-mail: tdbatueva@mail.ru

Полимерные сорбенты разнообразных классов широко используются в процессах анализа и концентрирования металлов [1, 2]. Так, сополимеры на основе диаллиловых соединений являются перспективными при извлечении редких и благородных металлов [3]. Сополимеры на основе *N*-винилпирролидона используются в качестве сорбентов при твердофазной экстракции для определения гербицидов в воде и в окружающей среде, находят применение в качестве стабилизатора пищевых и парфюмерных жидкостей [4, 5]. Полимеры на основе малеимидов благодаря доступности нашли широкое применение в качестве термореактивных связующих в изделиях конструкционного, электроизоляционного, приборотехнического назначения. Полимеры, содержащие четвертичные соли фосфония давно известны как ингибиторы кислотной коррозии железа и сталей, обладают исключительно сильными адсорбционными свойствами и высоким ингибирующим эффектом [6].

В качестве сорбентов для извлечения металлов, таких как рений, хром в настоящее время используется активированный уголь, или применяют ионообменную сорбцию. Недостатком этих методов являются малая емкость сорбентов, трудности при осуществлении десорбции, потеря активности сорбентов после 4-6 циклов сорбции – десорбции, медленный процесс массообмена ионов  $ReO_4^-$  в сорбентах. Промышленное использование ионообменных смол сдерживается высокой стоимостью и большими объемами закупок.

В связи со сказанным выше, исследование сорбционной способности сополимеров новых структур является, несомненно, актуальным.

Разработаны методы синтеза новых аллилированных мономеров, и исследована возможность вовлечения их в реакцию радикальной сополимеризации, что позволило получить новые полифункциональные высокомолекулярные соединения с ценными физико-химическими свойствами.

Проведено изучение физико-химических свойств полученных сополимеров, необходимых для их оценки в качестве сорбентов или флотореагентов. Были исследованы процессы комплексообразования отобранных соединений с ионами металлов, изучены поверхностно-активные и ингибирующие свойства полученных полимеров.

Поскольку светопоглощение нейтральных форм полимеров отличается от ионизированных форм в щелочной и кислых средах, были определены  $pK$  протонизации и константы ионизации полимеров. Значения  $pK$  исследуемых соединений, свидетельствуют о незначительном изменении основных свойств. Замена противоиона на гидроксид происходит в сильнощелочной среде. Это свидетельствует о достаточной прочности связи между противоионом и органической матрицей.

Исследована сорбционная способность сополимеров на основе *N*-замещенных малеимидов по отношению к ионам рения(VII), полисульфонов на основе диаллиламинофосфониевых солей по отношению к ионам Cr(VI), Mo(VI) и Re(VII).

Полученные данные позволяют говорить о возможности извлечения из растворов рения(VII), хрома(VI) сорбентами с высокой эффективностью. Сополимеры обладают высоки-



ми значениями кинетических характеристик, что также обуславливает эффективность их использования в качестве сорбентов.

Были оценена возможность извлечения Re(VII) в присутствии Mo(VI) новыми сополимерами. Установлено, что полисульфоны на основе диаллиламинофосфониевых солей, N-аллированных ацилгидразинов и сополимеры на основе N-замещенных малеимидов могут быть использованы в качестве сорбентов для разделения рения и молибдена, причем они обладают достаточно высокими сорбционными емкостями и селективностью по отношению к ионам рения(VII).

Для определения емкости сорбента были построены изотермы сорбции. Низкотемпературной сорбцией азота после дегазации материала в вакууме были определены также характеристики текстуры сополимеров. Согласно классификации изотерм адсорбции из растворов на твердой поверхности, изотерма сорбции рения(VII) относится к L-типу, т.е. для описания сорбции рения(VII) можно применить изотерму мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, характерной для однородных поверхностей. Рассчитаны предельные сорбционные емкости сополимеров, определена константа адсорбционного равновесия.

Ингибирующее действие сополимеров по отношению к коррозии малоуглеродистой стали СТ05КП было исследовано в кислых и нейтральной средах. Наибольший ингибиторный эффект проявили в кислых средах полисульфоны на основе трис(диэтиламино)диаллиламинофосфоний хлорида и 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида. Исследовано электрохимическое поведение стали в этих средах и выяснено, что введение сополимеров в коррозионную среду в большей степени влияет на катодный процесс.

Изменение поверхности после коррозионных испытаний в присутствии сополимеров различной концентрации оценивали также с помощью сканирующего электронного микроскопа. Рост концентрации полисульфона на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида до 0,1 г/л снижает количество и глубину питтинга, и поверхность образца «сглаживается». На основании выполненных коррозионных испытаний изученные сополимеры можно рекомендовать в качестве эффективного ингибитора коррозии в солянокислых средах.

Установлено, что сополимеры на основе диаллиловых мономеров снижают поверхностное натяжение. Пены, получаемые из растворов сополимера 2,2 – диаллил – 1,1,3,3 – тетраэтилгуанидиний хлорида с уксусной кислотой отличаются значительной устойчивостью и стабильностью.

Таким образом, выполненные целенаправленные исследования позволили получить сополимеры новых структурных типов, обладающих ценными физико-химическими и сорбционными свойствами, что дало возможность использовать их в качестве сорбентов для разделения рения и молибдена и эффективных ингибиторов коррозии в солянокислых средах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 11-03-96001-р\_урал\_a).*

#### Литература:

- [1] Мясоедова Г.В., Савин С.Б. // ЖАХ. 1982. Т. 37. № 3. С. 499 – 502.
- [2] Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 284 с.
- [3] Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2003. Т.45. №12. С. 2118 – 2136.
- [4] Peruzzi M., Bartolucci G., Cioni F. // J. of Chromatography. A. 2000. V. 867. P. 169 – 175.
- [5] Морозова Л.В., Михалева А.И., Голентовская И.П. и др. // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 5. С. 1176 – 1178.
- [6] Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.

**ADHESIVES BASED ON SOLID EPOXY RESINS,  
POLYBUTADIENE OLIGOMER-MODIFIED NITRILE RUBBER**

Bezgin V.S., Kochergin Y.S., Grigorenko T.I.

Donetsk National University Of Economics And Trade Named Mykhailo Tugan-Baranovsky,  
Ukraine

Ukrainian State Research Institute of Plastics

**АДГЕЗИВЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОБУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМ КАУЧУКОМ**

Безгин В.С., Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И.

Донецкий национальный университет экономики и торговли  
имени Михаила Туган-Барановского, Украина

ГП «Украинский государственный научно-исследовательский  
институт пластических масс», Украина

E-mail: vsbezgin@gmail.com

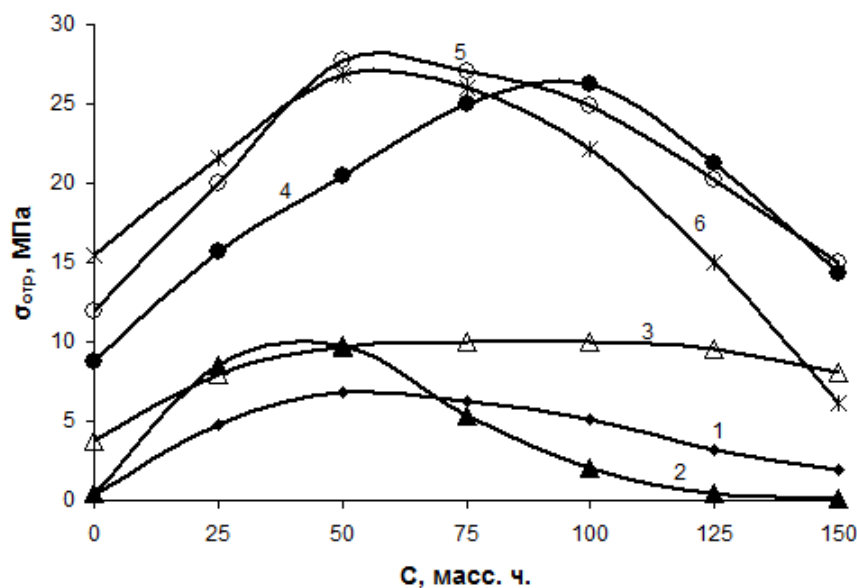
Как известно, эпоксидные смолы (ЭС) могут находиться в жидком и твердом состояниях. Переход в твердое состояние определяется молекулярной массой для аморфных ЭС, представляющих собой смеси олигомеров (стеклообразное состояние), и температурой кристаллизации – для ЭС, являющихся индивидуальными соединениями. Так, ЭС на основе диана (дифенилолпропана) с ММ=900 имеют температуру размягчения около 60°C (т.е. находятся при комнатной температуре в твердом состоянии). При переработке, в основном, используются жидкие при комнатной температуре композиции с разной вязкостью на основе низко- и среднемолекулярных смол без растворителей или высокомолекулярных смол, содержащих растворители. На основе твердых высокомолекулярных смол изготавливают, главным образом, прессматериалы и порошки горячего формования.

Для улучшения технологических свойств и снижения стоимости эпоксидные полимеры (ЭП) обычно модифицируют с помощью разбавителей, пластификаторов, наполнителей и др. добавок. Вместе с тем главная цель модификации ЭП заключается в их упрочнении, что предполагает, в первую очередь, повышение механической прочности, твердости, модуля упругости и износостойкости материала, т. е. степени его сопротивления внешним силовым воздействиям.

Одними из наиболее эффективных модификаторов ЭС являются жидкие каучуки, позволяющие существенно увеличить ударо- и трещиностойкость эпоксидных полимеров. Многочисленными исследованиями, проведенными в последние годы, установлено, что наилучшими модифицирующими свойствами обладают сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, содержащие карбоксильные группы, способные образовывать прочные химические связи с эпоксидными группами смолы.

Полученные в результате взаимодействия ЭС с карбоксильными каучуками гибриды являются блок-сополимерами строения А-Б-А, где А – эпоксидная смола, а Б – каучук. Образование таких полимерных гибридов обеспечивает повышение комплекса свойств. Кроме того, в смеси такого блок-сополимера и базовой ЭС в процессе реакции отверждения возможно также формирование структур типа ВПС, что должно вносить дополнительный вклад в улучшение эксплуатационных характеристик эпоксидно-каучуковых клеевых материалов.

В свете изложенного нами изучено влияние жидкого каучука на адгезионные свойства твердых ЭС. В качестве таких смол были выбраны эпоксидно-диановые смолы ЭД-8 (ММ=990, содержание эпоксидных групп 8,7%) и ЭД-3 (ММ=2450, содержание эпоксидных групп 3,5%). Модификатором служил жидкий сополимер олигобутадиена с акрилонитрилом, содержащий концевые карбоксильные группы, марки СКН-30КТР (ММ=3200, концентрация акрилонитрила 27,3%, содержание карбоксильных групп 2,97%). Для усиления эффекта модификации проводили предварительную реакцию этерификации при 160°C в течение 2 ч. В качестве отвердителей использовали триэтилентетрамин ТЭТА и дициандиаמיד ДЦДА.



**Рис. 1.** Залежність  $\sigma_{отр}$  від концентрації каучука для композицій на основі смол ЕД-3 (1,3,5) та ЕД-8 (2,4,6) без отвердителя (1,2) та отверджених ТЭТА (3,4) та ДЦДА (5,6)

На рисунку приведені залежності адгезійної міцності при отрыві  $\sigma_{отр}$  від концентрації каучука для досліджуваних твердих смол. Видно, що всі залежності мають екстремальний характер. При цьому величина  $\sigma_{отр}$  залежить від ММ епоксидної смоли, концентрації каучука та хімічної природи отвердителя. Максимальне значення  $\sigma_{отр}$  досягається для обох смол, отверджених ДЦДА (около 27 МПа). Вміст каучука при цьому становить  $\sim 55$  мас. ч. на 100 мас. ч. ЕС. Приблизно такої ж рівня адгезійної міцності досягається і для смоли ЕД-8, отвердженої ТЭТА (кр. 4), тільки при більшій концентрації модифікатора ( $\sim 90$  мас. ч.). Для систем на основі ЕД-3+ТЭТА величини  $\sigma_{отр}$  суттєво менше (кр. 3). Слід особливо підкреслити, що при введенні в тверді ЕС каучука помітне збільшення адгезійної міцності спостерігається також при використанні композицій без отверждающего агента (кр. 1 та 2). Достигаемый при цьому ефект упрочнення порівняно з немодифікованою смолою, хоча і менше по абсолютній величині, по відносній величині значно вище. Як випливає з рисунка, відносна величина ефекта в області максимальних значень в системі ЕД-8+каучук становить порівняно з базовою смолою 1,7 рази для ДЦДА, 1,8 рази для ТЭТА та майже 25 рази при відсутності отверждающего агента. Очевидно, що такі системи (без отвердителя) можуть розглядатися як достатньо ефективні клеї-расплави.

**HOT MELTS BASED ON POLYHYDROXY ETHER**

Bezgin V.S., Kochergin Y.S., Grigorenko T.I.

Donetsk National University Of Economics And Trade Named Mykhailo Tugan-Baranovsky,  
Ukraine

Ukrainian State Research Institute of Plastics

**КЛЕИ-РАСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРА**

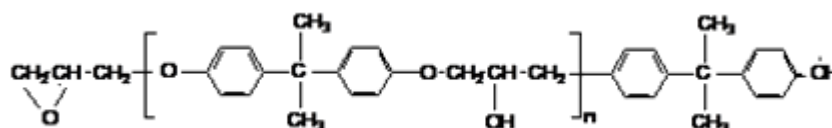
Безгин В.С., Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И.

Донецкий национальный университет экономики и торговли  
имени Михаила Туган-Барановского, Украина

ГП «Украинский государственный научно-исследовательский институт  
пластических масс», Украина

E-mail: vsbezgin@gmail.com

В последнее время в качестве клеев всё шире применяют термопластичные материалы, которые наносятся в виде расплавов, а затем при охлаждении переходят в твердое состояние, обеспечивая прочность соединения. Преимуществами клеев-расплавов являются экономичность, высокая скорость склеивания, технологичность и возможность автоматизации процессов. Кроме того, они обычно нетоксичны, стойки к действию огня, сохраняют стабильность свойств при длительном хранении. Большинство клеев-расплавов используется для быстрого соединения бумажных, полимерных, текстильных, керамических и других материалов, в том числе для работы при низких температурах. В настоящее время наиболее распространены клеи-расплавы на основе этиленвинилацетата и полиолефинов. Следует отметить, что прочность соединения металлов такими клеями обычно невелика, что не позволяет использовать их в качестве конструкционных адгезивов. Поэтому актуальной задачей является разработка новых клеев-расплавов с повышенной адгезией к металлическим субстратам. В этом плане большой интерес представляют полигидроксиэфиры (ПГЭ) на основе дифенилолпропана:

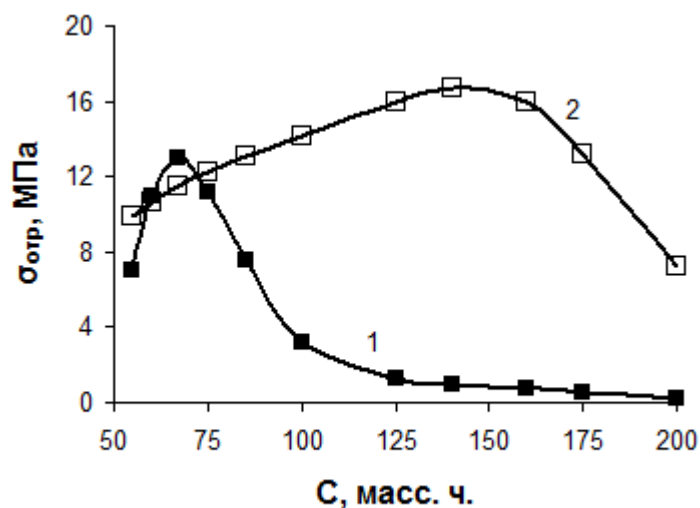


Наличие в структуре молекулы такого ПГЭ эпоксидных групп позволяет рассчитывать на высокую адгезию к различным субстратам, а довольно большое содержание ароматических колец – на хорошую теплостойкость и сопротивление развитию деформации ползучести под действием приложенной нагрузки.

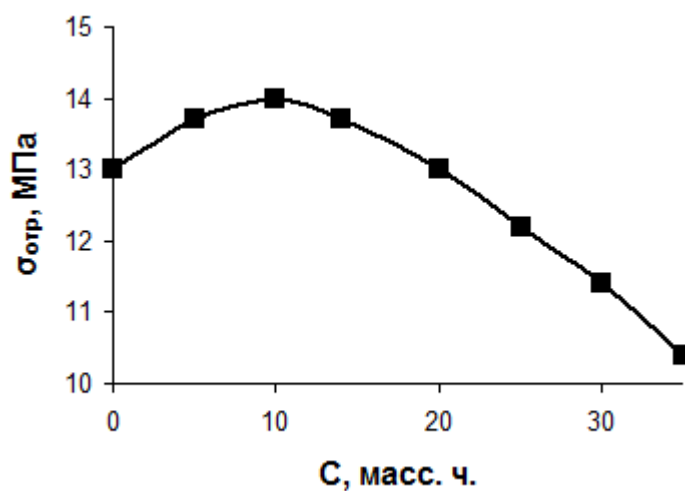
В связи с изложенным целью работы явилась разработка составов клеев-расплавов с улучшенными адгезионными характеристиками на основе ПГЭ.

В качестве ПГЭ был использован продукт Диапласт марки А с динамической вязкостью 0,5 Па·с (0,2 г Диапласта на 100 мл диметилформамида). В качестве модифицирующих добавок были выбраны олигоэфир УП-554, представляющий собой олигодиэтиленгликольсебацнат, и эпоксидная смола УП-563 – продукт взаимодействия олигоэфира УП-554 с эпоксидиановой смолой ЭД-20. Смешение компонентов проводили при температурах 150-180°C.

Как видно из рис. 1, концентрационная зависимость адгезионной прочности при отрыве ( $\sigma_{отр}$ ) для смесей ПГЭ с модификаторами имеет экстремальный характер. При этом для смеси, содержащей УП-554,  $\sigma_{отр}$  быстро растет с увеличением содержания модификатора (С), достигая максимального значения 13 МПа при С=67 масс. ч., после чего также довольно быстро убывает. В случае смолы УП-563 рост  $\sigma_{отр}$  происходит в более широком интервале концентраций (от 55 до 167 масс. ч. на 100 масс. ч. Диапласта) с достижением максимальной величины 16 МПа, после чего адгезионная прочность очень быстро снижается.



**Рис. 1** Зависимость адгезионной прочности от содержания в Диапласте олигоэфира УП-554 (1) и смолы УП-563 (2). Склеиваемый материал - сталь Ст.3



**Рис. 2** Зависимость адгезионной прочности от содержания канифоли в смеси 100 масс. ч. Диапласта с 67 масс. ч. олигоэфира УП-554

Было также установлено, что небольшому повышению адгезионной прочности способствуют наполнение клеевой композиции карбонатом кальция и введение в нее канифоли (рис. 2).

## THE STRUCTURAL PECULIARITIES OF CROWN ETHER BASED POLYURETHANE IONOMERS

Brykova A.N., Travinskaya T.V., Savelyev Yu.V.

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Science of Ukraine

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ

Брыкова А.Н., Травинская Т.В., Савельев Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

E-mail: alexandra.brykova@gmail.com

Включение макрогетероциклических фрагментов в структуру макроцепи полиуретанов позволяет совместить традиционные свойства этих полимеров со специфическими свойствами макрогетероциклов. полиуретановые иономеры (ипу) вследствие особенностей структуры способны к спонтанному диспергированию в воде с образованием стойких водных дисперсий, что открывает более широкие возможности для применения полиуретанов.

На базе полиуретановых иономеров синтезированы водные дисперсии анионоактивных полиуретанов с краун-эфирными фрагментами в цепи. Краунсодержащие анионоактивные иономерные полиуретаны (КИПУ) в виде водных дисперсий получали реакцией изоцианатного прекурсора на основе полиокситетраметилэтиленгликоля (ММ=1000) и гексаметилендиизоцианата с диметилпропионовой кислотой, в ацетоновом растворе с последующим удлинением анионного олигоуретанового форполимера растворами различных производных краун-эфиров в диметилформамиде (ДМФА), нейтрализацией NaOH, диспергированием в воде и удалением ацетона.

В качестве краун-соединений были взяты 4,4'(5'')-диаминодибензо-18-краун-6 (ДАДБ-18-К-6); диаза-18-краун-6 (ДИАЗА-18-К-6); 4,4'(5'')-дибензо-18-краун-6-дисульфонилдигидразид (ДГДСДБ-18-К-6); 1,2-[бис-4',4''(5'')-дибензо-18-краун-6-дисульфонилдигидразид]-дисульфонилгидразин (бис-ДГДСДБ-18-К-6). Структура макромолекулы и надмолекулярная организация КИПУ дисперсий была подтверждена методами ИК-спектроскопии, РСТА и ДСК.

С помощью комплекса структурно-механических методов показано влияние природы краун-эфира (кэ) на степень микрофазового разделения полиуретанов, их релаксационное поведение и физико-механические свойства. увеличение молекулярной массы кэ приводит к снижению абсолютных значений теплоемкости и скачков теплоемкости кипу при стекловании. согласно данным уравнения димарцио полученные кипу можно рассматривать как псевдосетки, в узлах которых расположены массивные жесткие домены, состоящие из фрагментов краун-эфиров, а межузловые фрагменты имеют олигоэфирную природу.

Введение в состав ипу объемных циклических фрагментов, разрыхляющих систему водородных связей ипу, обуславливает перестройку и уменьшение плотности существующей физической сетки водородных связей, за счет чего наблюдается изменение физико-механических показателей. с увеличением размера кэ фрагмента происходит некоторое снижение прочности и повышение эластичности кипу

Синергический эффект, определяющийся способностью макрогетероциклических фрагментов макроцепи полиуретанов к комплексообразованию, рассматриваемый не только как конечная цель процесса экстракции, но и как способ доставки заданных соединений, а также повышенная гидрофильность иономерных полиуретанов позволяют получать полимеры с новыми функциональными характеристиками, которые могут быть использованы для медико-биологических целей.

## SYNTHESIS OF POLYMER COMPOSITE POLYANILINE-TiO<sub>2</sub> IN THE PRESENCE OF A CATALYST SYSTEM PEROXIDASE - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ostapovych B.B.<sup>1</sup>, Buzhanska M.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine; <sup>2</sup>Lviv Commerce Academy, Ukraine

## СИНТЕЗ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ ПОЛІАНІЛІН-TiO<sub>2</sub> В ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ПЕРОКСИДАЗА - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Остапович Б.Б.<sup>1</sup>, Бужанська М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка, Україна

<sup>2</sup>Львівська комерційна академія, Україна

E-mail: bohdanostapovych@ukr.net

Перспективним методом одержання поліаніліну (ПАН) є „ензимний” синтез, який протікає в присутності каталітичної системи пероксидаза - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Його перевагою в порівнянні із традиційними методами, які здебільшого проводять в кислому середовищі під дією сильних окисників ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaClO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KIO<sub>3</sub>), вважають можливість одержання не забрудненого продуктами побічних реакцій електропровідного полімерного композиту з металоксидним наповнювачем (TiO<sub>2</sub>), який може слугувати матеріалом для конструювання електрохімічного біосенсора при визначенні H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1, 2].

Композит (ПАН-TiO<sub>2</sub>) одержували в реакторі з перемішуванням реакційної суміші за стехіометричного співвідношення пероксиду водню, аніліну та каталітичних кількостей пероксидази (*Horseradish peroxidase*, HRP) за кімнатної температури. У процесі синтезу колір реакційної суміші змінювався від прозорого до зеленого, який властивий емеральдиновій формі ПАН. Очевидно, механізм цього процесу полягає у тому, що спочатку HRP із пероксидом водню утворює комплекс, виникає окиснена форма пероксидази HRP1, відновлення якої може відбуватись як двостадійний процес. HRP1 взаємодіє з протонізованою молекулою Ан, приймаючи від атома нітрогену один із 2s електронів, що призводить до появи катіон-радикала Ан і проміжної речовини HRP2, яка на другій стадії відновлюється до вихідної пероксидази HRP, генеруючи ще один катіон-радикал аніліну. Набуваючи різних мезомерних форм, катіон-радикали Ан можуть рекомбінувати між собою, що супроводжується депротонізацією і утворенням димеру Ан, який далі знову може взаємодіяти з активним центром каталітичної системи (пероксидаза+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), унаслідок чого цикл повторюється і росте макромолекулярний ланцюг ПАН [3].

У ІЧ-спектрі композита простежуються піки поглинання, характерні для TiO<sub>2</sub> і ПАН, що може слугувати підтвердженням розглянутого механізму проведеної окиснювальної конденсації аніліну: смуга поглинання з максимумом при 3 440 см<sup>-1</sup> відповідає валентним коливанням N-H зв'язку, C=N і C=C валентні коливання для хіноїдної і бензоїдної форм виявляються при 1575 і 1495 см<sup>-1</sup>, піки при 1300 і 1243 см<sup>-1</sup> належать до C-N валентного коливання для бензоїдної форми (вторинний ароматичний амін), а пік при 1 142-1153 см<sup>-1</sup> - до хіноїдної форми допованого ПАН, пік при 800 см<sup>-1</sup> - до коливань атомів у зв'язках C-C і C-H бензоїдної форми. Найінтенсивніша смуга поглинання немодифікованого TiO<sub>2</sub> виявляється у композиті в області 750-620 см<sup>-1</sup>. Зазначені смуги поглинання ПАН спостерігаються також у зразку композита, синтезованого нами для порівняння хімічним окисненням за допомогою персульфату амонію (солянокисле середовище).

Результати кулонометричних досліджень зразків одержаних композитів засвідчують, що композити проявляють помітну питому електропровідність, характерну для полімерних напівпровідників, яка є в межах від 1,84 · 10<sup>-2</sup> [ПАН/TiO<sub>2</sub> - хімічний синтез з (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] до 4,2 · 10<sup>-4</sup> См/см, [ПАН/TiO<sub>2</sub> - ензимний синтез, (пероксидаза + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)], і, яка, очевидно, визначена природою допувального агента та умовами синтезу.

### Література:

- [1] Thiagarajan M., Kumar Jayant, Parmar Virinder S. // Pure Appl. Chem. 2005. - V. 77, N 1. -P. 339-344.
- [2] Преснова Г.В., Рубцова М.Ю., Егоров А.М. // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2008. - Т. 52, № 2. - С. 60-65.
- [3] Gu Y., Chen Ch., Ruan Zh. // Synth. Met. 2009. - V. 159. P. 2091-2096.

KINETICS OF HYPHCHLORITE IONS EMISSION FROM A CHLORINE-RELEASING  
POLYMER INTO AQUEOUS SOLUTIONS

Burmistrov K.S., Toropin V.N., Ryabenko V.V.  
Ukrainian State University of Chemical Technology

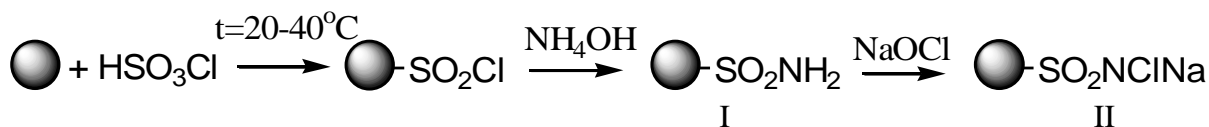
КИНЕТИКА ЭМИССИИ ГИПОХЛОРИТ ИОНОВ ИЗ ХЛОРВЫДЕЛЯЮЩЕГО  
ПОЛИМЕРА В ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

Бурмистров К.С., Торопин В.Н., Рябенко В.В.  
ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»  
E-mail: [kkssburm@yandex.ru](mailto:kkssburm@yandex.ru)

В последнее время в медицине наметилась тенденция ограничения использования антибиотиков, что связано с возросшей резистентностью микроорганизмов к ним. Поэтому активно ведется поиск новых антимикробных препаратов, особенно из класса эубиотиков или их аналогов, среди них существенное место занимает хлорноватистая кислота и ее производные.

Известно, что в организме человека при активации нейтрофилов и моноцитов во внеклеточную среду секретуется миелопероксидаза, которая за счет оксидоредуктазы (донора  $H_2O_2$ ) катализирует окисление хлорид иона до хлорноватистой кислоты. Хлорноватистая кислота и ее ионизированная форма являются сильными окислителями и хлорирующими агентами, они вступают в реакцию со многими биологически активными веществами в организме, в том числе аминокислотами, образуя N-хлорамины, обеспечивающие антимикробную защиту организма. Кроме того, растворы хлорноватистой кислоты и гипохлорита натрия применяются для лечения инфицированных ран.

Нами, по реакции сополимера стирола и дивинилбензола с хлорсульфоновой кислотой и последующей обработкой  $NH_3$  синтезированы сульфамиды (I). Реакция последних с гипохлоритом натрия приводит к N-хлорсульфамидам натрия (II), которые представляют интерес как антибактериальные агенты.

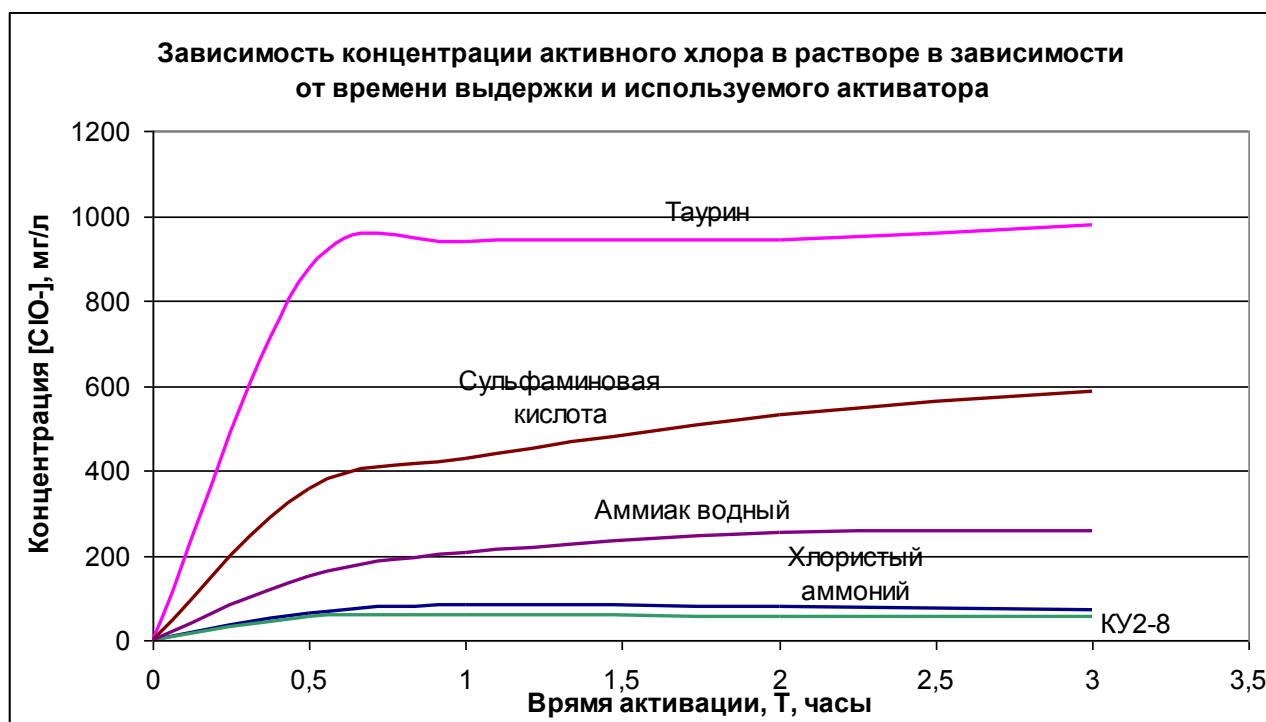


Актуальной является проблема стабильности и чистоты растворов хлорноватистой кислоты.

Синтезированные полимеры содержат 8-9% активного хлора и могут быть использованы для приготовления дезинфицирующих, антимикробных растворов для лечения ран, детоксицирующих растворов для внутривенных инъекций. При этом образующиеся растворы не содержат матриц – носителей активного хлора. Однако насыщение чистой воды активным хлором происходит очень медленно, и достигаются очень низкие концентрации. Для решения этой проблемы нами были использованы активаторы, позволяющие ускорить процесс насыщения раствора, стабилизировать полученные растворы, и увеличить достигаемые концентрации.

В качестве активаторов нами были выбраны хлористый аммоний, ионообменная смола КУ2-8 в аммонийной форме, аммиак водный, сульфаминовая кислота, и 2-аминоэтансульфо кислота (таурин). Исследована кинетика перехода активного хлора в водные растворы в присутствии этих активаторов. Зависимость концентрации  $ClO^-$  от времени приведена на графике:





Из приведенных данных следует, что максимальная концентрация гипохлорит ионов устанавливается за 1,5 – 3,5 часа после смешения раствора активатора и хлорвыделяющего полимера. Однако, значение достигнутой концентрации существенно зависит от типа активатора. Это связано с тем, что активатор влияет на стабильность гипохлорит иона в растворе. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Активатор	Время активации, τ (часы)	Достигнутая концентрация (С), мг/л	Степень использования активного хлора из матрицы %
Хлористый аммоний	1,5	82	85,0
Сульфаминовая кислота	3,0	590	90,0
КУ2-8 аммонийная форма	1,5	59	80,0
Таурин	3,0	976	98,0
Аммиак водный	3,0	259	90,0

Исходя из данных таблицы, следует, что максимальная концентрация активного хлора зависит от стабильности хлорированной формы активатора. В случае использования в качестве активатора таурина, достигается большая концентрация активного хлора, чем в случае использования хлористого аммония и аммонийной формы КУ 2-8. Это связано с чрезвычайной неустойчивостью N-хлорамина ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) и резким снижением pH раствора до 3,0. Известно, что при таких значениях pH  $\text{HOCl}$  существует преимущественно в виде  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, применение таурина в качестве активатора дает возможность получать растворы N-хлортаурина высокой концентрации, что обеспечит возможность его применения для нужд медицины в качестве антимикробного средства и нового ингибитора тромбоцитов для предупреждения артериального тромбообразования.

**THERMO-PHYSICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CRYSTALLIZING  
POLYMERS SUBJECTED TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION**

Beloshenko V.A.<sup>1</sup>, Voznyak Y.V.<sup>1</sup>, Lugova G.O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, NAS of Ukraine

<sup>2</sup>Donetsk National University, Ukraine

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ  
ПОЛИМЕРОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ  
ДЕФОРМАЦИИ**

Белошенко В.А.<sup>1</sup>, Возняк Ю.В.<sup>1</sup>, Луговая А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: woznyak@mail.ru, ganna-lugova@mail.ru

Методы интенсивной пластической деформации, реализующие условия простого сдвига, используются для создания объемных наноструктурных металлических материалов, обладающих уникальным комплексом физико-механических характеристик. Одним из таких методов, получившим широкое распространение, является равноканальная угловая экструзия [1]. Ее применение в случае полимерных материалов обеспечивает формирование ориентированной структуры без изменения размеров и формы исходной заготовки [2,3].

В работах [4-8] на примере модифицированного варианта равноканальной угловой экструзии - равноканальной многоугловой экструзии (РКМУЭ) было показано, что при правильном выборе условий обработки (температуры и скорости экструзии, интенсивности и величины накопленной деформации, маршрута деформирования) указанный процесс позволяет получать изделия из частично кристаллических полимеров с высокими деформационно-прочностными параметрами. В частности, при сохранении пластичности на уровне исходного материала в 2-7 раз повышались их модуль упругости и прочность при низкой анизотропии последних.

В настоящей работе приведены результаты исследований ряда крупнотоннажных кристаллизирующихся полимеров, выполненные с использованием метода ДСК, которые дают возможность выявить изменения в структурных и теплофизических параметрах, обусловленные действием РКМУЭ.

Установлено появление дополнительного высокотемпературного пика плавления на термограммах деформированных полимеров. Показано, что с ростом накопленной деформации увеличиваются температуры начала, максимума и окончания обоих пиков плавления. Возрастают степень кристалличности и толщина кристаллитов. Величина наблюдаемых эффектов зависит от выбранного маршрута деформирования. Выявлено, что в условиях РКМУЭ могут происходить конформационные переходы в цепях макромолекул, связанные с образованием кристаллов с частично вытянутыми цепями.

**Литература:**

- [1] Segal V.M. // Mater.Sci. Eng. 1999. V.A271. P.322.
- [2] Wang Z.-G., Xia Z.-Y., Yu Z.-Q. et. al. // Macromolecules. 2006. V.39. P.2930.
- [3] Phillips A., Zhu P., Edward G. // Macromolecules. 2006. V.39. P.5796.
- [4] Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк А.В., Возняк Ю.В. // Докл. АН. 2009. Т.426. №1. С.56.
- [5] Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. // Polym. Eng. Sci. 2011. V.51. P.1092.
- [6] Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. et. al. // Polym. Eng. Sci. 2012. V.52. P.1815.
- [7] Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V.126. P. 837.
- [8] Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Yu.V., Dudarenko G.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V.127. P. 1377.

**APPLICATION OF X-RAYS DIFFRACTOMETRY FOR ORGANIC-INORGANIC  
POLYMER CONTAINING MATERIALS STRUCTURE PECULIARITIES  
INVESTIGATION**

Gomza Yu.P., Klepko V.V., Nesin S.D.  
Institute of macromolecular chemistry NAS of Ukraine

**ЗАСТОСУВАННЯ РЕНТГЕНОГРАФІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ  
ОСОБЛИВОСТЕЙ ОРГАНО-НЕОГРАНІЧНИХ ПОЛІМЕРВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Гомза Ю.П., Клепко В.В., Несін С.Д.  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
E-mail: polymer7@ukr.net

Органо-неорганічні полімервмісні матеріали, які складаються з полімерної матриці та неорганічного нанонаповнювача, зазвичай є слабковпорядкованими системами і характеризуються ієрархією структурних рівнів. Визначення особливостей їх структурної організації потребує використання методик, радикально відмінних від традиційних рентгенографічних методик, які успішно застосовуються для високовпорядкованих моно- та полікристалічних матеріалів. Нпми розроблено та успішно використовується ряд методик отримання, обробки та інтерпретації даних ширококутового (ШКРРП) та малокутового (МКРРП) розсіяння рентгенівських променів для визначення особливостей ближньої впорядкованості та наномасштабної агрегації слабковпорядкованих оргпно-неорганічних полімервмісних матеріалів.

Всі методи інтерпретації даних рентгенівських променів ґрунтуються на аналізі кривої розсіяння, тобто залежності інтенсивності розсіяння,  $I$ , від кута розсіяння,  $\theta$ , або хвильового вектора,  $q$  ( $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ). При цьому дані ШКРРП використовуються для первинної оцінки ступеня ближньої впорядкованості – тобто чи є досліджуваний матеріал аморфним або частково кристалічним.

Ще одним напрямком застосування ШКРРП є вивчення особливостей диспергування двовимірного нанонаповнювача – органомодифікованого шаруватого алюмосилікату (зокрема, монтмориллоніту) в полімерній матриці – тобто визначення вкладів трьох канонічних випадків - (а) повного фазового розділення зі збереженням нанонаповнювачем своїх структурних характеристик; (б) інтеркаляції, тобто проникнення фрагментів в міжшаровий простір часток нанонаповнювача; (в) ексфоліації окремих нанорозмірних шарів наповнювача в полімерній матриці.

Найбільш інформативною для визначення структурних особливостей органо-неорганічних композитних матеріалів є методика МКРРП, яка забезпечує аналіз особливостей просторового розподілу в матриці структурних елементів з розмірами від 1-2 до 100-200 нм. Загальний хід кривої малокутового розсіяння дозволяє зразу визначити існування просторово-впорядкованих нанорозмірних структур (випадок наявності дискретного інтерференційного максимуму) або відсутність такої впорядкованості (дифузний характер розсіяння). Інтегральна інтенсивність МКРРП у випадку наявності просторової впорядкованості є мірою ступеня мікрофазового розділення досліджуваного матеріалу на наномасштабному рівні. Якщо ж крива МКРРП є дифузною, ми повинні аналізувати її в  $\log\text{-}\log$  координатах. При цьому наявність ділянок лінійного ходу інтенсивності в достатньо великому діапазоні значень  $q$  (не менш однієї декади) вказує на фрактальний характер агрегації нанорозмірних включень в матеріалі композиту. Часто ми спостерігаємо наявність 2-3 таких ділянок з різними значеннями нахилів. Вони відображають різний характер структурної впорядкованості матеріалу на різних масштабних рівнях. Відомо [1], що інтенсивність МКРРП,  $I(q)$ , для фрактального об'єкту проявляє ступеневу залежність, яка описується наступним рівнянням:

$$I = C \cdot q^{-\alpha}$$

Для масово-фрактальних агрегатів значення нахилу  $\alpha \leq 3.0$ , а відповідна фрактальна розмірність  $D_m = \alpha$ , тоді як для фрактально шорсткуватих поверхонь часток значення нахи-

лу,  $\alpha$ , варіюється між 3.0 і 4.0, а відповідні значення поверхнево-фрактальної розмірності складають  $D_S = 6 - \alpha$ .

У випадку часток з гладкою поверхнею  $\alpha = 4.0$ , тоді як у випадку наявності дифузних міжфазних поверхонь  $\alpha > 4.0$  (тобто нахил кривих є більшим ніж 4,0) [2].

Зручним методом аналізу фрактально-агрегованих на різних масштабних рівнях систем є використання уніфікованого рівняння Бьюкейджа [3], яке дозволяє апроксимувати криву МКРРП наступним чином:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n (G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3) \times \left\{ \left[ \operatorname{erf}(q R_{g_i} / 6^{1/2}) \right]^3 / q \right\}^{-P_i} )$$

де  $R_{g_i}$  – середній радіус обертання первинних часток та їх агрегатів.

Значення  $R_{g_i}$  визначаються рівнянням Гіньє [4]:

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 \exp(R_g^2 q^2 / 3)$$

де  $(\Delta\rho)$  – різниця електронної густини часточок наповнювача і матриці.

Значення середнього радіуса обертання  $\langle R_g \rangle$  в формулі Гіньє розраховується з нахилу лінійної ділянки залежності of  $\log I$  від.  $q^2$ . Для часток сферичної форми може бути визначене значення їх середнього діаметру:

$$\langle D_p \rangle = 2(5/3)^{1/2} \langle R_g \rangle (2.58 \cdot \langle R_g \rangle)$$

Характер фрактальної агрегації матеріалу на різних масштабних рівнях в рівнянні Бьюкейджа визначають значення експоненти  $P_i$ , який відповідає нахилам лінійних ділянок експериментальних кривих МКРРП.

Описаний вище підхід з успіхом застосовується нами для вивчення структурних особливостей композитних органо-неорганічних матеріалів на основі полімерних матриць, наповнених нанорозмірними порошками, глинистими мінералами та карбонатотрубками. При цьому встановлена кореляція функціональних властивостей таких матеріалів (зокрема, рівнів йонної провідності, каталітичної активності і механічних характеристик)

#### Література:

- [1] Schmidt P.W. // J. Appl. Cryst.- 1991.- Vol. 24.- P. 414.
- [2] Schmidt P.W., Anvir D., Levy D., et al.// J. Chem. Phys.- 1991.- Vol. 94 P. 1474.
- [3] Beaucage G. J. Appl. Cryst. 28 (1995) 717.
- [4] Guinier A. // Ann Phys Paris.- 1939.- Vol.12.- P.161.

**NANOSTRUCTURED ORGANIC-INORGANIC ION-CONDUCTING MATERIALS AS AN ACTIVE MEDIUM OF RESISTIVE HUMIDITY SENSORS**

Gomza Yu.P., Klepko V.V., Nesin S.D., Strytsky A.V., Minenko N.N.

Institute of macromolecular chemistry NAS of Ukraine

**НАНОСТРУКТУРОВАНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ЙОНПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ ЯК АКТИВНЕ СЕРЕДОВИЩЕ РЕЗИСТИВНИХ СЕНСОРІВ ВОЛОГОСТІ**

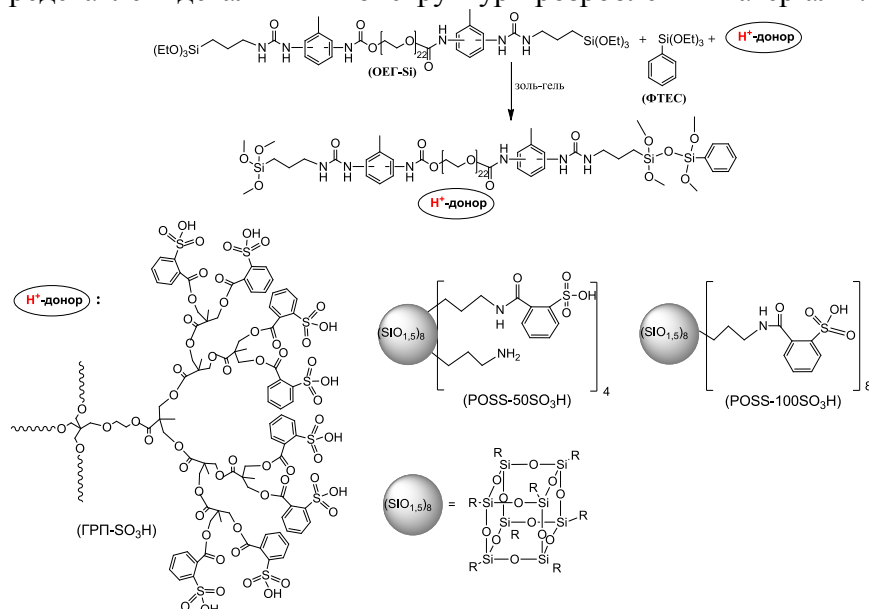
Гомза Ю.П., Клепко В.В., Несін С.Д., Стрюцький О.В., Міненко М.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

E-mail: polymer7@ukr.net

Йонпровідні полімерні матеріали (так звані тверді полімерні електроліти (ТПЕ)), зокрема протон провідні ТПЕ привертають в останні роки все більшу увагу для застосування в різних електрохімічних пристроях завдяки своїй ефективності. Важливим напрямком застосування йонпровідних мембран на основі таких матеріалів є їх використання в якості сенсорних середовищ резистивних сенсорів вологості, а також сенсорів вмісту кисню та водню в паливних газах, які використовуються в водневій енергетиці [1, 2]. Одна з ключових проблем в розробці мембранних матеріалів цього типу полягає в створенні систем, які не поступаються за властивостями протонної провідності найбільш застосовуваним на сьогодні в таких пристроях перфторованим карболанцюговим йономерам типу Nafion. Однак ці мембрани мають обмежене використання, пов'язане перш за все з неможливістю експлуатації при температурах вище 100°C. Крім того, значною вадою мембран Nafion є їх висока вартість та низька механічна міцність.

Нами розроблено метод синтезу сенсорних йонпровідних матеріалів на основі просторово-зшитих амонійних інтерполімерних комплексів, плівкотвірних поліетерів зшитої будови, що містять в своєму складі сульфогрупи та електронодонорні по відношенню до йонів металів групи та зшитих термостійких йонпровідних органонеорганічних матеріалів на основі епоксидів з сульфогрупами в своєму складі та з кінцевими етоксисилільними групами. На рис. 1 представлені деталі хімічної структури розроблених матеріалів.



**Рис. 1.** Схема хімічної структури нанокompозитних матеріалів на основі олігооксиетиленвмісного сегментованого прекурсору

З метою регулювання структурних та, відповідно, функціональних властивостей даних органонеорганічних нанокompозитних матеріалів, представлену в верхній частині рис.1 органонеорганічну полімерну матрицю модифікували введенням нанонаповнювача – гіперрозгалуженого поліетерполіолу з функціональними SO<sub>3</sub>H групами (ГРП-SO<sub>3</sub>H) та ок-

таедрального олігосилсесквіоксану з різним вмістом SO<sub>3</sub>H груп – 50 та 100% (POSS-50 SO<sub>3</sub>H та POSS-100 SO<sub>3</sub>H відповідно).

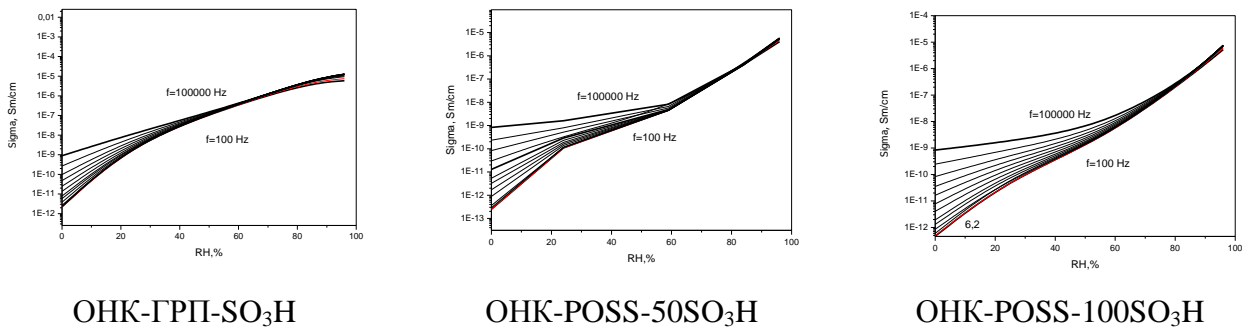
Встановлено, що результатом такої модифікації є підвищення рівнів йонної провідності, лінійності та швидкості відгуку сенсорного середовища. Такі матеріали відзначаються підвищеною адгезією до поверхні металічних електродів та діелектричної підкладки сенсорних датчиків високою термостійкістю (до 250°C) та фізико-механічними характеристиками.

Вихідні рівні їх йонної провідності, в залежності від особливостей структури матеріалу та типу протийонів, як видно з табл.1, знаходяться в діапазоні від 2,5·10<sup>-6</sup> до 5,5·10<sup>-3</sup> См/см.

**Таблиця 1.** Рівні протонної провідності синтезованих композитів при нульовій вологості

Тип нанонаповнювача	σ <sub>ds</sub> , См/см	
	20°C	100°C
ОНК-ГРП-SO <sub>3</sub> H	3,24·10 <sup>-7</sup>	1,64·10 <sup>-4</sup>
ОНК-POSS-50SO <sub>3</sub> H	2,15·10 <sup>-8</sup>	4,03·10 <sup>-5</sup>
ОНК-POSS-100SO <sub>3</sub> H	1,46·10 <sup>-6</sup>	3,98·10 <sup>-5</sup>

Досліджено сенсорні характеристики розроблених матеріалів в складі експериментальних зразків резистивних газових сенсорів при варіюванні відносної вологості середовища від 0 до 96,5%. Варіювання характеристик вологості газового середовища веде до зворотніх змін значень провідності постійного струму сенсорного датчика, які реєструються з використанням простої вимірювальної схеми (типу мосту змінного струму) (рис. 2).



**Рис. 2.** Залежності значень провідності змінного струму для досліджуваного сенсорного матеріалу при фіксованих значеннях частот цього діапазону

Встановлено, що діапазон змін сигналу сенсорного датчика демонструє близьку до лінійної залежність від значень відносної вологості середовища, що дозволяє проводити постійний контроль даної характеристики. Протонпровідні мембрани з розроблених матеріалів можуть використовуватись як полімерелектролітні мембрани датчиків кисню та водню типу паливних елементів. Проведені дослідження засвідчують перспективність таких нанокompозитних сенсорних середовищ в якості сенсорних шарів датчиків для поточного контролю та регулювання режиму вологості в виробничих приміщеннях різного призначення– складах, теплицях тощо.

**Література:**

[1] Орекар F. // Electroanalysis.-1992.- Vol.4.- P. 133-138..  
 [2] Но К.С., Hung W.T. // Sens.Actuators.-2001.- Vol.B 79.- P. 11-16.

**THE POLYURETHAN ACRYLATE NANOCOMPOSITES WITH MONTMORILLONITE,  
MODIFIED OLIGOURETHANE AMONYUM CHLORIDE**

Gonchar A.N., Sokolov M.Y., Savelyev Yu.V.

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Science of Ukraine

**ПОЛИУРЕТАНАКРИЛАТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫМ ОЛИГОУРЕТАНАМОНИЙ ХЛОРИДОМ**

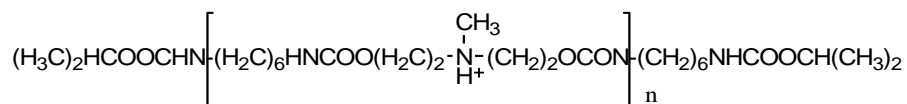
Гончар А.Н., Соколов М.Ю., Савельев Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

E-mail: lexgon@ukr.net

Полиуретанакрилаты получаемые фотоиницированной полимеризацией олигоуретанакрилатов широко применяются в полиграфии для создания печатных форм, лака для световодов, полимерных композиций специального назначения.

Актуальной проблемой современного материаловедения является повышение прочностных характеристик и эксплуатационных свойств полиуретанакрилатов. В нашей работе предложено использование модифицированного синтезированным нами модификатором олигоуретанамоний хлоридом (ОУАХ) монтмориллонита (ММТ) как нанонаполнителя для полиуретановых материалов [1, 2]. Химическую формулу модификатора можно представить таким образом:



В качестве полимерной матрицы для создания нанокмозитов был синтезирован олигоуретанакрилат на основе дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ), полиокситетраметилленгликоля с молекулярной массой 1000 (ПОТМГ-1000), и гидроксиптилметакрилата (ГЕМАК). Полиуретанакрилат получали путем фотоиницированной полимеризации. В качестве фотоинициатора был использован фенилгидроксиизопропилкетон, плотность потока УФ излучения составляла 8 Вт/м<sup>2</sup>

Проведены рентгенографические исследования нанокмозитов, модифицированного ОУАХ ММТ и механической смеси модифицированного ММТ с исходной полимерной матрицей ПУА. Рентгенографические исследования полимерных нанокмозитов доказывают полную и систематическую эксфолиацию нанонаполнителя в полимерной матрице ПУА.

Испытания полимерной матрицы и трех образцов нанокмозитов на его основе с концентрацией модифицированного ОУАХ ММТ – 1, 1,5, 2, 2,5, 3 мас.%. на растяжение показало, что при содержании ММТ 3% мас. наблюдается увеличение разрывной прочности в 2,8 раза относительно исходного ПУА. Значительное повышение прочности, которое обеспечивает новый нанонаполнитель имеет большое практическое значение для производства полиуретанакрилатных пленочных материалов с высокими эксплуатационными показателями.

#### Литература

- [1] Патент Україна МПК С 07 С 211/13. Олігоуретанамонію хлорид як поверхнево-активна речовина.. Савельев Ю.В., Гончар О.М. № u 2012 04738. Заявл. 17.04.2012. Опубл. 12.11.2012., Бюл. №21.
- [2] Патент Україна МПК<sup>7</sup> С 07 С 211/00 Спосіб одержання органічно модифікованого монтморилоніту, Савельев Ю.В., Гончар О.М., № u 2012 04740. Заявл. 17.04.2012., Опубл. 12.11.2012., Бюл. №21.

## INFLUENCE OF POLYAMIDE FORMATION ON THE STRUCTURE OF XANTHAN-BASED SEMI-IPN

Hubina A., Kozak N.

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

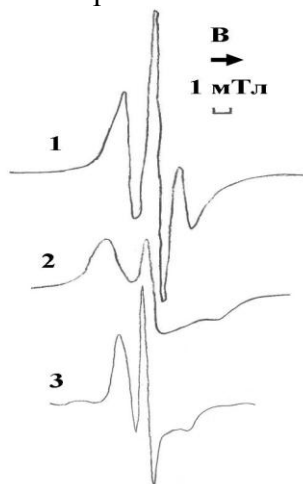
## ВЛИЯНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИАМИДА НА СТРУКТУРУ ПОЛУ-ВПС НА ОСНОВЕ КСАНТАНА

Губина А., Козак Н.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

E-mail: zurako@ukr.net

На основе микробного полисахарида ксантана [1] и полиизоцианата, блокированного капролактамом (ПИЦБ) [2], были синтезированы полу-ВПС состава «полиглюкануретановая сетка – линейный полиамид» (ПГУ-ПА)[3, 4]. Для изучения влияния сформированного *in situ* ПА на структуру полученных систем были также рассмотрены модельные системы ксантан-ПА и ПГУ сетки разного состава. Структуру синтезированных образцов изучали методами широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей и методом ЭПР с использованием нитроксильного парамагнитного зонда ТЕМПО.



**Рис. 1** ЭПР спектры ТЕМПО в ксантан+ПА(40) (1), ПГУ-40 (2), ПГУ(40)-ПА (3)

Было показано, что как исходные реагенты, так и полученные полу-ВПС являются аморфными и гетерогенными, причем при увеличении содержания ПИЦБ в системе среднее расстояние между макромолекулярными цепями полимера уменьшается.

При этом, согласно данным метода ЭПР введение ПИЦ в полисахарид существенно снижает динамику макроцепей полученной сетки, а подвижность нитроксильного зонда в системе ксантан- ПА практически не изменяется в сравнении с исходным полисахаридом (рис. 1).

Таким образом можно предположить, что сформированные при сшивании полисахарида олиго и полиамиды улучшают сегментальную подвижность некоторых фрагментов матрицы, а также ее гомогенность и снижают вероятность сегрегации компонентов системы.

### Литература:

- [1] Гвоздяк Р.И., Матышевская М.С., Григорьев Е.Ф., Литвинчук О.А. // Микробный полисахарид ксантан / Киев: Наук.думка, 1989. – 212 с.
- [2] Пат. 59873 А. Україна. МПК  $^{13}\text{C}2\text{C}08\text{G}18/06$ . Блоквані поліізоціанати для тепло- та термостійких матеріалів / Козак Н. В., Косянчук Л. Ф., Нізельський Ю. М., Нетсеренко Г.М., Насвіт Я.О. заявник ІХВС НАНУ. - № 59873А, заявл. 27.12.02; опубл. 15.06.06, - Бюл. № 6.
- [3] Н.В. Козак, А.В. Губіна, Т.В. Дмитрієва, В.І. Бортницький, О.Н. Комлякова// Полімерний журнал. – 2012. – Т. 34, №3. – С. 256 – 260.
- [4] А.В. Губина, Н.В. Козак, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий, Г.В. Дударенко//Полимерный журнал. – 2013. - №4 (в печати)



## THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF POLYUREAURETHANE WITH METALSILOXANE IN POLYMER CHAIN

Zaskalnaya A.V., Sierov V.G., Travinska T.V., Robota L.P., Savelyev Yu.V.  
Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМОЧЕВИНОУРЕТАНОВ С МЕТАЛЛОСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

Заскальная А.В., Серов В.Г., Травинская Т.В., Робота Л.П., Савельев Ю.В.  
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
E-mail: vsevolods@ukr.net

Органо-неорганические полимеры интенсивно развивающийся класс перспективных материалов. Одним из способов создания таких полимеров является синтез функционализированных органо-неорганических низкомолекулярных соединений, способных полимеризоваться. Указанный подход в ряде случаев позволяет тонко регулировать структуру и свойства синтезированных полимеров. Одним из типичных направлений научного поиска в области таких полимеров является создание материалов с повышенной термической устойчивостью.

Нами синтезированы аминофункционализованные низкомолекулярные органосилоксаны с атомами меди (ПУМ-2) или цинка (ПУМ-3) путем совместной гидролитической поликонденсации 3-аминопропилэтоксисилана с ацетатами соответствующего металла в условиях щелочного катализа. Далее полученные органо-неорганические преполимеры подвергли реакции с макродиизоцианатом (на основе полиэтиленгликоля ММ200 и гексаметилендиизоцианата), что сопровождалось образованием органо-неорганических полимочевинуретанов. Объектом сравнения служил ПУМ-1, где в качестве удлинителя использован этилендиамин.

Синтез органо-неорганических преполимеров контролировали ПМР- и ИК-спектроскопией, структура полученных ПУМ охарактеризована с помощью ИК-спектров. Полученные полимеры исследованы в условиях термоокислительной деструкции методом термогравиметрии.

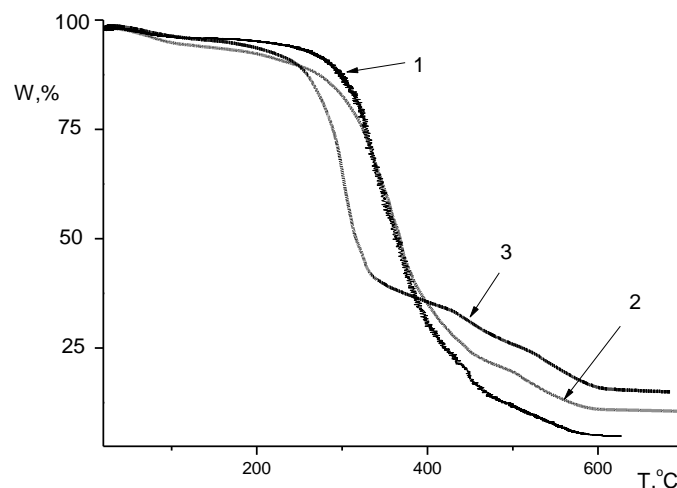


Рис.1. Кривые ТГ: 1 – ПУМ-1; 2 – ПУМ-2; 3 – ПУМ-3.

Все органо-неорганические полимеры интенсивно теряют массу до  $\sim 400$  °С. При более высоких температурах органо-неорганические полимеры разлагаются менее интенсивно, что обусловлено наличием в их составе неорганических фрагментов. Мы предполагаем, что атомы металлов участвуют в процессах окисления органических фрагментов на последующей стадии, что сопровождается образованием термически стабильных структур оксидной природы.

**THE STUDY OF KINETICS OF ADSORPTION PROPERTIES  
OF POLYOLEFINE BLENDS.**

Zemke V.M., Dovga I.V., Chopyk N.V.  
Lviv Polytechnic National University, Ukraine

**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
СУМІШЕЙ ПОЛІОЛЕФІНІВ**

Земке В.М., Довга І.В., Чопик Н.В.  
Національний університет «Львівська політехніка», Україна  
E-mail: viva-tori@freemail.ru

В основі розроблення нових конструкційних матеріалів основним з напрямків є вивчення мікрогетерогенної структури при змішуванні у розплаві двох або більше полімерів з обмеженою сумісністю [1]. При цьому з мікродисперсій при охолодженні утворюються складні структури у вигляді дрібних частинок в полімерній матриці. Механізм формування граничних шарів в полімерних сумішах та його структура вивчені недостатньо.

Авторами було досліджено зв'язок між деформаційною поведінкою зразків сумішей кристалічних поліолефінів та сорбцією ними рідких середовищ, які не викликають в них сильного набухання. Як відомо, сорбція в кристалічних полімерах та внутрішній масоперенос відбувається лише в аморфній фазі, тобто по граничних шарах.

Використовували суміші надвисокомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) з промисловими полімерами: поліетилен низької густини (ПЕНГ), поліетилен високої густини (ПЕВГ) та ізотактичний поліпропілен (ПП). В ролі адсорбатів використовували хімічно чистий н-бутанол та гептан [2].

Досліджувані зразки, діаметром 4 мм і довжиною 80 мм, розтягували до різних ступенів деформації в еластичній оболонці на розривній машині СТ 4-40 при швидкості деформації 100 мм/хв. Деформовані зразки після зважування переносили в пробірки з таким же адсорбатом, як і в оболонці, і визначали кінетику сорбції масовим методом.

Зауважимо, що залежності до границі вимушеної еластичності були практично однаковим для всіх паралельних дослідів і відрізнялися при деформаціях більших, ніж 18 %. Мабуть це можна пояснити тим, що поведінка зразків до границі вимушеної еластичності не залежить від факторів, неминуче коливання яких при виготовленні, приводить до тонких змін в надмолекулярних структурах матеріалів і, які проявляються лише при більших деформаціях. Саме тому, на наш погляд, розтяг зразків в середовищі в межах пружної (зворотньої) деформації може бути найбільш інформативним при порівнянні адсорбції різних композицій. Вивчено, як змінюється відносна гранична маса ( $M_{\infty}$ ) адсорбованої зразком речовини за 24 доби в залежності від деформації в середовищі гептану та бутанолу.

Відзначимо, що результати досліджень адсорбційної здатності показали, що максимум адсорбції досягається в межах пружної і пружно-еластичної деформацій, а із розвитком пластичної деформації адсорбція зменшується і залишається практично незмінною. Також було встановлено, що вихідний НВМПЕ має нижчу адсорбційну здатність в середовищі як бутанолу, так і гептану (в порівнянні з сумішами).

Зауважимо, що в загальному адсорбція бутанолу сумішами поліолефінів є значно нижчою, ніж гептану. Очевидно, що хімічна природа адсорбату відіграє велику роль в процесі сорбції.

В попередніх дослідженнях [3] ми звернули увагу на асимптотичну зміну параметрів переносу, в т.ч. й коефіцієнту дифузії від відносного видовження. В подальших дослідженнях вивчили поведінку зразків в часі. Для цього, деформовані в середовищі до певного видовження зразки, після зважування переносили в те ж середовище і досліджували кінетику адсорбції. Визначені коефіцієнти дифузії з перебігом часу спочатку збільшують, а потім зменшують свою величину так, як це показано на прикладі зразків деформованих на 12% в бутанолі.

Відомо, що для систем з кристалічним високомолекулярним компонентом, на відміну від аморфних аналогів, спостерігається екстремальна залежність зміни  $lgD$  від вмісту поглинутого адсорбата. Відмічено також, що  $lgD$  змінюється не пропорційно до вмісту аморфних областей. Все вказує на те, що морфологія аморфної фази є значно складнішою, ніж це прийнято вважати. Залежності коефіцієнти дифузії від часу вказують ще й на те, що дифузія в кристалічних полімерах, короткочасно навантажених в середовищах до напружень менших за границю вимушеної еластичності, самоприскорюються на протязі тривалого часу (до 20 годин). Це не можна пояснити лише створеною під час короткочасного навантаження сіткою мікротріщин (крейзів) від поверхні зразків в об'єм, в які засмоктується адсорбат. Для зразків з низьким і середнім ступенями кристалічності в силу невеликого об'єму, який займають кристаліти, їх вплив на структуру і щільність упакування макромолекул в аморфних областях відносно невеликий, але із збільшенням кристалічності кристаліти, перекриваються, стискаються, взаємно проникають і, тим самим, сильно впливають на стан і упакування макромолекулярних ланцюгів в аморфних областях. У другому випадку, не дивлячись на високу ступінь кристалічності, що асоціюється з більшим порядком і щільністю будови, з точки зору процесів переносу тіло набуває властивостей капілярно-пористого. Таким чином, вже вихідні зразки мають структури з областями з високою швидкістю переносу низькомолекулярних речовин.

Отже, слід вважати, що існує спектр трансляційних шляхів, які відрізняються розмірами і щільністю упакувань прохідних макромолекул, дефектів. Дифузія йде очевидно, як по аморфній фазі, так і по дефектах кристалітів. Очевидно, що сорбована речовина викликає додаткові зміни структури в аморфній області [4].

Таким чином, вивчення кінетики дифузії низькомолекулярних речовин в деформованих зразках сумішей полімерів дозволяє виявити особливості поведінки міжфазних областей різної хімічної будови, що може бути підґрунтям для наступних більш глибоких досліджень закономірності утворення перехідних шарів на границі розділу фаз компонентів.

#### Література:

- [1] Horn D. Applied polymer research-a chapter of supramolecular chemistry: in Polymer Topics in chemistry. New strategies in polymer research BAS. - 1996
- [2] Курило М.С., Земке В.М., Суберляк О.В. Роль міжфазних областей в полімерних сумішах з НВМПЕ // Вісник НУ «Львівська політехніка». - 2001. - №414. - С.73-76
- [3] Курило М.С., Земке В.М., Суберляк О.В. Адсорбційні і механічні властивості сумішей на основі кристалічних поліолефінів // Вісник НУ «Львівська політехніка». - 2001. - №426. - С.71-74
- [4] Чалих А.Е. Диффузия в полимерных системах. М., Химия. - 1987. - С. 312

**ESTABLISHMENT THE MAIN PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF  
EPOXY–HYDROCARBON COATINGS**

Kichura D.B., Pich Z.G.

State University "Lviv Polytechnic", Ukraine

**ВСТАНОВЛЕННЯ ОСНОВНИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИ–ВУГЛЕВОДНЕВИХ КОМПОЗИЦІЙ**

Кічура Д.Б., Піх З.Г.

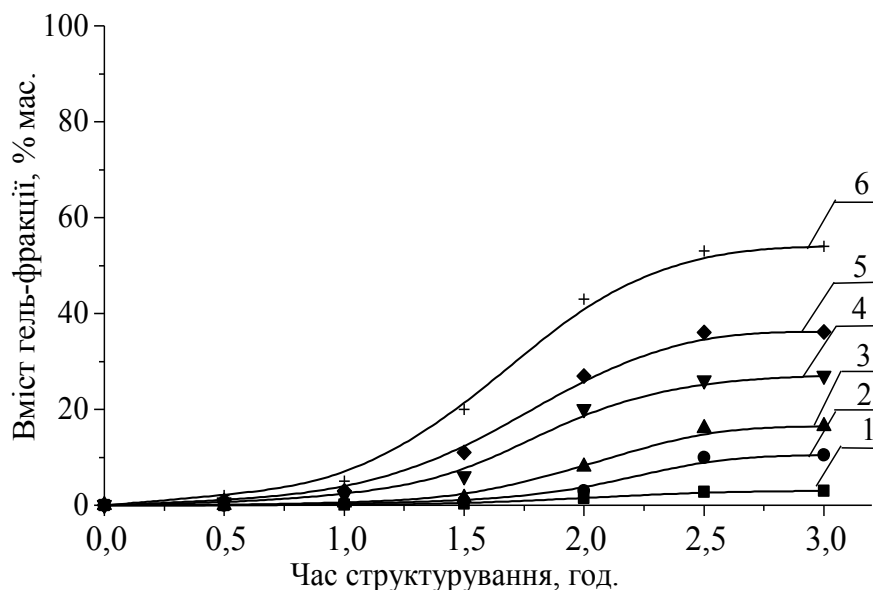
Національний університет "Львівська політехніка", Україна

E-mail: yuriy\_h@polynet.lviv.ua

Розвиток сучасної техніки постійно пред'являє жорсткі вимоги до полімерних захисних покриттів. В залежності від призначення виробу і конкретних умов експлуатації необхідно, щоб лакофарбові матеріали і системи покриттів на їх основі володіли певним комплексом захисних властивостей. Серед них – висока адгезійна міцність, яка зберігається в екстремальних умовах експлуатації, антикорозійність (стійкість до впливів різноманітних агресивних середовищ), атмосферостійкість (вплив кліматичних факторів), можливість тривалої експлуатації таких покриттів та ін. Крім того, вони повинні володіти рядом декоративних властивостей: колір, блиск, стійкість.

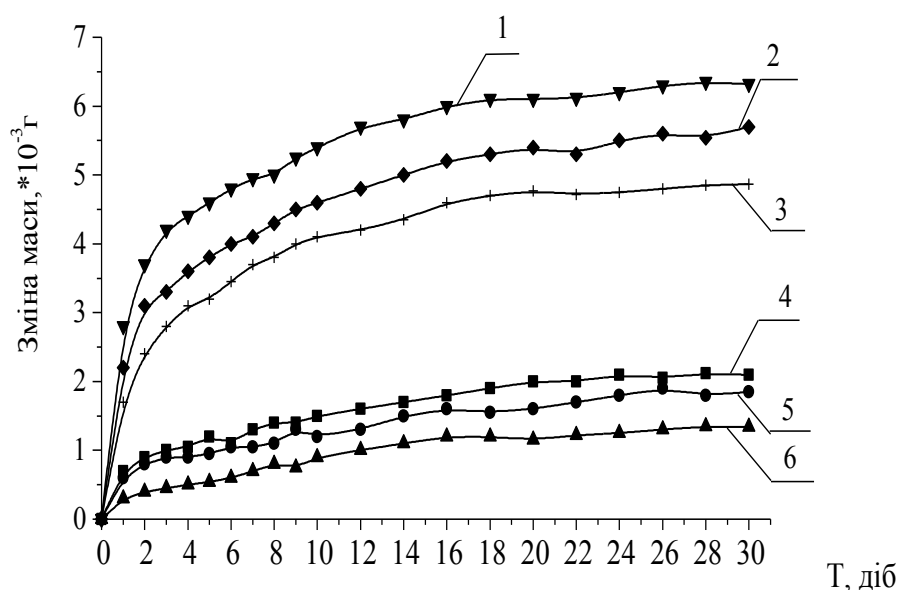
Механічна ізоляція металу від агресивного середовища лакофарбовим покриттям залежить від ступені проникнення такого середовища через плівку (дифузія), а також адсорбція вологи плівкоутворювачем. Процес дифузійного проникнення агресивного середовища через полімерну плівку розділяють на наступні етапи: перенос реагентів до поверхні плівки, сорбція їх на цій поверхні, дифузія в плівку, дифузія на зовнішній поверхні плівки, випаровування реагента із зовнішньої поверхні плівки. Одним із факторів, який забезпечує антикорозійні властивості лакофарбових покриттів, є стійкість до води. Водостійкість – це стійкість покриттів до вологопоглинання і дифузійної проникності; вологостійкість – стійкість до високої відносної вологості повітря при певній температурі навколишнього середовища. Методи визначення вологопоглинання базуються на здатності плівки сорбувати воду. Вологопоглинання оцінюється кількістю води, сорбованої плівкою при заданій температурі чи масою сорбованої води, віднесеної до маси плівки. При оцінці стану покриттів випробовуваних у рідких агресивних середовищах (воді, розчинах кислот, солей, лугів та ін.) фіксують різні види руйнувань: бульбашки, відшарування плівки від підкладки, розчинення плівки.

Для встановлення впливу вуглеводневих смол на водо- та хімічну тривкість антикорозійних епоксидно-вуглеводневих покриттів досліджували покриття на основі дво- та трикомпонентних композицій у нейтральному, лужному та кислому середовищах. Для досліджень готували наступні композиції: двокомпонентні – ЕД-20 в суміші з вуглеводневою смолою синтезованою на основі фракції  $C_5 - C_9$  в оптимальних умовах у присутності кремнійорганічних ініціаторів КОП різної природи (I), (II), (III) із співвідношенням ЕД-20:НПС = 1:1 (ЕД-20:НПС-I, ЕД-20:НПС-II, ЕД-20:НПС-III); трикомпонентні – суміші, аналогічні двокомпонентним з додаванням малеїнового ангідриду (МА) як затверджувача в кількості 1 % мас. Структурування здійснювали протягом 3 – 6 год при температурі 433 К. Одержували композиції світло-жовтого кольору (найтемніша з НПС-III), прозорі, мутність відсутня. Найбільш активним і легкопроникним реагентом у покриття є вода. Під час витримки полімерних виробів, зокрема плівок, у водному середовищі відбувається адсорбція середовища на поверхні полімеру, дифузія його в об'ємі полімеру, хімічна взаємодія з нетривкими зв'язками, вимивання та розчинення незв'язаних і низькомолекулярних складових. При цьому молекули води дифундують в полімер першими та вже по утворених ними шляхах рухаються корозійноактивні іони ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  і т.п.). Зміна маси плівок у воді та водних розчинах кислот і лугів є наслідком цих процесів і може бути однією з важливих характеристик оцінки захисних властивостей покриттів. Результати досліджень наведені на рис. 1.



**Рис. 1.** Залежність вмісту гель-фракції від тривалості структурирування композицій на основі

Зміна маси досліджуваних зразків композицій у водному середовищі показана на рис.2, як бачимо, композиції, до складу яких входить МА, мають нижчі значення водопоглинання, ніж композиції без нього. Крім того, найнижче водопоглинання має композиція, до складу якої входить вуглеводнева смола, синтезована у присутності КОП трипероксида.



**Рис. 2.** Водопоглинання епоксинафтополімерних композицій.

У кислому та лужному середовищах спостерігаються аналогічні залежності. В розчині лугу через 20-25 днів спостерігається відшарування плівки від підкладки, а плівки, до складу яких входить МА, тримаються дещо довше. В розчині оцтової кислоти на поверхні плівок через 25 днів з'являється ледь помітний білий наліт. Отже, смола вуглеводнева смола отримана з допомогою КОП (III) найкраще підходить для створення антикорозійних покриттів, оскільки забезпечує найвищу адгезію та стійкість до агресивних середовищ.

**MODIFICATION OF SURFACE OF FIBERS FOR CREATION OF ANTIFRICTION POLYMERIC COMPOSITES AFTER CHEMICAL MECHANICAL ACTIVATION TECHNOLOGY**

Sirenko H.A., Kravets' I.V., Midak L.Ya.  
Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, Ukraine

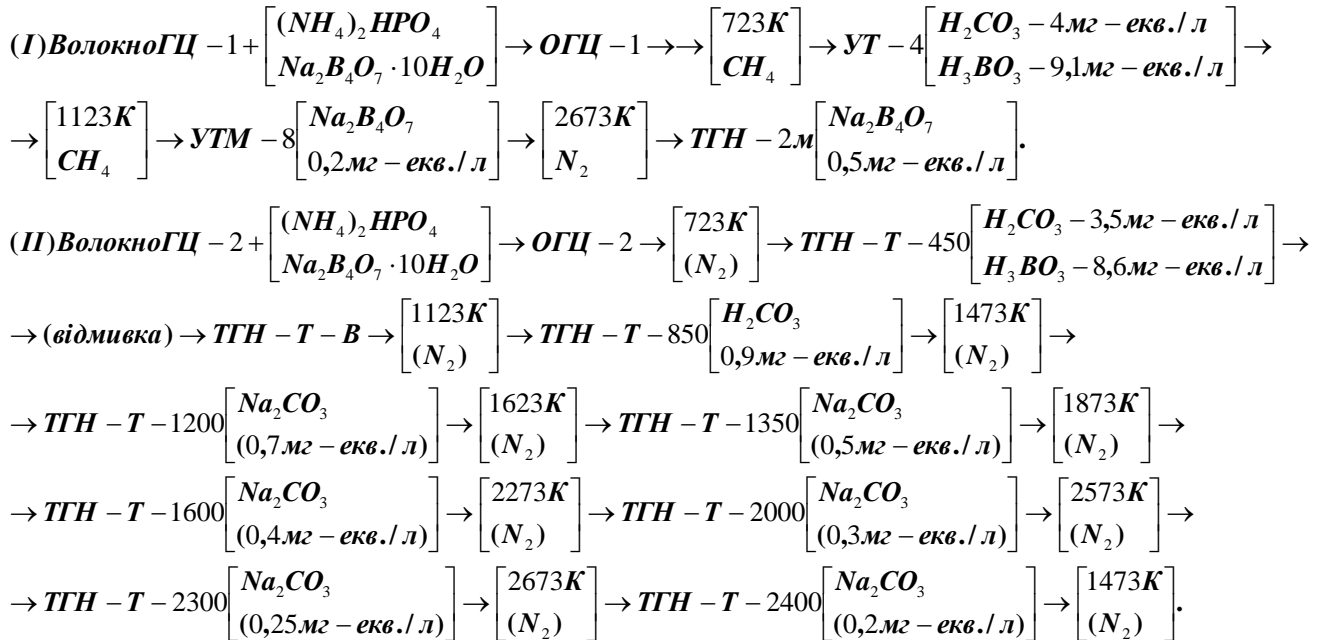
**МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ВОЛОКОН ДЛЯ СТВОРЕННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ЗА ХЕМО-МЕХАНО-АКТИВАЦІЙНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ**

Сіренко Г.О., Кравець І.В., Мідак Л.Я.  
Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, Україна  
E-mail: lilyaif@mail.ru

Відомо [1, 2], що вуглецеві волокна є ефективними наповнювачами композитних матеріалів конструкційного призначення на основі полімерних, вуглецевих, керамічних та металевих матриць. Разом з тим, наявність різних сполук, особливо кисню з карбоном, на поверхні вуглецевих волокон визначає адгезію волокна до матриці, механізми мастильної дії композиту тощо.

Метою роботи є вивчення вмісту водяних, кислотних і лужних витяжок вуглецевих волокон (ВВ), зробивши висновки про характер змін властивостей волокон за різних кінцевих температур термообробки, подальшої термічної дії та механічного руйнування при активаційній технології і терті.

Досліджували частинно карбонізовані, карбонізовані та графітовані волокна, які були отримані з гідратцелюлозної тканини (ГЦ-тканини) просочуванням 20% водним розчином суміші антипіренів  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  та  $(NH_4)_2HPO_4$  (1:1). Зіставлення результатів потенціометричного титрування та рН-метрії різних волокон дозволяє виокремити дві схеми процесу термообробки гідратцелюлозних волокон і, відповідно, отримання водних витяжок (рис.1).

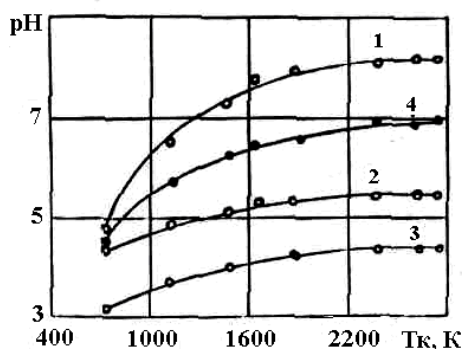


**Рис. 1.** Схеми процесу термообробки вихідних гідратцелюлозних волокон : I – тканина ГЦ-1; II – тканина ГЦ-2

Порівнюючи рН водяних витяжок різних вихідних модифікованих вуглецевих волокон, отриманих за однією технологією, є можливість отримати чітку картину зміни рН в залежності від кінцевої температури термообробки  $T_k$  ВВ: із збільшенням  $T_k$  рН водних витяжок зростає, причому від  $T_k$  1473 К до 2673 К зміни рН незначні (рис. 2, крива 1). Після 12

хв. подрібнення ВВ в МРП-1 при  $f = 117 \text{ c}^{-1}$  рН водних витяжок зменшується (рис. 2, крива 4) і, якщо ці волокна додатково піддати подрібненню в кульовій дробарці, то ефект зниження рН збільшується, і тим більше, чим більший час подрібнення (рис. 2, крива 2) (для  $t = 210$  год.) і крива 3 (для  $t = 1050$  год.).

Такі зміни рН можна пояснити лише одним: в процесі активного механічного диспергування модифікованих ВВ активізується вуглець і наступне подрібнення в кульовій дробарці (модель фрикційного контакту) приводить до зростання кисневих комплексів, що зменшує рН водних витяжок ВВ, оскільки частина нетривких кисневих комплексів руйнується до  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$ , а кількість  $(\text{HPO}_3)_n$  і  $(\text{HVO}_2)_n$  не змінюється.



**Рис. 2.** Залежність рН водних витяжок вуглецевого волокна ТГН-Т від кінцевої температури термообробки ВВ: 1 – вихідне волокно; 4 – після 12 хв. подрібнення в МРП-1 при 117с-1; 2 – теж саме, що (4) + дроблення 200 год. в кульовій дробарці в атмосфері повітря; 3 - теж саме, що (4) + дроблення 1050 год. в кульовій дробарці в атмосфері повітря. Експозиція 15 хв. при 293 К, модуль ванни 33

Результати потенціометричного титрування таких волокон підтверджують ці висновки. Згідно ґрунтовних досліджень Г. Гороховського в кульовій дробарці реалізується складний напружений контакт, який аналогічний фрикційному. Тому дослідження змін властивостей ВВ при технологічній обробці необхідно виявляти після дроблення в кульовій дробарці як моделі фрикційного контакту.

Для дослідження вибрана партія ВВ з яскраво вираженими основними властивостями. Із зростанням часу дроблення в кульовій дробарці сильно активізованого волокна рН водних витяжок зменшується від 8,23 до 4,06 (для повітря). Час експозиції ВВ у воді суттєво і порізнному впливає на рН витяжок: якщо початковий стан характеризувати різницею між рН витяжок за 350 год. та 5 хв. експозиції, то для вихідного волокна  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{350} - \text{pH}_5 = -0,31$ , то після 5 год. подрібнення вихідного ВВ в кульовій дробарці  $\Delta\text{pH} = -0,47$ , 10 год. –  $\Delta\text{pH} = -0,41$ , 25 год. –  $\Delta\text{pH} = +0,33$ , 50 год. –  $\Delta\text{pH} = +0,50$ , 100 год. –  $\Delta\text{pH} = +0,54$ , 300 год. –  $\Delta\text{pH} = +1,34$ . Це вказує на те, що крім  $\text{CO}_2$  у розчині накопичуються гідропероксидні і оксидні сполуки, які спроможні до рекомбінацій.

Для механічної дії (подрібнення в МРП-1, 210 год. здрібнення у кульовій дробарці, додаткового 210 год. здрібнення після 20 год. відпалення при 523 К) виявлена така закономірність: більш досконала турбостратна структура ВВ накопичує у більшій кількості кисневі комплекси, які схильні переходити у розчин у формі  $\text{CO}_2$ , гідроген пероксиду і гідропероксиду. Можливо, частково карбонізовані і карбованізовані волокна окиснюються інтенсивніше, але утворюють більш стійкі кисневі комплекси. Час попереднього здрібнення ВВ при високих частотах в МРП-1 сильно впливає на процес подальшого окиснення

#### Література:

- [1] Бурга А.И., Дубкова В.А., Кобета А.В. Антифрикционные материалы на основе термопластов, армированных металлоуглеродными волокнами // Материалы Международ. Симпозиума «Трение фрикционных материалов». – Ярославль, 1991. – 1. - С. 45-49.
- [2] Гаркунов Д.Н. Триботехника. - М.: Машиностроение, 1985. - С. 267-319.

**PROPERTIES OF THE COMPOSITES BASED ON EPOXY-SILICA SYSTEMS OF CATIONIC POLYMERIZATION**

Leonova N.G., Mikhal'chuk V.M., Lyga R.I.  
Donetsk National University, Ukraine

**ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ КОМПОЗИТІВ КАТІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ**

Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Лига Р.І.  
Донецький національний університет, Україна  
E-mail: natalka\_leonova@mail.ru

Композиційні полімерні матеріали на основі епоксидних матриць знайшли широке застосування завдяки їх високим механічним і адгезійним характеристикам, високій стійкості до дії багатьох розчинників і агресивних середовищ. Формування епоксидно-полісилоксанових покриттів на металевих сплавах приводить до утворення ковалентних Si–O–Al зв'язків на міжфазній поверхні покриття/субстрат, що суттєво підвищує адгезійну міцність, опір до дряпання, опір до стирання і корозійну стійкість.

Метою даної роботи було отримання однорідних прозорих епоксидно-полісилоксанових нанокомпозитів катіонної полімеризації і вивчення впливу нанонаповнювача на їх фізико-механічні і захисні властивості.

Золь полісилоксанових частинок отримували за відсутності епоксидної смоли, тобто одночасно змішували тетраетоксисилан, 0,1 н. водний розчин нітратної кислоти і ацетон, а епоксидний олігомер (дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX 1510)) додавали й змішували зі сформованим зольом безпосередньо перед нанесенням на алюмінієві пластини або перед вакуумуванням системи. Епоксидно-полісилоксанові композити отримували у вигляді тонких покриттів (холодне тверднення) і плівок (гаряче тверднення).

Отримані епоксидно-полісилоксанові композити є оптично прозорими. Термомеханічним методом встановлено, що введення ПСЧ в системи приводить до зниження температури склування і високоеластичності і сприяє зниженню крихкості. Підвищення концентрації ПСЧ призводить до збільшення виходу золь-фракції. В епоксидно-полісилоксанових композитах з вмістом ПСЧ 0,5-1,5 мас.% параметри термостабільності підвищуються на 10-15°C, і зменшується максимальна швидкість окиснення полімерних зразків. Подальше підвищення вмісту ПСЧ призводить до погіршення цих параметрів.

Методом ґратчастих надрізів встановлено, що введення 1 мас.% SiO<sub>2</sub> сприяє підвищенню адгезії до алюмінієвого сплаву Д-16 від 3 до 1 балу. Досліджувані полімери мають максимальну міцність при ударі. Після падіння кулі масою 1 кг на покриття, нанесені на алюмінієвий сплав, не спостерігається ніяких механічних пошкоджень (тріщин, відшарування і зминання). Встановлено, що епоксидно-полісилоксанові покриття практично не впливають на значення потенціалу корозії і потенціалу піттингової корозії субстрату. Але при вмісті ПСЧ 1-1,5 мас.% спостерігається підвищення антикорозійного опору від 0,250 кОм·см<sup>2</sup> для непокритого сплаву до 0,396-0,996 кОм·см<sup>2</sup> для покритою алюмінієвою підкладки (при формуванні покриттів холодним твердненням). Розрахована ефективність антикорозійного захисту для пластин, покритих композитами і сформованих в умовах холодного тверднення, становить 36,9-74,9%, а гарячого – 98,4-99,9 %.

Таким чином, в епоксидно-полісилоксанових композитах спостерігається два протилежні прояви модифікувального впливу нанонаповнювача на структуру і властивості полімерів. З одного боку, відбувається порушення регулярності топологічної структури епоксидної матриці внаслідок утворення перехідного шару між поверхнею полісилоксанових частинок та епоксидною матрицею, що приводить до підвищення молекулярної рухливості ланцюгів полімерів і зниження температури склування. З іншого боку, при концентраціях SiO<sub>2</sub> 0,5-1,5 мас. % проявляється армувальний вплив ПСЧ на полімерну матрицю. При такому вмісті наповнювача в композитах спостерігається підвищення фізико-механічних і захисних властивостей при одночасному зниженні температури склування.



## CHEMICAL PLASTICIZATION OF POLYACRYLONITRILE

Manchenko O.V., Nizhnik V.V.

Kyiv National Taras Shevchenko University, Ukraine

## ХІМІЧНА ПЛАСТИФІКАЦІЯ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛУ

Манченко О.В., Нижник В.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

E-mail: nvv@mail.univ.kiev.ua, oksana-meri@yandex.ru

Досліджена хімічна пластифікація жорстколанцюгового полімеру з бічними групами – поліакрилонітрилу (ПАН), особливості властивостей якого спричинені значними міжмолекулярними силами електричної природи, що виникають внаслідок присутності в складі його ланок –CN групи з дипольним моментом  $0,5 D$  та малого значення мольного об'єму ланок ( $V_{\text{мол}}$ )  $44,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

Хімічну пластифікацію ПАН здійснювали через кополімеризацію акрилонітрилу з іншими мономерами: метакриловими етером (метилметакрилатом – МА та бутилметакрилатом – БМА), вінілацетатом – ВА, вінілбензоатом – ВБ, стиролом –Ст, вінілбутиловим етером – ВБЕ. Кополімери синтезували методом радикальної полімеризації суміші відповідних мономерів. Як ініціатор використовували диніз в кількості 1%. Склад кополімерів визначали аналітично по вмісту азоту.

Співставлені характеристики поліакрилонітрилу, полімерів–модифікаторів та кополімерів – температура склування, яка визначена термомеханічним ( $T_c$ ) та діелектричним методами ( $T_{\text{tg}\delta\text{max}}$ ), діелектрична проникність непровідного полімеру ( $\epsilon$ ), показник заломлення ( $n$ ), густина полімеру( $\rho$ ), енергія когезії ( $E_{\text{ког}}$ ), модуль зсуву полімеру в аморфному стані ( $G_a$ ), мольна константа притягання ( $F$ ) та параметри їх макромолекул – середній дипольний момент мономерної ланки, її мольний об'єм, густину енергії когезії, сегмент Куна ( $A$ ) параметр статистичної жорсткості ланцюга макромолекули ( $C_{\infty}$ ), розмір статистичного сегменту, Ван-дер-Ваальсовий об'єм полімеру віднесений до мономерної ланки ( $V_{\text{ВВ}}$ ).

Показано, що можливим методом хімічної пластифікації ПАН є зменшення кількості його полярних ланок в ланцюгу та середнього дипольного моменту ланок в кополімері. Проте в кополімерах АН–Ст ефект хімічної пластифікації ПАН полістиром, незважаючи на суттєве зменшення в кополімерах середнього дипольного моменту ланки, густини полімеру, мольного об'єму, густини енергії когезії невеликий - по температурі склування складає декілька градусів.

Конформаційні перетворення ланцюга в кополімерах, який містить бічні групи, суттєво полегшуються, коли вона приєднана до основного ланцюга через атом кисню – у ВБЕ, ВА та ВБ. Це суттєво знижує  $T_c$ ,  $T_{\text{tg}\delta\text{max}}$ , зменшує значення густини енергії когезії, модуля зсуву полімеру в аморфному стані, незважаючи на більші значення середнього дипольного моменту ланки в полівінілацетаті та полівінілбензоаті. Через більші розміри бічних груп в цих полімерах, в порівнянні з групою –CN ПАН, збільшуються значення мольного та Ван-дер-Ваальсового об'ємів. Ефект хімічної пластифікації залежить від розміру радикалу, який приєднаний до атома кисню – збільшення розміру радикалу зменшує цей ефект.

Коли диполі не приєднано безпосередньо до головного ланцюга (у етерів метакрилової кислоти), рухливість макромолекул визначають стійкі міжланцюгові зв'язки, які утворюють полярні замісники, та розміри радикалу бічної групи. При хімічній пластифікації ПАН метилметакрилатом температури ( $T_c$ ,  $T_{\text{tg}\delta\text{max}}$ ), модуль пружності при зсуві змінюється мало.

В кополімерах АН–БМА великий за розміром радикал суттєво зменшує густину  $\rho$ , створює значний вільний об'єм для рухливості ланцюга полімеру і викликає значний ефект хімічної пластифікації ПАН.

Хімічна пластифікація жорстколанцюгового полімеру (ПАН) з бічними полярними групами, підкоряється певному правилу. Правило стосується хімічної пластифікації жорст-

коланцюгового полімеру при частковій заміні в ланцюзі ланок з бічною полярною групою на неполярну або при введенні в ланцюг ланок з бічними полярними групами, що здатні через значний розмір бічної групи збільшувати вільний об'єм полімеру. Останнє обумовлює полегшення рухливості сегментів і зниження  $T_c$ . Можлива хімічна пластифікація і через зменшення густини енергії когезії (кополімер АН–ВА).

Критерій для зниження  $T_c$  полімеру при такому типі хімічної пластифікації записується таким чином:

$$\Delta T_c = \text{const} \cdot \Delta V_{\text{вв}} \quad (1)$$

Головну роль в ефекті хімічної пластифікації відіграє зміна внутрішньомолекулярної взаємодії, що визначається полегшенням подолання потенційного бар'єру внутрішньомолекулярного обертання ланок, а не міжмолекулярна взаємодія. Це відрізняє хімічну пластифікацію від фізико-хімічної, для якої друге є визначальним.

## REOLOGICAL PROPERTIES OF WATER SOLUTIONS OF POLYETHYLENE OXIDE IN PRESENCE GLUCOSE

Manko X.I., Melnychenko V.I., Mikhalchuk V.M., Vodolazkina D.A.  
Donetsk National University, Ukraine

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ ГЛЮКОЗЫ

Манько К.И., Мельниченко В.И., Михальчук В.М., Водолазкина Д.А.  
Донецкий национальный университет, Украина  
E-mail: mankoxenia@mail.ru

Исследование водных растворов полиэтиленоксида (ПЭО) имеет важное научное и практическое значение. Интерес вызывает влияние ПЭО на гидродинамические и структурные свойства воды. Установлено, что в водных растворах ПЭО происходит образование ассоциатов за счет водородных связей между молекулами воды и кислородными атомами цепей ПЭО. Известно также, что многие свойства растворов ПЭО чувствительны к присутствию различных неорганических солей и органических соединений. Это позволяет использовать ПЭО в качестве инструмента для изучения межмолекулярных взаимодействий в водных растворах.

Методом вискозиметрии исследованы растворы ПЭО с молекулярной массой  $4 \cdot 10^5$  в воде и в смесях вода-глюкоза. При переходе от воды к смесям значение вязкости возрастает, причем тем больше, чем выше концентрация глюкозы. При увеличении концентрации глюкозы от 0,05 до 5 % масс. вязкость возрастает на 10 %. Увеличение вязкости растворов ПЭО в присутствии глюкозы может быть связано с усилением межмолекулярных взаимодействий в результате образования ассоциатов ПЭО с молекулами глюкозы. В то же время, при сравнении времени истечения воды и смеси вода-глюкоза установлено, что их значения практически не отличаются. То есть, можно предполагать, что межмолекулярные взаимодействия между молекулами воды и глюкозы не влияют на увеличение вязкости растворов ПЭО с глюкозой. В связи с этим было интересно оценить энергию межмолекулярного взаимодействия, которая характеризуется энергией активации вязкого течения ( $E_a$ ). Для этого измеряли время истечения растворов ПЭО при различной температуре. С повышением температуры от 20 до 50°C значение вязкости уменьшается на 20 %. Из зависимости  $\ln \eta$  от  $1/T$  определена  $E_a$ , значения которой представлены в таблице.

**Таблица.** Энергия активации вязкого течения ( $E_a$ ) водных растворов ПЭО

Концентрация глюкозы, %	0	0,05	0,5	1,0	5,0
$E_a$ , кДж/моль	6,0	7,2	6,5	7,4	6,8

\*Ошибка определения  $E_a$  составляет  $\pm 0,5-0,6$  кДж/моль

Наблюдаемое увеличение  $E_a$  незначительно, что не позволяет сделать вывод об усилении межмолекулярных взаимодействий при введении глюкозы в исследуемые растворы. Если предполагать существование ассоциатов, образованных макромолекулами ПЭО и молекулами глюкозы, то устойчивость этих ассоциатов не больше, чем у ассоциатов ПЭО с молекулами воды. Возможно также, что взаимодействие между молекулами глюкозы и ПЭО, определенным образом, влияет на конформацию макромолекул ПЭО в растворе, не разрушая ассоциаты ПЭО с молекулами воды. Таким образом, введение глюкозы в раствор ПЭО может вызывать слабые межмолекулярные взаимодействия, которые могут приводить к образованию ассоциатов между молекулами глюкозы и ПЭО.

**POLYFUNCTIONAL POLYURETHANE PROTECTING COVERINGS**

Markovskaya L.A., Savelyev Yu.V., Parchomenko N.Yo., Savelyeva O.O.

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine

**ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОЛІУРЕТАНОВІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ**

Марковська Л.А., Савельєв Ю.В., Пархоменко Н.Й., Савельєва О.О.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

**ВСТУП:** Використання методів структурно-хімічної модифікації із застосуванням металорганічних модифікаторів дає можливість отримувати полімерні композиції з комплексними властивостями, а саме: стійкість до біокорозії, стійкість до опромінювання різної природи та підвищених температур.

**МЕТА РОБОТИ:** Створення поліфункціональних поліуретанових композицій для захисного покриття з комплексними властивостями, а саме: з стійкістю до біотичних (мікроорганізмів – біодеструктурів) та/або абіотичних (вода, Уф-опромінення) та техногенних (хімічних агентів – розчинів лугів, кислот і солей, органічних розчинників і рідин) факторів.

**РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ:** Створено ПОЛІУРЕТАНОВУ КОМПЗИЦІЮ – КОМПЛЕКС, яка модифікована сумішшю металоорганічних модифікаторів ( міді та нікелю) і володіє стійкістю до біокорозії та комплексного атмосферного фактору: УФ- і ІЧ-опромінення (сонячне світло), підвищена температура ( $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) і вологість повітря (96 %) - застосовується в умовах біо- та УФ-навантаження.

Захисні покриття на основі поліуретанової композиції «КОМПЛЕКС» характеризуються високими експлуатаційними властивостями, високою міцністю та зносостійкістю:

Життєздатність, місяці	$\geq 10$
Адгезійна міцність при нормальному відтраві, ст.-ст., МПа	25,0 – 35,0
Когезійна міцність при розтягу, МПа	35,5 – 43,0
Покриття водо-, масло-, бензостійке;	
Стійкість до дії дизельного палива, місяці	$\geq 12$
Хімістійкість – стійкість до дії розбавлених (20-ти %) кислот: $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ , місяці	$\geq 6,0$
Стійкі до дії лугів різних концентрацій	
Водопоглинання, не більше, %	0,05
Стирання, $\text{г}/\text{см}^2$	0,06

**APPLICATION OF ION-EXCHANGING FIBRES IN AIR PURIFICATION  
FROM STUBBORN GAS ADMIXTURES**

Martsinovich V.I., Kashynski A.V., Kosandrovich E.G., Soldatov V.S.

Institute of physical organic chemistry of National academy of science of Belarus

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНИТНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ОЧИСТКЕ ВОЗДУХА  
ОТ ТРУДНОУДАЛЯЕМЫХ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ**

Мартинovich В.И., Кашинский А.В., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси

E-mail: valemart@ifoch.bas-net.by

Ионитные волокна, в частности, разработанные в ИФОХ НАН Беларуси волокна ФИБАН, благодаря возможности введения на стадии синтеза функциональных групп с различными кислотно-основными свойствами, значительной обменной емкости, хорошей кинетике обмена, высокой гидрофильности широко используются в средствах индивидуальной защиты органов дыхания и фильтрах очистки промышленных газовых выбросов от химических активных примесей (аммиак, диоксид серы и т.п.), присутствующих в концентрациях, составляющих 1-5 ПДК (10-100 мг/м<sup>3</sup>). Однако ряд важных практических задач (удаление основных и кислых газов, присутствующих в воздухе производственных помещений в микроконцентрациях (1-100 мкг/м<sup>3</sup>) в условиях низкой относительной влажности, а также очистка воздуха от веществ, не обладающих кислотно-основными свойствами или обладающих ими в малой степени (сероводород, оксиды азота, формальдегид, некоторые амины)) не может быть решен с помощью доступных ионитных волокон при традиционных методах их применения. Для решения таких задач нами проведены исследования по созданию на основе ионитных волокон, выпускаемых в опытно-промышленных масштабах, композиционных сорбентов, содержащих низкомолекулярные вещества, придающие получаемым материалам дополнительную химическую активность.

Разработана методика импрегнирования нетканых полотен среднеосновного волокна ФИБАН АК-22В водными растворами фосфорной кислоты и установлена их высокая сорбционная емкость по отношению к микроконцентрациям аммиака при влажности очищаемого воздуха  $\geq 40\%$ . Сорбент находит применение в качестве одного из компонентов газопоглотителя в устройствах глубокой очистки технологического воздуха «чистых комнат» предприятий электронной промышленности.

Для очистки воздуха от сероводорода разработан волокнистый катализатор на основе ионитных волокон ФИБАН и раствора комплекса трехвалентного железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Такой материал обеспечивает эффективную очистку воздуха от сероводорода в диапазоне относительной влажности воздуха  $\geq 50\%$  путем превращения его в элементную серу. Показано, что введение ацетата калия в раствор позволяет расширить диапазон относительной влажности очищаемого воздуха до  $\geq 40\%$ .

Установлено, что весьма ограниченная способность волокнистого ионита ФИБАН АК-22 поглощать из воздуха формальдегид многократно повышается в результате импрегнации его водным раствором карбамида. Получаемый сорбент эффективно связывает формальдегид, извлекаемый из воздуха, в нелетучие соединения. Степень очистки воздуха при начальной концентрации формальдегида 20 мг/м<sup>3</sup> достигает 90-95 %.

Модифицирование волокнистых ионитов путем импрегнации растворами, содержащими компоненты, связывающие диоксид азота по реакции диазотирования, позволило и в этом случае создать перспективные сорбенты для очистки воздуха.

Показано также, что нетканые полотна среднеосновных ионитных волокон могут служить удобной массообменной насадкой в контактных фильтрах очистки воздуха при орошении водными растворами, содержащими вещества, химически активные по отношению к сероводороду, формальдегиду, диоксиду азота.

**PROTON CONDUCTIVITY OF THE EPOXY HYBRID POLYMERS  
HARDENED BY HETEROPOLYACIDS**

Olga Matkovska<sup>1</sup>, Yevgen Mamunya<sup>1</sup>, Gisele Boiteux<sup>2</sup>, Maria Shandruk<sup>1</sup>,  
Olga Zinchenko<sup>1</sup>, Eugene Lebedev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry, Ukraine

<sup>2</sup>Université de Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, France

E-mail: omatkovska@ukr.net

New class of polymeric materials, as hybrid polymers, enables possibility to obtain the systems with high level of ionic conductivity that is very attractive for various applications. The studied hybrid polymers are based on the epoxy resin (bisphenol A diglycidyl ether) (ER). The characteristics of epoxy composites depend on type of curing agents. Heteropolyacids (HPAs), which have a high catalytic activity, high proton conductivity and the sizes of them molecules in the range 1-2 nm, can be perspective hardeners that in combination with epoxy resin creates epoxy-inorganic hybrid polymers (EIHP) that can possess high ionic conductivity. HPAs are formed owing to coordination of the acid hydrated protons on the heteropolyanions in a form of Zundel cation  $H_5O_2^+$ . The Zundel cations are the source of the protons in EIHP in case of applying of the electrical voltage.

The influence of the structure on conductivity of the EIHPs obtained with using phosphotungstic (PTA) and phosphomolybdic (PMA) heteropolyacids has been studied. Epoxyphosphotungstic and epoxyphosphomolybdic polymers have been synthesized due to cationic polymerization of the ER, which is caused by the catalytic effect of the HPA. It was revealed that the conductivity EIHP, which includes hydrated molecules of HPA, is a function of the molecular weight between cross-linking sites  $M_c$  and obeys the power law with the value of exponent  $k=6.0$ . The conductivity of the EIHP increases 6-9 orders of magnitude with increasing of the  $M_c$  that is stipulated of two reasons: 1) increasing of the molecular chain length promotes mobility of the protons; 2) growth the amount of the hydroxyl groups in the EIHP molecular chains, which causes proton diffusion. The protons move as complex cations with water molecules (hydronium  $H_3O^+$ , Zundel cation  $H_5O_2^+$ , Eigen cation  $H_9O_4^+$ ) by two mechanisms: diffusion (motion of  $H_3O^+$ ) and structure diffusion (converting  $H_5O_2^+ \rightarrow H_9O_4^+ \rightarrow H_5O_2^+$ ). The kinetics of conductivity (with exposition of epoxyphosphotungstic polymer in water vapour) has been studied also. It is observed fast increase of the conductivity (5 orders of magnitude for 70 hours that corresponds to 1.5 % of absorbed water). The proton migration through the polymer network provides the level of this polymer conductivity  $10^{-6}$  S/cm.

**THE INFLUENCE OF HIGH DISPERSED SILICA ON THE PROPERTIES OF EPOXY POLYMERS**

Mikhal'chuk V.M., Lyga R.I., Zhil'tsova S.V., Gurtovoj D.V., Lugova G.O., Yusifova S.H.K.  
Donetsk National University, Ukraine

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Михальчук В.М., Лыга Р.И., Жильцова С.В., Гуртовой Д.В., Луговая А.А., Юсифова С.Х.К.  
Донецкий национальный университет, Украина  
E-mail: vmikhal@gmail.com

Золь-гель методом получены оптически прозрачные эпоксидно-силоксановые композиты ангидридного отверждения с содержанием наполнителя 0,5–3 мас% на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 (гидрированный аналог эпоксидной смолы ЭД-20), изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида, аминного ускорителя УП-606/2 и тетраэтоксисилана (ТЭОС). Введение наполнителя, сформированного золь-гель методом, приводит к повышению выхода золь-фракции, что может быть обусловлено специфической адсорбцией ангидридного отвердителя на поверхности наполнителя. Повышение выхода золь-фракции наблюдалось и при наполнении эпоксидной матрицы аналогичными количествами аэросила марки А 300. При этом композиции на основе аэросила отличаются гораздо более высокой вязкостью. Показано, что наличие в полимерной матрице сформированного золь-гель методом  $\text{SiO}_2$  способствует увеличению эффективной густоты сшивания за счет образования непрерывной силоксановой сетки. Это приводит к повышению термостабильности полученных материалов. Установлено, что в процессе высокотемпературного окисления ( $T = 200^\circ\text{C}$ ) пленочных образцов композитов в среде кислорода воздуха максимальная скорость поглощения кислорода образцами с содержанием  $\text{SiO}_2$  1–3 мас% снижается по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером. При этом системы с аналогичным содержанием аэросила окисляются с более высокой скоростью. Таким образом, применение золь-гель метода является эффективным способом получения наноуплотненных эпоксидных полимеров с высокой оптической прозрачностью, низкой вязкостью и повышенной термостабильностью.

Высокая адгезия эпоксидно-силоксановых композитов к металлическим поверхностям и их устойчивость к воздействию различных агрессивных сред может свидетельствовать о проявлении такими системами защитных свойств. Поэтому следующим этапом работы было изучение антикоррозионных свойств покрытий на основе эпоксидных смол и этоксисиланов на поверхности алюминиевого сплава Д16 потенциодинамическим методом. Для этого были получены тонкие (10 мкм) пленочные покрытия, катионной полимеризации, ангидридного и аминного отверждения. Установлено, что защитные свойства композитов в значительной степени зависят от природы и механизма отверждения эпоксидной матрицы, от используемых алкоксисиланов, метода предварительной подготовки металлической подложки, способа получения покрытия. Например, использование композитных покрытий аминного отверждения увеличивает антикоррозионное сопротивление алюминиевого сплава в 10 – 39 раз. В результате плотность тока коррозии уменьшается на 1–2 порядка.

Из множества исследованных покрытий одними из наиболее эффективных показали себя и композиты ангидридного отверждения на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана (EPONEX 1510) или 1,1-диметил-3-циклогексена (УП-650Т) и тетраэтоксисилана. Такие покрытия повышают значения потенциала коррозии и потенциала питтинговой коррозии субстрата, а рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты покрытий составляет от 85,9 до 96,1 %. Покрытия, нанесенные после щелочной активации поверхности алюминия, обеспечивают более эффективную защиту от коррозии: для композита на основе УП-650Т, отвержденного с использованием  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , эффективность антикоррозионной защиты достигает 99,2 %.

**RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF DILUTE SOLUTIONS OF COPOLYMERS  
BASED ON GLYCIDYL METHACRYLATE, SYNTHESIZED IN SOLUTION**

Nikolaeva O.I., Ysacheiva T.S., Barkova A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I.

Research Institute of Macroheterocyclic Compounds,  
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ  
СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА,  
СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАСТВОРЕ**

Николаева О.И., Усачёва Т.С., Баркова А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И.

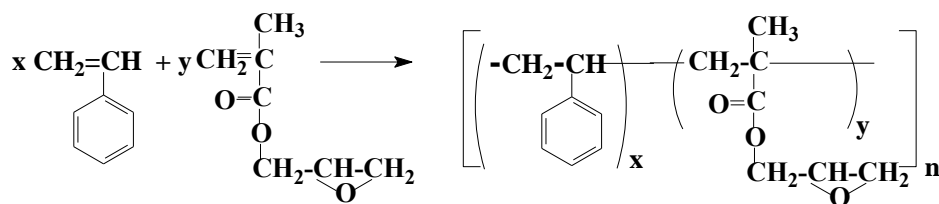
НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного  
химико-технологического университета, Россия

E-mail: onik@isuct.ru

Интерес к полимерным материалам с новыми и заданными свойствами, в том числе наноматериалов, получаемых на основе синтетических сополимеров, не теряет своей актуальности. Применяя всевозможные синтетические подходы и модифицируя химический состав и структуру полимерной цепи, можно контролировать физико-химические, механические свойства смесей и растворов сополимеров. Кроме того, перевод полимеров в текучее состояние путём растворения их в низкомолекулярных жидкостях является широко используемым технологическим приёмом, позволяющим применять полимеры в самых разнообразных технических целях.

На протяжении нескольких лет на кафедре Химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» синтезируются разные типы сополимеров, имеющих в своём составе реакционноспособные группы, которые выступают в качестве полимеров-носителей для различных макрогетероциклических соединений с активными группами. К ним относятся сополимеры стирола с аллиловым спиртом, с метилакрилатом, с метилметакрилатом, акриловой кислотой, винилпиридинами и т.д. [1-7].

В настоящем исследовании за основу выбран сополимер стирола и глицидилметакрилата (Ст-ГМА), содержащий активные эпоксидные группы, наличие которых позволяет ковалентно закреплять различные низкомолекулярные соединения в мягких условиях. Сополимеры Ст-ГМА различного состава были получены методом радикальной (со)полимеризации в растворе при 60 °С в соответствии со схемой реакции:



Исследованы свойства разбавленных растворов этих сополимеров в интервале температур 20-35°С в толуоле. Рассчитаны значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , константы Хаггинса ( $K_x$ ), среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы полимера в растворе  $\langle h^2 \rangle^{3/2}$ , а также удельный показатель  $\langle h^2 \rangle^{3/2}/M$ . Значения  $[\eta]$  и  $K_x$  являются усредненными по крайней мере трех определений. Ошибка эксперимента не превышала 3%. Среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы полимера в растворе оценивали по уравнению Флори-Фокса. В таблице приведены все полученные значения параметров макромолекулярного клубка.



**Таблица.** Влияние температуры на реологические характеристики разбавленных растворов сополимеров стирола и глицидилметакрилата в толуоле

№	Исходное соотношение Ст-ГМА, масс. %	Состав Ст-ГМА, масс. %	Mr	T, °C	[η], дл/г	K <sub>x</sub>	$\langle h^2 \rangle^{3/2} \cdot 10^{18}$ , м	$\langle h^2 \rangle^{3/2} / M \cdot 10^{23}$
1	95:5	93:7	46000	20	0,211	10,08	3,42	7,40
				25	0,137	33,19	2,22	4,80
				30	0,105	59,50	1,70	3,70
				35	0,091	91,53	1,47	3,10
2	90:10	91:9	50000	20	0,186	17,60	3,50	6,50
				25	0,146	25,99	2,80	5,10
				30	0,100	32,70	1,90	3,50
				35	0,068	42,17	1,30	2,40
3	85:15	82:18	46000	20	0,137	11,29	2,22	4,80
				25	0,099	32,14	1,60	3,50
				30	0,047	174,29	0,76	1,60
				35	0,039	277,45	0,63	1,40
4	80:20	81:19	54000	20	0,111	1,56	1,95	3,90
				25	0,052	30,33	0,92	1,80
				30	0,035	135,51	0,62	1,20
				35	0,023	442,34	0,41	0,80
5	100:0	100:0	52000	20	0,363	1,79	6,59	12,7
				25	0,351	2,15	6,37	12,3
				30	0,325	5,12	5,90	11,4
				35	0,175	18,22	3,18	6,20

Для подтверждения состава и структуры полученных сополимеров стирола и глицидилметакрилата также использованы спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов в дейтерохлороформе, снятые на спектрометре Bruker AC-200, и ИК - спектры растворов сополимеров, зарегистрированные на приборе Avatar 360 FT-IR ESP, химический и элементный анализ. Молекулярная масса (Mr) и молекулярно-массовые характеристики сополимеров оценена методом гелепроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе LC-20 "Prominence" ("Shimadzu").

Таким образом, анализ приведенных данных показал, что все исследованные растворы относятся к системам с нижней критической температурой растворения. Установлено, что с ростом количества фрагментов ГМА в сополимере уменьшается размер макромолекулярного клубка, что следует как из результатов определения [η], так и из расчётных значений удельного показателя  $\langle h^2 \rangle^{3/2} / M$ . Исследования состояния сополимеров в органическом растворителе позволили установить основные закономерности их взаимодействия с окружающей реакционной средой и определить оптимальные условия проведения различных реакций с их участием.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-01000 и 12-03-01014.*

#### Литература:

- [1] Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринполимеры. М.: Физико-математическая литература. -2006. 194 с.
- [2] Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. -2006. - Т.49. -Вып. 6. -С. 46-48.
- [3] Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // ЖОХ. -2007. -Т.77. -Вып. 7. -С. 1144-1148.
- [4] Жеглова Н.В., Агеева Т.А., Койфман О.И. / Пластмассы со специальными свойствами: технологии и применение. Сб. науч. тр. СПб: ЦОП «Профессия», -2011. -С. 67-70.
- [5] Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Пластические массы. -2011. -№ 2. - С. 19-21.
- [6] Nikolaeva O.I., Romanenko Y.V., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2012. -V.5. No.2. -P. 139-145.
- [7] Николаева О. И., Усачёва Т. С., Агеева Т. А., Койфман О. И. // Вестник Казанского технологического университета. -2012. -№24. -С. 82-85.

**EPOXY-TITANIA COMPOSITES RECEIVED VIA THE SOL-GEL METHOD**

Pavlii F.N., Volianyuk E.A., Zhil'tsova S.V., Mikhal'chuk V.M.

Donetsk National University, Ukraine

**ЭПОКСИДНО-ТИТАНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Павлий Ф.Н., Волянюк Е.А., Жильцова С.В., Михальчук В.М.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: pylyp\_pavlii@mail.ru

Золь-гель метод широко применяется для получения эпоксидно-неорганических нано-композитов. Наиболее изученными являются системы, модифицированные частицами  $\text{SiO}_2$ , которые были получены гидролитической поликонденсацией алкоксисиланов различного строения. Применение диоксида титана в качестве наполнителя эпоксидных полимеров изучено в меньшей степени. Одной из причин является высокая реакционная способность алкоксититановых групп и, соответственно, сложность контроля золь-гель синтеза. Целью данной работы были разработка методики получения однородных эпоксидно-титановых композитов золь-гель методом и установление влияния  $\text{TiO}_2$  на структуру и свойства полученных материалов.

Частицы диоксида титана получали золь-гель методом на основе тетрабутоксид титана, связанного в комплекс с уксусной кислотой для замедления процесса гидролиза. Комплекс вводили в эпоксидную смолу, затем добавляли отвердитель и воду. Установлено, что выбор растворителя оказывает существенное влияние на стабильность полученного золя. Оптимальную совместимость с компонентами системы и получение гомогенных композитов обеспечивает применение этилового спирта. После смешивания всех компонентов композицию вакуумировали для удаления летучих продуктов и проводили отверждение. Содержание наполнителя в композитах варьировали в пределах 0,5–3 % (масс.). Полимерную матрицу формировали на основе следующих эпоксидных смол: диглицидилового эфира дициклогексилпропана (марки EPONEX 1510, гидрированный аналог смолы ЭД-20) или диглицидилового эфира дифенилолпропана (ЭД-20); в качестве отвердителя использовали поли[оксипропилен]триамин JEFFAMINE<sup>®</sup> T-403.

В ходе синтеза были получены пленочные и блочные образцы композитов с высокой оптической прозрачностью. Результаты микроскопических исследований указывают на то, что в случае использования эпоксидной смолы EPONEX 1510 как основы полимерной матрицы происходит более равномерное распределение  $\text{TiO}_2$  в объеме композита по сравнению с образцами на основе ЭД-20, для которых наблюдается формирование сферических образований размерами до 5 мкм.

Термомеханические исследования блочных образцов композитов указывают на то, что введение полученных золь-гель методом частиц  $\text{TiO}_2$  приводит к смещению температуры стеклования в более низкотемпературную область по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером (для композитов на основе смолы ЭД-20 температура стеклования в среднем на 10 градусов выше). При этом наблюдается уширение интервала перехода образцов из стеклообразного состояния в высокоэластическое, что указывает на увеличение неоднородности полимерной матрицы сформированных материалов по молекулярной подвижности. Относительное сжатие образцов при температуре 298 К повышается с увеличением содержания  $\text{TiO}_2$ , что свидетельствует о снижении густоты сшивания полученных материалов. Такие изменения могут положительно отразиться на трещиностойкости и ударной вязкости композитов, поскольку эпоксидные полимеры, как известно, часто характеризуются высокой хрупкостью.

Таким образом, разработана методика получения оптически прозрачных эпоксидно-титановых композитов с применением золь-гель метода. Установлено, что с повышением содержания  $\text{TiO}_2$  в композитах происходит снижение густоты сшивания полимерной матрицы и увеличение неоднородности системы по молекулярной подвижности.

**PREPARATION AND PROSPECTS OF USE OF RADIATION GRAFTED  
POLYPROPYLENE COPOLYMERS**

Polikarpov A.P., Prihozhaeva L.M., Shunkevich A.A.  
Institute of Physical Organic Chemistry, Belarus

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАДИАЦИОННО-  
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Поликарпов А.П., Пригожаева Л.М., Шункевич А.А.  
Институт физико-органической химии НАН Беларуси  
E-mail: [fiban@ifoch.bas-net.by](mailto:fiban@ifoch.bas-net.by)

Прививочная полимеризация виниловых мономеров на гранулы, пленки и волокна полипропилена (ПП) придает новые свойства ПП, позволяет получать ионообменные материалы: волокнистые иониты, ионообменные мембраны, сорбенты.

Прививку акриловой кислоты (АК) на промышленно-производимые волокна ПП текс 0,33 и длиной резки 65-75 мм проводили методом предоблучения на воздухе  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  на исследовательской  $\gamma$ -установке РХМ- $\gamma$ -20 с последующим выдерживанием облученных волокон в водных растворах АК [1]. Показана принципиальная возможность использования ускоренных электронов на ускорителе УЭЛВ-10-10 для предварительного облучения ПП волокон. Прививку АК проводили в водных растворах мономера при комнатной температуре на облученные на воздухе ПП волокна. С целью повышения химической стойкости привитых волокон и получения катионита для питьевых фильтров прививку проводили в присутствии 0,25-2% N,N-метиленабисакриламида (МБАА) [2]. При этом с ростом содержания МБАА увеличивается степень прививки и конверсия АК, снижается выход побочного продукта – гомополимера АК в растворе. Привитые волокна ПП с АК со степенью прививки 50-80% и статической обменной емкостью 4-6 мг-экв/г ( карбоксильный катионит ФИБАН К-4) используются в фильтрах очистки питьевой воды от ионов железа, тяжелых и цветных металлов. ФИБАН К-4 поглощает аммиак из воздуха при его относительной влажности более 56%, поэтому используется в качестве добавки в нетканых материалах из волокнистых анионитов ФИБАН А-6 и ФИБАН А-5 для уменьшения выделения загрязнителей основной природы (аммиака, аминов) в фильтрах тонкой очистки воздуха от диоксида серы в производственных помещениях. Прямой прививкой АК к гранулам ПП ( $\gamma$ -облучение гранул в растворе АК с добавкой МБАА) получали матрицу для создания гемосорбента [3].

Методом прямого  $\gamma$ -облучения ПП волокон в водно-мономерной смеси (стирол с дивинилбензолом) получали волокна с содержанием привитого сополимера 100-110%, на основе которых разработали технологию и освоили опытно-промышленное производство волокнистых ионитов. Сульфированием привитого сополимера хлорсульфоновой кислотой получали волокнистый сульфокатионит ФИБАН К-1 со статической обменной емкостью 3,0-3,5 мг-экв/г, а хлорметилированием и последующим аминированием триметиламином – сильно-основной анионит ФИБАН А-1 с обменной емкостью 2,5-3,0 мг-экв/г.

ФИБАН К-1 в фильтрах очистки воздуха от аммиака обеспечивает глубокую очистку в условиях чистых комнат предприятий микроэлектроники, используется для умягчения воды, для оснащения радиометров (контроль содержания радионуклидов), перспективен в качестве катализатора, сорбента драгоценных металлов, красителей из сточных вод. Перспективы использования ФИБАН А-1 – очистка воды от нитратов, иода, обессоливание воды, получение палладиевого катализатора для обескислороживания воды.

**Литература:**

- [1] Медяк Г.В., Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Солдатов В.С. // ЖПХ. 2001. Т.74, вып.10. С.1608-1613.
- [2] Пригожаева Л.М., Поликарпов А.П., Шункевич А.А. // Весці НАН Беларусі. 2009. №2. С.87-90.
- [3] Федоров А.А., Макаревич Д.А., Голубович В.П., Поликарпов А.П. Матрица на основе полиэтилена для создания гемосорбента. Пат. № 14215, РБ. Оpubл. 30.04.2011. Оф. бюл. №2(79). 2011. С.94.

**POLYURETHANES BASED ON COPPER BIS(HYDROXYPENTYLPHthalATE)**

Robota L.P., Savelyev Yu.V., Chumikova G.N., Kuzmak N.A., Sierov V.G.

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine

**ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ДИ(ГИДРОКСИПЕНТИЛФТАЛАТА) МЕДИ**

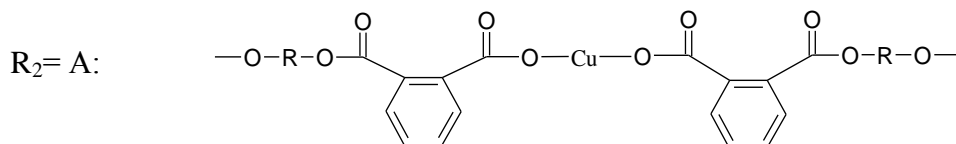
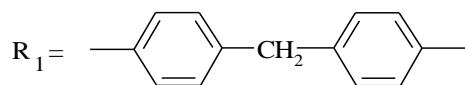
Робота Л.П., Савельев Ю.В., Чумикова Г.Н., Кузьмак Н.А., Серов В.Г.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

E-mail: L49robota@gmail.com

Получение устойчивых к (био)деградации полимеров и повышение их физико-механических свойств достигнуто путем синтеза медьсодержащих полиуретанов в составе макромолекулы, что являются дополнительным фактором направленного регулирования их свойств посредством межмолекулярных взаимодействий. Фрагментами, обеспечивающими указанные взаимодействия служил ди(гидроксипентилфталат) меди:

$-\{CO-NH-R_1-NH-CO-[O(CH_2)_4]_{14}-O-CO-NH-R_1-NH-CO-O-R_2-O-\}_n-$ , где:



Для ПУ-1:  $R_2=A$  - дигидроксипентилфталат меди (ДГПФCu).

Для ПУ-2:  $R_2=A:B=1:1$ (моль); B:  $-(CH_2)_5-$ .

Для ПУ-3:  $R_2=B$  - 1,5-пентандиол (ПД).

ПУ-1 – ПУ-3 получены в среде диметилформаида с ИК-спектроскопическим контролем степени конверсии NCO-групп.

Исследованы : прочность при растяжении в момент разрыва ( $\sigma$ ) и относительное удлинение ( $\epsilon$ ), модуль упругости (E), Паропроницаемость ( $\Pi_i$ ) в изотермических условиях ( $28 \pm 1^\circ C$ ) и влагопоглощение (B), плотность ( $\rho$ ) и характеристическая вязкость  $[\eta]$ .

Степень (био)деградации ПУ-1 – ПУ-3 оценен посредством коэффициентов сохранения механических свойств ( $K_\delta$  и  $K_\epsilon$ ) после выдерживания образцов в водном растворе лимонной кислоты с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л, моделирующего воздействие метаболитов плесневых грибов [1].

**Таблица. Свойства ПУ-1 – ПУ-3**

ПУ	Исходные							После модельной среды				
	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	E, МПа	$\Pi_i$ , %	B, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$[\eta]$ , дл/г	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	E, МПа	K $\sigma$	K $\epsilon$
ПУ-1	16,0	150	10,67	0,63	0,24	1,11	0,40	16,32	200	8,16	102,0	133,0
ПУ-2	45,0	500	9,00	1,21	0,58	1,11	0,54	46,61	508	9,18	103,6	101,6
ПУ-3	23,8	200	11,90	1,27	0,08	1,10	0,57	28,32	167	16,96	118,9	83,5

Исследования структуры свидетельствуют как о водородном асоциировании, так и об электростатическом взаимодействии пентилфталатного фрагмента меди (при доминирующей роли последнего) в процессах межмолекулярного взаимодействия [2].

**Литература:**

[1] Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Бобров О.Г., Бичурина Н.А. // Пласт. Массы.- 1985.- №11- С.32-34.

[2] Штомпель В.І, Робота Л.П., Кузьмак Н.А., Чумикова Г.Н., Серов В.Г., Савельев Ю.В. // Полімерний журнал.- 2010.- Т 32, №4.- С. 144-148.

**BIOTECHNOLOGICAL EXOPOLYSACCHARIDES BASED POLYURETHANES**

Savelyev Yu.V., Markovska L.A., Savelyeva O.A., Brykova O.M.,

Travinska T.V., Litvyakov V.I., Robota L.P.

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine

**ПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ ЕКЗОПОЛІСАХАРИДІВ**

Савельєв Ю.В., Марковська Л.А., Савельєва О.О., Брикова О.М.,

Травінська Т.В., Литвяков В.І., Робота Л.П.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

E-mail: yusav@i.kiev.ua

Створення поліуретанових матеріалів, здатних до розкладання під дією деструкуючих факторів довкілля після закінчення терміну їх використання є актуальною проблемою сьогодення. Одним з шляхів одержання таких полімерів – створення синтетичних полімерів з використанням природних полісахаридів. Але такі матеріали не повинні бути лише їх механічними сумішами, но повинні включати вуглеводи до структури макромолекули. Нами розроблено способи синтезу здатних до деградації в умовах довкілля полімерних систем на основі іономерних поліуретанів та природних сполук: (моно-, ди-)полісахаридів, введених на певних стадіях синтезу [1]. Також вперше розроблено способи функціональних еластичних пінополіуретанів на основі природних сполук: (ди-)полісахаридів, рослинних олій та їх похідних, введених в складі ізоціанатного та/або в поліолійний компоненти [2].

Метою даного дослідження було створення нових пінополіуретанів (ППУ) та іономерних поліуретанів (ІПУ) поліфункціонального призначення, здатних до деструкції з використанням продуктів біотехнологічного походження, що мають деякі переваги відносно полісахаридів рослинного походження (кліматична та сезонна незалежність, простота виробництва). При цьому функціональні показники створюваних матеріалів не повинні погіршуватися задля набуття ними деградабельних властивостей. Об'єктами дослідження були: а) бактеріальна целюлоза (БЦ) отримана культивуванням симбіозу оцтовокислих бактерій, відомого як *Medusomyces gisevii* J. Lindau, продуктами життєдіяльності якого є позаклітинний полімер  $\beta$ -1,4-глюкан, ступінь полімеризації 3750–6000 та б) Ксантан (КС) - *Xanthan gum from Xanthomonas campestris* (ММ 2000000–5000000). ІПУ на основі ксантану (ІПУ/КС) у вигляді водної дисперсії отримано на основі ізоціанатного олігоуретанового прекурсорю, що містить іоногенний фрагмент. КС був введений на стадії подовження макроланцюга у нативному вигляді з подальшим диспергуванням водою або на поєднаній стадії подовження макроланцюга і диспергування як водний гель. ІПУ містять 0,1–5,0 % мас. КС. ППУ на основі бактеріальної целюлози (ППУ/БЦ) синтезували з використанням поліе(с)терів, каталізаторів, стабілізаторів та ароматичного діізоціанату. ППУ матеріали містять від 1 до 8% мас. БЦ. ППУ на основі ксантану (ППУ/КС) синтезували за аналогією з ППУ/БЦ. КС у нативному вигляді або як водний гель вводили у реакційну суміш в поліолі. ППУ-матеріали містять 1–50 % мас. КС. Дані ІЧ-спекроскопії та ексклюзійної хроматографії підтверджують наявність хімічної взаємодії ізоціанатвмісного поліуретанового форполімеру з гідроксильними групами екзополісахаридів з утворенням поліглюкануретанів.

Таким чином, отримано іономерні поліуретани як водні дисперсії та пінополіуретани на основі екзополісахаридів – бактеріальної целюлози та ксантану. Варіювання природи та вмісту екзополісахаридів дозволить створювати полімерні матеріали з регульованим рівнем деградації.

Дослідження виконуються за цільовою комплексною програмою фундаментальних досліджень НАНУ «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва» (договір № 29–12).

**Література:**

[1] Патент 51301, Україна (2010).

[2] Патент 68668, Україна (2012).

## KINETIC REGULARITIES OF UV CURED EPOXY-ACRYLATE SYSTEMS FORMATION

Samoilenko T.F., Iarova N.V., Menzheres G.Y., Brovko O.O.  
Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Ukraine

## КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ УФ ЗАТВЕРДЖУВАНИХ ЕПОКСИ- АКРИЛАТНИХ СИСТЕМ

Самойленко Т.Ф., Ярова Н.В., Менжерес Г.Я., Бровко О.О.  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
E-mail: tetiana.chemistry@gmail.com

Фотозатвердження рідких олігомерних композицій є перспективним способом отримання як лінійних і сітчастих полімерів, так і взаємопроникних полімерних сіток (ВПС). Особливу увагу при цьому привертають епоксидно-акрилатні ВПС, які синтезують одночасною полімеризацією епоксидів за катіонним та акрилатів за вільнорадикальним механізмом [1].

Для вивчення кінетичних особливостей формування одночасних епоксидно-акрилатних ВПС під дією ультрафіолетового (УФ) опромінення використано метод ІЧ спектроскопії з Фур'є перетворенням. Досліджували композиції на основі біфункціонального триетилглікольдиметакрилату (ТЕГДМ) і циклоаліфатичної трифункціональної епоксидної смоли УП-650 Т при масовому співвідношенні компонентів 1:1. Ініціатором катіонної фотополімеризації був 50%-вий розчин трифенілсульфонійгексафлуорофосфату у пропіленкарбонаті, а радикальної – 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (кеталь) у кількостях 3% та 0,5% від маси реакційної суміші відповідно. Композиції опромінювали УФ світлом різної інтенсивності (1 і 4 мВт/см<sup>2</sup>).

В ІЧ спектрі епоксидної смоли ідентифіковано смуги, які відповідають коливанням епоксидних циклів: смуги деформаційних коливань епоксигрупи, зв'язаної з аліфатичною частиною молекули смоли ( $\delta$  907 см<sup>-1</sup>) та епоксигрупи, зв'язаної з аліциклічною її частиною ( $\delta$  802 см<sup>-1</sup>) [2]. За падінням відносної інтенсивності цих смуг в процесі опромінення визначили ступінь перетворення двох типів епоксидних груп як у вихідних епоксидах, так і в епоксидно-акрилатних композиціях. Конверсію подвійних зв'язків метакрилатної смоли розраховували за зменшенням відносної інтенсивності смуги  $\nu_{C=C}$  при 1637 см<sup>-1</sup>.

У результаті проведених досліджень виявлено, що ступінь перетворення як епоксидних груп у смолі УП-650 Т, так і подвійних зв'язків акрилату у суміші є вищим, ніж для вихідних сполук, заполімеризованих окремо. Це можна пов'язати з додатковим впливом фотоініціатора катіонної полімеризації і на протікання вільнорадикальної, а також із наявністю для кожного компонента іншого реактивного комономера, який діє як пластифікатор, знижуючи в'язкість реакційного середовища і підвищуючи рухливість реагентів [3].

Показано, що для ВПС при співвідношенні компонентів 1:1 підвищення інтенсивності УФ опромінення від 1 до 4 мВт/см<sup>2</sup> приводить до збільшення ступеня перетворення епоксидних груп і подвійних зв'язків, і зростання швидкості проходження катіонної та вільнорадикальної реакцій.

Отримані фотополімерні плівки є оптичнопрозорими, екологічно чистими (через відсутність розчинника), технологічними та економічними у зв'язку з високою швидкістю формування. На їхній основі можуть бути сформовані ефективні та недорогі матеріали, зокрема і захисні покриття для поверхонь різної природи.

### Література:

- [1] Decker C., Viet T. N. T., Decker D., Weber-Koehl E. // Polymer, 2001. – № 42. – Р. 5531-5541.
- [2] Менжерес Г. Я., Дядюша А. Г., Ватулев В. Н.и др. // Журнал прикладной химии, 1989. - № 10. – С. 2348-2352.
- [3] Decker C., Decker D., Viet T. N. T., H. L. Xuan // Macromol. Symp., 1996. – Vol. 102, P. 63-71.

**DEPENDENCE OF ADHESION AND VISCOELASTIC PROPERTIES OF EPOXY NETWORK ON SCALE FACTOR**

Tkalich M.G., Gorbach L.A., Brovko O.O.

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Ukraine

**ЗАЛЕЖНІСТЬ АДГЕЗІЙНИХ ТА В'ЯЗКОПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ СІТОК ВІД МАСШТАБНОГО ФАКТОРА**

Ткаліч М.Г., Горбач Л.А., Бровко О.О.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

E-mail: drscorpi@mail.ru

Існує багато чинників, що впливають на адгезійні та в'язкопружні властивості полімерних композитів, зокрема співвідношення вихідних складових системи, швидкість їх полімеризації, введення модифікаторів, наповнювачів тощо. Одним з таких чинників є масштабний фактор. Тому, вивчення впливу масштабного фактора, а саме товщини плівки в інтервалі (50 – 900) мкм, на в'язкопружні та адгезійні властивості епоксидної сітки є досить актуальним.

Досліджували епоксидну сітку на основі смоли ЕД–20 (24,76 % епоксидних груп), за тверджували поліетиленполіаміном (ПЕПА), співвідношення компонентів в композиції ЕД-20:ПЕПА = 10:1 (% , ваг.). Досліджували зразки у вигляді вільних плівок різної товщини та адгезійних з'єднанням з різною товщиною шару адгезиву. Як субстрат застосовували сталеві «грибки» та дюралюмінієві пластинки завтовшки приблизно 0,5 мм. Формування епоксидної сітки проводили протягом доби при кімнатній температурі та 5 годин при температурі 100 °С. В'язкопружну поведінку зразків вивчали використовуючи динамічний механічний аналізатор Q800 (TA Instruments, США), за допомогою якого визначали динамічний модуль пружності ( $E'$ ), модуль втрат ( $E''$ ) і коефіцієнт механічних втрат ( $tg\delta$ ). Дослідження проводили на частоті вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц в інтервалі температур 25-190 °С. Швидкість нагріву становила 3 гр./хв. Довжина досліджуваних зразків складала 50 мм, ширина 4 мм відповідно. Визначення адгезійної міцності проводили за допомогою розривної машини Р-5 відповідно до ГОСТ 14760-69. Межу міцності для зразків у вигляді сталевих грибків оцінювали при відриві, а зразків у вигляді дюралюмінієвих пластинок – на зсув.

Показано, що масштабний фактор суттєво впливає на адгезійні та в'язкопружні характеристики епоксидів. Умови формування епоксидної сітки (між скляними пластинами, обробленими антиадгезивом, або між дюралюмінієвими пластинами) значною мірою визначають не тільки її в'язкопружні характеристики, але й її морфологію. Зокрема, звуження температурного інтервалу переходу із склоподібного у високоеластичний стан, як результат орієнтаційного впливу активного субстрату, вказує на підвищення рівня однорідності системи за розміром кінетичного сегмента, відповідного за даний перехід. Поява плеча на висхідному крилі максимуму на температурній залежності модуля втрат в адгезійних з'єднаннях, завтовшки 800 мкм, імовірно, зумовлена флуктуацією густини зшивання епоксидної сітки, як результат взаємодії субстрату й адгезиву. В'язкопружна поведінка зразка відбивається на такій і для адгезійного з'єднання, зумовлюючи повільнішу (в більшому температурному інтервалі) зміну модуля пружності адгезійного з'єднання в області релаксаційного  $\alpha$ -переходу епоксидної сітки.

**STRUCTURE OF STARCH - CONTAINING IONIC POLYURETHANES WITH MONO-(DI-) SACCHARIDE FRAGMENTS IN THE MAIN CHAIN**

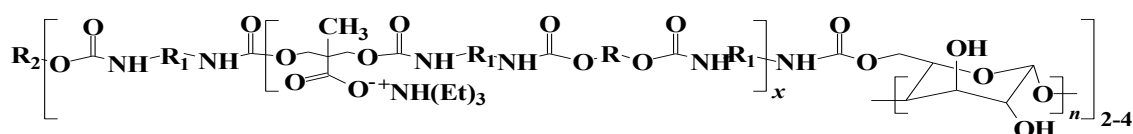
Travinska T.V., Savelyev Yu.V., Shtompel V.I.  
Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine

**СТРУКТУРА КРОХМАЛЕВМІСНИХ ІОНОМІРНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ З ФРАГМЕНТАМИ МОНО-(ДИ-)САХАРИДУ У СКЛАДІ ОСНОВНОГО ЛАНЦЮГА**

Травінська Т.В., Савельєв Ю.В., Штомпель В.І.  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
E-mal: travinskaya-tamara@rambler.ru

Створення екологічно безпечних полімерних матеріалів і технологій – один з пріоритетних напрямів полімерної хімії, виникнення якого обумовлено пошуком нових альтернативних видів сировини у зв'язку з вичерпанням вуглеводневих ресурсів [1] і розробкою безпечних способів утилізації накопичених полімерних відходів [2]. Найважливішою з вимог, що висуваються до таких матеріалів, є поєднання низької токсичності та здатності деградувати після закінчення терміну використання під впливом факторів довкілля [3]. Одним із основних напрямів розвитку робіт у цій області є надання або підвищення здатності до (біо)деградації синтетичним полімерам шляхом їх суміщення з природними сполуками. Проте композиції, отримані шляхом механічного суміщення компонентів, насправді є умовно (біо)деградабельними, оскільки у більшості випадків розкладається лише природний компонент, що найчастіше є наслідком відсутності взаємодії між компонентами системи. Очевидно, що введення природних сполук саме до складу ланцюга полімеру сприятиме підвищенню здатності до (біо)деградації [4]. Проте структура, властивості та їх вплив на здатність до (біо)деградації подібних матеріалів є недостатньо з'ясованими, а тому мають стати об'єктом детального систематичного дослідження з метою встановлення загальних закономірностей для підбору компонентів і вибору технології отримання стійких при експлуатації і водночас здатних до (біо)деградації полімерних матеріалів.

В даній роботі представлено результати вивчення структури нових крохмалевмісних (Кр-вмісні) іономірних поліуретанів з фрагментами вуглеводів (В): глюкози (Гл) та лактози (Лз) в складі основного ланцюга (В-ІПУ/Кр) умовна схема яких наведена нижче:



де: R – [- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> O -]<sub>n</sub>, R<sub>1</sub> – [- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> -], R<sub>2</sub> – глюкоза або лактоза.

За даними ексклюзивної хроматографії одержані поліуретани є кополімерами, про що свідчить підвищення молекулярної маси (ММ) та молекулярно-масового розподілу (ММР) порівняно з В-ІПУ (табл. 1)

**Таблиця 1.** ММ та ММР для В-ІПУ/Кр та В-ІПУ

Зразок	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
15% Гл-ІПУ	17900	12790	1,4
15% Гл-ІПУ/1,5% Кр	37100	24100	1,5
15% Лз-ІПУ	20100	13000	1,5
15% Лз-ІПУ/1,5% Кр	42000	23000	1,8

Розгалужену будову В-ІПУ/Кр доведено віскозиметричними дослідженнями: характеристична в'язкість розведених розчинів зменшується зі збільшенням частки вуглеводу у складі олімеру незалежно від його природи



Згідно даних ширококутового розсіяння рентгенівських променів (ШКРРП) В-ПУ є аморфними полімерами (наявність аморфного гало для обох зразків  $2\theta_{max}=19,9^\circ$ ), що визначає їх як потенційно біодеградабельні, оскільки відомо, що саме аморфна структура полімеру сприяє проникненню ферментів мікроорганізмів вглиб матеріалу, на відміну від кристалічних полімерів, молекули яких складені в щільні пачки, а тому не здатні до біодеградації. При проведенні порівняльного аналізу дифрактограм зразків В-ПУ та В-ПУ/Кр (рис. 1), встановлено, що введення 1,5% Кр знаходить відображення на дифрактограмах Гл-ПУ/Кр і Лз-ПУ/Кр у прояві додаткових дифракційних максимумів при  $2\theta_{max}\approx 5,85^\circ$ , що свідчить про існування специфічних взаємодій між В-ПУ-складовою і Кр і утворення полімер-полімерних аморфних мікрообластей, тобто про утворення цілісної системи.

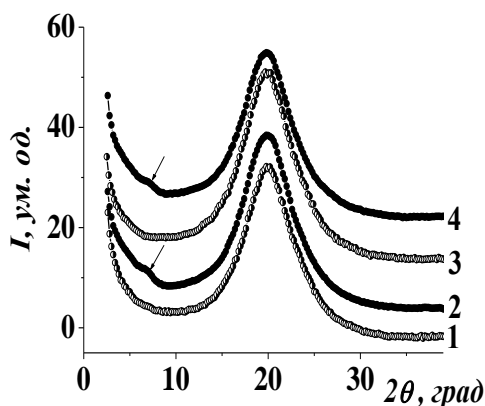


Рис. 1. Дифрактограми ШКРРП 15%Лз-ПУ (1), 15%Лз-ПУ/1,5%Кр (2), 15%Гл-ПУ (3) і 15%Гл-ПУ/1,5%Кр (4)

Таблиця 2. Властивості В-ПУ/Кр (вміст вуглеводу 15 % мол)

Зразок	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	ВП, %		$\theta$ , град
			1 год	24 год	
Гл-ПУ/1,5%Кр	10,1	1200	4,2	7,3	69
Гл-ПУ/5%Кр	9,8	1310	6,2	9,1	67
Лз-ПУ/1,5%Кр	11,4	1330	6,8	12,4	62
Лз-ПУ/5%Кр	10,9	1440	8,5	15,2	59

Плівки В-ПУ/Кр характеризуються підвищеними значеннями міцності на розрив ( $\sigma$ ), відносного подовження ( $\epsilon$ ) та водопоглинення (ВП) (табл.2) порівняно з базовим ПУ ( $\sigma=8,7$  МПа,  $\epsilon=875\%$ ). Введення Кр дещо знижує  $\sigma$  порівняно з Гл-ПУ ( $\sigma=11,7$  МПа) і Гл-ПУ ( $\sigma=13,8$  МПа), проте її значення лишаються в межах експлуатаційних вимог до матеріалів.

Методом ІЧ спектроскопії було доведено наявність між компонентами системи як ковалентного так і водневого зв'язку, наслідком чого і є утворення нових елементів структури – полімер-полімерних аморфних мікро областей, що забезпечує протікання деструктивних процесів для всієї системи в цілому, на відміну від полімерних сумішей.

#### Література:

- [1] Фомин В.А., Гузев В.В.// Пластические массы. 2001, No.2. –С. 42-46.
- [2] Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. –2000. –Т.69.- No.5 –С.498-5035.
- [3] Мантга Ф. –М.: Профессия, 2006.-400с.
- [4] Ladmiral V., Melia E., Haddleton D.M.//European Polymer Journal. -2004.- No.40.-P.431-449.

## VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYSTYRENE IN SOLUTIONS AND MELTS

Khavunko O.Yu., Medvedevskikh Yu.G.

Physical Chemistry of Combustible Minerals Department

L.M. Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry & Coal Chemistry

National Academy of Sciences of Ukraine

## В'ЯЗКО-ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІСТИРЕНУ У РОЗЧИНАХ ТА РОЗПЛАВАХ

Хавунко О.Ю., Медведєвських Ю.Г.

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії

ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України

E-mail: hav.ok@yandex.ru

Методом ротаційної віскозиметрії досліджено залежність ефективної в'язкості розведених та концентрованих розчинів полістирену в толуені та його розплавів від градієнта швидкості гідродинамічного потоку.

Запропоновано та обґрунтовано принципово новий підхід до аналізу ефективної в'язкості розчинів та розплавів на основі моделі Максвелла, але з врахуванням обертального руху полімерного ланцюга. Згідно підходу, ефективна в'язкість визначається двома компонентами: фрикційною (ньютонівською), обумовленою лише силами тертя, та пружною (максвелівською) обумовленою деформацією конформаційних об'ємів полімерних ланцюгів.

Експериментально визначаючи ефективну в'язкість як функцію обертання робочого циліндра та використовуючи метод оптимізації експериментальних даних, визначали фрикційну та пружну компоненти в'язкості. Досліджували їх залежність від концентрації полістирену в розчині, молярної маси та температури.

Встановлено, що у фрикційну компоненту в'язкості розведеного розчину основний вклад робить сегментальний та обертальний рухи полімерних ланцюгів з врахуванням ефекту гідродинамічної взаємодії між ними, а концентрованих розчинів та розплавів – відносний рух переплетених між собою в  $m$ -клубку полімерних ланцюгів, враховуючи ефекти зачеплень. Ефективність усіх можливих при цьому зачеплень визначена відношенням характеристичних часів обертального руху переплетених між собою полімерних ланцюгів у  $m$ -клубку та клубка Флорі. В результаті отримано залежності фрикційної компоненти в'язкості у вигляді  $\eta_f \sim N^2 \rho^{5.5}$  для концентрованих розчинів та  $\eta_f \sim N^2$  для розплаву.

За експериментальними даними пружної компоненти в'язкості розраховані характеристичні часи сегментального руху ланцюгів полістирену і фактор форми деформованого полімерного ланцюга у розчинах та розплавах. Встановлено, що характеристичний час сегментального руху полістирену залежить лише від температури. Фактор форми в розведеному розчині не залежить від концентрації полімеру в розчині, збільшується з ростом молярної маси і зменшується з ростом температури. Ці закономірності узгоджуються з теоретичним аналізом роботи деформації конформаційного об'єму полімерного ланцюга при переведенні його з ідеального розчину в реальний.

Одержано аналітичний вираз для характеристичної в'язкості полімерного розчину та показано, що основний вклад в неї робить пружна компонента в'язкості з врахуванням її залежності від градієнта швидкості гідродинамічного потоку.

Розраховано енергії активації сегментального руху полістирену у розведених, концентрованих розчинах та розплавах, які дорівнюють 55.3 кДж/моль, 49 кДж/моль та 133 кДж/моль, відповідно. Запропоновано термодинамічний аналіз різниці між характеристичними часами вільного сегментального руху і замороженого внаслідок ефекту зачеплень.

**SYNTHESIS OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC COMPOSITES**Khovanets' G.I., Medvedevskikh Y.G., Sezonenko T.O.Department of Physical Chemistry of Combustible Minerals L.M. Lytvynenko  
Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine**СИНТЕЗ ГІБРИДНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ**Хованець Г.І., Медведєвських Ю.Г., Сезоненко Т.О.Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії  
і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

E-mail: khovanets\_galyna@ukr.net

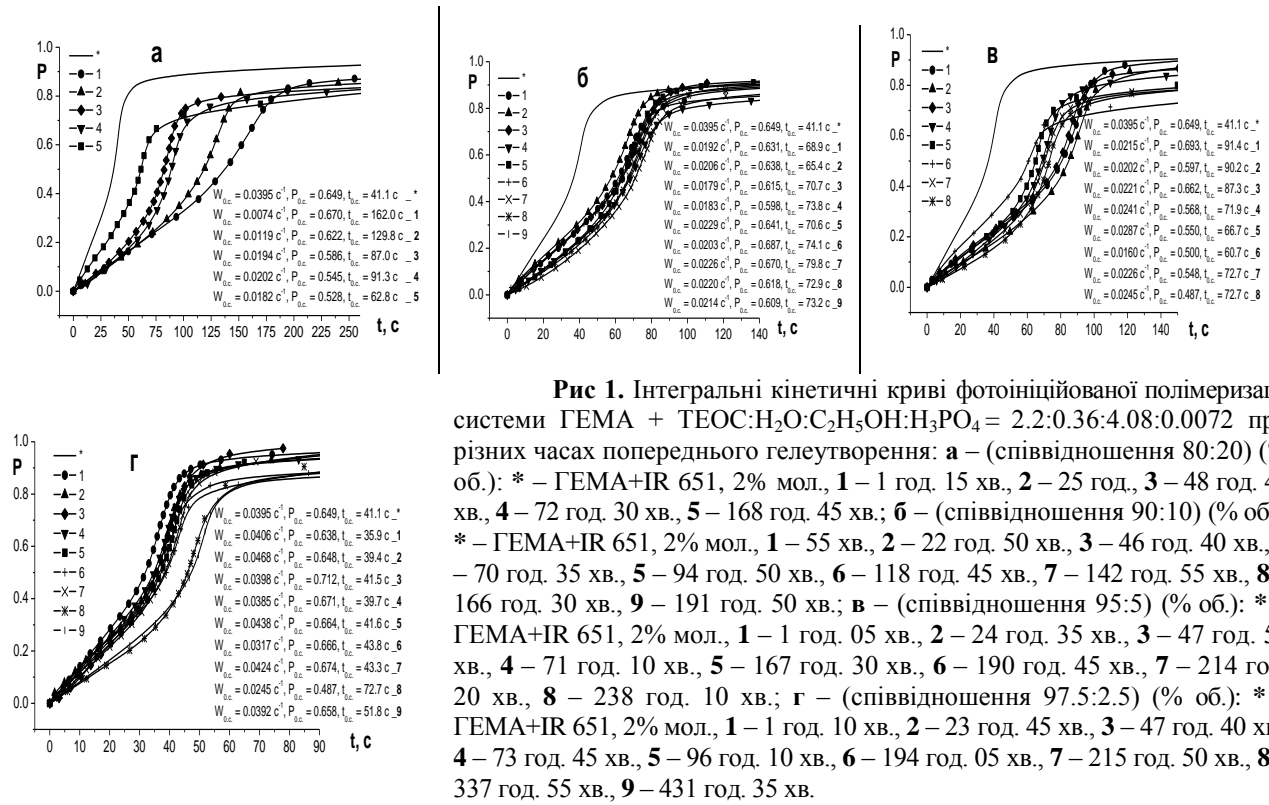
Розвиток сучасного полімерного матеріалознавства вимагає пошуку якісно нових методів синтезу нанокомпозитів з метою отримання нових матеріалів з поліпшеними властивостями. Один із поширених методів отримання гібридних органо-неорганічних нанокомпозитів (ГОНК) – золь-гель синтез та їх формування у процесі сумісної полімеризації із сумішею рідких органічного і неорганічного компонентів. Однак, загальні закономірності взаємозв'язку вихідних компонентів з властивостями нанокомпозиту не визначені.

Полімери на основі монофункціональних метакрилатів володіють комплексом цінних експлуатаційних властивостей. Тому завданням нашого дослідження було синтезувати ГОНК на основі 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) та системи на основі тетраетоксисилану (ТЕОС) методом золь-гель технології та фотоініційованої полімеризації, вивчити кінетику процесу до глибоких конверсій та дослідити вплив складу композитів на їх термомеханічні властивості та параметри їхньої молекулярної структури.

Синтез проводили наступним чином. Спочатку готували композицію мономер + фотоініціатор, 2% мол. Окремо готували золь-гель систему ТЕОС:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 2.2:0.36:4.08:0.0072 (% об.). Тоді змішували одержані системи, перемішуючи за допомогою магнітної мішалки впродовж 20 хв. при кімнатній температурі. З одержаної вихідної системи ГЕМА-ТЕОС відбирали дозатором 0,04 мл. рідкого композиту та піддавали фотоініційованій полімеризації певний час (див. рис. 1, крива 1), а вихідну систему поміщали в сушильну шафу при температурі 40 °С для проходження золь-гель процесів у композиції аж до утворення гелю. Через деякий час (рис.1, крива 2) з системи, яка знаходилася в сушильній шафі знову відбирали ту ж кількість фотокомпозити та проводили фотоініційовану полімеризацію, досліджуючи кінетику процесу. Цю процедуру повторювали аж до гелеутворення вихідної композиції, що знаходилася в сушильній шафі при температурі 40 °С без застосування УФ-опромінення.

Кінетика стаціонарної фотополімеризації системи ГЕМА-ТЕОС при різних часах попереднього гелеутворення досліджувалась в тонких плівках, закритих від доступу кисню повітря покривним склом з використанням лазерного інтерферометра при співвідношеннях вихідних компонентів систем 80:20, 90:10, 95:5 і 97.5:2.5 (% об.) при дії УФ-опромінення лампи ДРТ-400. В якості фотоініціатора використали 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651) в кількості 2% мол. Полімеризували одержану композицію при кімнатній температурі та інтенсивності УФ-опромінення 48 Вт/м<sup>2</sup> до глибоких конверсій. Відносну конверсію оцінювали за відношенням текучої контракції шару фотокомпозити до граничної контракції. Співставлення одержаних усереднених інтегральних кінетичних кривих полімеризації систем ГЕМА+ТЕОС в формі залежності відносної конверсії  $P$  від часу  $t$  при різних часах попереднього гелеутворення в залежності від складу системи показано на рис. 1.

Всі інтегральні кінетичні криві незалежно від складу систем, що полімеризуються, характеризуються типовим S-подібним виглядом, як при гомополімеризації ГЕМА і складаються з тривалої, практично лінійної початкової ділянки, короткої, але інтенсивної ділянки автоприскорення, і тривалої та повільної ділянки автогальмування. Визначено максимальну швидкість  $W_{0.c.}$  полімеризації та відповідні їй конверсію  $P_{0.c.}$  і час  $t_{0.c.}$  її досягнення для всіх досліджуваних систем.

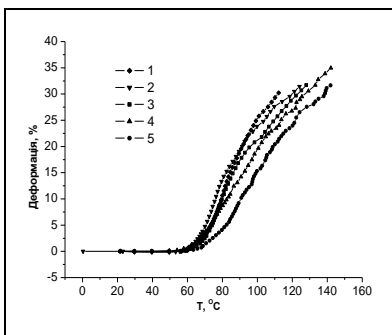


**Рис 1.** Інтегральні кінетичні криві фотоініційованої полімеризації системи ГЕМА + ТЕОС:Н<sub>2</sub>О:С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН:Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> = 2.2:0.36:4.08:0.0072 при різних часах попереднього гелеутворення: **а** – (співвідношення 80:20) (% об.): \* – ГЕМА+ІR 651, 2% мол., 1 – 1 год. 15 хв., 2 – 25 год. 45 хв., 3 – 48 год. 45 хв., 4 – 72 год. 30 хв., 5 – 168 год. 45 хв.; **б** – (співвідношення 90:10) (% об.): \* – ГЕМА+ІR 651, 2% мол., 1 – 55 хв., 2 – 22 год. 50 хв., 3 – 46 год. 40 хв., 4 – 70 год. 35 хв., 5 – 94 год. 50 хв., 6 – 118 год. 45 хв., 7 – 142 год. 55 хв., 8 – 166 год. 30 хв., 9 – 191 год. 50 хв.; **в** – (співвідношення 95:5) (% об.): \* – ГЕМА+ІR 651, 2% мол., 1 – 1 год. 05 хв., 2 – 24 год. 35 хв., 3 – 47 год. 55 хв., 4 – 71 год. 10 хв., 5 – 167 год. 30 хв., 6 – 190 год. 45 хв., 7 – 214 год. 20 хв., 8 – 238 год. 10 хв.; **г** – (співвідношення 97.5:2.5) (% об.): \* – ГЕМА+ІR 651, 2% мол., 1 – 1 год. 10 хв., 2 – 23 год. 45 хв., 3 – 47 год. 40 хв., 4 – 73 год. 45 хв., 5 – 96 год. 10 хв., 6 – 194 год. 05 хв., 7 – 215 год. 50 хв., 8 – 337 год. 55 хв., 9 – 431 год. 35 хв.

Відомо, що термомеханічні властивості відображають особливості структурно-молекулярної організації полімерів. Зразки для термомеханічних досліджень готували із вихідних рідких ГОНК на основі системи ГЕМА та ТЕОС при співвідношеннях вихідних компонентів систем 80:20, 90:10, 95:5 і 97.5:2.5 (% об.), піддавали фотоініційованій полімеризації впродовж 2 год. 30 хв. для завершення граничного перетворення композитів. Одержані зразки витримували після полімеризації у сушильній шафі при  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  впродовж тижня для проходження золь-гель процесів та подрібнювали до порошкоподібного стану.

ТМА-криві знімали на модифікованому приладі для визначення теплостійкості полімерів (Neckert, НДР) в режимі одновісного стиснення під навантаженням  $5.3 \cdot 10^5\text{ Н/м}^2$  і швидкості нагріву  $1.5\text{ К/хв.}$  Зразок для вимірювання мав форму циліндра діаметром 9.0 мм і висотою 10.0 мм. Деформацію зразка вимірювали за допомогою нуля-індикатора з точністю 0.01 мм. Температуру зразка під час експерименту вимірювали за допомогою терпари ТХК.

На рис. 2 показано результати термомеханічного аналізу композитів ГЕМА-ТЕОС у вигляді залежності відносної деформації  $\epsilon$  від температури. Одержані термомеханічні криві (ТМА-криві) мають вигляд, типовий для лінійних полімерів.



**Рис. 2.** Термомеханічні криві композитів систем ГЕМА:ТЕОС при співвідношеннях компонентів 80:20 (1), 90:10 (2), 95:5 (3), 97.5:2.5 (4) (% об.) та чистого ГЕМА+ІR 651, 2 % мол. (5)

Метод ТМА дав змогу оцінити характеристичні температури склування  $T_{скл}$  та високоеластичності  $T_{ве}$  композиту, рівноважний модуль високоеластичності  $E_{\infty}$ , молекулярну масу кінетичного сегмента  $M_c$  та концентрацію вузлів в одиниці об'єму  $n_c$  (див. табл).

Термомеханічні властивості та структурно-молекулярні параметри ГОНК, синтезованих на основі систем ГЕМА-ТЕОС

Композиції (% об.), ГЕМА:ТЕОС	$T_{скл},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{ве},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$E_{\infty} \cdot 10^{-6},\text{ Н/м}^2$	$M_c \cdot 10^{-3},\text{ г/моль}$	$n_c \cdot 10^{-3},\text{ моль/м}^3$
80:20	74	119	2,22	4,62	0,223
90:10	63	105	2,43	4,07	0,258
95:5	68	88	3,34	2,83	0,371
97.5:2.5	65	86	3,12	3,01	0,349
ГЕМА+ІR 651	69	91	2,72	3,5	0,3

Отже, при малих добавках неорганічного компонента (2.5 і 5 % об.) його фаза, що утворюється більш сумісна з фазою органічно-

го компонента та краща структура одержаних ГОНК.

**STRUCTURE PECULIARITY OF POLYIMIDE, FILLED CARBON NANOTUBES**

Shantalii T.A., Gomza Y.P., Klepko V.V.

Institute of Macromolecular Chemistry of NASU, Ukraine

**СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІМІДУ, НАПОВНЕНОГО  
КАРБОНАНОТРУБКАМИ**

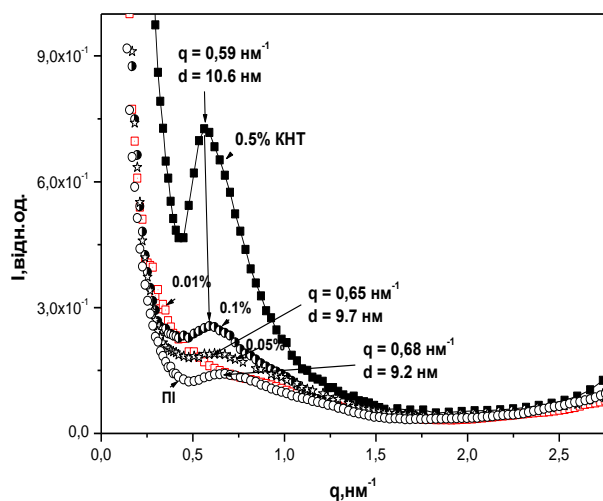
Шанталій Т.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

E-mail: shantalii\_t@mail.ru

Поєднання властивостей поліімідів (ПІ) з унікальною комбінацією структурних, термічних, електричних, механічних характеристик карбонанотрубок (КНТ) забезпечило значний інтерес до нанокompatитів на їх основі. Для одержання нанокompatитів на основі полііміду та КНТ нами був використаний метод полімеризації *in situ*. Структуру досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

З рис. 1, на якому наведені криві малокутового розсіювання вихідним ПІ, та ПІ, наповненим КНТ, видно, що вихідний поліімід характеризується, окрім значного дифузного розсіювання, наявністю дискретного максимуму з вершиною при значенні хвильового вектора розсіювання  $q = 0,68 \text{ nm}^{-1}$ , що відповідає брегівській періодичності  $d = 9,2 \text{ nm}$ . Структура вихідного полііміду характеризується наявністю макрогратки, зумовленої просторово-періодичним розподіленням в аморфній полімерній матриці областей підвищеної в порівнянні з нею електронної густини. Такі нанорозмірні області є кристалічними, що впливає із загального аморфно-кристалічного характеру ближньої впорядкованості даного полімеру.



**Рис. 1** - Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних матеріалів з різним вмістом карбонанотрубок: в логарифмічному масштабі.

Збільшення вмісту КНТ до 0,05% та 0,1% приводить до появи та збільшення дискретного максимуму та до подальшого зсуву його вершини в область менших значень хвильового вектора, тобто до збільшення періодичності просторово-впорядкованої структури. Відбувається обернення контрасту структури внаслідок чого ми знову спостерігаємо наявність дискретного максимуму на кривій малокутового розсіювання, яке супроводжується систематичним збільшенням просторової періодичності мікрофазової структури – від 9,2 нм до 10,6 нм.

Введення мінімальної кількості (0,01%) КНТ змінює профіль малокутового розсіювання: дискретний максимум повністю зникає, а вся крива набуває дифузного характеру без будь-яких проявів наявності періодично-впорядкованої структури. Оскільки електронна густина КНТ перевищує аналогічні значення як аморфної, так і кристалічної фази ПІ матриці, зникнення на кривій малокутового розсіювання дискретного максимуму можна вважати результатом підвищення електронної густини аморфної матриці до рівня, який є порівнювальним з рівнем електронної густини кристалічних нанотворень, що приводить до нівелювання контрасту електронної густини і, як наслідок, до зникнення дискретного максимуму на відповідній кривій розсіювання.

**MULTIFUNCTIONAL ACTIVE PLASTICIZERS**

Sharovatova T.V., Nesterova O.U.

Dnepropetrovsk National University O. Gonchara, Ukraine

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АКТИВНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ**

Шароватова Т.В., Нестерова Е.Ю.

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, Украина

E-mail: kafedra\_vms@mail.ru

Пластификатор как вещество или материал, который вносят в пластик или эластомер чаще всего приводит к появлению комплекса новых свойств, связанных с увеличением гибкости исходного полимера, его работоспособности или растяжимости, снижению вязкости расплава, температуры перехода второго рода или модуля упругости продукта.

Использование ферроценсодержащих пластификаторов в гетерогенных композициях неорганический окислитель – горюче-связующее позволяет придать необходимые реологические характеристики ракетному топливу, а также регулировать скорость его горения, поскольку Fe (II) ферроценового фрагмента является одним из наиболее эффективных катализаторов горения. Однако ферроценовые производные представляют собой ароматические, а потому летучие соединения и обладают достаточно высоким давлением паров даже при малом содержании в топливной массе, что приводит к экссудации ферроценсодержащих пластификаторов из топливной композиции и ухудшению эксплуатационных и баллистических характеристик смесового твердого ракетного топлива.

Наиболее эффективным способом уменьшения летучести ферроценовых катализаторов, по нашему мнению, является прививка его в процессе отверждения топливной массы к горюче-связующему, например, жидкому карбоксилатному каучуку с образованием прочной ковалентной связи.

Таким образом, цель работы состоит в создании катализаторов скорости горения на основе жидких производных ферроцена, которые при небольших температурах смешения топливной композиции ведут себя как пластификаторы, обеспечивающие необходимые реологические характеристики, а при высоких температурах отверждения топливной массы реагируют с функциональным каучуком.

Нами была разработана методика получения катализаторов скорости горения твердых ракетных топлив со свойствами пластификаторов на основе продуктов глицеролиза касторового масла и ферроценкарбоновой кислоты (КММ). С помощью метода ДСК показана высокая пластифицирующая способность КММ; установлено, что при введении его в каучук марки СКН-10 КТР температура стеклования карбоксилатного каучука претерпевает существенный сдвиг в область низких температур.

В структуре данного ферроценсодержащего пластификатора присутствуют вторичные гидроксильные группы, которые могут участвовать в структурировании системы карбоксилатный каучук СКН 10-КТР-эпоксидная смола ЭД-20 при повышенных температурах.

Изучена кинетика реакции отверждения в системе карбоксилатный каучук СКН 10-КТР-эпоксидная смола ЭД-20 и показано, что реакция является бимолекулярной, процесс подчиняется кинетическому уравнению реакции второго порядка и имеет преимущественно первый порядок по каждому реагенту. Найдено, что константа скорости реакции имеет максимальное значение при соотношении каучук :эпоксидная смола 1:2. Показано, что КММ в качестве пластифицирующей добавки в системе каучук СКН 10-КТР-эпоксидная смола ЭД-20 оказывает наибольшее влияние на реакционную способность каучука. Проведена сравнительная характеристика кинетических параметров отверждения системы карбоксилатный каучук СКН 10-КТР-эпоксидная смола ЭД-20 в присутствии диоктилсебацата как пластификатора и КММ.

## THERMODYNAMICS OF SYSTEMS: PHOTOPOLYMERS-LOW-MOLECULAR LIQUIDS

Shpyneva M.A., Konyukhov V.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia

## КРИТЕРИИ ФЛОРИ-ХАГГИНСА В СИСТЕМАХ ФОТОПОЛИМЕРЫ-НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЖИДКОСТИ

Шпынева М.А., Конюхов В.Ю.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия

E-mail: volkon\_1@mail.ru

Флексоформы (фотополимеры) в процессе их изготовления и эксплуатации, взаимодействуют с различными низкомолекулярными жидкостями: вымывными и смывочными растворами, компонентами печатных красок и т.п. В результате такого взаимодействия они поглощают растворители (набухают). Мерой интенсивности набухания (потенциальная возможность, глубина протекания процесса) могут служить энергия Гиббса смешения  $\Delta_{\text{mix}}G$  или параметр Флори-Хаггинса  $\chi$ , связанный с  $\Delta_{\text{mix}}G$  [1].

Набухание полимерных материалов представляет собой суперпозицию двух совместно протекающих процессов. С одной стороны, это диффузия растворителя в матрицу полимера, а с другой – деформирование матрицы (сетки), вызванное диффузией. Величина максимальной деформации полимерной матрицы зависит от термодинамического качества растворителя, характеризуемого величиной  $\chi$ . Если  $\chi < 0,5$ , то растворитель «термодинамически хороший», в нем полимер способен сильно набухать, а при отсутствии сетки – растворяться (набухать неограниченно). При  $\chi > 0,5$  растворитель «термодинамически плохой», в нем полимер даже линейного строения набухает лишь ограниченно. При  $\chi = 0,5$  растворитель считается инертным, это т.н.  $\theta$ -растворитель [1].

Согласно математической модели, описывающей процессы диффузии растворителя в полимер и деформации полимерной матрицы, для каждого растворителя применима известная формула Флори – Ренера:

$$\ln(1 - \phi_E) + \phi_E + \chi \phi_E^2 + Z^{-1} \phi_E^{\frac{1}{3}} = 0 \quad (1)$$

где  $\phi_E$  – объёмная доля полимера в равновесно набухшем состоянии,  $Z = V_2/V_1$  – безразмерный параметр, в нём  $V_1$  – молярный объём растворителя,  $V_2$  – молярный объём полимерной сетки. Зная  $\phi_E$  и  $Z$ , по уравнению (1) можно вычислить  $\chi$  и тем самым оценить термодинамическое качество растворителя.

Критерии Флори-Хаггинса можно также определить из хроматографических данных [2-4]. В согласии с теорией Флори-Хаггинса, отклонение системы полимер – растворитель от идеальности, характеризуемое коэффициентом активности растворителя  $\gamma_1$ , обусловлено двумя факторами: различием в размерах молекул компонентов и неравенством интенсивности межмолекулярных взаимодействий. Окончательно, уравнение для вычисления  $\chi$  из хроматографических данных имеет вид:

$$\chi = \ln \left[ \frac{RT}{P_1^0 V_g M_2} \right] - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) - \ln \left( \frac{1}{r} \right) + \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \quad (2)$$

Здесь  $P_1^0$  – давление насыщенного пара растворителя (здесь сорбата) при температуре колонки,  $V_g$  – удельный удерживаемый объём (исправленный удерживаемый объём, отнесенный к массе полимера в колонке),  $M_2$  – молярная масса полимера (фазы),  $B_{11}$  – второй вириальный коэффициент сорбата,  $V_1$  – молярный объём жидкого сорбата,  $r = V_2/V_1$  – отношение парциальных молярных объёмов полимера и растворителя.

Исследования набухания фотополимеров проводили в этилацетате, бутилацетате, этилцеллозольве, н-гептане, н-бутаноле, изопропанолем и воде. В хроматографических опытах

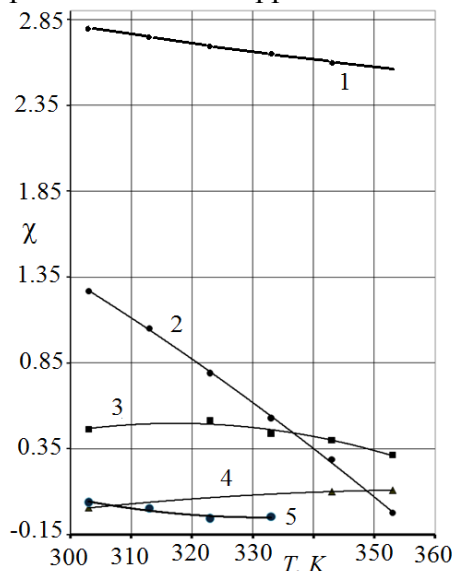
использовали этилацетат, бутилацетат, гептан, изопропанол и н-бутанол. В результате исследования набухания фотополимеров в различных растворителях, применяемых в полиграфической технологии, получили следующие данные: наибольшим термодинамическим средством (параметр  $\chi$  принимает наименьшее значение) к флексоформам обладают бутилацетат и этилацетат. В случае гептана  $\chi = 0,55$ , по своим свойствам он близок к  $\theta$ -растворителю.

Для всех оставшихся растворителей  $\chi$  оказался больше 0,5. С точки зрения термодинамики такие растворители являются «плохими» т.е. в них даже в отсутствие сетки полимеры не растворялись бы (набухание было бы лишь ограниченным). Однако именно такие растворители при прочих равных условиях наиболее пригодны для использования в качестве разбавителей красок и смывочных растворов в полиграфии.

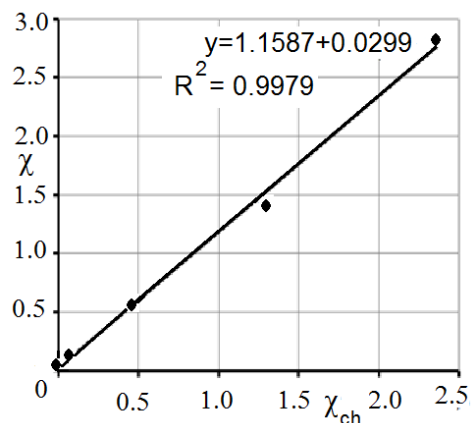
Наиболее слабо с фотополимерами взаимодействует вода: получить достоверные значения  $\chi$  для неё не удалось, т.е. применение красок и смывок на водной основе предпочтительно.

Результаты хроматографических данных по определению параметра  $\chi$  в различных растворителях в интервале температуры 30 – 80°C приведены на рис.1.

Для н-бутанола, изопропанола и бутилацетата  $\chi$  с ростом  $T$  снижался, для н-гептана и этилацетата наблюдалась зависимость с максимумом. Представляло интерес сравнить величины  $\chi$ , полученные двумя описанными методами, при близких температурах ( $T = 30^\circ\text{C}$ ). На рис.2 представлена их корреляционная зависимость.



**Рис. 1.** Зависимость  $\chi$  от температуры для растворителей: 1 – н-бутанол, 2 – изопропанол, 3 – н-гептан, 4 – бутилацетат, 5 – этилацетат



**Рис. 2.** Корреляционная зависимость критериев Флори-Хаггинса в различных растворителях, найденных из опытов по набуханию фотополимера  $\chi$  и хроматографических измерений  $\chi_{ch}$

Видно, что наблюдается хорошая корреляция между  $\chi$ , это свидетельствует о корректности использованных методик определения  $\chi$ , произведенных измерений и сделанных предположениях.

**Литература:**

[1] Тагер А. А. Физикохимия полимеров –М.: Химия, 2007, 378 с.  
 [2] Summers W.R., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Thermodynamic Interaction in Polydimethylsiloxane – Hydrocarbon System from Gas-Liquid Chromatography// Macromolecules. 1972, V. 5, N1, p. 12 – 16.  
 [3] Smidsrod O., Guillet J.E. Study of Polymer-Solute Interaction by Gas Chromatography// Macromolecules. 1969, V. 2, N 3, p. 272 – 277.  
 [4] Tewari Y.B., Martire D.E., Sheridan J.P. Gas-Liquid Partition Chromatographic Determination and Theoretical Interpretation of Activity Coefficients// J. Physical Chem., 1970, V. 74, N11, p. 2345-2356.



**STRUCTURE FORMATION AND ELECTROPHYSICAL BEHAVIOUR OF THE HYBRID ORGANIC-INORGANIC POLYMERIC SYSTEMS BASED ON ORGANIC AND INORGANIC OLIGOMERS**

Iurzhenko M.V.<sup>1</sup>, Mamunya Ye.P.<sup>1</sup>, Boiteux G.<sup>2</sup>, Lebedev E.V.<sup>1</sup>, Parashchenko I.N.<sup>1</sup>, Gladkiy E.P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

<sup>2</sup>Université de Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223, IMP@LYON1, France

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ**

Юрженко М.В.<sup>1</sup>, Мамуня Е.П.<sup>1</sup>, Воитеух Г.<sup>2</sup>, Лебедев Е.В.<sup>1</sup>, Парашенко И.Н.<sup>1</sup>, Гладкий Э.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

<sup>2</sup>Université de Lyon, Université Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223, IMP@LYON1, France

E-mail: 4ewip@ukr.net

В работе исследовались механизмы полимеризации, электрические и диэлектрические свойства гибридных органо-неорганических систем (ОНС) на основе изоцианатсодержащего органического компонента в зависимости от их состава методами реокинетического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, электрометрии, диэлектрической спектроскопии и Фурье инфракрасной спектроскопии. Органический компонент был представлен в виде смеси двух продуктов: макродиизоцианата (МДИ) и полиизоцианата (ПИЦ), которые содержали 3,6% и 32% свободных NCO-групп соответственно. Неорганическим компонентом композиций был металсиликат, существующий в олигомерной форме в водном растворе. Массовое соотношение составных органического компонента МДИ/ПИЦ варьировалось в пределах 0-100%, соотношение между органической и неорганической частью ОНС было принято постоянным и равным 70/30. Результаты исследований показали аномально-экстремальные зависимости физических параметров от содержания реакционноспособных групп в процессе структурообразования ОНС, в то время как для сформированных ОНС эти зависимости приобретали вид, характерный для двухфазных систем. Это объясняется формированием двух гибридных структур, а именно взаимопроникающих органо-неорганических сеток, характеризующихся разной скоростью полимеризации и отличающимися электрофизическими свойствами в объеме ОНС.

## PERCOLATION PHENOMENA IN THE POLYPROPYLENE GLYCOL/CNT SYSTEM

Yakovlev Y.V.<sup>1</sup>, Klepko V.V.<sup>1</sup>, Lysenkov E.A.<sup>2</sup><sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine<sup>2</sup>Vasyl Sukhomlynsky National University of Mykolaiv, Ukraine

## ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ЯВИЩА В СИСТЕМІ ПОЛІПРОПІЛЕНГЛІКОЛЬ/КНТ

ЯКОВЛЄВ Ю.В.<sup>1</sup>, КЛЕПКО В.В.<sup>1</sup>, ЛИСЕНКОВ Е.А.<sup>2</sup><sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України<sup>2</sup>Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського, Україна

E-mail: yakovlevyv87@gmail.com

Останнім часом велика увага з боку дослідників приділяється полімерним системам, які наповнені нанорозмірними наповнювачами. Додавання нанонаповнювачів може суттєво змінювати, наприклад, їх теплові, механічні, електричні, оптичні властивості, що важливо при отриманні нових функціональних матеріалів для сучасних технологій. Найбільш помітна зміна властивостей в наповнених системах відбувається при формуванні так званого перколяційного кластера. Особливість нанонаповнювачів полягає в тому, що неперервний кластер формується уже при їх вмісті в матриці у декілька відсотків, а у випадку анізотричних наповнювачів, зокрема карбонатотрубок, навіть значно менших. Тому для передбачення властивостей таких наносистем важливо знати їх поведінку в перколяційній області.

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліпропіленгліколю (ППГ) з  $M_w=400$  та багат шарових карбонатотрубок (КНТ), середній зовнішній діаметр яких складав 20 нм, довжина 5-10 мкм [1]. Вимірювали оптичну прозорість та питому електричну провідність, як функції концентрації нанотрубок. Оптичні дані та провідність аналізували в рамках теорії критичної перколяції [2]:

$$I_{роз}(p) = I_0(p - p_{он})^{\beta_{он}}, \quad (1)$$

$$\sigma \propto (p - p_c)^t, \quad (2)$$

де  $I_{роз}$  – інтенсивність розсіяного світла,  $\sigma$  – провідність,  $p$  – концентрація нанотрубок,  $p_{он}$ ,  $p_c$  – критичні значення концентрацій,  $\beta_{он}$ ,  $t$  – критичні показники, які відповідають за розмірність кластеру.

Були визначені параметри перколяційних переходів та встановлено, що пороги при «оптичній» та «електричній» перколяції відрізняються більш ніж на порядок:  $p_{он}=0,01\%$  та  $p_c=0,45\%$ , відповідно. Даний факт пояснюється тим, що на відміну від «електричної» для «оптичної» перколяції формування неперервного кластера не потрібне, оскільки система стає вже непрозорою при значно меншому вмісті КНТ. Схематичну ілюстрацію формування різних перколяційних кластерів представлено на рис. 1.

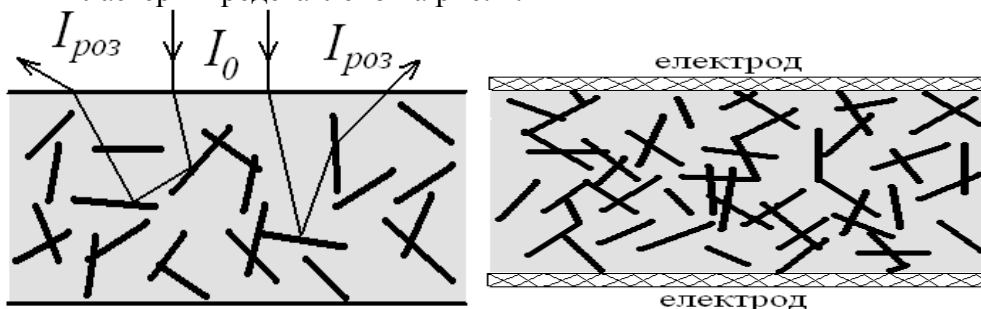


Рис.1. Перколяційні кластери при «оптичній» та «електричній» перколяції.

## Література:

- [1] Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Куницький Ю.А. //Фіз. і хімія тверд. тіла. 2010.-Т.11,№2.-С. 361-366.  
[2] Лисенков Е.А., Яковлев Ю.В., Клепко В.В. // Полімер. журн. – 2013.-Т.35 (у друці).

## ПЛІВКИ ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИХ ПІДКЛАДКАХ

Яцишин М.М., Заставська Г.М.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, Україна

E-mail: m\_yatsyshyn@franko.lviv.ua

Одним із методів модифікації плівкових полімерних поверхонь електропровідними полімерами і, зокрема, поліаніліном (ПАН) є нанесення під час хімічного окиснення мономерів у числі і аніліну (Ан) різними окисниками, як наприклад  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  у водних розчинах як неорганічних, так і органічних кислот. Полімерні макромолекули самочинно формують плівки чи шари різної товщини, структури та морфології на поверхні підкладок, занурених у полімеризаційний розчин. Утворені поліанілінові плівки можуть дуже просто і швидко змінювати основні форми притаманні ПАН під дією різних хімічних сполук та речовин.

Осадження плівок ПАН на поліетилентерефталатні (ПЕТФ) плівкові підкладки проводили шляхом окиснення аніліну  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  у водних розчинах з різною концентрацією лимонної кислоти (ЛК). Структуру плівок ПАН на ПЕТФ підкладках вивчали на основі спектрів ультрафіолетової, видимої (УФ-В) та інфрачервоної (ІЧ) ділянок, отриманих за допомогою КФК-3 та NICOLET IS 10. Морфологію плівок досліджували за допомогою мікроскопа МП-3.

УФ-В спектри поліанілінових плівок після синтезу відповідають спектрам легованого чи частково легованого ПАН (рис. а, криві 1,3,4 та 2), що залежить від концентрації ЛК у вихідному реакційному розчині. Смуга поглинання в межах довжин хвиль 420–850 нм містить характеристичний максимум при  $\sim 810$  нм, який відповідає переходу  $\pi \rightarrow \text{полярон}$ , що властиве емеральдиновій солі – цитрату поліаніліну і є ознакою допованого стану ПАН. Смуга в межах 300–400 нм відповідає  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу, пік (плече) при  $\sim 420$  нм відповідає переходу  $\text{полярон} \rightarrow \pi^*$  і теж є підтвердженням допованого стану полімеру. ІЧ-ФП спектри (рис. б) засвідчують наявність на поверхні ПЕТФ підкладок плівок поліаніліну ідентифікованих за парою характеристичних смуг при  $\sim 1580$  та  $\sim 1500$   $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають  $\text{C}=\text{C}$  і  $\text{C}=\text{N}$  валентним коливанням хіноїдного  $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N}-]$  (окисненого) та  $\text{C}=\text{C}$  бензоїдного  $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{H})-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{H})-]$  (відновленого) циклів у макромолекулі ПАН.

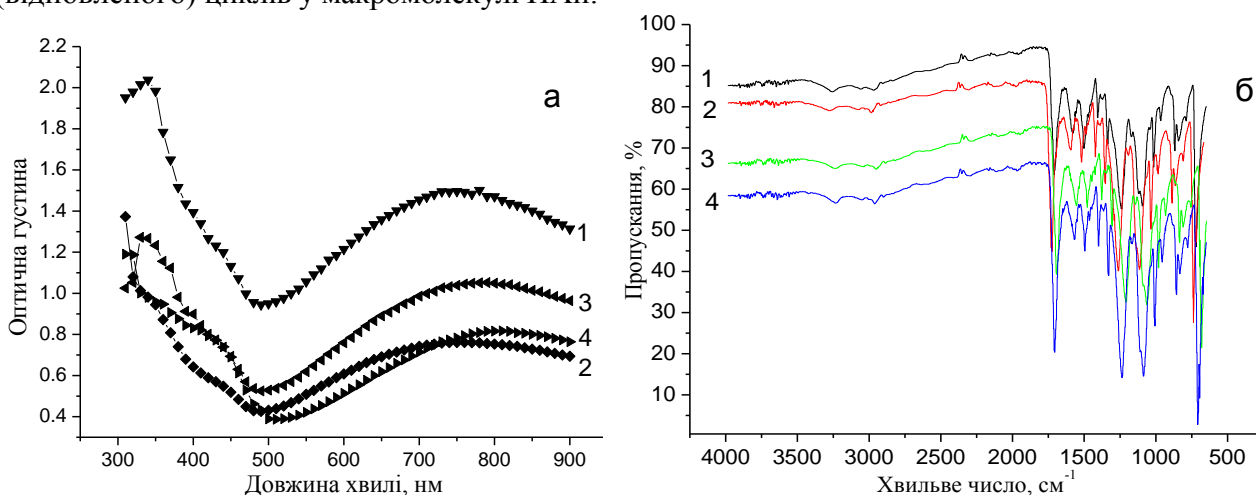


Рис. УФ-В (а) та ІЧ-ФП (б) спектри зразків ПЕТФ/ПАН, синтезованих за різних концентрацій ЛК, М: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 2.0. Концентрація Ан 0,1 М

Після дедопування ПАН в розчині NaOH УФ-В спектри відповідають спектрам лейкоемеральдинової основи ПАН з характеристичним максимумом при 690 нм. Після повторного допування в розчині ЛК УФ-В спектри відповідають спектрам поліемеральдинової солі ПАН з характеристичним максимумом при 790 нм. ІЧ-ФП спектри пропускання дедопованого та повторно допованого ПАН є практично ідентичними спектрам притаманним для допованого в процесі хімічного синтезу ПАН. Морфологія плівок ПАН залежить від концентрації ЛК.

## **Фізична хімія міжфазних явищ**

AGGREGATION PROPERTIES AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS  
OF GEMINI SURFACTANT CONTAINING HETEROCYCLOALIPHATIC LINKS  
IN THE POLAR HEAD GROUP

Anikeev A.V., Zubareva T.M.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine

АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ДИМЕРНЫХ ДЕТЕРГЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИЕ  
ЗВЕНЬЯ В ПОЛЯРНОЙ ГОЛОВНОЙ ГРУППЕ

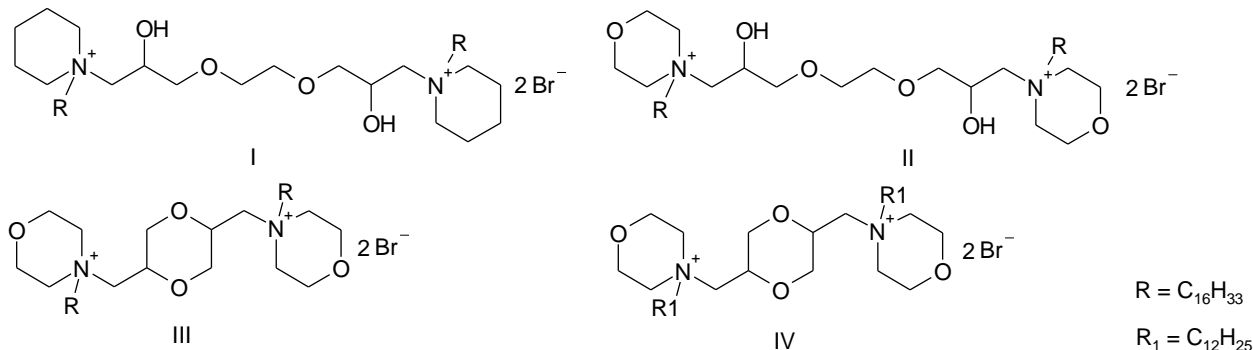
Аникеев А.В., Зубарева Т.М.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

E-mail: euak@skif.net

Интерес, проявляемый в последние десятилетия к синтезу и изучению физико-химических свойств димерных (Gemini) детергентов и высокодисперсных водных систем на их основе, обусловлен уникальностью агрегационных свойств этих соединений. Прежде всего, это малые критические концентрации мицеллообразования ( $KKM \approx 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>), интенсивное понижение поверхностного натяжения их водных растворов и высокая сольубилизирующая способность по отношению к органическим соединениям в воде. Такие характеристики открывают широкие возможности для создания водных организованных молекулярных систем для проведения реакций с участием органических субстратов, в том числе разложения фосфоорганических экотоксикантов.

Взаимодействием избытка высших 1-бромалканов с третичными диаминами получен ряд новых катионных димерных детергентов I – IV, характеризующихся наличием гетероциклоалифатических фрагментов в головном ядре (спейсере) молекул. Структура соединений подтверждена спектрами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.



Методом контактной низкочастотной кондуктометрии изучено агрегационное поведение катионных детергентов I – IV в водных растворах при 25 °С.

**Таблица.** Температуры плавления ( $T_{пл.}$ ), температуры Крафта ( $T_k$ ), растворимость ( $S$ ), эквивалентные электропроводности молекулярных ( $\lambda_1$ ) и мицеллярных ( $\lambda_2$ ) форм детергентов (I – IV), и их критические концентрации мицеллообразования ( $KKM$ ) в воде, 25 °С.

№ соед.	$T_{пл.}$ , °С	$T_k$ , °С	$S \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\lambda_1$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·2-экв <sup>-1</sup>	$\lambda_2$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·2-экв <sup>-1</sup>	$\lambda_2/\lambda_1$	$KKM \cdot 10^5$ , моль·л <sup>-1</sup>
I	48-50	<0	53	53.2 ± 0.7	37.3 ± 0.4	0.70 ± 0.02	6.1 ± 0.8
II	59-61	<0	49	71.4 ± 1.2	48.2 ± 0.4	0.68 ± 0.02	5.3 ± 0.7
III	208-211	47.8	4.5	91.3 ± 0.09	48.7 ± 0.7	0.534 ± 0.008	4.2 ± 0.2
IV	234-237	52.6	71	95.3 ± 0.6	35.1 ± 0.9	0.37 ± 0.01	113 ± 6

Показано, что введение в спейсер ПАВ 1,4-диоксанового фрагмента (ср. структуры I, II и III) сопровождается возрастанием температуры плавления, температуры Крафта, а также

электролитической подвижности молекулярных катионов ПАВ и одновременным понижением растворимости, степени диссоциации мицелл ( $\lambda_2/\lambda_1$ ) и величины ККМ. Это обусловлено прежде всего тем, что, по сравнению со структурой III, головное ядро молекул I и II более гидратировано за счет наличия в нем гидроксильных групп. Установлено, также, что уменьшение длины углеводородных радикалов в молекулах исследуемых ПАВ (структура IV) влечет за собой значительное понижение степени диссоциации мицелл и возрастание величины ККМ примерно в 30 раз.

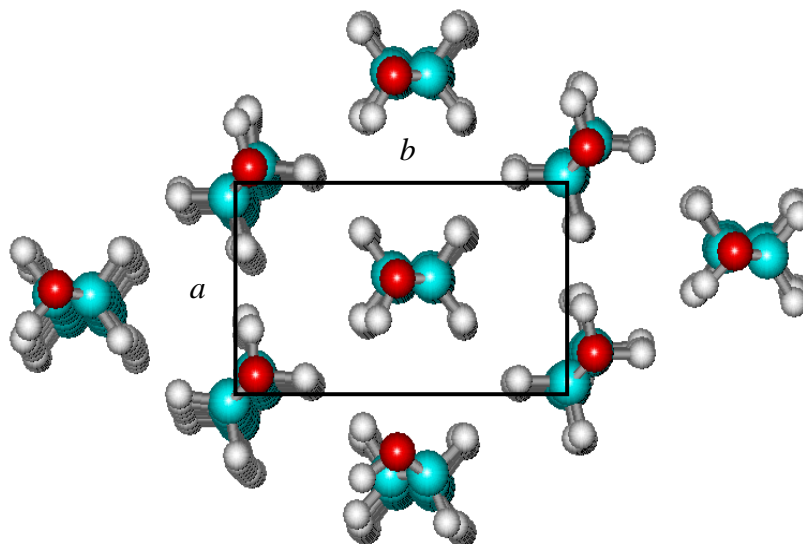
**THERMODYNAMICS OF NONIONIC SURFACTANT MONOLAYERS OF  
HEXAGONAL STRUCTURE AT THE AIR/WATER INTERFACE**

Elena A. Belyaeva, Elena S. Fomina, Yuri B. Vysotsky  
Donetsk National Technical University, Ukraine

**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ МОНОСЛОЕВ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ  
СТРУКТУРЫ ДЛЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ  
ВОДА/ВОЗДУХ**

Беляева Е.А., Фомина Е.С., Высоцкий Ю.Б.  
Донецкий национальный технический университет, Украина  
E-mail: eabelyaeva@mail.ru

В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ дано описание гексагональной структуры монослоя алифатических спиртов нормального строения  $C_nH_{2n+1}OH$  ( $n=6-16$ ) на межфазной поверхности вода/воздух. Расчетные параметры элементарной ячейки монослоя составили:  $a = 4,28 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,41 \text{ \AA}$ ,  $t=4^\circ$ , что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа:  $a = 5,0 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,5 \text{ \AA}$ ,  $t=0-9^\circ$  [1]. Были получены оптимизированные структуры малых кластеров (димеров, тримеров, тетрамеров, пентамеров, октамеров и нонамеров), формирующих гексагональный монослой. Для данных ассоциатов были рассчитаны значения термодинамических параметров их образования и кластеризации. На основе расчетных данных были получены корреляционные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации ассоциатов от числа реализуемых в кластерах  $CH \cdots HC$  взаимодействий, а также парных взаимодействий между функциональными группами. Показано, что самопроизвольная кластеризация алифатических спиртов на межфазной поверхности вода/воздух при стандартных условиях возможна для молекул, содержащих не менее 11 атомов углерода в углеводородной цепи, что соответствует имеющимся экспериментальным данным. Предложен путь образования гексагональных монослоев спиртов через преимущественное формирование тримеров и их последующее укрупнение, что также отвечает существующим экспериментальным данным.



**Рис. 1.** Фрагмент монослоя алифатических спиртов (вид снизу)

Также были определены структурные параметры монослоя жирных карбоновых кислот с общей формулой  $C_nH_{2n+1}COOH$  (где  $n$  – варьировали от 7 до 16) на поверхности раздела фаз вода/воздух. На основании проведенных квантово-химических расчетов показано, что молекулы монослоя могут ориентироваться под углом  $t_1=16^\circ$  («наклонный» монослой, см. рис. 2), или под углом  $t_1=2^\circ$  к нормали относительно межфазной поверхности («перпендикулярный» монослой, см. рис.3). Параметры, рассчитанные для обеих структур, хорошо воспр-

роизводят экспериментальные данные. Так, параметры элементарной ячейки моделируемого «наклонного» монослоя составили  $a = 8 - 8.2 \text{ \AA}$ ;  $b = 4.2 - 4.5 \text{ \AA}$  (соответствующие экспериментальные значения –  $8,4 - 8,7 \text{ \AA}$  и –  $4,9 - 5,0 \text{ \AA}$ ); для моделируемого «перпендикулярного» монослоя, указанные параметры составили  $a = 7.7 - 8.0 \text{ \AA}$ ;  $b = 4.6 \text{ \AA}$  (соответствующие экспериментальные параметры –  $8,4 \text{ \AA}$  и  $4,8 - 4,9 \text{ \AA}$ , см. рис.4) [2].

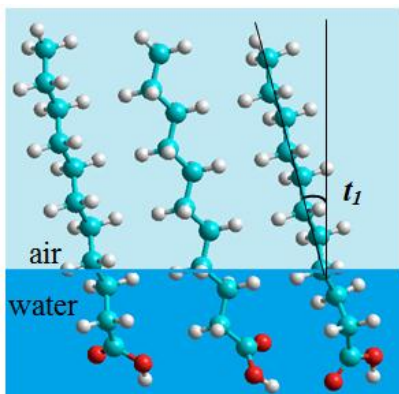


Рис. 2. Фрагмент «наклонного» монослоя карбоновых кислот (вид сбоку)

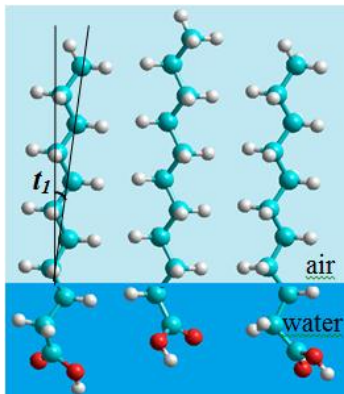


Рис. 3. Фрагмент «перпендикулярного» монослоя карбоновых кислот (вид сбоку)

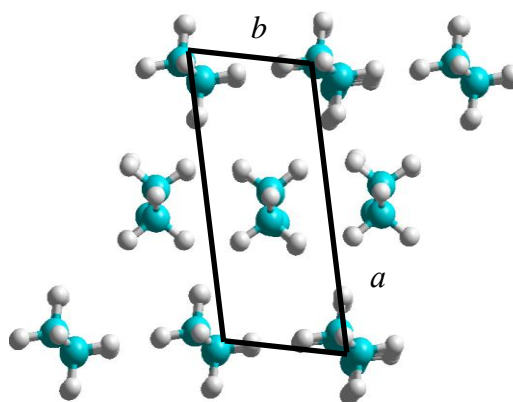


Рис. 4. Фрагмент монослоев карбоновых кислот (вид сверху)

Для обеих структур были рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса их кластеризации. На основе рассчитанных значений были получены корреляционные зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса их кластеризации от числа реализуемых в кластерах  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  взаимодействий, а также парных взаимодействий между функциональными группами. Показано, что самопроизвольная кластеризация карбоновых кислот на межфазной поверхности вода/воздух при стандартных условиях термодинамически выгодна для молекул, содержащих в углеводородном радикале 13 и более атомов углерода (т.е. начиная с тетрадекановой кислоты), что соответствует имеющимся экспериментальным данным. Предложен путь образования монослоя через формирование тримеров, гексамеров на их основе, а затем и более сложных кластеров, которые являются структурными фрагментами монослоя.

#### Литература:

- [1] Kaganer, V., Möhwald, H., Dutta, P. // Rev. Mod. Phys. 1999. – V. 71, No.3. – P. 779-819.  
 [2] Wang, J. L., Leveiller, F., et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. – V.116, No.4. – P. 1192-1204.



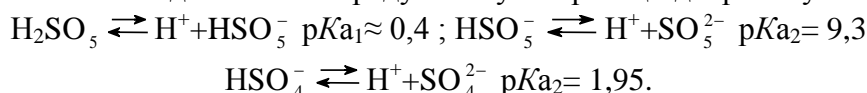
THE DEPENDENCE OF THE OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL OF THE  
SYSTEM PEROXOMONOSULFATE / SULFATE ON pH

Blazheyevskiy M.Ye., Anatska Ya.Yu.  
National University of Pharmacy, Ukraine

ЗАЛЕЖНІСТЬ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА  
СИСТЕМИ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТ/СУЛЬФАТ

Блажеєвський М.Є., Анацька Я.Ю.  
Національний фармацевтичний університет, Україна  
E-mail: Blazejowski@ukr.net

Окиснена,  $H_2SO_5$  та відновлена,  $HSO_4^-$  форми системи пероксомоносульфат/сульфат є відносно слабкою та сильною кислотами відповідно, тому при зміні pH середовища в межах 0-14 реакціям окиснення-відновлення передуватимуть реакції депротонування :



Узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії для системи пероксомоносульфат/сульфат має вигляд (тут заряди частинок та в подальшому опущені, крім деяких принципових випадків) :

$$\sum_{i=0}^2 \alpha_{H_2SO_5} \cdot H_2SO_5 + (2 + \sum_{i=1}^2 i \cdot \alpha_{HSO_4^-} - \sum_{i=1}^2 i \cdot \alpha_{HSO_5^-}) \cdot H^+ + 2\bar{e} = \sum_{i=0}^2 \alpha_{HSO_4^-} \cdot H_2SO_4 + H_2O.$$

Це рівняння являє собою лінійну комбінацію більш простих хімічних та електрохімічних рівнянь, причому функції  $\alpha_{HSO_5^-}$  та  $\alpha_{HSO_4^-}$  виражають парціальні мольні частки хімічних рівнянь депротонізації та утворення цих частинок в узагальненому електрохімічному рівнянні взаємодій. За умов збереження невеликої сталої іонної сили, впливом якої можна знехтувати, рівняння Нернста для оксид-потенціалу системи  $SO_5^{2-}/SO_4^{2-}$  має вигляд:

$$E = E^0_{SO_5^{2-}/SO_4^{2-}, H_2O} + \frac{9}{2} \lg \frac{[SO_5^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} + \frac{9}{2} \lg [H^+]^2.$$

Якщо врахувати, що  $[SO_5^{2-}] = c_s \frac{K_{H_2SO_5}^a K_{HSO_5^-}^a}{[H^+]^2 + K_{H_2SO_5}^a [H^+] + K_{H_2SO_5}^a K_{HSO_5^-}^a}$  ;

$$[SO_4^{2-}] = c_s \frac{K_{H_2SO_4}^a K_{HSO_4^-}^a}{[H^+]^2 + K_{H_2SO_4}^a [H^+] + K_{H_2SO_4}^a K_{HSO_4^-}^a}, \quad p = \sum_{i=1}^2 i \alpha_{HSO_5^-}, \quad q = \sum_{i=1}^2 i \alpha_{HSO_4^-},$$

$$E^0_{H_2SO_5, 2H^+/H_2SO_4, H_2O} = E^0_{SO_5^{2-}, 2H^+/SO_4^{2-}, H_2O} + \frac{9}{2} \lg \frac{K_{H_2SO_5}^a \cdot K_{HSO_5^-}^a}{K_{H_2SO_4}^a \cdot K_{HSO_4^-}^a}, \quad \text{а} \quad \frac{dE}{dpH} = -\frac{9}{2} (2 - p + q),$$

за умов, коли  $c_s(H_2SO_5)/c_s(H_2SO_4) = 1$ , залежність окисно-відновного потенціалу водних розчинів системи пероксомоносульфат/сульфат від pH середовища набуває вигляду [1]:

$$E = E^0_{SO_5^{2-}, 2H^+/SO_4^{2-}, H_2O} - \frac{9}{2} (2 - p + q) \cdot pH + \frac{9}{2} \lg \frac{c_s(H_2SO_5)}{c_s(H_2SO_4)}, \quad \text{або}$$

$$E = E^0_{SO_5^{2-}, 2H^+/SO_4^{2-}, H_2O} - \frac{9}{2} (pK_{H_2SO_5}^a + pK_{HSO_5^-}^a - pK_{H_2SO_4}^a - pK_{HSO_4^-}^a) - \frac{9}{2} (2 - p + q) \cdot pH + \frac{9}{2} \lg \frac{c_s(H_2SO_5)}{c_s(H_2SO_4)}.$$

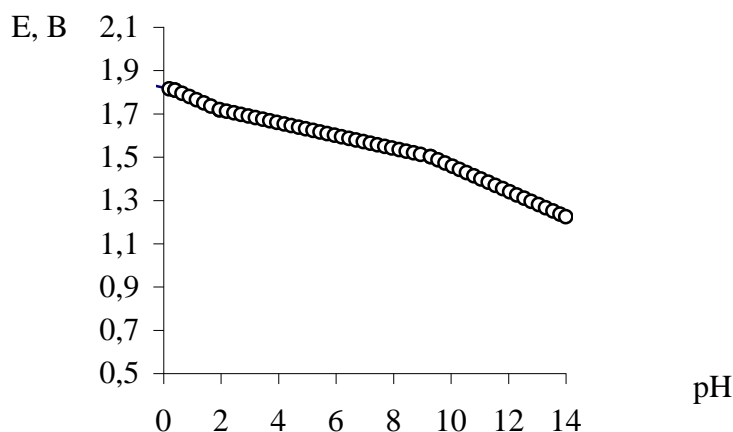
З врахуванням значень функцій  $\bar{p}$  та  $\bar{q}$  електрохімічним рівновагам відповідають такі лінійні функції  $E = f(pH)$ :

$$E = E^0_{SO_5^{2-}/SO_4^{2-}, H_2O} - \frac{9}{2} (pK_{HSO_5^-}^a - pK_{HSO_4^-}^a) - 9 \cdot pH \quad 0,4 \leq pH \leq 1,95$$

$$E = E^0_{SO_5^{2-}/SO_4^{2-}, H_2O} - \frac{9}{2} pK_{HSO_5^-}^a - \frac{9}{2} \cdot pH \quad 1,95 \leq pH \leq 9,3$$

$$E = E^0_{SO_5^{2-}/SO_4^{2-}, H_2O} - 9 \cdot pH \quad 9,3 \leq pH \leq 14.$$

Результати розрахунку  $E$  в залежності від  $pH$  за цими формулами з урахуванням даних праць [2,3] стосовно  $E^0_{SO_5^{2-}/SO_4^{2-}, H_2O}$  та гіпотетичних умов однакових загальних активностей окисненої та відновленої форм системи представлені на рис. Як видно, узагальнене електрохімічне рівняння взаємодії дозволяє врахувати у явному вигляді вклад усіх частинок у процес рівноваги. При зміні  $pH$  розчину змінюється протолітична природа хімічних частинок, а відтак, змінюється і вигляд узагальненого електрохімічного рівняння взаємодії, що і призводить до залежності  $E$  від  $pH$ .



**Рис.** Залежність окисно-відновного потенціалу системи пероксомоносульфат/ сульфат від  $pH$  середовища

Отже, виведені рівняння, по-суті, є аналогічні таким, які були наведені раніше для пероксикислот у працях [4-9], і дозволяють передбачити вигляд залежності електродного потенціалу системи пероксомоносульфат/сульфат від  $pH$ , а відтак здійснити її теоретичне тлумачення.

#### Література :

- [1] Михайлов В.А. Химическое равновесие: учебное пособие/ В.А. Михайлов, О.В. Сорокина, Е.В. Савинкина, М.Н. Давыдова; под ред. акад. РАН А.Ю. Цивадзе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 197 с.
- [2] Steele W. V, and Appelman E. H. // J. Chem. Thermodynam. 1982. –V. 14, N4. P. 337-344.
- [3] Spiro M. // Electrochem. Acta. – 1979. – V. 24. – P. 313-314.
- [4] Блажеєвський Н.Е., Зинчук В.К. //Журн. физ. химии. – 1990. – Т.64, №2. – С. 499 - 501.
- [5] Csányi L.J., Solymosi F.//Acta Chim. Hung. – 1958. – V.14. – P. 275.
- [6] Блажеєвський М. // Вісн. Львів. у-ту. Серія. хім. – 2002. – Вип. 42, Ч. 2. – С. 118-121.
- [7] Блажеєвський М.Є. // Наук. записки Тернопільськ. держ. педагог. універс. Серія: Хімія. – 2003. – Вип. 7. – С. 37-42.
- [8] Коретник О.И., Блажеєвський Н.Е. // “Models and methods of solving formal and applied scientific issues in physico-mathematical, technical and chemical research” Materials digest of the also XXXII International Research and Practice Conference and the II stage of the Championship in physico-mathematical and technical sciences, the III stage of the Championship in chemical sciences (London, September 20-September 25, 2012. London : IASHE. – P. 122-125.
- [9] El Herichi Fatima, Anatska Ya., Blazheyevskiy M. Ye. // Actual Questeions of Development of New Drugs : Abstracts of XX International Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Student (April 25-26, 2013). – Kharkiv. : Publishing Office, 2013. – P. 82.

**EFFECT OF CHANGES IN LOCAL WATER ACTIVITY AND HYDROPHILIZATION OF THE WORKING ELECTRODE TO AN AMPEROMETRIC SENSOR CONVERSION COEFFICIENT**

Linyucheva O.V., Buket O.I., Bludenko A.V., Hodak Ye.V.

National technical university of Ukraine "Kiyv politechnical institute", Ukraine

**ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ АКТИВНОСТИ ВОДЫ И ГИДРОФИЛИЗАЦИИ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОДА НА КОЭФФИЦИЕНТ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА**

Линючева О.В., Букет А.И., Блуденко А.В., Ходак Е.В.

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"

E-mail: a.bludenko@kpi.ua

Амперометрические газовые сенсоры унифицированной серии НТУУ "КПИ" представляют собой электрохимическую систему, состоящую из пропитанных электролитом малополяризуемого вспомогательного электрода и отделенного от него сепаратором газодиффузионного рабочего электрода. Ток в таких системах генерируется за счет электрохимической реакции на границе раздела электродного материала, электролита и газовой фазы в порах рабочего электрода.

Аналитическим сигналом сенсора является генерируемый ток, величина которого прямопропорциональна концентрации  $C$  определяемого компонента:  $I = KC + I_f$ , где  $I_f$  - фоновый ток в отсутствие определяемого вещества,  $K$  - коэффициент преобразования концентрации в ток, являющийся важной технической характеристикой сенсора. Величина  $1/K$  является приведенным диффузионным сопротивлением и складывается из внешнего диффузионного сопротивления, диффузионных ограничений в пристеночном слое сенсора и сопротивления рабочего электрода [1]. Последнее слагаемое в свою очередь состоит из диффузионных ограничений в газовой фазе пористого рабочего электрода, в пленке электролита и кинетического ограничения электрохимической реакции.

Экспериментально определено, что колебания влажности вызывают изменения соотношений этих составляющих и их абсолютных величин. Установлено, что чем больше значение величины сопротивления рабочего электрода среди всех слагаемых, тем больше вклад этих изменений в общее значение  $K$ .

Проведены исследования межфазной границы под влиянием локальных изменений активности воды и гидрофилизации рабочего электрода в потенциостатическом режиме с использованием амперометрических сенсоров унифицированной серии НТУУ "КПИ". Системой дозирования хлоровоздушной смеси являлся кулонометрический дозатор хлора, оснащенный статическим и динамическим гигростатами.

Рабочие электроды сенсоров изготовлены из каталитически активных материалов, имеющих различные толщины оксидных пленок, которые были нанесены золь-гельным методом.

Определено, что на коэффициент преобразования сенсоров, выдержанных в гигростате с активностью воды равной 0,12, влияние оказывает влажность подаваемой газовой смеси, тогда как на сенсоры, выдержанные в гигростате с  $a_{H_2O} = 0,75$  влияние практически не выявлено (Рис.1).

Было определено, что исходная активность воды в электролите равна 0,6, чему соответствует состояние 1 мениска в поре рабочего электрода (Рис. 2). При нахождении сенсора в гигростате с  $a_{H_2O} = 0,12$  происходит испарение воды из электролита и мениск меняет свою геометрию, переходя в состояние 2 (Рис.2), характеризующееся минимальной величиной рабочей поверхности в поре. Подача газовой смеси с более высокой влажностью приводит к затоплению поры раствором электролита, увеличивая площадь токообразующей поверхности и, соответственно, коэффициент преобразования.

Подтверждение влияния влажности на мениск было проведено с помощью анодной и катодной поляризации. При длительном анодировании, за счет протекания реакции с потреб-

лением воды и электроосмоса, происходит отток электролита из рабочего электрода, что приводит к уменьшению площади токообразующей поверхности.

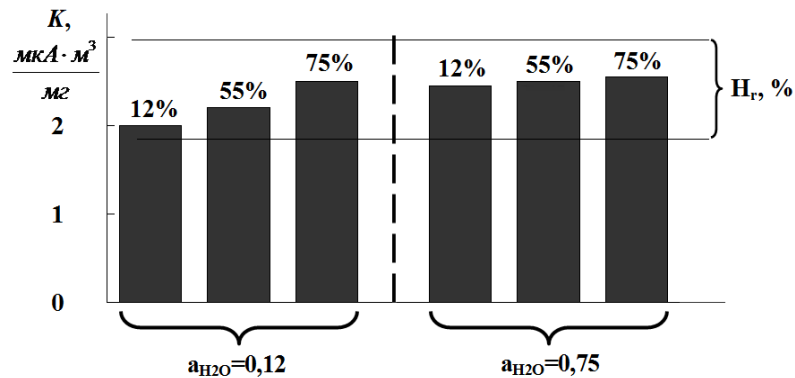


Рис. 1. Зависимость коэффициента преобразования от относительной влажности газовой смеси  $H_r$  после выдерживания сенсоров в гигростате с активностью воды 0,12 и 0,75.

Состояние мениска электролита в порах рабочего электрода сенсора, выдержанного при влажности 75% практически не отличается от исходного (Рис.2). При изменении влажности изменяется высота столба электролита, а форма мениска, а следовательно, и площадь токообразующей поверхности остается неизменной.

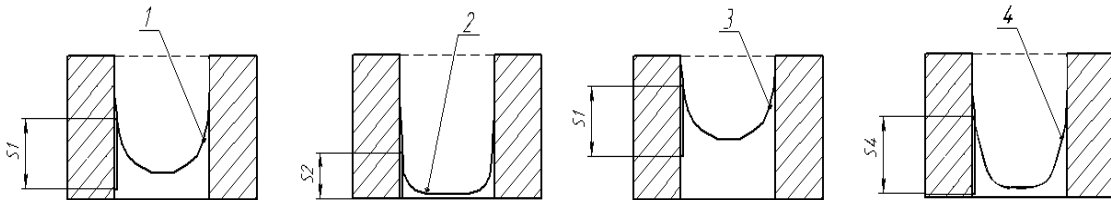


Рис. 2. Токообразующая поверхность  $S$  поры рабочего электрода при различной относительной влажности, %: 1 - 0,6; 2 - 0,12; 3 - 0,75; 4 - форма мениска после анодной обработки.

При сокращении времени анодного воздействия на два порядка наблюдается увеличение  $K$  на 15 - 20% на протяжении 5 минут после окончания обработки. При этом уровень электролита уменьшается лишь в центральной части поры, а на стенках остается утолщенная пленка электролита (Рис. 2).

При катодной поляризации рабочего электрода электрохимическая реакция и электроосмос способствуют накоплению воды в порах рабочего электрода, а это, в свою очередь, не приводит к изменению коэффициента преобразования.

Таким образом, чем больше электролита находится в поре рабочего электрода, тем меньше перепады  $K$ , меньше его зависимость от влажности окружающей среды. С целью предотвращения оттока воды из пор, материалы рабочих электродов гидрофилизировали оксидными слоями. При этом зависимость коэффициента преобразования от толщины оксидного слоя проходит через максимум (Рис. 3). Такой характер зависимости объясняется тем, что оксидный слой малой толщины, имея невысокое электрическое сопротивление, сильно повышает смачиваемость поры электролитом. Дальнейшее наращивание этого слоя приводит к значительному снижению электропроводности, тогда как площадь смачиваемой поверхности остается неизменной.

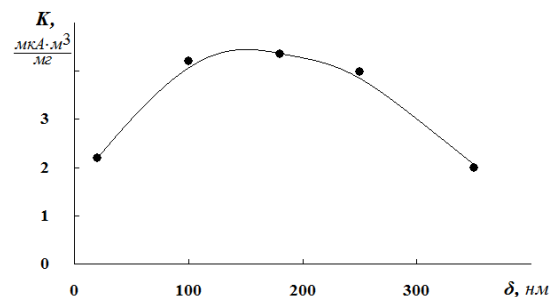


Рис. 3. Зависимость коэффициента преобразования концентрации в токовый сигнал от толщины оксидного слоя на рабочем электроде.

**Литература:**

[1] Чвирук В.П., Недашковский В.А., Линючева О.В., Букет А.И. Массоперенос в амперометрических газовых сенсорах // Электрохимия. – 2006. - №1. – С. 80–90.

**PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF A MIXTURE SOLUTION OF DIFFERENT IONIC SURFACTANTS NATURE AND ANALYTICAL PROPERTIES OF THEIR KOMPLEKSONS WITH DIFFERENT METALS**

Velikonская N., Pereskoka V., Velichko V., Kamkina L.  
National Metallurgical Academy of Ukraine

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ ПРИРОДЫ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ КОМПЛЕКСОНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Великонская Н.М., Перескока В.В., Величко В.В., Камкина Л.В.  
Национальная металлургическая академия Украины  
E-mail: vnatali9@gmail.com

Определение микропримесей редких и рассеянных металлов, таких как германий, ниобий, тантал, гафний, цирконий и др. в объектах окружающей среды и технологических растворах на сегодняшний день окончательно не решен из-за отсутствия достаточно простых и чувствительных тест-методов их определения, сложности и неустойчивости образующихся комплексов. Для определения перечисленных элементов чаще всего используют наиболее чувствительный фотометрический метод анализа. Реактивами, на сегодняшний день соответствующими всем требованиям для фотометрического определения редких и рассеянных металлов являются 2,3,7 – триоксифлуороны (ТОФ) [1].

Для изучения влияния смеси ионо- и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы на химико-аналитические свойства комплексов металлов с различными органическими реагентами измеряли изменение поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) водных растворов ПАВ и их критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) в монорастворах и смесях ПАВ. В результате анализа данных измерений наибольший интерес для изучения представляли смеси цетилпиридиния хлористого (ЦПХ) и моноалкиловых эфиров полиэтиленгликоля (ОС-20). В чистых растворах ЦПХ  $\sigma_{(ККМ)} = 37$  мДж/м<sup>2</sup>, ОС – 20  $\sigma_{(ККМ)} = 40$  мДж/м<sup>2</sup>. Соответственно критические концентрации мицеллообразования ЦПХ -  $5 \cdot 10^{-4}$ М и ОС – 20 -  $3,35 \cdot 10^{-4}$ М [2]. При измерении этих параметров для смесей ПАВ получили изменение величины поверхностного натяжения до  $\sigma_{(ККМ)} = 25$  мДж/м<sup>2</sup> при этом критическая концентрация мицеллообразования оставалась практически неизменной ККМ= $4 \cdot 10^{-4}$ М. Другие изучаемые смеси поверхностно-активных веществ показали очень незначительные изменения поверхностного натяжения.

Отобранную смесь ПАВ при концентрации каждого компонента  $\approx 10^{-3}$ М использовали для сравнительного изучения химико-аналитических свойств комплексов титана, германия, циркония, ниобия, тантала, гафния с некоторыми триоксифлуоронами. Данные полученных измерений для комплексов металлов с фенилфлуороном в присутствии различных ПАВ представлены в таблице.

В таблице приняты следующие обозначения: I – ФФ + ЦПХ; II – ФФ + ОС-20; III – ФФ + ЦПХ + ОС – 20;  $\epsilon$  - молярный коэффициент светопоглощения; Me : ФФ – соотношение металл – реактив (ФФ); диапазон кислотности – концентрация HCl, г-моль/л.

Проведенные исследования взаимодействия редких и рассеянных элементов (германий, цирконий, ниобий, тантал) с триоксифлуоронами в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы (катионной и неионогенной) показали, что в данных системах молярный коэффициент поглощения увеличивается, значительно расширяя область кислотности комплекса, которые образуются, сдвигая ее до более кислых значений. Это в свою очередь способствовало повышению селективности реакций и не вызывало потребности применения спирта. Развитие реакции происходит почти мгновенно и соединения устойчивы продолжительное время (сутки и более).

**Таблица.** Сравнительные химико-аналитические характеристики соединений металлов в присутствии различных ПАВ

Химико-аналит-кая характ-ка	Ge			Zr			Nb			Ta		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
$\epsilon \cdot 10^{-4}$	4,0	17,0	19,0	3,0	10,0	17,0	3,9	5,8	6,9	0,97	3,5	3,7
Me : ФФ	1:2	1:4	1:4	1:2	1:4	1:4	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2
$\lambda$ , нм	480	505	515	480	530	530	460	510	520	500	510	505
Устойчи-вость	~1 ч.	> 1 сут.	> 1 сут.	Не-уст.	>1 сут.	>1 сут.	~2 ч.	~1 сут.	~1 сут.	Не-уст.	>1 сут.	>1 сут.
Диапазон кисти	1,5-2,0	2,5-3,5	2,0-4,0	2,0	2,0-3,0	2,0-4,0	0,1 - 2,0	0,1 - 2,0	0,1 - 2,0	0,1 - 2,0	0,1 - 2,0	0,1 - 2,0

**Литература:**

- [1] Назаренко В.А. Триоксифлуороны / В.А.Назаренко, В.П.Антоненко.- М. : Наука, 1973. – 182 с.
- [2] Поверхностно-активные вещества: справочник / [под.ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого]. - Химия, 1979. – 376с.
- [3] Великонская Н.М. Изучение и аналитическое применение реакции взаимодействия германия с фенилфлуороном в присутствии поверхностно-активных веществ / Н.М. Великонская, В.В. Величко, Л.В. Камкина / Вопросы химии и химической технологии. – 2009.- №3.- С.122-124.

**THERMODYNAMICAL CHARACTERISTICS OF DISSOLUTION  
OF 3-(2-FURYL) PROPENIC ACID IN CERTAIN ORGANIC SOLVENTS**

Velychkivska N.I., Horak Yu.I., Sobechko I.B., Raevskyy Yu.A., Van-Chin-Syan Yu.Ya.

National Lviv Polytechnic University, Ukraine

E-mail: velnadya@gmail.com

3-(2-furyl) propenic acid is used as a functional monomer in polymerization processes, so the research of the heat effects of its dissolution in organic media of various polarity is an important task of modern research in the field of thermodynamics of solutions.

3-(2-furyl) propenic acid was obtained via reaction of furfural with malonic acid. Obtained product was purified by double recrystallization from ethanol, and DTA confirmed the identity of the substance. Acetonitrile, dimethylketone and benzene were used as solvents. They were purified by fractional distillation, followed by the identification of their refractive indexes. Also, the content of the main component was determined by gas chromatography and it wasn't less than 99.9%.

Acid was dissolved in a sealed glass vial with a teflon stirrer and thermometer. Temperature in the vial was maintained with accuracy of  $\pm 0.1$  K. The rotation frequency of the agitator corresponded to the complete dispergation of the solid phase. In previous experiments we determined that at the selected mode of mixing, measurable difference in solubility rates disappears within 40-45 minutes in all solvents. Saturation of the solution was carried out during 60 minutes under constant agitation in every following experiment.

To confirm the establishment of dissolution equilibrium, experiments were performed at mode of increased and lower temperatures. The absence of hysteresis loops in the curves of temperature dependence of the solubility confirms the achievement of the equilibrium.

The solubility of the 3-(2-furyl) propenic acid was determined by gravimetric method with accuracy of  $\pm 0.0002$  g.

Experimental data were processed by method of the least squares, using Schrader's equation [1]:

$$\ln N_2 = -\Delta_{\text{sol}}H/RT + \Delta_{\text{sol}}S/R \quad (1)$$

and obtained results are shown in the table below.

**Table 1.** Thermodynamic parameters of dissolution of 3-(2-furyl) propenic acid in certain organic solvents

Solvent	Interval of measurements		A	- B, K <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{sol}}H$ kJ/mol	$\Delta_{\text{sol}}S$ kJ/(mol·K)
	T <sub>1</sub> -T <sub>2</sub> , K	N <sub>2</sub> , %				
Acetonitrile	277.4-323.2	0.7-4.5	8.00±0.24	3567±75	29.66±0.62	66.5±4.5
Benzene	288.5-325.1	0.4-3.4	11.6±0.39	4867±98	40.46±0.95	96.4±3.2
Dimethyl- ketone	275.6-322.5	5.58-15.71	4.39±0.22	2012±64	16.73±0.53	36.5±1.8

It has been shown that heat of dissolution of 3-(2-furyl) propenic acid decreases when polarity of the solvent increases.

**Literature:**

- [1] Eremin V., Kargin S., Uspenska I. and others. //Fundamentals of Physical Chemistry. Theory and task // Moscow: "Examination" Publishing House. 2005. -P-480.  
 [2] Stronkin A.V, Lilich LS. // Chemistry and thermodynamics. 1964. -P- 264.  
 [3] Dadashev A.D. // Thermodynamics of Surface Phenomena // Publ. 2 Fixed. 2008. -P- 208.

QUANTUM CHEMICAL STUDY THE INHIBITION EFFICIENCY THE PLANT EXTRACT AS VOLATILE CORROSION INHIBITOR

Vorobyova V.I., Chygyrynets' O.E.

National technical university of Ukraine "Kiyv politechnical institute"

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО ЭКСТРАКТА КАК ЛЕТУЧЕГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

Воробьева В.И., Чигиринец Е.Е.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

E-mail: viktorkathebest@yandex.ru

Летучие ингибиторы атмосферной коррозии (ЛИАК) находят широкое применение в практике защиты черных и цветных металлов преимущественно при транспортировке хранении изделий и полуфабрикатов. Значительная часть разработанных в прошлом ЛИАК не отвечают современным экологическим требованиям, поэтому актуальным вопросом является разработка новых составов летучих ингибиторов с высокой эффективностью действия, отвечающие как экологическим там и экономическим требованиям. Важную роль при разработке новых ЛИАК играют простота синтеза и доступность сырья для их производства. Поэтому целесообразным является создание новых ЛИАК на основе крупнотоннажных отходов или полупродуктов, содержащих активные ингибирующие компоненты. Авторами установлено, что перспективным сырьем для создания противокоррозионных композиций ЛИАК являются шишки хмеля (*Humulus lupulus*). Изопропанольный экстракт шишек хмеля обеспечивает высокую, но не достаточную ингибирующую способность при защите металла от атмосферной коррозии (~70 %), поэтому целесообразным является разработка смесевых композиций ЛИАК с повышенной эффективностью действия. Для создания композиционных ЛИАК необходимым является исследование компонентного состава летучих фракций изопропанольного экстракта шишек хмеля, что и явилось целью работы.

Методом хромато–масс–спектрального анализа установлено, что в состав газопаровой фазы входят: терпеноиды; сапонины и тритерпеновые сапонины, кетони, фенольные соединения, представленные флавоноидами, а так же карбоновые и фенолкарбоновые кислоты. Основными компонентами являются кумарин(а), фурфурол (б), тимол (в), гераниол (г), сиреневый альдегид (д), карвакрол (е), 2-тридеканон (ж). В работе методом квантово-химических расчетов исследованы адсорбционная способность и сила взаимодействия основных компонентов (рис.1), входящих в состав исследуемого экстракта, с поверхностью железа. Были получены индексы химической реакционной способности, и расчет электронных молекулярных параметров основных компонентов изопропанольного хмелевого экстракта.

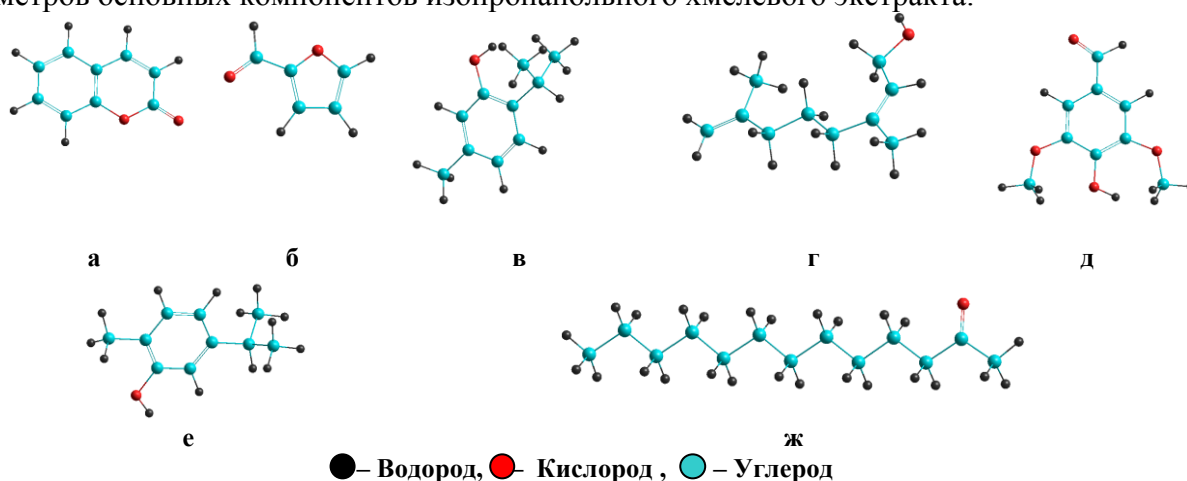


Рис. 1. Молекулярная структура основных летучих соединений экстракта шишек хмеля



**THE CHARACTER OF ADSORPTION CO-OPERATION OF ORGANIC SORBATS WITH SURFACE OF SLAG**

Grayvoronskaya I., Khobotova E.

Kharkov National Automobile and Highway University, Ukraine

**ХАРАКТЕР АДСОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОРБАТОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ШЛАКА**

Грайворонская И.В., Хоботова Е.Б.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Украина

E-mail: chemistry@khadi.kharkov.ua

При решении практических задач адсорбционной очистки сточных вод необходимо правильно подобрать партнеров для реализации различных видов межмолекулярных взаимодействий.

В случае адсорбции молекул органических соединений из водных растворов на межфазной границе «сорбент–жидкость» удерживаются молекулы обоих компонентов раствора. В качестве сорбента выбран металлургический шлак Побужского ферроникелевого производства (ПФНК) с основным минералом диопсидом [1]. Данный шлак является гидрофильным, он может поглощать органические соединения за счет неспецифических и специфических взаимодействий. К неспецифическим относятся дисперсионное и индукционное взаимодействия. К специфическим межмолекулярным взаимодействиям относят ориентационное, водородную, донорно-акцепторную связи и кулоновское межмолекулярное взаимодействие. Подобная классификация межмолекулярных взаимодействий [2] и соответствие сорбентов и сорбатов определенным группам способствует правильному выбору сорбентов и увеличению селективности сорбционной очистки вод. Чем более специфичным будет взаимодействие «сорбент–сорбат», тем более эффективна будет сорбция и больше степень очистки вод.

В шлаках на основе силикатов (диопсида  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ) положительный заряд сосредоточен в выдвинутых на поверхность катионах малого радиуса, отрицательный заряд распределен в больших комплексных анионах  $\text{SiO}_4^{2-}$ . Напряженность создаваемого ионами электростатического поля над поверхностью шлака сравнительно велика, поэтому значительна специфичность таких солей по отношению к адсорбции полярных молекул. В данном случае адсорбционное взаимодействие поверхности шлаковых частиц и органических сорбатов: метиленового синего (МС) [3], метилвиолета (МВ), Конго Красного (КК), фенола, *n*-нитрофенола, анилина, *n*-нитроанилина и поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляет комбинацию неспецифических взаимодействий и специфического электростатического ориентационного взаимодействия. Рассмотренные адсорбируемые соединения согласно классификации сорбатов [2] относятся к двум различным группам, свойствами которых являются: полярность молекул, наличие фрагментов с неподеленными электронными парами или  $\pi$ -связями, доступность периферических полярных групп, концентрация электронной плотности на одном из центров (амины).

Обнаруженные методом ИК-спектрофотометрии [4] на поверхности диопсидового шлака полярные функциональные силоксановые группы Si–O–Si образовались при высокотемпературной обработке силикатов. Гидроксильные группы –ОН, регистрируемые после химической активации шлака в водных растворах щелочей и кислот, являются частью силанольных групп Si–ОН. Молекулярная специфическая адсорбция, особенно образование водородных связей, определяется концентрацией, расположением и доступностью для адсорбирующихся молекул поверхностных силанольных групп и их соотношением с силоксановыми группами. Гидроксилированная силикатная поверхность шлака специфически адсорбирует полярные органические молекулы.

Основной по своим химическим свойствам краситель МС, у которого окрашенный ион заряжен положительно, адсорбируется преимущественно на электроотрицательных (кислотного характера) адсорбентах, к которым относятся силикаты и алюмосиликаты. Данная полярная адсорбция сопровождается обменом ионами между сорбентом и раствором, то есть

является обменной адсорбцией. В раствор переходят катионы металлов, чаще всего натрия, компенсируя заряд ионов хлора  $MS$ , оставшихся в растворе. Удерживание крупного иона красителя на поверхности сорбента осуществляется, вероятнее всего, дисперсионными силами.

Адсорбируемые ароматические соединения обладают достаточно большим постоянным дипольным моментом  $\mu$  [5]. В данном случае дополнительно проявляется их индукционное электростатическое взаимодействие с поверхностью адсорбента.

Увеличение величины адсорбции для ПАВ и органических красителей по сравнению со слабыми ароматическими электролитами связано с наличием адсорбированных ассоциатов, которые формируются при концентрациях ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Таким образом, исходя из позиций межмолекулярных взаимодействий, металлургический шлак является эффективным адсорбентом изученных сорбатов. Доля вклада специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции в данном случае зависит от стерических факторов и химического строения молекул сорбатов. Большая энергия адсорбции обеспечивает высокую ее селективность для молекул, отличающихся по электронной конфигурации. Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что основными типами взаимодействия «сорбат – адсорбент» являются:

- дисперсионное взаимодействие между атомами адсорбента и углеродным скелетом молекул сорбатов, энергия которого тем больше, чем более многоэлектронными системами являются адсорбируемые молекулы. На примере адсорбции *n*-нитроанилина оценен вклад дисперсионного взаимодействия в осуществление адсорбции, составляющий около 80 %;
- межмолекулярная водородная связь между функциональными группами органических молекул и поверхностью адсорбента;
- водородная связь между  $\pi$ -электронами бензольного кольца и силанольными группами поверхности адсорбента;
- образование ионных пар между функциональными группами поверхности и протонированными функциональными группами недиссоциированных молекул сорбатов;
- электростатическое индукционное и ориентационное взаимодействие при диссоциации функциональных групп поверхности адсорбента и молекул сорбатов.

#### **Литература:**

- [1] Хоботова Э.Б. Изучение условий активации шлакового сорбента // Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер // Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки, 2009. – Вип. 2. – С. 400-406.
- [2] Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. – М.: Высшая школа, 1986. – 360 с.
- [3] Хоботова Э.Б. Изучение адсорбции метиленового синего ферроникелевыми шлаками // Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская // Человек-Природа-Общество: теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии. Вып. 4. – Симферополь: НИЦ КИПУ. – 2011. – С. 108-110.
- [4] Грайворонская И. Повышение эффективности адсорбции – повышение экологической безопасности производственных процессов / И. Грайворонская, Э. Хоботова, В. Даценко, И. Марченко, В. Медникова, А. Бородкина // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. – Харків – 2011. – № 944. Вип. 6 – С. 98-103.
- [5] Осипов О.А. Справочник по дипольным моментам / О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарновский, 3 изд. – М.: Высшая школа, 1971. – 416 с.

**SOME TRIAZOLE DERIVATIVES SORPTION FROM AQUEOUS-ORGANIC SOLUTIONS**

Dzhabieva S.A., Kurbatova S.V.  
Samara State University, Russia

**СОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛОВ ИЗ ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**

Джабиева С.А., Курбатова С.В.  
Самарский государственный университет, Россия  
E-mail: curbatsv@samsu.ru, sarha@list.ru

За последние годы одно из ведущих мест в решении задач установления взаимосвязи между строением и физико-химическими характеристиками веществ занимают хроматографические методы анализа, позволяющие осуществлять одновременное разделение, идентификацию компонентов сложных смесей, а также оценивать влияние их строения на хроматографическое удерживание, и, следовательно, на многие физико-химические свойства. Применение хроматографических методов к изучению новых, впервые синтезированных и, таким образом, практически неисследованных соединений сложного строения не только открывает возможности систематизации данных по хроматографическому удерживанию ароматических гетероциклов, но и более полному пониманию процессов, протекающих в водноорганических растворах этих сложных веществ.

В настоящей работе исследована сорбция 10 впервые синтезированных производных бензотриазола на октадецилсиликагеле (ОДС) и сверхсшитом полистироле (ССПС). Производные бензотриазола интересны в качестве объектов исследования, прежде всего, своей полифункциональностью, присутствием в молекуле нескольких сорбционно-активных центров, возможностью проявления электронодонорных и электроноакцепторных свойств. Кроме того, нередко азотсодержащие органические соединения могут проявлять высокую биологическую активность, благодаря чему используются в качестве структурных компонентов фармацевтических препаратов.

По результатам хроматографического эксперимента была выявлена низкая сорбционная способность этих соединений на ОДС, что обусловлено высоким родством исследованных соединений и природой подвижной фазы. При высокой концентрации ацетонитрила данные вещества удерживаются слабо, уменьшение концентрации модификатора до 50% и менее приводит к возрастанию значений фактора удерживания некоторых производных по сравнению с бензотриазолом в 1.5 – 4 раза. В случае же использования в качестве сорбента ССПС наблюдается высокая сорбируемость исследованных веществ. Существенное увеличение величин удерживания может быть связано усилением взаимодействия за счет присутствия неподеленных электронных пар на атомах азота бензотриазольного фрагмента, способных к взаимодействию с  $\pi$ -системой ССПС. Ароматичность производных бензотриазола также способствует реализации  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий с сорбентом. Наличие таких взаимодействий, кроме того, приводит к большей селективности ССПС по сравнению с ОДС.

Для оценки характера процессов, протекающих при растворении производных бензотриазола в смеси вода – ацетонитрил, нами было проведено кондуктометрическое исследование. Как известно, проводимость неводных растворов составляет особый случай электрической проводимости, поскольку большинство растворителей характеризуются меньшей диэлектрической постоянной, чем вода. Кроме того, неводные растворители обладают большей вязкостью, что сопровождается снижением подвижности иона. Результаты эксперимента показали, что на графиках зависимости удельной электрической проводимости от концентрации ацетонитрила в водно-ацетонитрильных растворах производных бензотриазола наблюдаются точки экстремума, что, вероятно, является результатом неустойчивых кинетических ориентаций ассоциируемых молекул в смеси. Последующее снижение значений удельной электрической проводимости растворов этих веществ может быть объяснено вероятной ассоциацией ионных образований.

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES AT THE ELECTRODE / ELECTROLYTE  
INTERFACE PSEUDOCAPACITOR**

Oleg Zagrebelnyy, Alexandra Ivanova, Maxim Arsentjev, Olga Shilova, Irina Kruchinina  
Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА  
ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРА**

Загребельный О.А., Иванова А.Г., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А., Кручинина И.Ю.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного  
Знамени Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова  
Российской академии наук (ИХС РАН)  
E-mail: agp-13@inbox.ru

Синтезируемые и исследуемые нами нанокompозитные материалы для инновационного суперконденсатора с псевдоемкостным эффектом должны обеспечить конкурентоспособность устройства с находящимися в широком производстве углеродными суперконденсаторами, если будут достигнут приемлемый уровень таких характеристик псевдоконденсатора, как: удельная емкость, рабочее напряжение, низкий уровень саморазряда. Для получения оптимальных электрофизических свойств энергонакопительной системы необходимо понимание процессов, проходящих на границе раздела фаз электрод, где поверхностный слой – нанокompозит из оксидов переходных металлов, электролит (органический – неорганический). Известно, что накопление заряда псевдоконденсатора происходит за счет не только двойного электрического слоя, но также с участием быстрых обратимых окислительно-восстановительных реакций на поверхности электрода [1], что увеличивает емкость устройства более чем в 10 раз. Однако особенности механизма накопления, форма участия оксидного слоя, ионов электролита при заряде, разряде и саморазряде до конца не изучены.

В нашей работе мы рассматриваем влияние типа нанокompозита (включение электропроводящих добавок), электролита, подложки на физико-химические процессы проходящие на электродной поверхности в электролите псевдоконденсатора, где емкость оксидного слоя более 200 Ф/ г [2].

**Литература:**

- [1] D.Xue et al., *Funct.Mater.Lett.* 4 (2011), pp. 57-60
- [2] Иванова А.Г., Загребельный О.А., Цигас А.А., Шилова О.А. Синтез и электрофизические свойства оксидного слоя псевдоконденсатора// *Журнал физ. и хим. стекла*, Т.38, 2012, №6 (письма в редакцию), с. 433-439

## EFFECTS OF INFLUENCE OF COMPOSITION OF SOLUTION ON CORROSION AND ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION OF ALLOYS OF ALUMINIUM AND IRON IN THE HYDRODYNAMIC MODE

Opaleva N.S.<sup>1</sup>, Sidorenko D.S.<sup>2</sup>, Tulskiy G.G.<sup>2</sup>, Kalugin V.D.<sup>3</sup>, Tiutiunik V.V.<sup>3</sup>, Borodkina A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> V.N. Karasin Kharkiv National University, Ukraine

<sup>2</sup> National technical university «KhPI», Ukraine

<sup>3</sup> National university of civil defense of Ukraine, Ukraine

## ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Опалева Н.С.<sup>1</sup>, Сидоренко Д.С.<sup>2</sup>, Тульский Г.Г.<sup>2</sup>, Калугин В.Д.<sup>3</sup>,

Тютюник В.В.<sup>3</sup>, Бородкина А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

<sup>2</sup> Национальный технический университет «ХПИ», Украина

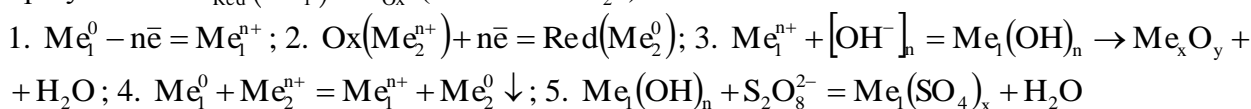
<sup>3</sup> Национальный университет гражданской защиты Украины, Украина

E-mail: s\_dmitriy@i.ua

Алюминий и железо являются термодинамически активными металлами и поэтому довольно интенсивно реагируют с водными растворами кислот, щелочей, солей. В зависимости от состава раствора химическое окисление в межфазном слое сопровождается образованием новых структур электроактивных частиц (интермедиатов) и фаз, которые могут существенно изменить кинетику процесса растворения металла.

Принципиально новые результаты изучения кинетики могут быть получены для этих металлов в условиях гидродинамического массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое. Специфика межфазных процессов химического растворения и осаждения по различным механизмам и продуктов реакции оказывает решающее влияние на характер зависимостей  $V_{Me} - \omega$  ( $V_{Me}$  – скорость растворения металла,  $\omega$  – скорость вращения стержня-образца), на которых могут наблюдаться как эффекты ускорения, так и торможения.

Поэтому целью данных исследований явилось установление закономерностей растворения сплавов Al и Fe в условиях интенсивного массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое и влияние этих процессов на скорость химического растворения металлов (АДО, АМЦ, Ст. 45) в растворах различной природы. Электрохимические процессы на поверхности металлического вращающегося образца в растворах различных составов протекают при условии  $E_{Red}^0(Me_1^0) < E_{Ox}^0$  (включая  $Me_2^{n+}$ ):



Предполагается, что при условии  $(dC_{Me_1}/d\tau) > (dC_{Me_2}/d\tau)$  образуются защитные слои (новая фаза). Для их разрушения необходимо присутствие в растворе активаторов и окислителей. В условиях  $(dC_{Me_1}/d\tau) \approx (dC_{Me_2}/d\tau)$ , когда в растворе в качестве окислителя присутствуют ионы металла ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), реакция электрохимической коррозии протекает интенсивно по механизму прямого контактного обмена.

В рамках поставленной цели исследования получены следующие экспериментальные результаты:

1. В растворах  $H_2SO_4$  (0,1; 1,0; 3,0M) с добавлением в эти растворы  $NaCl$ ,  $Pb(As)_2$ ,  $CuSO_4$  в интервале  $\omega = 0 - 1500$  об./мин. растворения АДО и АМЦ не установлено. Однако при введении в раствор комбинированного состава ( $H^+$ , активатор –  $Cl^-$  – ионы,  $Pb^{2+}$  – или  $Cu^{2+}$  – катионы, окислитель –  $S_2O_8^{2-}$ ) наблюдается интенсивная коррозия Al-содержащего сплава. В этих условиях процесс растворения реализуется, вероятнее всего, через непосредс-

твенное окисление Al–основы до образования растворимой соли  $Al_2(SO_4)_3$ , а в катодном процессе разряжаются  $Pb^{2+}$  – или  $Cu^{2+}$  – ионы до  $Pb^0$  или  $Cu^0$ .

2. В щелочных растворах (NaOH (M): 0,3; 1,0; 3,0) и с добавками в них NaCl,  $Na_2S_2O_8$ , NaAc процессы самопроизвольной ионизации АД0 и АМЦ осуществляются в широком интервале значений  $\omega$ , что можно объяснить ускорением процесса комплексообразования растворимых  $[Al(OH)_4]^-$  – частиц. Характер  $V_{Me} - \omega$  – зависимостей для всех концентраций NaOH имеет незначительную тенденцию к снижению (после достижения некоторого максимума  $V_{Me}$  в интервале  $\omega = 100 - 300$  об./мин.). Повидимому, в этих случаях можно говорить об формировании сбалансированной (по V образов. и V разруш.) пленки  $Al_2O_3$  ( $Al(OH)_3$ ), которая стабилизирует процесс окисления Al–основы.

3. Исследования реакции электрохимического растворения по типу прямого контактного обмена выполнены на примере системы  $Fe/Cu^{2+}$  –,  $H_3O^+$  –,  $H_2O$ . Для сплава железа – Сталь 45 в растворах 0,1M HCl, с добавками активатора (NaCl), окислителя ( $Na_2S_2O_8$ ) и ингибитора ( $(CH_2)_2(OH)_2$  – ЭГ), установлено во всех растворах увеличение скорости растворения металла ( $V_{Me}$ ) с увеличением  $\omega$  образца. Скорость травления Ст. 45 в 0,51M NaCl, напротив – близка к нулю. В то же время, в растворе 0,1M HCl + 0,51M NaCl  $V_{Me}$  несколько увеличивается во всем диапазоне  $\omega$ , а добавки 8,4M ЭГ, как и ожидается, снижают  $V_{Me}$  почти вдвое. При введении в раствор 0,1M HCl добавок 0,51M NaCl + 0,10M  $Na_2S_2O_8$  скорость травления Ст. 45 с увеличением  $\omega$  возрастает на порядок.

4. Из предыдущего рассмотрения ясно, что система Ст.45/ $Cu^{2+}$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_2O$  представляет особый интерес. Исследование ее показало, что с увеличением концентрации  $Cu^{2+}$  – ионов с 0,05 до 0,50M зависимость  $V_{Me} - \omega$  проходит через максимум, потом снижается и выходит на плато. Из этих опытов следует, что процесс химического контактного обмена на Fe–сплаве в кислых средах, в условиях гидродинамического воздействия на межфазную зону, сопровождается явлением частичного проявления эффекта гидродинамического ограничения скорости растворения металла, природа которого связана с эффектом отталкивания реакционно-активных частиц от поверхности образца [1].

Таким образом, процессы коррозионно-электрохимического растворения металлов (АД0, АМЦ, Ст. 45) в щелочных и кислых средах, в силу проявления определенных физико-химических факторов в межфазном слое, сопровождаются явлениями частичного снижения скорости растворения (после достижения максимального значения в режиме ламинарного потока) в условиях гидродинамического воздействия на межфазную зону.

Результаты проведенных исследований имеют исключительное значение для оценки сроков безаварийной службы оборудования различного технологического назначения при эксплуатации его в условиях различных коррозионных сред, в которых могут присутствовать часто неконтролируемые добавки активаторов, окислителей, ускорителей различной природы. С использованием этих данных могут быть рассчитаны степень вероятности и сроки возникновения техногенных чрезвычайных ситуаций на производствах, использующих химико-технологическое оборудование общего и специального назначения.

#### Литература:

- [1] Калугін В.Д. Особливості прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості хімічного осадження срібла в розчинах з різними відновлювачами / В.Д. Калугін, В.В. Лук'яненко, Н.С. Опалева, О.В. Сидоренко, О.А. Бешенцева // Укр. хим. журнал. – т. 78. - № 11. – 2012. – С. 35 – 40.

# PROTOLYTIC EQUILIBRIA OF INDICATOR DYES IN REVERSED CATIONIC SURFACTANT-BASED MICROEMULSIONS

Kamneva N.N., Mchedlov-Petrosyan N.O.

Kharkov V.N. Karazin National University, Ukraine

## ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ИНДИКАТОРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ОБРАЩЁННЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЯХ НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО ПАВ

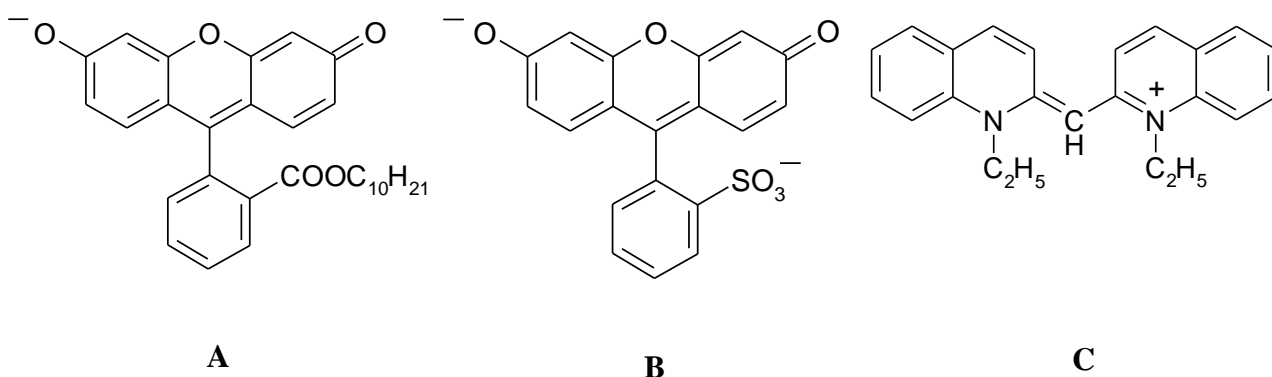
Камнева Н.Н., Мчедлов-Петросян Н.О.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина

E-mail: kamneva@karazin.ua

В докладе рассматриваются кислотно-основные равновесия индикаторных красителей различных типов заряда в обращённых микроэмульсиях на основе бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ). В качестве непрерывной фазы использовали гексан, циклогексан и трихлорметан; в случае использования первых двух растворителей солюбилизация воды обеспечивалась добавлением ко-ПАВ: бутан-1-ола и октан-1-ола соответственно.

При помощи спектрофотометрического метода исследовано поведение *n*-децилфлуоресцеина (А), сульфолфлуоресцеина (В) и псевдоизоцианина (С) в широком интервале рН нанодисперсной воды, депротонированные формы которых представлены ниже.



Кислотность водной фазы варьировали при помощи растворов HCl и NaOH, а также буферных смесей: ацетатных, фосфатных и боратных. Ионная сила составляла как правило 0.05 моль/л и создавалась рассчитанными добавками бромида натрия. На основе проведённых исследований рассчитаны значения показателей так называемых кажущихся (apparent) значений констант ионизации,  $pK_a^{app}$ . Как обычно в таких случаях, значения рН условно приравнивали значениям рН водных растворов, вводимых в систему в ходе приготовления микроэмульсий.

В отличие от многократно исследованных обращённых микроэмульсий на основе анионного ПАВ Аэрозоля ОТ, в системах обсуждаемого типа не удаётся получить высоких значений молярного отношения  $W = \text{вода} : \text{ПАВ}$ . В представленной работе наибольшее значение составляло  $W = 10$ . Другой особенностью, обусловленной наличием в большинстве изученных систем дополнительного компонента (ко-ПАВ), является возможность распределения как индикаторов (в молекулярных формах либо в виде ионных ассоциатов с ионами буферных смесей либо с ЦТА<sup>+</sup>), так и самих компонентов буферных смесей.

В докладе обсуждается влияние состава исследованных коллоидных систем на значения  $pK_a^{app}$  индикаторных красителей.

**THE CALCIUM OXALATE STONE – COMPLEXON INTERACTION: SOLUBILITY  
ELECTRONIC MICROSCOPY AND X-RAY SPECTRAL STUDIES**

Kustov A.V.<sup>1,2</sup>, Smirnova N.L.<sup>1,2</sup>, Krest`yaninov M.A.<sup>1,2</sup>, Gusakova S.V.<sup>4</sup>,  
Strelnikov A.I.<sup>3</sup>, Solomatnikov I.A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Russian Federation

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russian Federation

<sup>3</sup>Ivanovo State Medical Academy, Russian Federation

<sup>4</sup>Belorussian State University, Belarus

E-mail: kustov@isuct.ru

Abnormal biomineralization in the urinary tract afflicts patients worldwide. From 3 to 14 % of the population in Europe and the United States suffer from renal stones formation, most of which are composed of calcium oxalate hydrates or their mixtures with apatites [1-3]. Being attached to the epithelial tissue of a human kidney, large calcium aggregates often pose significant problems for modern little invasive removal techniques [3, 4]. We have studied how complex formation between calcium and ethylenediaminetetraacetate- or citrate-ions influences a surface texture, composition and the size of passed calcium oxalate-phosphate and calcium oxalate renal stones. The effect of the high-energy wave treatment on chemolysis of calcium oxalate monohydrate renal stones in a model reaction cell has been also examined. The four-hour concrement treatment by sodium citrate or ethylenediaminetetraacetate aqueous solutions affects strongly the stone texture and provides mass loss of 6-15 %. We have found a significant decrease of the calcium and phosphor content on a concrement surface and formation of appreciable cracks.

For calcium oxalate renal stones the stone mass loss during the chemolytic irrigation is found to be significantly lower. Although significant changes are easily viewed by electronic microscopy, appreciable cracks on the surface are not detected. The results of X-ray microanalysis show that even after ten-hour chemolysis, complete demineralization of a surface of such stones does not appear to be reached. Nevertheless, solubility is large enough for removing small residual concrements arising after the shock-wave treatment of pure calcium oxalate stones. In fact, our recent estimation does indicate that fragments of calcium oxalate stones expelled from a urinary tract after extracorporeal shock-wave lithotripsy become much better soluble in mixed chemolytic solutions. The stone mass loss for such fragments reaches 10 percents for the two-hour treatment.

Thus, our results do indicate that the Ca-complexon interaction can be effectively applied for disrupting calcium renal stones and especially residual concrements, which frequently occurs after a surgical operation or the extracorporeal shock-wave lithotripsy. This study provides a quantitative physico-chemical basis for this rather a slightly invasive therapy.

*The authors gratefully acknowledge partial support of this work by  
the Russian Foundation for Basic Researches (grant N 08-03-12053-ofr) and  
Carl Zeiss company through the grant for young scientists*

**References:**

- [1] Curham G.C. Epidemiology. In: Rao P.N., Preminger G.N., Kavanagh J.P. (eds) Urinary Tract Stone Disease, Springer, London Dordrecht Heidelberg New York, 2011, pp. 3-8.
- [2] Ouyang J.M., Duan L., Tieke B. Effects of carboxylic acids on the crystal growth of calcium oxalate nanoparticles in lecithin-water liposome systems. Langmuir 2003, 19, 8980-8995.
- [3] Daudon M., Bazin D., Gilles A. et. al. Examination of whewellite kidney stones by scanning electron microscopy and powder neutron diffraction techniques. J Appl Crystallogr. 2009, 42, 109-115.
- [4] Tiselius H.G. Chemolytic treatment of patients with urinary tract stones. In: Rao P.N., Preminger G.N., Kavanagh J.P. (eds) Urinary Tract Stone Disease, Springer, London Dordrecht Heidelberg New York, 2011, pp. 627-637.



# INVESTIGATION OF THE EFFECT OF FERROCENE AND ITS DERIVATIVES AS VOLATILE CORROSION INHIBITORS BY USING QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

Chygyrynets E.E., Vasilkevich A.I., Mitina L.I.  
National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ КАК ЛЕТУЧЕГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Чигиринец Е.Э., Василькевич А.И., Митина Л.И.  
Национальный технический университет Украины «Киевский Политехнический Институт»  
E-mail: liliya.mitina@yandex.ru

Временная защита от коррозии предназначена для предотвращения коррозии металлической поверхности оборудования при транспортировке и хранении. Существует много типов методов временной защиты. Одним из наиболее эффективных и удобных методов для временной защиты от атмосферной коррозии является применение летучих ингибиторов коррозии (ЛИК). ЛИК содержат антикоррозионные вещества, которые распространяют свои свойства ингибирования коррозии на металлическую поверхность путем испарения в пределах замкнутого пространства. Поэтому выбор химических соединений для ЛИК зависит от давления их насыщенных паров и защитной способности сформированной пленки. Использование органических веществ является наиболее экономичным способом защиты металлов от коррозии. Известны многочисленные исследования по изучению механизма ингибирования коррозии алифатическими аминами, циклическими аминами и их солями для различных промышленных металлов и сплавов. С учетом выше описанного целью данной работы является выбор эффективных веществ ЛИК и исследование их противокоррозионных свойств.

Особого внимания заслуживают дициклопентадиеновые соединения переходных металлов, среди которых важное место занимает металлоорганическое соединение ферроцен. Его реакционная способность обеспечивается ароматичным характером структуры. Исследования в области химии ферроцена показывают, что на его основе возможно получение различных модификаций [1].

Так как амины обладают достаточными ингибирующими свойствами, то в работе было исследовано влияние структуры на свойства различных азотсодержащих производных ферроцена. Структуры исследованных соединений представлены на рис. 1.

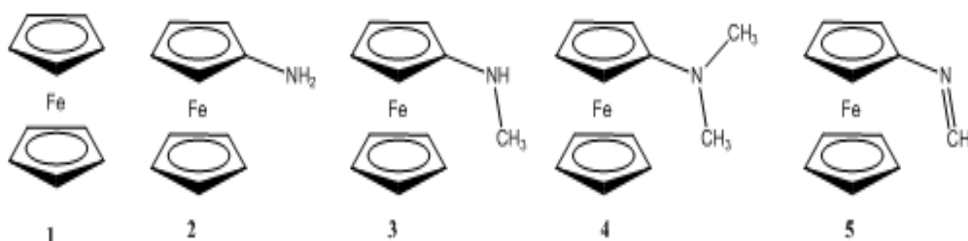


Рис.1. Производные ферроцена

В работе рассчитан показатель степени переноса заряда ( $\Delta N$ ), т.е. силы взаимодействия молекулы ферроцена – акцептора (в нашем случае поверхность железа) и основы – донора (исследуемые производные ферроцена). Основываясь на квантово-химических расчетах, установлено, что наиболее эффективным защитным действием обладает структура 5 или метилениминоферроцен (рис. 1).

### Литература:

[1] Несмеянов А.Н. // Ферроцен и родственные соединения. – М.: Наука, 1982. – 439с.

**MATHEMATICAL MODELING OF NONEQUILIBRIUM BEHAVIOR OF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS WITH THE ELECTROREDUCTION OF ANIONS**

Nechyporuk V.V., Mishchenchuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz`kova V.D.

Chernivtsi National University, Ukraine  
Bukovinian State Medical University, Ukraine

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ НЕРІВНОВАЖНОЇ ПОВЕДІНКИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ З ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯМ АНІОНІВ**

Нечипорук В.В., Міщенчук В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д.

Чернівецький національний університет, Україна  
Буковинський медичний університет, Україна  
E-mail: vvn777@mail.ru

Реакція електрохімічного відновлення персульфат-іону зіграла значну роль для розвитку електрохімічної кінетики, яскраво висвітливши проблеми електростатичної взаємодії реагент-електрод, започаткувавши точні чутливі дослідження великої групи процесів електро-відновлення аніонів, що супроводжуються їх багатогранною поведінкою у вигляді множинності стаціонарних станів, осциляцій і детермінованого хаосу.

Розглядається електрохімічна система, на робочому електроді (катоді) якої здійснюється електрохімічне відновлення аніону  $A^{z_1}$  згідно схеми:  $A^{z_1} + ze^- \leftrightarrow A^{z_2}$ ,  $z_2 - z_1 = z$ .

До цієї схеми відносяться реакції відновлення аніонів першої групи, в яких кінетика суттєво залежить від структури подвійного електричного шару (ПЕШ).

В режимі постійної різниці потенціалів з послідовно підключеним зовнішнім опором у вищенаведених системах спостерігаються осциляції «Фрумкінського типу», базову загальну модель відновлення аніонів першої групи на прикладі персульфат-іону було запропоновано в роботі [1]. Дана модель, якісно узгоджується з експериментальними даними по коливанням на обертовому мідному електроді. Однак кількісного чи навіть напівкількісного співпадання з експериментом не дає.

Рівняння базової моделі [1] використовувалися і іншими дослідниками, зокрема [2,3], для якісного узгодження з отриманими експериментальними даними з відновлення індію із тіосульфатного комплексу та ін. Це означає що питання удосконалення базової моделі є актуальним, а теоретичне пояснення ролі електростатичної адсорбції, зміни структури ПЕШ у виникненні коливної нестійкості стаціонарних станів у електрохімічних системах потребує подальших досліджень. Тому була зроблена спроба створити математичну модель такої системи і проаналізувати її методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу.

**Моделювання та розрахунки.** Всі рівняння моделі [4] побудовані на основі апробованих і загальновідомих теорій будови подвійного електричного шару (модель Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема), електрохімічної кінетики та масопереносу. Єдине суттєве спрощення моделі стосується наближення нерухомого дифузійного шару постійної товщини та лінеаризації концентраційного профілю в його межах (при цьому одержано оцінку даного наближення).

Зрозуміло, що питання про повне узгодження з експериментом могло б бути розв'язане використовуючи окрім вищенаведених рівнянь (рівнянь масопереносу, електрохімічної кінетики, рівнянь моделі ГЧШГ, балансу заряду), також гідродинамічних рівнянь для обертового дискового електроду, які б давали змогу знайти конвективний потік електроактивної частинки і врахувати його разом з міграційним та дифузійними потоками в рівнянні матеріального балансу. Однак така задача може бути розв'язана тільки чисельними методами і використання подібних моделей на практиці, внаслідок їх математичної складності, зустрічатиме серйозні труднощі.

В цьому контексті важливо відзначити, що метод моделі нерухомого дифузійного шару і лінеаризації концентрацій, який був застосований дослідниками [2,3], як показали розрахунки, ще не використав всієї своєї потенційної сили. Зокрема ми вважаємо, що шляхом уто-

чення базових рівнянь [1], не втрачаючи простоти моделі, можна досягти навіть кількісного узгодження моделі з експериментом.

Розрахунки моделі проводилися різними чисельними методами в системі Mathad.

**Обговорення результатів.** Уточнення базової моделі [1] стосувалися наступного:

1). Поправка на міграційну складову в рівнянні балансу маси по електроактивній частинці:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \sum_{k=1}^m \frac{v_{i,k} j_{F,k}}{n_k F} + \frac{D_i}{\delta} (c_i^- - c_i) - \frac{t_{i,0}}{z_i F} (j - j_c) \right), \quad i=1, \dots, n,$$

де  $j_{F,k}(t)$  – фарадеївський струм  $k$ -ї електрохімічної реакції,  $v_{i,k}$  – стехіометричний коефіцієнт  $i$ -го компоненту в  $k$ -му процесі, який взятий зі знаком «+» для продуктів реакції і «-» для вихідних речовин;  $n_k$  – кількість електронів, які беруть участь в  $k$ -му процесі.

В умовах співрозмірних концентрацій фону і активної речовини міграційний потік суттєво впливає на масоперенос, тому його врахування є важливим уточненням при описуванні масопереносу.

2) Поправка на баланс заряду. Врахована структура ПЕШ згідно моделі Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема, що дає наступний вираз для зміни повного гальвані-потенціалу

$$\frac{d\phi_0}{dt} = \frac{d}{dt} (\phi_{o2} + \phi_2) = \left( \frac{1}{C_{o2}} + \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \left( -\frac{q}{\rho} \right) \right) (j - j_F), \quad \text{де } \rho = F \sum_{i=1}^n z_i c_i \exp(-z_i f \phi_2) - \text{об'ємна густина за-}$$

ряду в зовнішньому шарі Гельмгольца, яка при відсутності специфічної адсорбції, завжди має протилежний знак до густини заряду поверхні електрода  $q$  (оскільки до поверхні електростатично притягаються протилежно заряджені іони), тому  $-\frac{\rho}{q} > 0$ .

У випадку розчинів електролітів високої концентрації гальвані-потенціал прямо пропорційний заряду електрода, тому доцільно використовувати рівняння моделі [1]. Однак, при врахуванні впливу структури ПЕШ та електростатичної адсорбції (електростатичної взаємодії електроактивних частинок з поверхнею електрода) на кінетику, коли стрибок потенціалу в дифузному шарі  $\phi_2 \neq 0$ , що відіграє суттєву роль в динаміці системи, більш точними будуть вищенаведені рівняння.

3). Також здійснено врахування механізму реакції електровідновлення (згідно літературних даних електровідновлення персульфату двохстадійне) та вплив специфічної адсорбції на будову та властивості ПЕШ і електрохімічну кінетику.

**Висновки.** Таким чином, запропоновано нелінійну динамічну модель, що описує осциляції Фрумкінського типу і множинності стаціонарних станів у системах з електровідновленням аніонів. Вона являється розширенням і удосконаленням раніше відомих моделей, які знайшли широке використання для опису механізму осцилюючого відновлення аніонів на катоді. Рівняння моделі побудовані на основі апробованих і загальновідомих теорій будови подвійного електричного шару (модель Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема), електрохімічної кінетики та масопереносу.

Аналіз здійснено з допомогою математичного апарату теорії нелінійної динаміки. Дослідження моделі проведено для системи з електровідновленням персульфат-іонів на мідному обертовому дисковому електроді. Спостерігається гарне узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментом щодо амплітуди, частоти, форми і діапазону коливань.

#### Література:

- [1] W. Wolf, M. Purgand, J. Ye, M. Eiswirth, K. Doblhofer. Modeling the oscillating electrochemical reduction of peroxodisulfate. Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 96 (1992) 1797.
- [2] Koper M.T.M. (1996) Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems. In: Prigogine I. Rise SA (eds) Adv. Chem. Phys. XCII:161-298.
- [3] K. Krischer, in: J.O.'M. Bockris, R.E. White, B.E. Conway (Eds.), Modern Aspects in Electrochemistry, Vol. 32, Plenum, New York, 1999, pp. 1-142.
- [4] Mishchenchuk V.V., Nechyporuk V.V., Tkachuk M.M., Yuz'kova V.D. Mathematical modeling of nonequilibrium behavior of electrochemical systems with the electroreduction of anions, Electrochim Acta 106 (2013).

PHYSICS AND CHEMISTRY OF DYNAMIC CONTACT OF SURFACES OF PAIR

«METAL – CARBON FIBROUS COMPOSITE»

Sirenko H.A., Pahomov Yu.D., Midak L.Ya.

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ukraine

ФІЗИКО-ХІМІЯ ДИНАМІЧНОГО КОНТАКТУ ПОВЕРХОНЬ ПАРИ

«МЕТАЛ – КАРБОВОЛОКНИТ»

Мідак Л.Я., Сіренко Г.О., Пахомов Ю.Д.

Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, Україна

E-mail: shkyra@mail.ru

Дослідження [1] показали, що напрямок армування композиту (орієнтація шарів волокон та самих волокон відносно площини ковзання та вектора швидкості) є визначальним фактором, що впливає на інтенсивність зношування і коефіцієнт тертя композитів.

Якщо шари наповнювача орієнтовані перпендикулярно до поверхні тертя і вектора швидкості, то ймовірність виведення продуктів зносу із зони тертя більша, а час впливу і площа контакту їх з поверхнею композиту менша. Крім того, процес руйнування волокон, орієнтованих в **NN** – напрямку, більш енергоємний, ніж в **LL** або **LT**. Композит **NN** – напрямку карбонових волокон при довгому ковзанні зчіплюється із спряженою поверхнею; волокна, що стирчать, руйнуються у напрямку, перпендикулярному до головної осі, і частинки вуглецевих волокон (**BB**) переносяться на суміжну поверхню, утворюючи агрегати з гострими крайками, які міцно зчеплені з металевою поверхнею. Під проміжною плівкою металеві поверхня, внаслідок утомних процесів, руйнується за рахунок утворення тріщин, перпендикулярних до напрямку ковзання [1].

Для оцінки зв'язку антифрикційних властивостей орієнтованих карбопластиків з механічними і теплофізичними властивостями суміжних поверхонь досліджені карбопластики, які армовані волокнистим (С-50) та стрічковим (НВМ-55) карбоновими наповнювачами.

Дослідження зношування композитів при швидкості ковзання  $V = 0,54$  м/с, питомому навантаженні  $P = 2$  МПа (нормальному навантаженні на один зразок  $N_i = 170$  Н) по контртілах, шлях тертя при випробуванні без мащення 450 км.

Суміжні поверхні контртіл діаметром  $60 \pm 0,15$  мм і висотою  $10 \pm 0,15$  мм були виготовлені з: алюмінієвого сплаву D-1 (технічний алюміній) (НВ 230 МПа); цинку електролітичного (НВ 233 МПа); міді електролітичної (НВ 658 МПа); спижів – кремністо-манганового Бр КМц 3-1 (НВ 730 МПа); циново-фосфористого Бр ОФ 6,5-0,15 (НВ 863 МПа); чавуну СЧ 20 (НВ 870); циново-олив'янистого спижу Бр ОС 12-2 (НВ 1100 МПа); сталі 10Х18Н9Т (НВ 1250 МПа); сталі 30Х13 (НВ 1750 МПа); сталі У8 (НВ 1795 МПа); сталі 45 (НВ 1868 МПа); сталі 38ХМЮА (НВ 1885 МПа); спижу Бр НТ 2;5-1 (НВ 3920 МПа); сталі 40Х (загартованої) (НВ 4400 МПа); сталі 45 (загартованої) (НВ 4450 МПа); сталі У8 (загартованої) (НВ 5440 МПа); сплаву групи вольфраму ВК 11 (НВ 8200 МПа) та ВК 6 (НВ 8400 МПа).

Випробування проводили за схемою контактування {I-1} “горець пальця-площина”; режим постійного питомого і нормального навантаження [1].

Встановлено, що між інтенсивностями зношування орієнтованого карбопластика і суміжної металічної поверхні існує лінійний зв'язок: вибірковий коефіцієнт кореляції дорівнює  $r_{1,2} = 0,706$  ( $r_{кр}[\alpha=0,05; f=10] = 0,576$ ); довірчі інтервали для генерального коефіцієнта кореляції  $0,611 < \rho < 0,995$ . Причому, середнє квадратичне відхилення  $S$  і коефіцієнт варіації  $\gamma$  дорівнювали для карбопластика  $S_1=29,08$  і  $\gamma_1=72,8\%$ , для контртіла  $S_2=74,27$  і  $\gamma_2=140\%$ . Цей зв'язок встановлений для напрямків армування LLRR, NNRR, LLLL, LLLT, NNNN, NLNN.

Виявлений кореляційний зв'язок між інтенсивністю зношування карбопластика і енергоємністю пластичного деформування дозволяє використати енергетичний підхід для пояснення впливу природи контртіла на зносостійкість композиту. Він базується на принципі накопичення пошкоджень в матеріалі до моменту відділення частинок зносу металевої поверхні, що в свою чергу впливає на процеси зношування карбопластика.

У ході досліджень встановлено, що орієнтовані карбопластики значно змінюють властивості суміжної поверхні, при чому характер та інтенсивність цього впливу залежить від типу волокон і напрямку армування.

При ковзанні карбоволокниту, армованого карбоновим волокном УТМ-8, спостерігається значний знос суміжної поверхні. Знос сталі 45 менший у випадку розташування шарів карбоволокниту паралельно до поверхні тертя і вектора швидкості:

$$\text{NNRR} > \text{LLRR} \quad (1)$$

При ковзанні карбоволокниту НВМ-55 на сталій поверхні формується переносна плівка з продуктів деструкції полімеру і частинок волокон. Вона на два порядки знижує знос контртіла [1]. Більш інтенсивне зношування плівки спостерігається при ковзанні карбоволокниту з напрямом армування LLLL і LLLT. При ковзанні карбоволокниту, армованого в NNNN і NLNN напрямках знос його зменшується, а суміжної поверхні – збільшується. Формування переносної плівки в цьому випадку відбувається повільніше.

Для цього контакту під час тертя спостерігається в основному зміцнення поверхні: високомодульні волокна значно підвищують твердість суміжної сталій поверхні з 5,6-6,8 ГПа до 7,5-12 ГПа. Помітне підвищення твердості металічної поверхні до 7,5 і 9 ГПа відмічається при ковзанні карбоволокниту НВМ-55, армованого в LLLL і LLLT напрямках. При ковзанні карбоволокниту в NNNN і NLNN напрямках підвищення мікротвердості сталі 45 ще більше: від 5,5 – 6,8 до 12 ГПа, що явно пов'язано з процесами наклепу, які інтенсивно протікають під час контакту. Орієнтаційні співвідношення для карбоволокниту такі:

$$\text{знос контртіла } \text{NNNN} > \text{NLNN} > \text{LLLL} > \text{LLLT} \quad (2)$$

$$\text{зміцнення поверхні тертя сталі } \text{NNNN} > \text{NLNN} > \text{LLLL} > \text{LLLT} \quad (3)$$

Як видно з (2), (3) спостерігається пряма залежність зношування контртіла від зміцнення його поверхні для відповідних орієнтацій волокна карбоволокниту.

Встановлено, що різниця між зносом металу і композиту більша у випадку армування композиту високомодульними графітованими волокнами і складає 4 – 6 порядків, а для карбонізованих карбонових волокон вона складає 3 – 4 порядки.

Процес зношування сталій поверхні здійснюється шляхом поширеного руйнування поверхні контртіла. Утворюються продукти зношування високої дисперсності, що сприяє їх інтенсивному окисненню в процесі тертя. Даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в процесі тертя карбоволокниту, наповненого волокном УТМ-8 по термообробленій сталі 45 відбуваються інтенсивні окисдаційні процеси, які сприяють утворенню оксидів FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Під час тертя карботекстоліту у продуктах зношування додатково з'являється α - Fe, що вказує на захисні функції проміжних плівок.

Виявлено, що процеси зміцнення сталевій поверхні переважають під час тертя по ній карбоволокниту, армованого графітованими волокнами. Більш досконала тривимірнопорядкована структура графітованих волокон забезпечує їх меншу міцність при ковзанні в напрямку, паралельному до атомних шарів. Крім того, фібрили таких волокон значно менші, ніж у середньомодульних, що сприяє більш легкому їх руйнуванню і накопиченню продуктів зношування в зоні тертя. Частилки відшарованого вуглецю науглеводжують сталю поверхню, збільшуючи при цьому її мікротвердість.

Поверхня сталі 10X18H9T внаслідок тертя карбоволокниту СМТ-55 з високоміцними карбоновими волокнами ДЕА-15 має сильно деформовану структуру з локальними ділянками рекристалізації та механічного зміцнення, а на деяких локальних ділянках спостерігається розм'якшення поверхні за рахунок високих температур, які достатні для рекристалізації. При цьому поверхня вирівнюється і утворюється нерегулярна проміжна плівка із продуктів дроблення волокон та епоксидної смоли (причому переважають агрегати смоли з різними ступенями орієнтації).

#### Література:

- [1] Сіренко Г. О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон. Дис... доктора техн. наук: 05.16.06.- К.: Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, 1997. - 431с.

**ACTIVATION SURFACE OF AMORPHOUS ALLOYS BASED ON FERRUM BY HEAT AND MAGNETIC TREATMENTS**

Hertsyk O.M., Pereverzeva T.G., Kovbuz M.O., Boichyshyn L.M., Kotur B.Ya.  
Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine

**АКТИВАЦІЯ ПОВЕРХНІ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ФЕРУМУ ТЕРМІЧНОЮ ТА МАГНІТНОЮ ОБРОБКАМИ**

Герцик О.М., Переверзева Т.Г., Ковбуз М.О., Бойчишин Л.М., Котур Б.Я.  
Львівський національний університет ім. Івана Франка, Україна  
E-mail: djunjer1@rambler.ru

Стрічкові аморфні металеві сплави (АМС) на основі Fe вже зараз досить широко використовуються або випробовуються на виробництвах та технологічних процесах. Однак, цікавим і перспективним напрямком сучасних досліджень є активація аморфних металевих сплавів, зокрема, термо- та магнітообробкою, що дозволяє регулювати їх фізико-хімічні властивості, а також оцінювати їх стійкість в тих чи інших експлуатаційних умовах.

Для дослідження використовували стрічки аморфних сплавів  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  (АМС-1) та  $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$  (АМС-2), одержані методом надшвидкого охолодження на мідному барабані (Інститут металофізики НАН України, м. Київ), а тому надалі розрізняли контактний (κ) і зовнішній (з) боки.

Хронопотенціометрична оцінка корозійної стійкості АМС у 0,5 М водному розчині NaCl після комбінованої обробки, яка передбачала витримування даних сплавів у змінному магнітному полі (ЗМП) протягом 1 та 3 год і термообробки (ТО) ( $T=373K$  і  $T=473K$ ) протягом 1 год показала (табл. 1), що важливою є послідовність модифікацій, тобто спочатку витримування АМС у ЗМП та подальша термообробка і навпаки. Під час контакту зразків АМС на основі Fe, підданих комбінованому впливу ЗМП та температури, з агресивним середовищем спостерігається зсув значень потенціалу у катодний бік.

**Таблиця 1.** Потенціометричне дослідження корозії АМС у 0,5 М водному розчині NaCl

Обробка	Бік	Сплав							
		$Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$				$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$			
		$-E_0$ , В	$-E_k$ , В	$ \Delta E $ , В	$v \cdot 10^3$ , В/с	$-E_0$ , В	$-E_k$ , В	$ \Delta E $ , В	$v \cdot 10^3$ , В/с
-		0,43	0,44	0,01	7,17	0,52	0,62	0,10	9,00
		0,33	0,42	0,09	6,83	0,50	0,66	0,16	8,67
3 год ЗМП + ТО (473 К)	κ	0,14	0,29	0,15	2,67	0,53	0,66	0,13	9,00
	з	0,10	0,31	0,21	2,00	0,50	0,63	0,13	8,50
ТО (473 К) + 3 год ЗМП	κ	0,13	0,26	0,13	2,67	0,55	0,68	0,13	9,00
	з	0,19	0,38	0,19	3,50	0,54	0,67	0,13	9,33

Так, для АМС-1 збільшення часу експозиції до 3 годин у ЗМП та підвищення температури обробки активізує поверхню і кінцеві значення потенціалів зсуваються в катодну область, тобто корозійна стійкість даного сплаву знижується. Для АМС-2 спостерігається інша залежність. Дія ЗМП та ТО стабілізує поверхню АМС. Підвищення корозійної стійкості у 0,5 М розчині NaCl відбувається при 3-х годинній експозиції у ЗМП та обробці при 473 К. Результати аналогічних досліджень методом циклічної вольтамперометрії та визначені електрохімічні характеристики окисно-відновних процесів (табл. 2) узгоджуються з попередніми висновками.

На мікрофотографіях зразків АМС, одержаних за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6480 фірми JEOL із збільшенням у 1000 (СОМРО режим) спостерігається фазовий контраст, де кожна фаза зразка має яскравість свічення пропорційну до її усередненого атомного номеру. З використанням калориметра Perkin-Elmer Pyris 1 було встановлено елементний склад АМС до і після модифікації (табл. 3). Порівнянням мікрофотографій було

встановлено, що наявність міді у складі сплаву сприяє утворенню щільних покриттів. Отже, можна припустити, що поверхня сплаву легованого міддю краще захищена від корозійної дії агресивних середовищ оксидно-гідроксидними шарами.

**Таблиця 2.** Електрохімічні параметри корозії зразків АМС у 0,5 М водному розчині NaCl

Fe <sub>78,5</sub> Ni <sub>1,0</sub> Mo <sub>0,5</sub> Si <sub>6,0</sub> B <sub>14,0</sub>							
Цикл	Бік	3 год ЗМП + ТО 473 К			ТО 473 К + 3 год ЗМП		
		-E <sub>кор</sub> , В	i <sub>кор</sub> *10 <sup>5</sup> , А/см <sup>2</sup>	b, В	-E <sub>кор</sub> , В	i <sub>кор</sub> *10 <sup>5</sup> , А/см <sup>2</sup>	b, В
1	к	0,80	5,06	0,44	0,83	3,94	0,56
	з	0,61	6,56	0,52	0,51	7,00	0,60
5	к	0,80	4,69	0,44	0,84	3,95	0,59
	з	0,61	5,19	0,50	0,59	7,20	0,66
10	к	0,78	3,80	0,39	0,85	4,26	0,62
	з	0,63	5,25	0,54	0,64	7,06	0,69
Fe <sub>73,1</sub> Cu <sub>1</sub> Nb <sub>3</sub> Si <sub>15,5</sub> B <sub>7,4</sub>							
1	к	0,96	1,15	0,26	0,96	4,87	0,59
	з	0,97	0,53	0,35	0,84	2,30	0,58
5	к	0,94	2,23	0,31	0,91	3,10	0,40
	з	0,97	1,20	0,36	0,93	2,40	0,48
10	к	0,93	2,21	0,29	0,90	2,75	0,35
	з	0,94	0,69	0,36	0,88	4,00	0,46

**Таблиця 3.** Елементний склад зразків аморфних металевих сплавів

Fe <sub>78,5</sub> Ni <sub>1,0</sub> Mo <sub>0,5</sub> B <sub>6,0</sub> Si <sub>14,0</sub>					
Обробка	Fe	Ni	Mo	Si	B
–	78,5	1,00	0,50	14,00	6,00
ЗМП 3 год	81,42	0,63	1,07	5,18	11,7
ТО 473К + 3 год ЗМП	80,97	0,93	1,15	5,22	11,73
Fe <sub>73,1</sub> Cu <sub>1,0</sub> Nb <sub>3,0</sub> Si <sub>15,5</sub> B <sub>7,4</sub>					
Обробка	Fe	Cu	Nb	Si	B
–	73,1	1,0	3,0	15,5	7,4
ЗМП 3 год	74,63	1,20	3,10	10,07	11,00
ТО 473К + 3 год ЗМП	68,37	1,26	5,03	12,32	13,02

Дія ЗМП зумовлює руйнування щільних оксидних шарів і вихід на поверхню металевих елементів. На знятих мікрофотографіях поверхні АМС після 3-х годинного витримування у ЗМП видно, що на сірому фоні з'являються чорні точки, що відповідають скупченню металічних елементів. У випадку попередньої термообробки відбувається гомогенізація поверхні, яку не порушує дія 3-х годинного ЗМП. На мікрофотографіях зразків поверхонь обох сплавів простежуються однорідні сірі області.

Елементний склад зразків АМС свідчить, що ЗМП сприяє значному виходу на поверхню заліза та бору, тобто утворюється сполука Fe<sub>3</sub>B. У випадку АМС-1 ЗМП витягує на поверхню метали Ni, Mo, оскільки вони є магнітними. Для сплаву Fe<sub>73,1</sub>Cu<sub>1,0</sub>Nb<sub>3,0</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7,4</sub> підданому намагніченню та термообробці спостерігається зменшення вмісту Fe та підвищення ат. % Cu, Nb, які утворюють щільні оксидні шари.

Отже, підбором виду та тривалості модифікації можна активувати поверхню аморфних металевих сплавів на основі Fe.

**THE ADSORPTION OF BENZETHONIUM CHLORIDE ON THE DISPERSED ADSORBENTS**

Petryshyn R.S., Yaremko Z.M., Soltys M.M., Fedushynska L.B.  
Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine

**АДСОРБЦІЯ БЕНЗЕТОНІЙ ХЛОРИДУ НА ДИСПЕРСНИХ АДСОРБЕНТАХ**

Петришин Р.С., Яремко З.М., Солтис М.М., Федущинська Л.Б.  
Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна  
E-mail: petryshyn\_roman@list.ru

Незважаючи на численні дослідження зі встановлення особливостей адсорбції на поверхнях оксидів металів вони і сьогодні залишається актуальним, оскільки в адсорбційних процесах одночасно діють різні взаємопов'язані чинники, що обумовлюють розвиток конкурентних тенденцій на міжфазних поверхнях.

Для регулювання фізико-хімічних і технологічних властивостей композицій високодисперсних порошків на мікро- і нанорівні використовують адсорбційне модифікування їхньої поверхні. Встановлення механізму такого регулювання вимагає знань про структуру адсорбційних шарів, утворених молекулами поверхнево-активних речовин (ПАР) на твердих дисперсних частинках.

У цьому повідомленні обговорені результати дослідження адсорбції катіонної ПАР бензетоній хлориду на порошках оксиду алюмінію, діоксиду титану та діоксиду цирконію з метою встановлення структури адсорбційного шару ПАР, використовуючи результати визначення величини адсорбції на дисперсних адсорбентах різницево-концентраційним методом і питомої кількості поверхневих гідроксильних груп методом потенціометричного титрування водних суспензій оксидів металів.

Для оцінювання структури адсорбційного шару нами використано відношення величини адсорбції бензетоній хлориду до питомої кількості поверхневих гідроксильних груп досліджуваних оксидів як потенційних адсорбційних центрів.

Під час адсорбції катіонних ПАР на протилежно заряджених твердих поверхнях формування адсорбційного шару найчастіше відбувається за механізмом одночасної взаємодії молекул ПАР з поверхневими групами і гідрофобної взаємодії їх вуглеводневих хвостів. Отримані нами результати показують, що внесок цих двох взаємодій – взаємодії молекул бензетоній хлориду і поверхневих гідроксильних груп і гідрофобної взаємодії вуглеводневих хвостів ПАР – у формування адсорбційного шару залежить не тільки від концентрації ПАР в розчині, а й від питомої кількості поверхневих гідроксильних груп.

Формування моно- і бішару для діоксиду титану завершується за концентрацій бензетонію в розчині значно нижчих, ніж для оксиду алюмінію та діоксиду цирконію. Природно припустити, що це обумовлено тим, що в процесі адсорбції молекул ПАР на поверхні діоксиду титану створюються більш сприятливі умови порівняно з оксидом алюмінію і діоксидом цирконію. Треба також зазначити, що різниця між концентраціями бензетоній хлориду, за яких досягається формування моношару і бішару, для діоксиду титану найменша, а для двох інших оксидів металів зростає. Це дозволяє припустити, що у разі діоксиду титану формування моношару і бішару відбувається майже одночасно у вигляді окремих острівців на поверхні, а в разі оксиду алюмінію та діоксиду цирконію спочатку виникають помітні острівці моношару, а потім із збільшенням концентрації бензетоній хлориду в суспензіях на їхній основі формується бішар.

Запропонована гіпотеза про різний характер формування адсорбційних шарів на поверхні досліджуваних оксидів металів підтверджується також дослідженнями агрегативної стійкості суспензій залежно від вмісту бензетоній хлориду, а саме: в умовах гідрофобізації поверхні середній радіус частинок суспензій зростає, а завершення формування бішару зумовлює його суттєве зменшення у порівнянні з водними суспензіями.



**PROTECTIVE ACTION OF PYRIDINE SALTS WITH N-CARBONYLCONTENTS GROUPINGS**

Pilipenko T.N.

National technical university of Ukraine «Kiev polytechnical institute»

**ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППИРОВКАМИ**

Пилипенко Т.Н.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

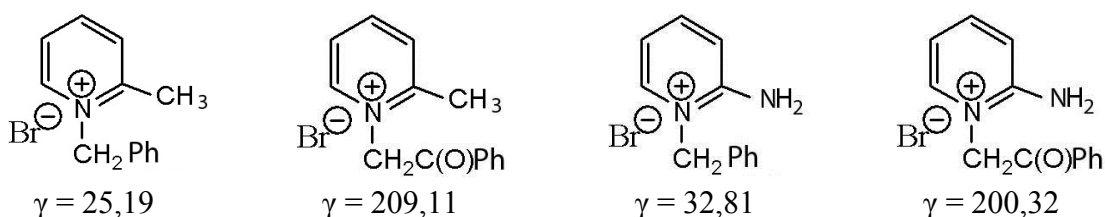
E-mail: pilipenkotm@bigmir.net

Электрокапиллярными измерениями, проведенными на ртути, установлено, что соли N-ацилметилпиридиния (АМП) [1] в широкой области потенциалов проявляют высокую поверхностную активность на ртути, несколько смещая максимум электрокапиллярной кривой в более положительную сторону.

Таким образом, как и другие четвертичные соли пиридина [2, 3], исследованные соединения могут рассматриваться как катионоподобные поверхностно-активные вещества, обеспечивающие возникновение на границе раздела металл-раствор положительного адсорбционного скачка потенциала. Такое адсорбционное поведение солей АМП связано, вероятно, со взаимодействием с поверхностью ртути катионов пиридиния, образующихся при диссоциации четвертичных пиридиниевых солей в кислых средах. Сопоставление данных электрокапиллярных измерений с ф-потенциалом стали [2], рассчитанным для процесса ее коррозии в 3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20 °С, свидетельствует о том, что исследованные соединения, как и другие четвертичные соли, могут хорошо адсорбироваться на стали в условиях ее кислотной коррозии.

В то же время, в отличие от изученных ранее солей пиридина [3], соли АМП хорошо адсорбируются при положительных зарядах поверхности ртути и с повышением температуры раствора от 20 до 60 °С их адсорбция увеличивается. Эти данные свидетельствуют о специфическом (химическом) взаимодействии молекул исследуемых соединений с поверхностью ртути, которое обусловлено наличием в них ацильного фрагмента, содержащего отрицательно заряженный карбонильный кислород [1].

О такой доминирующей роли карбонильной группы в ингибировании коррозии стали исследуемыми солями свидетельствует также значительное повышение эффективности ингибиторной защиты (коэффициента торможения коррозии  $\gamma$ ), для стали 08КП при 60 °С в случае перехода от соединений, в состав которых не входит С(О)-группа, к соответствующим карбонилсодержащим соединениям:



При 20 и 40 °С существенного отличия в защитном действии исследуемых соединений практически не наблюдается, что подтверждает решающую роль карбонильной группы в процессе ингибирования коррозии стали при повышенных температурах.

**Литература:**

- [1] Анतिकоррозионные свойства N-фенацилметилпиридиний бромидов / Р.И. Юрченко, И.С. Погребова, Т.Н. Пилипенко, Е.М. Красько // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, вып. 11. – С. 1814–1818.
- [2] Антропов Л.И. Формальная теория действия органических ингибиторов / Л.И. Антропов // Защита металлов. – 1977. – Т. 13, № 4. – С. 387–399.
- [3] Погребова И.С. Эффекты синергизма при ингибировании коррозии металлов / Погребова И.С. – К., Общество «Знание» Укр. ССР. Серия : Химия и химическая технология, 1980. – 32 с.

**THERMODYNAMICAL CHARACTERISTICS OF DISSOLUTION OF DERIVATIVES  
FURAN-2-CARBOXYLIC ACID IN ISOPROPRANOLE**

Prokop R.T., Sobechko I.B., Dibrivnyj V.M., Kochubej V.V.  
National Lviv Polytechnic University, Ukraine

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ИЗОПРОПАНОЛЕ**

Прокоп Р.Т., Собечко И.Б., Дибривный В.М., Кочубей В.В.  
Национальный университет “Львовская политехника”, Украина  
E-mail: mymortem@ukr.net

Фуран-2-карбоновая кислота и ее производные используются в качестве исходных веществ при синтезе биологически активных соединений. Процессы синтеза и дальнейшую очистку полученных веществ проводят в органических растворителях, природа которых при этом играет существенную роль. Для характеристики взаимодействия компонентов в растворе используют термодинамические функции, а именно, по величине энтальпии растворения ( $\Delta_{sol}H$ ) судят о степени взаимодействия компонентов раствора, а по изменению энтропии ( $\Delta_{sol}S$ ) – о степени разупорядочения системы [1].

Растворение веществ проводили в герметичном стеклянном сосуде с тефлоновой мешалкой и термометром. Температуру воды термостате поддерживали с точностью  $\pm 0,1$  град. Скорость вращения мешалки составляла 50 об/мин., при этом вся твердая фаза находилась во взвешенном состоянии. В предварительных опытах установлено, что при выбранном режиме перемешивания во всех растворителях ощутимые изменения растворимости исчезают через 40-45 мин. Во всех последующих опытах насыщение растворов проводили в течении 60 минут при постоянном перемешивании.

Пробы отбирали сериями из 2-3 образцов и переносили в бюксы, предварительно взвешенные с точностью  $\pm 0,0002$ г. Бюксы быстро закрывали и взвешивали, определяя, таким образом, массу насыщенного раствора. После взвешивания бюксы приоткрывали и ставили сушиться до постоянной массы в термошкаф с температурой 333-343К. После сушки взвешивали массу сухого остатка кислоты и рассчитывали ее мольную долю. Для подтверждения установления равновесия опыты проводили как в режиме повышения температуры, так и в режиме ее понижения; отсутствие петли гистерезиса на кривой температурной зависимости растворимости убеждает в достижении равновесия.

Экспериментальные данные обработаны методом наименьших квадратов по линейной форме уравнения Шредера :

$$\ln N_2 = -\Delta_{sol}H / RT + \Delta_{sol}S / R$$

и представлены в таблице [2]. Все погрешности наведены для уровня значимости 0,95.

Термодинамические параметры растворимости исследуемых кислот в *изо*-пропанол

Вещество	Температурный интервал, К	Конц. интервал, %	$\Delta_{sol}S$ , Дж/К	$-\Delta_{sol}H$ , кДж
фуран-2-карбоновая кислота	275,5-323,5	13,82-32,18	14,9 $\pm$ 1,2	13,51 $\pm$ 3,11
5-(1-нитрофенил)-фуран-2-карбоновая кислота	303,7-330,0	0,19-0,85	89,0 $\pm$ 9,1	42,64 $\pm$ 2,88
5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновая кислота	308,0-341,1	0,10-0,39	71,5 $\pm$ 8,3	39,93 $\pm$ 2,69
5-(3-нитрофенил)-фуран-2-карбоновая кислота	303,4-341,2	0,10-0,42	49,5 $\pm$ 9,6	32,65 $\pm$ 3,14

Термодинамические параметры растворимости, представленные в таблице, характеризуют не только процесс образования раствора (смешение компонентов), но и фазовый переход кристаллических веществ в жидкую фазу раствора [3].

**Литература :**

- [1] Сторонкин А.В., Лилич Л.С. Химия и термодинамика растворов. 1964. 264 с.  
[2] Филалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. 1990. 240 с.  
[3] Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. Изд.2, испр. 2008. 280 с.

## DISSOLUTION ENTHALPY OF ORTHO-, META-, AND PARA-5-(NITROPHENYL)-FURAN-2-CARBALDEHYDES IN ISO-PROPANOL AND ETHYL ACETATE

Punyak M. J.<sup>1</sup>, Dibrivniy V.M.<sup>1</sup>, Sobechko I.B.<sup>1</sup>, Obushak M.D.<sup>2</sup><sup>1</sup>National University "Lviv Polytechnic", Ukraine<sup>2</sup>Lviv Ivan Franko National University, Ukraine

E-mail: mariom522@gmail.com

5 (o-, m-, and p-nitrophenyl) furan-2-carbaldehyde isomers are used in synthesis of organic biologically active substances. All this isomers are crystalline materials under normal conditions. Investigated compounds were synthesized by interaction of furfural with solution of arenediazonyl chloride. The product was purified by recrystallization from ethanol and dimethylformamide solutions. Substances were identified by PMR spectroscopy. The compounds purity (99% wt.) was determined by high pressure liquid chromatography.

Dissolution enthalpy of ortho-, meta-, and para-5-(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehydes in saturated solutions were determined based on the temperature dependence of its solubility in organic solvents. Ethyl acetate and iso-propanol were used as solvents.

Ethyl acetate and iso-propanol were purified by fractional distillation before the experiments. The solvents purity (99,9%) was defined by gas-liquid chromatography. The sealed glass vessel equipped with a teflon stirrer and thermometer were used for dissolution of substances. Accuracy of thermostating temperature maintaining was  $\pm 0,1$  °C.[1] The rotation speed of the stirrer was 50 rpm and it has been noticed that during the stirring all solid phase was in suspension state. As it was determined in preliminary experiments a noticeable changes of solubility at the chosen stirring mode disappear after 45-60 minutes in all solvents. That's why in all further experiments the saturation of the solutions was carried out for 90 minutes under constant stirring. To confirm the equilibrium establishing all experiments were carried out both in the mode of temperature increasing, and in the mode of its decreasing.[3]

The trials was taken by series from three samples and after that were transferred to weighing bottles. The solvents were removed at temperature range 333-343K until constant weight of dry rest. The weighing accuracy was  $\pm 0,0002$  g.[2] The experimental data were calculated by least square method using linear form of Schroeder equation, where:  $A = \Delta_{sol}S/R$ ,  $B = \Delta_{sol}H/R$ .

$$\ln N_2 = - \Delta_{sol}H/RT + \Delta_{sol}S/R$$

The values of solubility of 5 (o-, m-, and p-nitrophenyl) furan-2-carbaldehyde isomers in ethyl acetate and iso-propanol expressed in mole % ( $N_2$ ) are represented in the table, where:  $\Delta_{sol}H = -B \cdot R$ ,  $n$  - number of experiments,  $S^2$  - variance. The dissolution enthalpies were determined with accuracy  $\pm 0,05\%$ .

**Table.** Temperature dependence of solubility and dissolution enthalpy of isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehydes in ethyl acetate and iso-propanol

Solvent	Range		n	$S^2 \cdot 10^3$	A	- B, K	$\Delta_{sol}H$ kJ/mole
	T, K	$N_2$ , % mole.					
5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde							
Ethyl acetate	276-319	1.5-8.2	36	3.00	7.828	3317	27.58±0.16
Iso-propanol	296-327	0.10-0.95	33	3.37	15.95	6723	55.97±0.33
5-(3-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde							
Ethyl acetate	275-324	0.2-1.1	46	3.94	3.923	2748	22.85±0.15
Iso-propanol	300-344	0.03-0.36	35	10.29	11.17	5788	48.12±0.40
5-(4-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehydes							
Ethyl acetate	303-343	0.17-0.59	38	5.24	4.061	3161	26.28±0.26
Iso-propanol	303-343	0.01-0.09	41	38.7	12.01	6451	53.63±0.83

## Литература:

- [1] Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия 2005. 320с.  
 [2] Кириллин В.А., Шейндлин А.Е. Термодинамика растворов 1956. 272 с  
 [3] Сторонкин А.В., Лилич Л.С. Химия и термодинамика растворов. 1964. 264 с.

**MULTICOMPONENT GALVANIC ALLOYS IN ECOLOGIC CATALYSIS**

Sakhnenko N.D., Ved M.V., Glushkova M.A.

National Technical University “Kharkov Politechnical Institute”, Ukraine

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ**

Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Глушкова М.А.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
Украина

E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Создание каталитических материалов для интенсификации тех или иных технологических процессов неизменно приводит к необходимости решения комплекса утилитарных проблем, важнейшей из которых, помимо экономического аспекта, является целенаправленный выбор активного материала и носителя. Для оптимизации процессов формирования каталитических материалов с высоким уровнем функциональных свойств весьма перспективным представляется синтез металлических и металл-оксидных систем на носителях из легких металлов и их сплавов. Неоспоримым преимуществом последних является многофункциональность – химическая и термическая стабильность, высокая теплопроводность и удельная поверхность, возможность обеспечить низкое газо- и гидродинамическое сопротивление и др. Использование таких конструкционных материалов позволяет формировать необходимую напередзаданную 2D либо 3D структуру изделий и открывает возможность формирования каталитических систем в одном технологическом цикле, который отличает высокая производительность, возможность утилизации и промышленного рециклинга систем, отработавших ресурс [1]. Указанный подход является перспективным и представляет существенный интерес, например, для изготовления блоков каталитической очистки газовых выбросов ДВС других направлений экологического катализа [2].

Гальванохимические технологии позволяют наносить активный слой регулируемого состава, изменять морфологию поверхности, создавать сплавы такого состава, который не может быть получен в металлургических процессах и т.д. В последнее время внимание привлекает группа каталитических материалов, созданных на основе бинарных и тернарных гальванических сплавов, высокая каталитическая активность которых обусловлена синергетическим эффектом. Весьма действенным инструментом установления природы синергизма в таких сплавах, многопараметричность которой очевидна, а способы идентификации значимых факторов зачастую предполагают проведение фундаментальных исследований, наличие прецизионного приборного обеспечения и значительных интеллектуальных ресурсов, оказываются современные методы IT-технологий, базирующиеся на использовании средств искусственного интеллекта, в частности, искусственных нейронных сетей. Моделирование каталитической активности гальванических покрытий сплавами в реакции электрохимического выделения водорода показало [3], что архитектура искусственных нейронных сетей и количество факторов, наиболее существенно влияющих на плотность тока обмена водорода, зависят от аддитивного или синергетичного характера сплава. Прогнозирование каталитической активности многокомпонентных систем с использованием искусственных нейронных сетей позволяет предсказывать эффекты сверхаддитивного ускорения гетерофазных и электрохимических реакций, а также оптимизировать состав таких материалов.

**Литература:**

- [1] Ведь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. - Харків: Нове слово, 2010. – 272 с.
- [2] Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. - К.: Наукова думка, 2002.- 540 с.
- [3] Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ведь М.М. // Вопросы химии и хим.технологии. –2008. – № 2 . – С. 169-173.

PHASE BALANCE ON GEOMETRICAL IMAGES OF SYSTEM Na, K, Mg, Ca // SO<sub>4</sub>, Cl - H<sub>2</sub>O AT 50°C IN ANHYDRITE CRUSTALLIZATION REGION

Soliev L.

Tajik state pedagogical university named after S. Ayni

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ОБРАЗАХ СИСТЕМЫ Na, K, Mg, Ca// SO<sub>4</sub>, Cl – H<sub>2</sub>O ПРИ 50°C В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АНГИДРИТА

Солиев Л.

Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни

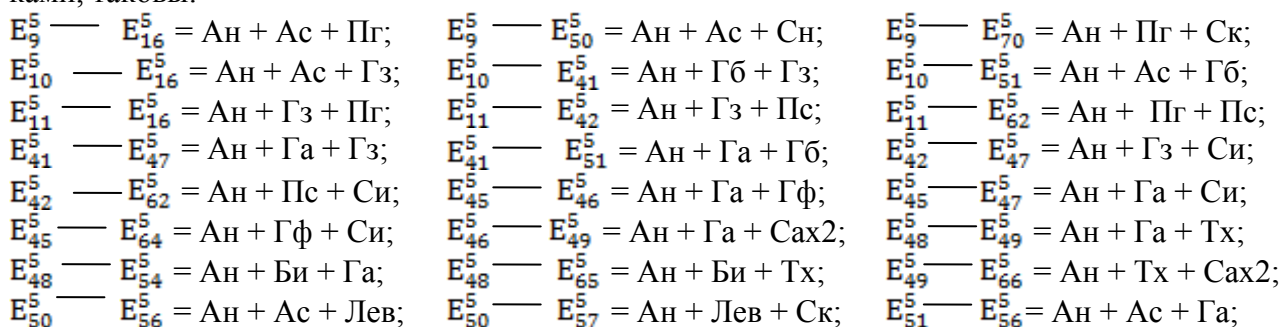
E-mail: l.soliev1941@mail.ru

В исследовании многокомпонентных систем существует ряд научных направлений, среди которых наиболее оптимальным является использование метода трансляции [1]. Метод трансляции вытекает из принципа совместимости элементов строения n и n+1 компонентных систем в одной диаграмме [2]. Метод трансляции позволяет установить все возможные фазовые равновесия на геометрических образах исследуемой системы, построить её замкнутую фазовую диаграмму и, таким образом, значительно облегчает её экспериментальное исследование [3].

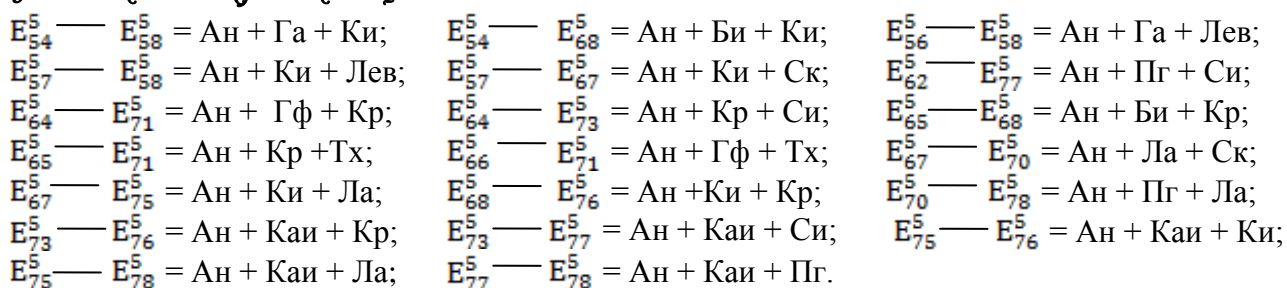
В настоящей работе рассмотрены результаты прогнозирования фазовых равновесий в шестикомпонентной системе Na, K, Mg, Ca// SO<sub>4</sub>, Cl – H<sub>2</sub>O при 50°C в области кристаллизации ангидрита (CaSO<sub>4</sub>). Для этого использованы данные о фазовых равновесиях в невариантных точках следующих пятикомпонентных систем, где одной из равновесных фаз является ангидрит и которые ранее были исследованы методом трансляции [4-7]. Система Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – MgSO<sub>4</sub> – CaSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O: E<sub>9</sub><sup>5</sup> = Ан + Ас + Пг + Ск; E<sub>10</sub><sup>5</sup> = Ан + Ас + Гб + Гз; E<sub>11</sub><sup>5</sup> = Ан + Гз + Пг + Пс; E<sub>16</sub><sup>5</sup> = Ан + Ас + Гз + Пг. Система Na, K, Ca// SO<sub>4</sub>, Cl – H<sub>2</sub>O: E<sub>41</sub><sup>5</sup> = Ан + Га + Гб + Гз; E<sub>42</sub><sup>5</sup> = Ан + Гз + Пс + Си; E<sub>45</sub><sup>5</sup> = Ан + Га + Гф + Си; E<sub>46</sub><sup>5</sup> = Ан + Га + Гф + Са·2; E<sub>47</sub><sup>5</sup> = Ан + Га + Гз + Си. Система Na, Mg, Ca// SO<sub>4</sub>, Cl – H<sub>2</sub>O: E<sub>48</sub><sup>5</sup> = Ан + Би + Га + Тх; E<sub>49</sub><sup>5</sup> = Ан + Га + Тх+Са·2; E<sub>50</sub><sup>5</sup> = Ан + Ас+Лев + Ск; E<sub>51</sub><sup>5</sup> = Ан + Ас + Га + Гб; E<sub>54</sub><sup>5</sup> = Ан + Би +Га + Ки; E<sub>56</sub><sup>5</sup> = Ан + Ас + Га + Лев; E<sub>57</sub><sup>5</sup> = Ан + Ки + Лев + Ск; E<sub>58</sub><sup>5</sup> = Ан + Га + Ки + Лев. Система K, Mg, Ca// SO<sub>4</sub>, Cl – H<sub>2</sub>O: E<sub>62</sub><sup>5</sup> = Ан + Пг + Пс + Си; E<sub>64</sub><sup>5</sup> = Ан + Гф + Кр + Си; E<sub>65</sub><sup>5</sup> = Ан + Би + Кр + Тх; E<sub>66</sub><sup>5</sup> = Ан + Гф + Тх + Са·2; E<sub>67</sub><sup>5</sup> = Ан + Ки + Ла + Ск; E<sub>68</sub><sup>5</sup> = Ан + Би + Ки + Кр; E<sub>70</sub><sup>5</sup> = Ан + Пг + Ла + Ск; E<sub>71</sub><sup>5</sup> = Ан + Гф + Кр + Тх; E<sub>73</sub><sup>5</sup> = Ан + Каи + Кр+ Си; E<sub>75</sub><sup>5</sup> = Ан + Каи + Ки + Ла; E<sub>76</sub><sup>5</sup> = Ан + Каи + Ки + Кр; E<sub>77</sub><sup>5</sup> = Ан + Каи + Пг + Си; E<sub>78</sub><sup>5</sup> = Ан + Каи + Ла + Пг.

Здесь и далее E обозначает невариантную точки с верхним индексом, указывающим на компонентность системы и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Порядковые номера точек для удобства изложения материала сохранены, как в [8]. Приняты следующие условные обозначения равновесных твёрдых фаз: Ан – ангидрит CaSO<sub>4</sub>; Ас – астраханит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O; Би – бишофит MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; Га – галит NaCl; Гб – глауберит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·CaSO<sub>4</sub>; Гз – глазерит 3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Гф – гидрофилит KCl·CaCl<sub>2</sub>; Каи – каинит KCl·MgSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O; Кизерит MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O; Кр – карналлит KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; Ла – лангбейнит K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2MgSO<sub>4</sub>; Лео – леонит K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O; Лев - левеит K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·2,5H<sub>2</sub>O; Пг – полигалит K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·2CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; Пс – пентасоль K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·5CaSO<sub>4</sub>; Си- сильвин KCl; Ск – сакиит MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O; Тх – тахгидрит 2MgCl<sub>2</sub>·CaCl<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O; Са·2 – CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Фазовые равновесия на моновариантных кривых, проходящих между пятерными точками, таковы:

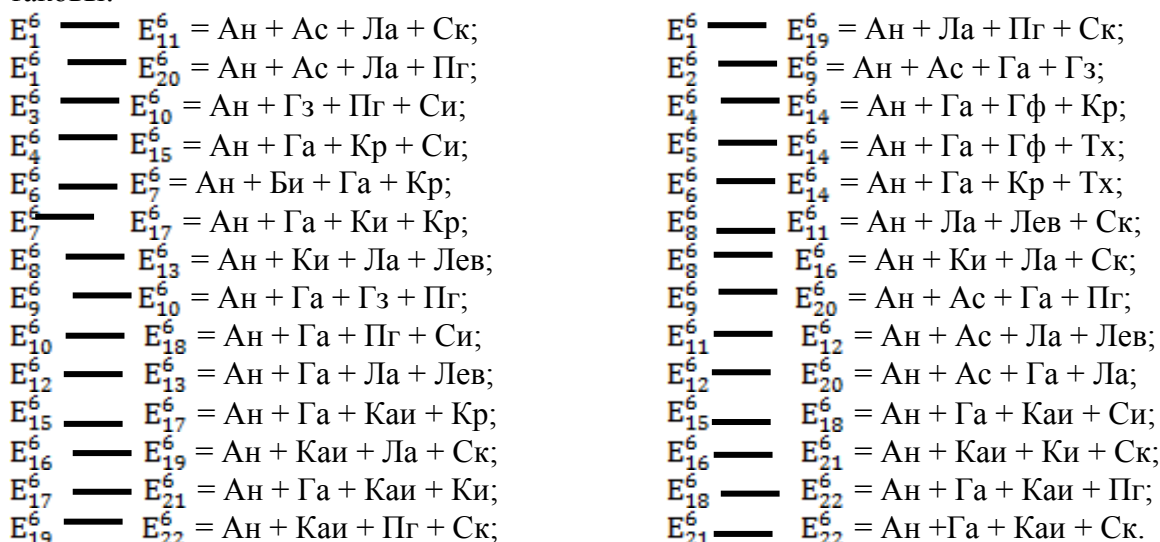


**Фізична хімія міжфазних явищ**



Трансляция пятёрных неинвариантных точек на уровень шестикомпонентного состава даёт следующие шестёрные неинвариантные точки с равновесными твёрдыми фазами:  $E_1^6 = \text{An} + \text{Ac} + \text{Ла} + \text{Пг} + \text{Ск}; E_2^6 = \text{An} + \text{Ac} + \text{Ga} + \text{Гб} + \text{Гз}; E_3^6 = \text{An} + \text{Гз} + \text{Пг} + \text{Пс} + \text{Си}; E_4^6 = \text{An} + \text{Ga} + \text{Гф} + \text{Кр} + \text{Си}; E_5^6 = \text{An} + \text{Ga} + \text{Гф} + \text{Тх} + \text{Са} \cdot 2; E_6^6 = \text{An} + \text{Би} + \text{Ga} + \text{Кр} + \text{Тх}; E_7^6 = \text{An} + \text{Би} + \text{Ga} + \text{Ки} + \text{Кр}; E_8^6 = \text{An} + \text{Ки} + \text{Ла} + \text{Лев} + \text{Ск}; E_9^6 = \text{An} + \text{Ac} + \text{Ga} + \text{Гз} + \text{Пг}; E_{10}^6 = \text{An} + \text{Ga} + \text{Гз} + \text{Пг} + \text{Си}; E_{11}^6 = \text{An} + \text{Ac} + \text{Ла} + \text{Лев} + \text{Ск}; E_{12}^6 = \text{An} + \text{Ac} + \text{Ga} + \text{Ла} + \text{Лев}; E_{13}^6 = \text{An} + \text{Ga} + \text{Ки} + \text{Ла} + \text{Лев}; E_{14}^6 = \text{An} + \text{Ga} + \text{Гф} + \text{Кр} + \text{Тх}; E_{15}^6 = \text{An} + \text{Ga} + \text{Каи} + \text{Кр} + \text{Си}; E_{16}^6 = \text{An} + \text{Каи} + \text{Ки} + \text{Ла} + \text{Ск}; E_{17}^6 = \text{An} + \text{Ga} + \text{Каи} + \text{Ки} + \text{Кр}; E_{18}^6 = \text{An} + \text{Ga} + \text{Каи} + \text{Пг} + \text{Си}; E_{19}^6 = \text{An} + \text{Каи} + \text{Ла} + \text{Пг} + \text{Ск}.$

Фазовые равновесия на моновариантных, проходящих между шестёрными точками, таковы:



На основании полученных данных построен фрагмент диаграммы фазовых равновесий системы Na, K, Mg, Ca// SO<sub>4</sub>, Cl – H<sub>2</sub>O при 50°C в области кристаллизации ангидрита. Таким образом установлено, что ангидрит участвует в формировании следующей количества неинвариантных точек, моновариантных кривых и дивариантных полей, на уровнях пяти (А) – и шестикомпонентного (В) составов:

Уровень компонентности	А	В
Неинвариантные точки	30	22
Моновариантные кривые	44	58
Дивариантные поля	17	49

**Література**

- [1] Горощенко Я.Г., Солиев Л. Журн. неорган. химии РАН, 1987, Т.32, № 7, с.1676.
- [2] Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982, 264 с.
- [3] Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно – солевых систем методом трансляции. М., 1987, 28с. Деп. В ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г, № 8990 – В87.
- [4] Солиев Л. //Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58, № 8, с.1750.
- [5] Солиев Л.//Укр. хим. журн. 1990. Т. 56, № 7, с.688.
- [6] Солиев Л., Горощенко Я.Г., Горникова М.А., Патриляк Н.М.//Укр. хим. журн. 1991. Т. 57, № 4, с.351.
- [7] Солиев Л. // Изв. вузов. Сер. хим и хим. технология. 1992. Т.35, №2, с. 96.
- [8] Солиев Л. // Докл. АН Республики Таджикистан. 2009. Т. 52. № 8. С.613.

**PHASE BALANCE INVARIANTS POINTS SYSTEM Na, Ca // SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, F - H<sub>2</sub>O AT 25°C AT A LEVEL FOUR COMPONENT OF STRUCTURE**

Soliev L., Usmonov M., Jumaev M., Valentino N., Ghulom I.  
Tajik state pedagogical university named after S. Ayni

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НОНВАРИАНТНЫХ ТОЧКАХ СИСТЕМЫ Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>,F – H<sub>2</sub>O ПРИ 25°C НА УРОВНЕ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА**

Солиев Л., Усмонов М., Джумаев М., Валентино Н., Гулом И.  
Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни  
E-mail: l.soliev1941@mail.ru

Закономерности фазовых равновесий в шестикомпонентной системе Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>, F – H<sub>2</sub>O определяют условия галурической переработки полиминерального природного и сложного технического (например, отходы алюминиевого производства) сырья. Следовательно, знание закономерностей фазовых равновесий в данной системе представляет не только теоретический, но и прикладной интерес.

В то же время экспериментальное исследование таких многокомпонентных систем осложнено рядом проблем, основными из которых являются: значительные затраты материальных и временных ресурсов; трудности в идентификации равновесных твёрдых фаз из – за их многообразия; невозможности отображения обнаруженных закономерностей с помощью геометрических фигур реального трёхмерного пространства и т.д. Для успешного решения перечисленных проблем возникает необходимость предварительного прогнозирования возможных фазовых равновесий в исследуемых системах.

Как было отмечено ранее [1] для этих целей наиболее оптимальным является метод трансляции [2], вытекающий из принципа совместимости элементов строения частных (n – компонентных) и общей (n+1) компонентной системы в одной диаграмме [3].

Согласно методу трансляции, чтобы прогнозировать состояния фазовых равновесий в шестикомпонентной системе Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>, F – H<sub>2</sub>O, необходимо знание состояния фазовых равновесий в составляющих её четырёх – и пятикомпонентных системах. Одного таких данных, относительно пятикомпонентных систем в литературе отсутствует, а для четырёхкомпонентных систем – недостаточно [4].

В данной работе рассмотрены результаты определения фазовых равновесий в невариантных точках четырёхкомпонентных систем, составляющих шестикомпонентную систему Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>, F – H<sub>2</sub>O, при 25°C. Исследуемая шестикомпонентная система включает следующие четырёхкомпонентные системы с общим ионом: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – NaHCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – NaF – H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaHCO<sub>3</sub> – NaF – H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – NaHCO<sub>3</sub> – NaF – H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub> – CaCO<sub>3</sub> – Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub> – CaCO<sub>3</sub> – CaF<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O; CaCO<sub>3</sub> – Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CaF<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O; CaSO<sub>4</sub> – Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – CaF<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O и следующие четырехкомпонентные взаимные системы: Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O; Na,Ca//SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O; Na,Ca//SO<sub>4</sub>,F – H<sub>2</sub>O; Na,Ca//CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O; Na,Ca//CO<sub>3</sub>, F – H<sub>2</sub>O и Na,Ca// HCO<sub>3</sub>, F – H<sub>2</sub>O.

Согласно [4] только одна система (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – NaHCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O) исследована методом растворимости и для неё определена одна невариантная точка. Остальные четырёхкомпонентные системы нами впервые были исследованы методом трансляции и построены их фазовые диаграммы [5 – 8], а для некоторых из них и диаграммы растворимости [9 - 11].

Характерные для исследованных четырёхкомпонентных систем невариантные точки, с соответствующие им равновесные твёрдые фазы, представлены в таблице.

**Таблиця.** Равновесные твёрдые фазы невариантных точек системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>, F – H<sub>2</sub>O при 25°C на уровне четырёхкомпонентного состава

Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы	Невариантная точка	Равновесные твёрдые фазы
Система Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – NaHCO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O		E <sub>15</sub> <sup>4</sup>	Те + Гл + С·10
E <sub>1</sub> <sup>4</sup>	Мб + Нх + С·10	E <sub>16</sub> <sup>4</sup>	Гб + Те + Гл
Система Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – NaF – H <sub>2</sub> O		Система Na,Ca//SO <sub>4</sub> ,F – H <sub>2</sub> O	
E <sub>2</sub> <sup>4</sup>	Мб + С·10 + Шр	E <sub>17</sub> <sup>4</sup>	Мб + Гб + Шр
E <sub>3</sub> <sup>4</sup>	Во + С·10 + Шр	E <sub>18</sub> <sup>4</sup>	Гб + Гп + Фо
Система Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – NaHCO <sub>3</sub> – NaF – H <sub>2</sub> O		E <sub>19</sub> <sup>4</sup>	Во + Фо + Шр
E <sub>4</sub> <sup>4</sup>	Мб + Нх + Шр	E <sub>20</sub> <sup>4</sup>	Гб + Фо + Шр
E <sub>5</sub> <sup>4</sup>	Нх + Шр + Во	Система Na,Ca//CO <sub>3</sub> ,HCO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O	
Система Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – NaHCO <sub>3</sub> – NaF – H <sub>2</sub> O		E <sub>21</sub> <sup>4</sup>	Нх + Тр + CaГ
E <sub>6</sub> <sup>4</sup>	Тр + С·10 + Во	E <sub>22</sub> <sup>4</sup>	Тр + Гл + С·10
E <sub>7</sub> <sup>4</sup>	Тр + Нх + Во	E <sub>23</sub> <sup>4</sup>	Гл + Сц + CaГ
Система CaSO <sub>4</sub> – CaCO <sub>3</sub> – Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O		E <sub>24</sub> <sup>4</sup>	Тр + CaГ + Сц
E <sub>8</sub> <sup>4</sup>	Гп + Сц + CaГ	Система Na,Ca//CO <sub>3</sub> , F – H <sub>2</sub> O	
Система CaSO <sub>4</sub> – CaCO <sub>3</sub> – CaF <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O		E <sub>25</sub> <sup>4</sup>	Во + Гл + С·10
E <sub>9</sub> <sup>4</sup>	Гп + Сц + Фо	E <sub>26</sub> <sup>4</sup>	Гл + Сц + Фо
Система CaSO <sub>4</sub> – CaCO <sub>3</sub> – CaF <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O		E <sub>27</sub> <sup>4</sup>	Во + Фо + Гл
E <sub>10</sub> <sup>4</sup>	Гп + CaГ + Фо	Система Na,Ca//SO <sub>4</sub> ,HCO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O;	
Система CaCO <sub>3</sub> – Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – CaF <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O		E <sub>28</sub> <sup>4</sup>	Мб + Нх + Гб
E <sub>11</sub> <sup>4</sup>	Сц + CaГ + Фо	E <sub>29</sub> <sup>4</sup>	Гб + Гп + CaГ
Система Na,Ca//SO <sub>4</sub> ,CO <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O		E <sub>30</sub> <sup>4</sup>	Гб + Нх + CaГ
E <sub>12</sub> <sup>4</sup>	Мб + Гб + Те	Система Na,Ca// HCO <sub>3</sub> , F – H <sub>2</sub> O	
E <sub>13</sub> <sup>4</sup>	Гб + Гп + Сц	E <sub>31</sub> <sup>4</sup>	Нх + CaГ + Фо
E <sub>14</sub> <sup>4</sup>	Гб + Гл + Сц	E <sub>32</sub> <sup>4</sup>	Нх + Во + Фо

В таблице и далее E обозначает невариантную точку с верхним индексом, указывающим на компонентность системы и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения твёрдых фаз: Мб – мирабилит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O; Нх – нахколит NaHCO<sub>3</sub>; Шр – шейерит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·NaF; Во – вильомит NaF; Тр – трона NaHCO<sub>3</sub>·Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O; Гп – гипс CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; Сц – кальцит CaCO<sub>3</sub>; CaГ – кальций гидрокарбонат Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Фо – флюорит CaF<sub>2</sub>; Гб – глауберит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·CaSO<sub>4</sub>; Гл – гейлюсит Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O; Те – тенардит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; С·10 – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O.

**Литература:**

- [1] Горощенко Я.Г., Солиев Л. Журн. неорган. химии, 1987, Т.32, № 7, с.1676.
- [2] Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно – солевых систем методом трансляции. М., 1987, 28с. Деп. В ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г, № 8990 – В87.
- [3] Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982, 264 с.
- [4] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно – солевых систем. Т. II, кн. 1 -2. Санкт –Петербург, Химиздат, 2004, 1247 с.
- [5] Солиев Л., Мусуджонова Дж. Докл. АН РТ, 2007, № 9 – 10, с. 757.
- [6] Солиев Л., Усмонов М. Изв. ТО МАН ВШ, 2010, № 1, с. 77.
- [7] Солиев Л., Усмонов М. Докл. АН РТ, 2010, Т.53, № 8, с. 612.
- [8] Солиев Л., Джумаев М., Г. Икбол., Низомов И. Докл. АН РТ, 2012, Т.55, № 3, с. 220.
- [9] Солиев Л., Авлоев Ш. Докл. АН РТ, 2008, Т.51, № 3, с. 212.
- [10] Мусуджонова Дж., Холмуродов С., Солиев Л. Докл. АН РТ, 2010, Т.53, № 7, с. 527.
- [11] Низомов И., Солиев Л. Журн. неорган. химии РАН, 2011, Т.56, № 5, с.854



**A CALCULATION OF THE EXPONENTIAL FACTOR AND ACTIVATION ENERGY OF THE LACTIC ACID DECARBONIZATION OF THE ZHVANIAN PHOSPHORYTES REACTION**

Chernenko V.Yu., Stogniy V.I., Astrelin I.M.

National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine

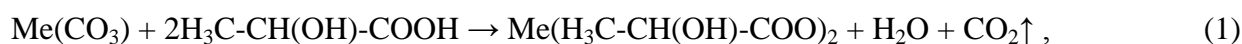
**РАСЧЕТ ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО МНОЖИТЕЛЯ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ЖВАНОВСКОГО ФОСФОРИТА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ**

Черненко В.Ю., Стогний В.И., Астрелін І.М.

Национальный Технический Университет Украины “Киевский Политехнический Институт”  
E-mail: chvy039@mail.ru

Опытным путем – методом газовольнометрии, было вычислено значение констант скорости ( $k_1, \dots, k_4$ ) реакции декарбонизации жвановского фосфорита (желвакового глауконитового карбонатфторапатита,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{CaCO}_3$ ) [1] молочной кислотой ( $C = 1,0 \text{ M}$ ) при четырех разных температурах: 273K, 298K, 323K та 373K ( $T_1, \dots, T_4$ ).

Обобщенное уравнение реакций, которые происходят при декарбонизации основных карбонатсодержащих компонентов фосфорита следующее:



где  $\text{Me} - \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$  или их сочетание.

Для расчета предэкспоненциального множителя и энергии активации реакции использовали классическое уравнение Аррениуса, которое определяет зависимость константы скорости химической реакции  $k$  от температуры [2]:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

где  $k_0$  - предэкспоненциальный множитель;  $E$  - энергия активации реакции;  $R$  – газовая постоянная Больцмана (8,314 дж/моль·град);  $T$  - абсолютная температура среды в условиях эксперимента в градусах Кельвина;  $e$  – иррациональное число 2,71828183... (основа натурального логарифма).

Учитывая температурную зависимость констант скорости реакции, согласно уравнения Аррениуса (1) можно рассчитать значения предэкспоненциального множителя  $k_0$  и соотношения  $\frac{E}{R}$ .

Последнее, в свою очередь, позволяет вычислить энергию активации  $E$  данной реакции.

Выполняя логарифмирование функции в (1), формула приобретает вид:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (2)$$

Для удобства выполнения расчетов, результаты исследований (т.е. соответствующие значения  $k_i$  и  $T_i$ ) были сведены в таблицу (табл. 1).

**Таблица 1**

Столбец № Строка №	Значения коэффициентов и функций						
	$k_i$	$T_i(K_i)$	$\ln k_i$	$\frac{1}{T_i}$	$\left(\frac{1}{T_i}\right)^2$	$\frac{1}{T_i} \cdot \ln k_i$	$k_{i\text{расч}}$
	1	2	3	4	5	6	7
1	$0,13 \cdot 10^{-3}$	273	-8,9479	$3,663 \cdot 10^{-3}$	$13,417 \cdot 10^{-6}$	$-32,776 \cdot 10^{-3}$	$0,206 \cdot 10^{-3}$
2	$0,71 \cdot 10^{-3}$	298	-7,2502	$3,355 \cdot 10^{-3}$	$11,256 \cdot 10^{-6}$	$-24,324 \cdot 10^{-3}$	$0,482 \cdot 10^{-3}$
3	$1,55 \cdot 10^{-3}$	323	-6,4695	$3,095 \cdot 10^{-3}$	$9,579 \cdot 10^{-6}$	$-20,023 \cdot 10^{-3}$	$0,991 \cdot 10^{-3}$
4	$2,14 \cdot 10^{-3}$	373	-6,1469	$2,680 \cdot 10^{-3}$	$7,182 \cdot 10^{-6}$	$-16,473 \cdot 10^{-3}$	$3,161 \cdot 10^{-3}$
$\Sigma$			-28,8145	$12,793 \cdot 10^{-3}$	$41,434 \cdot 10^{-6}$	$-93,596 \cdot 10^{-3}$	

Методом математических преобразований по Батунеру [2] были вычислены числовые значения соответствующих неизвестных:

$$\ln k_0 = 1,6736, \quad \text{а} \quad \frac{E}{R} = 2775,048.$$

Соответственно, после вычисления значения натурального логарифма предэкспоненциального множителя ( $\ln k_0$ ), было определено его численное значение:

$$k_0 = e^{1,6736} = 2,71828^{1,6736} = 5,331, \tag{3}$$

а энергию активации процесса рассчитывали исходя из соотношения  $\frac{E}{R} = 2775,048$  :

$$E = 2775,048 \cdot R = 2775,048 \cdot 8,314 = 23071,74 \text{ дж/моль} \cdot \text{град} \tag{4}$$

Подставив значения уравнений (3) и (4) в формулу (1), получили фактическую формулу зависимости константы скорости реакции декарбонизации жвановского фосфорита молочной кислотой от температуры:

$$k_i = 5,331 \cdot e^{-\frac{2775,048}{T_i}}. \tag{5}$$

**Литература:**

[1] Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения / А.А. Абрамов. – М.: Недра, 1993. – 413 с.  
 [2] Батунер Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1971. – 823 с.

## SOLVATION EFFECTS IN THE OXIDATION OF DIMETHYL SULFOXIDE IN SUPERBASIC MEDIA

Choban A., Sovinska S., Lyavynets O.  
Chernivtsi National University, Ukraine

## РОЛЬ СОЛЬВАТАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ В ОКИСНЕННІ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ В НАДОСНОВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

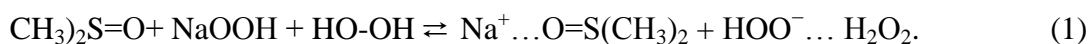
Чобан А.Ф., Совінська С.В., Лявинець О.С.  
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Україна  
E-mail: chachserg@mail.ru

Один із перспективних методів отримання метилсульфонілметану – це окиснення диметилсульфоксиду (ДМСО) гідроген пероксидом за наявності луку. Останній разом із ДМСО утворює надосновне середовище, в якому з великою швидкістю утворюється проміжний продукт такого процесу – кисла сіль МООН (де М – К, Na, Li) [1].

Відтак представляло інтерес провести дослідження процесу окиснення ДМСО згаданим проміжним продуктом. Для цього була використаний NaOOH, синтезований за методикою [2]. Виявлено, що у випадку використання солі NaOOH як окисника ДМСО початкові швидкості процесу в 6 - 8 разів нижчі порівняно з композицією складу H<sub>2</sub>O – NaOH – ДМСО. На нашу думку, одна з імовірних причин такого явища полягає у складності розчинення солі NaOOH у ДМСО.

Тому було досліджено вплив гідроген пероксиду як ймовірного сольватанта пероксианіонів на процес окиснення ДМСО цією сіллю. Результати таких досліджень показали, що введення гідроген пероксиду прискорює окиснення ДМСО сіллю NaOOH майже в 7 разів.

Цілком ймовірно, що гідроген пероксид за таких умов дійсно виконує роль сольватанта аніонів OOH<sup>-</sup>, чим полегшує розчинення солі NaOOH у ДМСО:



Як наслідок, у розчині ДМСО зростає концентрація окисника – гідропероксианіону, який зумовлює окиснення ДМСО :



Дослідивши кінетичні закономірності окиснення ДМСО сіллю NaOOH, встановлено, що за таких умов порядки реакції за сіллю та гідроген пероксидом перші, а кінетичне рівняння, яке описує цей процес, таке:

$$W_0 = k [\text{NaOOOH}] [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (3)$$

і саме стадія розчинення солі NaOOH (реакція 1) лімітує окиснення ДМСО.

Отримані результати показують роль сольватаційних ефектів у процесі окиснення ДМСО сіллю NaOOH.

### Література:

- [1] Чобан А.Ф., Юрчук І.Р., Лявинець А.С. Влияние природы основания на окисление диметилсульфоксида пероксидом водовода в сверхосновных средах. // Журн. общ. химии. – 2012. Т. 82, вып. 2. – С. 251 – 255.  
[2] Чобан А.Ф., Юрчук І.Р., Лявинець О.С. Вплив природи розчинника на взаємодію гідроген пероксиду з натрій гідроксидом // Зб. тез. доп. міжн. наук.-практ. конф. “Координаційні сполуки. Синтез і властивості”. – Ніжин, 2010. – С. 73 – 75.

USE OF REALON AS INHIBITOR OF CORROSION AND SALT  
SEDIMENTATION IN CIRCULATING WATER SYSTEMS

Shcheglova I.S.

National Metallurgical Academy of Ukraine

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАЛОНА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ И  
СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ В СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Щеглова И.С.

Национальная металлургическая академия Украины

E-mail: iriska.doc@gmail.com

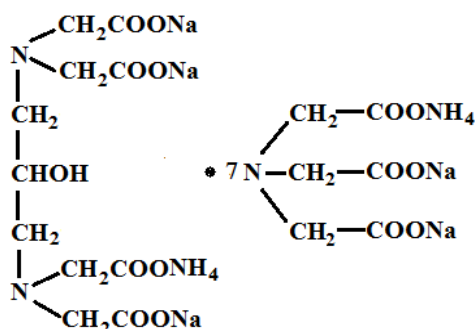
Металлургические и металлообрабатывающие предприятия являются одними из основных потребителей воды в промышленности. Замкнутые системы водоснабжения являются одним из основных ресурсосберегающих элементов безотходной технологии и позволяют снизить потребление свежей воды и улучшить экологическую обстановку за счет сокращения или полного исключения сброса загрязненных сточных вод.

В результате многократного использования ограниченных объемов воды в ней происходит накопление и концентрирование различных солей. Это приводит к образованию отложений солей на поверхности оборудования и трубопроводов и увеличению скорости коррозии металла. Традиционные методы борьбы с этими явлениями: подкисление, фосфатирование, декарбонизация - в ряде случаев оказываются малоэффективными. Перспективными являются методы обработки промышленной оборотной воды с использованием комплексонов.

Для стабилизационной обработки воды широко используются комплексоны на основе полиэтиленполиаминов, содержащие окси-группы и образующие прочные комплексные соединения со щелочноземельными и d-металлами. При наличии в растворе различных катионов металлов могут образоваться гетеронуклеарные комплексы, в состав которых входят различные атомы металлов. Каждая молекула комплексона связывается не с одним катионом металла, а с несколькими. Возникает эффект субстехиометрии, когда микродоза ингибитора предотвращает выпадение осадков карбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов из их насыщенных растворов.

Целью настоящих исследований являлось изучение возможности использования комплексона реалона в качестве стабилизирующей добавки к оборотной технической воде замкнутых циклов промышленного водоснабжения.

Реалон является сочетанием двух комплексобразующих реагентов – нитрилтриуксусной кислоты аммоний-динатриевой соли и 2-оксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'- тетрауксусной кислоты аммонийнотринатриевой соли (7:1).



Исследования проводили на воде модельного состава : общая жесткость 3,5 мг-экв/л, щелочность 4 мг-экв/л,  $\text{Fe}_{\text{общ}} = 3 \div 5$  мг/л,  $\text{pH} = 6,5 \div 8,5$ .

В качестве основного метода исследования использовали гравиметрический (ГОСТ 9.502-82), отличающийся простотой, достоверностью, возможностью параллельного исследования образцов из различных материалов. Статистическая длительность исследования составила от 240 до 720 часов. Исследования проводили в статических и динамических условиях (скорость потока 1-2 м/с) в термостатированной ячейке с обратным холодильником. Ис-

ледования проводили на пластинах 40×55×1,5 мм, изготовленных из углеродистой стали Ст.45, меди М-2, латуни ЛС63.

Состояние поверхности образцов до и после коррозионных испытаний исследовали на профилометре М-201, что позволило судить о влиянии добавки реалона на состояние поверхности образцов.

**Таблица.** Результаты испытаний ( длительность 720 часов, температура 25<sup>0</sup>С)

Исследуемый материал	Конц. реалона, мг/л	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·год	Степень защиты, %	Скорость солеотложений, г/м <sup>2</sup> ·год	Класс чистоты поверхности	
					До испытаний	После испытаний
Ст.45	-	3245,62	-	674,45	5	5
Медь М-2	-	784,28	-	454,02	5	5
Латунь ЛС63	-	712,16	-	419,57	5	5
Ст.45	25	433,16	96,38	34,80	5	7
Медь М-2	25	52,68	97,92	17,19	5	7
Латунь ЛС63	25	42,50	98,1	17,02	5	7

По данным коррозионных испытаний установлено, что добавка реалона к оборотной воде в количестве 20-30 мг/л обеспечивает высокий защитный эффект металлов от коррозии ( 96÷98%) и отложений солей. Солевые отложения, образующиеся на поверхности образцов в воде без добавки комплексона, плотные и трудно растворимы даже в сильных кислотах. В растворах с добавкой реалона отложения рыхлые, легко удаляются с поверхности образцов, масса отложений снижается в 5-6 раз по сравнению с необработанной водой.

Снижение скорости коррозии металлов в воде с добавкой комплексона обусловлено адсорбцией комплексона на поверхности металлов, которая является мономолекулярной и описывается изотермой Лэнгмюра. В результате на поверхности металлов и сплавов образуются нерастворимые гетеронуклеарные комплексы, которые в последующей превращаются в полимерные пленки, препятствующие контакту металлов с коррозионно-активной водной средой. Это обеспечивает равномерную и медленную коррозию поверхности металлов, отсутствие участков локальной и точечной коррозии, сглаживание поверхности металлов, повышение класса чистоты поверхности с 5 до 7.

В растворе катионы кальция, магния и железа образуют прочные растворимые комплексонаты, а содержание в воде трудно растворимых солей уменьшается в 3-4 раза. Это снижает коррозионную активность воды, препятствует пересыщению раствора и образованию осадка солей на металлических поверхностях.

Реалон относится к малотоксичным веществам ( IУ класс опасности ), использование его на производстве не ведет к ухудшению санитарно-гигиенических условий на рабочих местах и не представляет экологической опасности в случае аварийного сброса воды из системы.

**PHASE SEPARATION OF AQUEOUS SYSTEMS BASED ON POLYETHYLENE GLYCOLS IN SULPHATE MEDIA**

Yukhno G.D., Krasnopyorova A.P.

Kharkov National University of V.N. Karazin, Ukraine

**ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ**

Юхно Г.Д., Красноперова А.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина

E-mail: [alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua](mailto:alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua)

Необходимость разработки высокоизбирательных методов выделения и разделения радионуклидов связана с возрастающим интересом к способам их определения, как в технологических растворах переработки ядерных материалов, так и в объектах окружающей среды. Высокие требования к методам определения радионуклидов в различных природных и технологических объектах требует предварительного их отделения от других элементов, выделения и концентрирования. Для этих целей широкое применение нашли экстракционные методы выделения и разделения.

В последние годы для экстракции используются системы на основе водорастворимых полимеров. Эти системы состоят из двух водных фаз, одна из которых содержит преимущественно растворимый полимер, вторая – преимущественно фазообразующую соль (или другой полимер) [1–3].

Двухфазные водные системы, образующиеся при высаливании ПЭГ из водных растворов неорганическими солями, успешно применяются в аналитических целях для экстракции гидратированных комплексов металлов, разделения продуктов ядерного деления, белков, вирусов.

По своей химической природе полиэтиленгликоли – это неионогенные линейные полиэфиры с концевыми гидроксильными группами ( $\text{HOCH}_2\text{--}[\text{--CH}_2\text{OCH}_2\text{--}]_n\text{--CH}_2\text{OH}$ ), поэтому свойства полиэтиленгликолей как экстрагентов близки к свойствам низкомолекулярных простых эфиров и спиртов.

Применение ПЭГ для создания гетерогенных систем имеет ряд преимуществ перед традиционными: исключение органических растворителей, полная пожарная безопасность, доступность, незначительное влияние гидратации на перенос экстрагируемого вещества из одной фазы в другую, поскольку обе фазы водные, удовлетворительная селективность.

В то же время, вопросы фазообразования, особо важные для систем с двумя водными фазами, исследованы недостаточно.

Для проведения эксперимента были использованы полиэтиленгликоль с молекулярной массой 3000 производства фирмы «Loba Chemie» и неорганические соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  квалификации х.ч.

Количественной характеристикой фазообразования является фазовая диаграмма. Разделение фаз происходит лишь в том случае, если концентрация полимера и соли превышает определенную критическую величину, в то время как другие смеси, соответствующие более низким концентрациям, дают гомогенный раствор.

Фазовые равновесия изучали методом титрования водного раствора ПЭГ-3000 раствором соли до точки помутнения при 298 К (рис.).

Анализ бинодалей (рис.) свидетельствует о том, что степень влияния иона на фазовое разделение зависит от положения иона в лиотропном ряду.

Следует отметить, что катионы солей, выбранных для исследования, по-разному влияют на структуру воды. Введение растворенного вещества может привести либо к дополнительному структурированию растворителя (при этом энтропия растворителя уменьшается), либо к частичному разрушению его структуры (энтропия растворителя увеличивается). Поэтому однозарядные ионы с малыми размерами и многозарядные ионы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,

F<sup>-</sup>) оказывают структурирующее действие на воду, а большие по размеру ионы малого заряда (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) оказывают деструктурирующее действие.

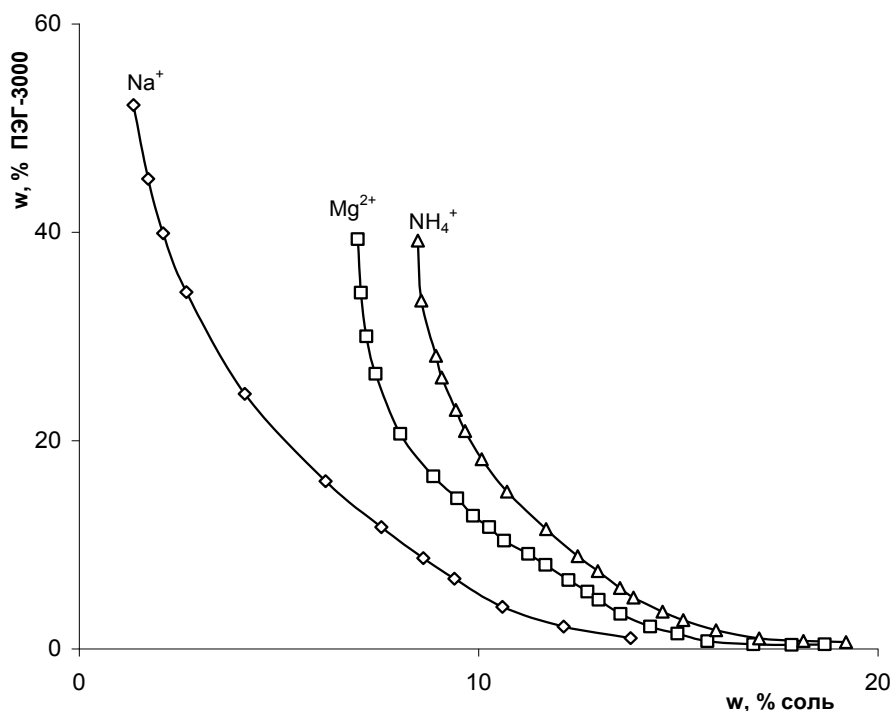


Рис. Фазовые диаграммы систем соль – вода – ПЭГ-3000 при 298 К

Как известно структура воды изменяется под действием неорганических солей [4], так и под действием макромолекул [5, 6]. В связи с этим можно предположить, что условия фазового разделения в водной полимерной системе в присутствии неорганических солей определяются суммарным эффектом воздействия полимера и фазообразующей соли на структуру воды.

#### Литература:

- [1] Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. – 1995. – Т. 37, №5. – С.385-397.
- [2] Сергиевский В.В., Джакупова Ж.Е., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я. // Журн. общ. химии. – 1994. – Т.64, №1 – С.23-25.
- [3] Сибилева М.А., Тарасова Э.В. //Журн. физ. химии. – 2004. – Т.78, №7. – С.1240-1244.
- [4] Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984 – 139 с.
- [5] Ueberreiter K. // Colloid Polymer Sci. – 1982. – V.260, № 1. – P. 37-45.
- [6] Masimov A.A., Zaslavsky V.Yu., Gasanov A.A., Rogozhin S.V. // J. Chromatogr. – 1984. – V. 284, № 2. – P.337-348.

**Фізична хімія  
супрамолекулярних і нанорозмірних  
систем**



**ANTIRADICAL ACTIVITY DETERMINATION OF HUMIC AND HIMATOMELANIC ACIDS IN DIMETHYL SULFOXIDE SOLUTION**

Berezhnyi V.S., Smirnova O.V., Efimova I.V., Khil'ko S.L.

The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Ukraine

**ВИЗНАЧЕННЯ АНТИРАДИКАЛЬНОЇ АКТИВНОСТІ ГУМІНОВИХ І ГІМАТОМЕЛАНОВИХ КИСЛОТ В СЕРЕДОВИЩІ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ**

Бережний В.С., Смирнова О.В., Єфімова І.В., Хилько С.Л.

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

E-mail: valegdn@gmail.com

Утворення гумінових речовин є другим по масштабності після фотосинтезу процесом трансформації органічної речовини в природі. Гумінові речовини є одними з найбільш хімічно активних частин бурого вугілля, торфу, ґрунтового гумусу, сланців і донних відкладень (сапропелів), що робить їх унікальними об'єктами для вирішення хімічних задач різного плану. Найбільш реакційноздатним компонентом гумінових речовин є гумінові кислоти, які залежно від природних джерел відрізняються елементним складом. Наявність гідрофільних функціональних груп (карбоксильні, гідроксильні, хіноїдні, аміногрупи) в структурі макромолекул гумінових кислот обумовлює їх біологічну активність, а саме припускає здатність до антирадикальної та антиоксидантної дії. Але вивчення антирадикальних властивостей гумінових кислот досить новий напрям в хімії гумінових речовин і детальні дослідження щодо цього в літературі описано мало.

З метою вивчення антирадикальних властивостей гумінових речовин в даній роботі досліджено взаємодію гумінових (ГК) та гіматомеланових (ГмК) кислот із бурого вугілля зі стабільним радикалом 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилом (ДФПГ) в середовищі диметилсульфоксиду спектрофотометричним методом. Показано, що зі збільшенням концентрації гумінових речовин спостерігається зменшення залишкового вмісту ДФПГ в розчині. Для характеристики антирадикальної активності використали "ефективне співвідношення компонентів" ЕСК, що розраховано за рівнянням:

$$ЕСК = \frac{[In]}{[ДФПГ]}$$

де [In] - концентрація антиоксиданту, яка забезпечує зниження концентрації ДФПГ в 2 рази протягом 5 хвилин, г/л; [ДФПГ] – концентрація ДФПГ, г/л. Із зменшенням параметру ЕСК антирадикальна дія антиоксиданту зростає. Обчислено (таблиця 1) значення параметра ЕСК для досліджуваних гумінових речовин та двох відомих антиоксидантів: аскорбінової кислоти та кверцетину. Розраховано кількість аскорбінової кислоти та кверцетину, яка еквівалентна кількості ГК і ГмК для зниження концентрації ДФПГ в 2 рази протягом 5 хвилин.

**Таблиця 1.** Значення параметра ЕСК та кількість антиоксиданту (ν), що відповідає за антирадикальною активністю 1 г гумінової речовини

Антиоксидант	ЕСК	ν, ммоль	
		аскорбінова кислота	кверцетин
аскорбінова кислота	0,34	-	-
кверцетин	2,70	-	-
ГК	5,59	0,35	1,59
ГмК	16,12	0,12	0,56

Таким чином, гумінові кислоти мають більш виражені антирадикальні властивості, ніж гіматомеланові кислоти. Виявлена антирадикальна активність дає можливість використання їх в якості перспективного природного, біологічно-активного полімеру і може привести до розробки нових класів наноматеріалів.

SUPRAMOLECULAR REACTIONS OF THE HYDROPEROXIDES WITH  $\text{Alk}_4\text{NBr}$

Turovskij N.A.<sup>1</sup>, Berestneva Yu.V.<sup>1</sup>, Raksha E.V.<sup>1</sup>, M.Yu. Zubritskij<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Donetsk National University, Ukraine

<sup>2</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry NAS Ukraine

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДОВ С  $\text{Alk}_4\text{NBr}$

Туровский Н.А.<sup>1</sup>, Берестнева Ю.В.<sup>1</sup>, Ракша Е.В.<sup>1</sup>, Зубрицкий М.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Донецкий национальный университет, Украина

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

E-mail: N.Turovskij@donnu.edu.ua

Процессы окисления молекулярным кислородом, где первичными молекулярными продуктами являются гидропероксиды, относятся к одним из наиболее многотоннажных методов химической переработки углеводородов из природного сырья. Гомолитический распад гидропероксидов – одна из важнейших стадий радикально-цепного вырожденно-разветвленного процесса окисления, на кинетику которого большое влияние оказывает образование гомо- и гетероассоциатов разного типа. Для реакции радикального распада гидропероксидов в присутствии ониевых солей кинетически показано образование комплекса. Результаты молекулярного моделирования стадии комплексообразования показали наличие химической активации молекулы гидропероксида в присутствии катализатора. Для экспериментального изучения супрамолекулярных систем основным методом служит ЯМР спектроскопия, возможности которой в последнее время существенно расширились в связи с усовершенствованием спектрометров, методик исследований и математических методов обработки результатов.

В данной работе представлены результаты комплексных экспериментальных и теоретических исследований взаимодействия гидропероксидов с бромиды тетраалкиламмония. <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопические исследования представлены на примере реакции взаимодействия гидропероксида *трет*-бутила с бромиды тетраалкиламмония ( $\text{Et}_4\text{NBr}$ ,  $\text{Pr}_4\text{NBr}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ) в дейтеро-хлороформе при 297 К.

Для подтверждения образования комплекса гидропероксид *трет*-бутила – бромид тетраалкиламмония ( $\text{Alk}_4\text{NBr}$ ) исследовали влияние  $\text{Alk}_4\text{NBr}$  на положение сигналов гидропероксида в спектре протонного магнитного резонанса. В <sup>1</sup>H ЯМР спектре гидропероксида *трет*-бутила ( $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-OH}$ ) протонам метильных групп соответствуют сигналы 1.27 м.д., протону гидропероксидной группы соответствует величина химического сдвига 7.24 м.д. (Рис. 1). В этих условиях скорость распада  $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-OH}$  пренебрежимо мала. Изменение концентрации гидропероксида в пределах  $(9.0 \div 20.0) \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup> не приводит к изменению положения сигналов в спектре  $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-OH}$ .

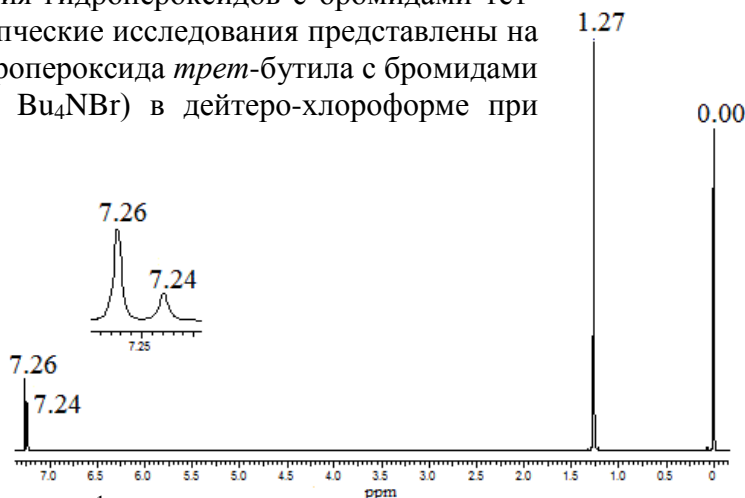
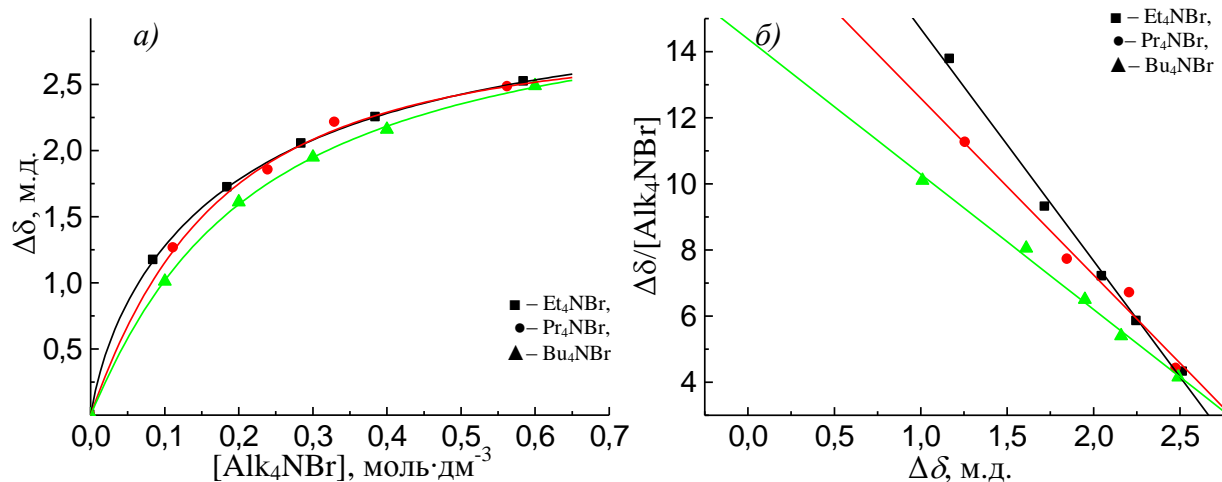


Рис. 1. <sup>1</sup>H ЯМР – спектр гидропероксида *трет*-бутила,  $[(\text{CH}_3)_3\text{C-O-OH}]_0 = 0.02$  моль·дм<sup>-3</sup>, 400 МГц, хлороформ-d, 297 К

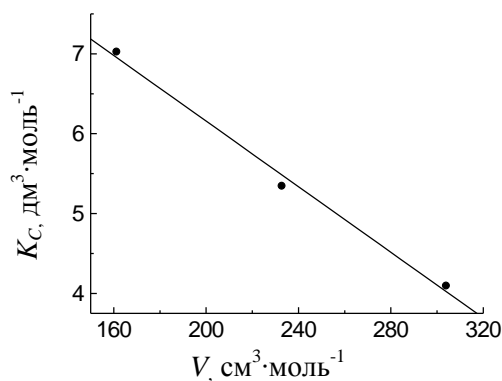
Введение в систему эквивалентного количества  $\text{Alk}_4\text{NBr}$  приводит к смещению сигнала протона гидропероксидной (-CO-OH) группы в сторону слабых полей без его заметного уширения. Характер изменения сигнала протона группы -CO-OH в присутствии избытка  $\text{Et}_4\text{NBr}$  (Рис. 2 - а) указывает на образование в системе комплекса гидропероксид –  $\text{Alk}_4\text{NBr}$  и на выполнение условия быстрого обмена протонов свободной и связанной в комплекс -CO-OH группы гидропероксида. В условиях избытка  $\text{Alk}_4\text{NBr}$  и образования комплекса 1 : 1 для анализа полученной зависимости использовали уравнение Фостера – Файфа. Полученная не-

линейная зависимость изменения величины химического сдвига протона -CO-OH группы от концентрации  $\text{Alk}_4\text{NBr}$  (Рис. 2-а) линейна в координатах Фостера – Файфа (Рис. 2-б).



**Рис. 2.** Зависимость изменения химического сдвига протона гидропероксидной группы *трет*-бутил гидропероксида от концентрации  $\text{Alk}_4\text{NBr}$  в прямых координатах (1) и в координатах уравнения Фостера – Файфа (2) ( $[\text{Et}_4\text{NBr}] = 0,09 - 0,59$  моль  $\cdot$  дм $^{-3}$ ,  $[\text{Pr}_4\text{NBr}] = 0,11 - 0,56$  моль  $\cdot$  дм $^{-3}$ ,  $[\text{Bu}_4\text{NBr}] = 0,1 - 0,6$  моль  $\cdot$  дм $^{-3}$ ,  $[\text{ROOH}] = 0,02$  моль  $\cdot$  дм $^{-3}$ , 297 К, хлороформ – d)

Определены значения констант равновесия комплексообразования ( $K_c$ ) соответствующих солей с гидропероксидом, которые уменьшаются с увеличением собственного объема катиона соли (Рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость константы равновесия комплексообразования  $K_c$  от собственного объема катиона ( $V$ )  $\text{Alk}_4\text{NBr}$

Таким образом, методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии доказано образование комплекса между гидропероксидом *трет*-бутила и  $\text{Alk}_4\text{NBr}$ . На основе совместного анализа кинетических, спектроскопических исследований и результатов молекулярного моделирования обсуждаются особенности супрамолекулярной реакции распада гидропероксидов в присутствии  $\text{Alk}_4\text{NBr}$ .

ORGANICALLY MODIFIED MONTMORILLONITE AS A COMPONENT OF FIRE PROTECTION SYSTEMS

Vakhitova L.N., Taran N.A., Drizhd V.L., Rybak V.V.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine

ОРГАНИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ КАК КОМПОНЕНТ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СИСТЕМ

Вахитова Л.Н., Таран Н.А., Дрижд В.Л., Рыбак В.В.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Литвиненко НАН Украины

E-mail: lu5005@mail.ru

Глина является экологически чистым, экономичным природным наносоединением, добавки которого могут существенно улучшить механические и барьерные свойства полимерных материалов, снизить их горючесть, продлить срок службы.

В настоящей работе исследовано влияние глин (каолина (КГ), монтмориллонита (ММТ)) и органоглин (предварительно модифицированных цетилтриметиламмоний бромидом КГ-ЦТАБ, ММТ-ЦТАБ) на физико-химические характеристики коксового слоя интумесцентной системы (ИС) состава донор кислоты/полиол/газообразователь/полимер, которая является основой огнезащитных тонкослойных покрытий.

Подготовка глин к исследованиям и их модификация проводилась по общепринятым методикам, введение глины в ИС производили путем перемешивания всех твердых компонентов системы на мешалке фрезерного типа со скоростью ок. 2000 об/мин. В полученную пасту при малых оборотах мешалки вводили водную дисперсию этиленвинилацетата, из композиции формировали сухие пленки толщиной 1мм. Определяли коэффициент вспучивания К, плотность вспученного материала с, массу образца m, проводили ТГА-анализ и ИК-спектроскопические исследования образцов в интервале температур 200 – 600 °С.

Таблица. Влияние добавок наноглин на параметры коксового слоя ИС

Добвки глины	m, 600 °С, %	К, 300-500 °С, см <sup>3</sup> /г	с, 300-500 °С, г/см <sup>3</sup>
-	30	48	9,01
КГ	42	63	8,81
КГ-ЦТАБ	47	41	13,2
ММТ	48	61	9,06
ММТ-ЦТАБ	54	50	15,5

Полученные результаты позволяют сделать выводы и рекомендации для практического применения наноглин в качестве антипиренов интумесцентных композиций:

- модифицированные ЦТАБ органоглины обладают лучшим структурирующим и каталитическим эффектом, чем их аналоги (КГ и ММТ). Об этом свидетельствуют значения потерь массы кокса, его плотности, а также данные ИК-спектроскопии, показывающие превалирующее образование Р-Н-связи в присутствии органоглин;
- добавки наноглин в количестве 3-5 % от массы ИС практически не влияют на коэффициент вспучивания системы, а в некоторых случаях повышают значение К;
- структура кокса в присутствии органоглин является более регулярной, мелкоячеистой и плотной, что повышает теплофизические характеристики огнезащитного слоя;
- по данным ТГА присутствие наноглин в ИС способствует сдвигу температуры деградации коксовых остатков в область более высоких температур (ДТ = 15-40 °С).

## EFFECT OF MODIFIED NANOCCLAY ON THERMOSTABILITY OF INTUMESCENT COMPOSITE

Vakhitova L.M., Drizhd V.L., Taran N.A., Rybak V.V.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОГЛИНЫ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ИНТУМЕСЦЕНТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Вахитова Л.Н., Дрижд В.Л., Таран Н.А., Рыбак В.В.

Институт физико-органической химии и углелехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

E-mail: lu5005@mail.ru

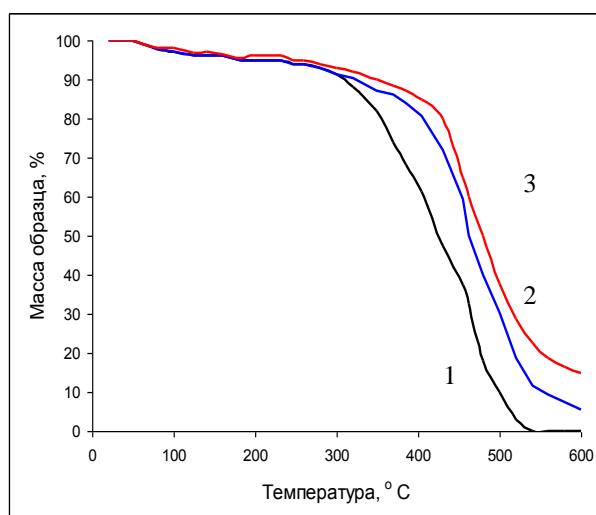
Для поиска путей повышения противопожарных характеристик лакокрасочных покрытий было исследовано действие добавок нанокompозита, состоящего из монтмориллонита (ММТ) и полифосфата полигексаметиленгуанидина (ПФПГМГ), на термостабильность базовой интумесцентной композиции полифосфат аммония/полиол/газообразователь/ полимер.

Изучение влияния ММТ-ПФПГМГ на образование коксового слоя интумесцентной системы проведено с использованием термогравиметрии и ИК-спектроскопии коксовых остатков, полученных при температурах 400 и 500 °С.

Интеркаляцию ПФПГМГ в ММТ проводили двумя способами - взаимодействием соли ПГМГ с модифицированной органоглиной ММТ-ЦТАБ и непосредственным сплавлением соли ПГМГ с ММТ. Данные ИК-спектров полученных образцов позволяют констатировать, что они идентичны и соответствуют структуре ММТ, содержащего катионы ПГМГ.

При общности химических преобразований, которые наблюдаются в базовой и модифицированной системах при формировании полимерного каркаса из С, Р, N-атомов в процессе вспучивания, ИК-спектры коксовых остатков демонстрируют факт замедления термической деструкции интумесцентной композиции в присутствии нанокompозита ПФПГМГ-ММТ.

Анализ термогравиметрических кривых исследуемых образцов (рис.) также свидетельствует о позитивном вкладе добавок ММТ-ПФПГМГ в повышение термостойкости интумесцентной композиции.



**Рис.** ТГ-кривые образцов: полимер (1), интумесцентная композиция (2), интумесцентная композиция с добавкой ММТ-ПФПГМГ (3).

Этот подход может быть рекомендован в качестве перспективного при создании и усовершенствовании рецептур экономичных интумесцентных материалов с улучшенными огнезащитными, эксплуатационными и экологическими характеристиками.

MESA AND MICROSTRUCTURE OF SOL-GEL DERIVED SILICATE AND EPOXY-  
INORGANIC NANOCOMPOSITES

Shilova O.A.<sup>1</sup>, Tsvetkova I.N.<sup>1</sup>, Khamova T.V.<sup>1</sup>, Glebova I.B.<sup>1</sup>, Gomza Yu.P.<sup>2</sup>, Kopitsa G.P.<sup>3</sup>,  
Mikhal'chuk V.M.<sup>4</sup>, Golubkov V.V.<sup>1</sup>, Ivanov V.K.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

<sup>3</sup>National Research Centre "Kurchatov Institute" B.P. Konstantinov Petersburg Nuclear  
Physics Institute, Russia

<sup>4</sup>Donetsk National University, Ukraine

<sup>5</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

МЕЗО- И МИКРОСТРУКТУРА СИЛИКАТНЫХ И ЭПОКСИДНО-  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ  
ТЕХНОЛОГИИ

Шилова О.А.<sup>1</sup>, Цветкова И.Н., Хамова Т.В.<sup>1</sup>, Глебова И.Б.<sup>1</sup>, Гомза Ю.П.<sup>2</sup>, Копица Г.П.<sup>3</sup>,  
Михальчук В.М.<sup>4</sup>, Голубков В.В.<sup>1</sup>, Иванов В.К.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

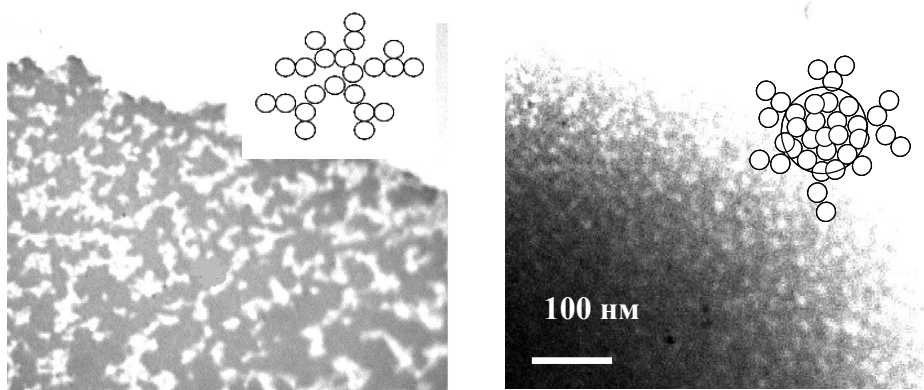
<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Петербургский институт  
ядерной физики им. Б.П. Константинова, Россия

<sup>4</sup>Донецкий национальный университет, Украина

<sup>5</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

E-mail: iraglebova@mail.ru

Многие некристаллические материалы, в том числе, получаемые золь-гель методом имеют фрактальную структуру. Впервые это обнаружили Schaefer и Keefer [1]. За прошедшие два десятилетия от идеи использовать теорию фракталов для описания некристаллических материалов не только не отказались, но этот подход стал весьма популярным. Золи, как правило, – многокомпонентные системы. Проходящие в них процессы сложны и в большой степени зависят от условий синтеза (выбор и соотношение прекурсоров и других компонентов, порядок, интенсивность и длительность их смешивания, температура, влажность и др.). Как показали наши исследования, для большинства гелей и ксерогелей характерна иерархическая фрактальная структура, т.е. фрактальная размерность два-три раза может меняться по мере роста агрегатов, составляющих основу нанокompозита [2,3]. В зависимости от порядка введения компонентов в золи, режима их гомогенизации, модифицирующих добавок из одного и того же по составу золя могут формироваться фрактальные структуры по типу массового или поверхностного фрактала (рис.) [2-4].



**Рис. 1.** ТЕМ – изображения фосфоросиликатных ксерогелей, полученных из золь-гелей на основе тетраэтоксисилана и ортофосфорной кислоты без органического модификатора (слева) и с добавкой полиионена – олигомерной соли четвертичного аммония (справа), агрегированных по типу массового фрактала (слева) и поверхностного фрактала (справа)

Большое влияние на структурную организацию продуктов золь-гель синтеза оказывают даже малые добавки органических веществ (полиолов, полионенов и др.) и наночастиц, например, детонационного наноалмаза [2-5]. В докладе будут приведены результаты исследования структуры продуктов золь-гель синтеза, приготовленных из золь в процессе кислото гидролиза тетраэтоксисилана или тетрабутоксититана в присутствии модифицирующих добавок – детонационного наноалмаза, органических олигомерных соединений и эпоксидных смол. Будут представлены данные экспериментальных исследований, выполненных с привлечением взаимодополняющих методов анализа: широкоугольного (WAXS), малоугольного (SAXS) и ультрамалоугольного (USAXS) рассеяния рентгеновских лучей, а также с помощью оптической, электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа [4-8].

Целый ряд исследований был направлен на выявление структурирующей роли ДНА в протонпроводящих силикофосфатных [5] и эпоксидно-силоксановых гелях и ксерогелях, обладающих антифунгицидным действием [6]. Установлено, что ДНА является темплатом, т.е. структурирующим агентом. Под его влиянием тип фракталов и фрактальная размерность существенно изменяются на наноуровне [5,7,8]. Выявлено, что введение ДНА обеспечивает упрочнение формируемой структуры за счет образования более плотных массово-фрактальных кластеров и агрегатов [7,8].

Принципиальным моментом является выявление взаимного влияния силоксановой и эпоксидной сетки на процесс образования и свойства эпоксидно-силоксанового нанокompозита [6-10]. Наши исследования, выполненные с помощью методов SAXS и USAXS, показали, что эпоксидно-силоксановые ксерогели представляют собой системы с двухуровневой фрактальной структурой, в образовании которой доминирующая роль принадлежит силоксановой составляющей [7,8].

В последнее время все большее внимание уделяется материалам и покрытиям, формируемым из золь на основе алкоксидов и солей титана, поскольку образующийся диоксид титана в виде анатаза обладает фотосенсибилизирующими свойствами, т.е. под воздействием света способен выделять активные формы кислорода, губительно действующие на бактерии и грибы. В докладе будут приведены результаты исследования структуры эпоксидно-титанатных нанокompозитов, полученных по золь-гель технологии, выполненные методами SAXS и WAXS [11]. В том числе, было установлено, что увеличение содержания титанатной компоненты от 10 до 60 мас. % приводит к более плотной упаковке в структуре нанокompозита. При этом характер зависимости фрактальной размерности от концентрации прекурсора – тетрабутоксититана (ТБТ), является немонотонным с максимумом при 33 мас. % ТБТ, т.е. этот композит наиболее компактно упакованным.

#### **Литература:**

- [1] Schaefer D.W., Keefer K.D. // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 53. N. 14. – P. 1383-1386.
- [2] Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. (Ч. II). – Киев, 2004. – 112 с.
- [3] Шилова О.А., Шилов В.В. // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. Сб. научн. тр. под ред. акад. А.П. Шпака. – 2003. – Т. 1. № 1. – С. 9-83.
- [4] Цветкова И.Н., Шилова О.А., Воронков М.Г., Гомза Ю.П., Сухой К.М. // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34, № 1. – С. 88-98. – doi: 10.1134/S1087659608010100
- [5] Shilov V.V., Gomza Yu.P., Shilova O.A., et al, Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond (Nato Science Series: II. Mathematic, Physics and Chemistry, 192). – Springer, 2005. – P. 299-310.
- [6] Khamova T.V., Shilova O.A., Vlasov D.Yu., Ryabusheva Yu.V., Mikhal'chuk V.M., Ivanov V.K., Frank-Kamenetskaya O.V, Marygin A.M, Dolmatov V.Yu. // Inorgan Mater. 2012. – V. 48, N 7. – P. 702-708.
- [7] Хамова Т.В., Копица Г.П., Шилова О.А. / Тезисы докладов Второй конф. стран СНГ «Золь-Гель-2012». – 2012, Севастополь. – с 39.
- [8] Хамова Т.В., Копица Г.П., Шилова О.А. // ЖЭТФ. 2013 (в печати).
- [9] Matejka L, Dusek K, Plestil J, Kriz J, Lednický F // Polymer. – 1999 – V. 40. P. 171-181.
- [10] Gomza Yu.P., Klepko V.V., Zhil'tsova S.V., Mikhal'chuk V.M., Savenkova L.A., Konstantinova T.E., Beloshenko V.A. – Polymer Science. Series. A. –V. 52, N 6. – P. 1-6.
- [11] Глебова И.Б., Голубков В.В., Уголков В.Л., Хамова Т.В., Шилова О.А. // Наноструктурные материалы - 2012: Россия-Украина-Беларусь. Тезисы докладов III Межд. конф. – 2012, СПб. – С. 226.

**FEATURES OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE EPOXY-SILICA NANOCOMPOSITES OBTAINED BY SOL-GEL METHOD USING CATIONIC POLYMERIZATION AND AMINE CURING OF ORGANIC COMPONENT**

Glebova I.B.<sup>1</sup>, Mikhal'chuk V.M.<sup>2</sup>, Kopitsa G.P.<sup>3</sup>, Leonova N.G.<sup>2</sup>, Gurtovoj D.V.<sup>2</sup>, Golubkov V.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup>Donetsk National University, Ukraine

<sup>3</sup>National Research Centre «Kurchatov Institute» B.P. Konstantinov  
Petersburg Nuclear Physics Institute

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ**

Глебова И.Б.<sup>1</sup>, Михальчук В.М.<sup>2</sup>, Копица Г.П.<sup>3</sup>, Леонова Н.Г.<sup>2</sup>, Гуртовой Д.В.<sup>2</sup>,  
Голубков В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет, Украина

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

E-mail: iraglebova@mail.ru

В последнее время особое внимание уделяется исследованию структуры и свойств нанокompозитов на основе эпоксидных соединений и алкоксидов металлов, которые обладают высокой химической стойкостью, устойчивостью к растяжению, хорошими прочностными и адгезионными характеристиками. Такие полимеры имеют высокие барьерные свойства, поэтому их часто используют в качестве покрытий для защиты поверхностей различной природы от воздействия агрессивных сред. Использование золь-гель метода позволяет контролировать размер наночастиц в процессе синтеза, способствует равномерному распределению частиц в полимерной матрице и уменьшению количества дефектов полимерной сетки, которые возникают при введении наполнителя.

Большой интерес представляет изучение структуры и свойств эпоксидно-полисилоксановых нанокompозитов, полученных золь-гель методом на основе гидролизованного тетраэтоксисилана с использованием катионной полимеризации и аминного отверждения эпоксидной составляющей при варьировании концентрации полисилоксановых частиц (ПСЧ) в пределах 0-3.0 мас% (в пересчете на SiO<sub>2</sub>).

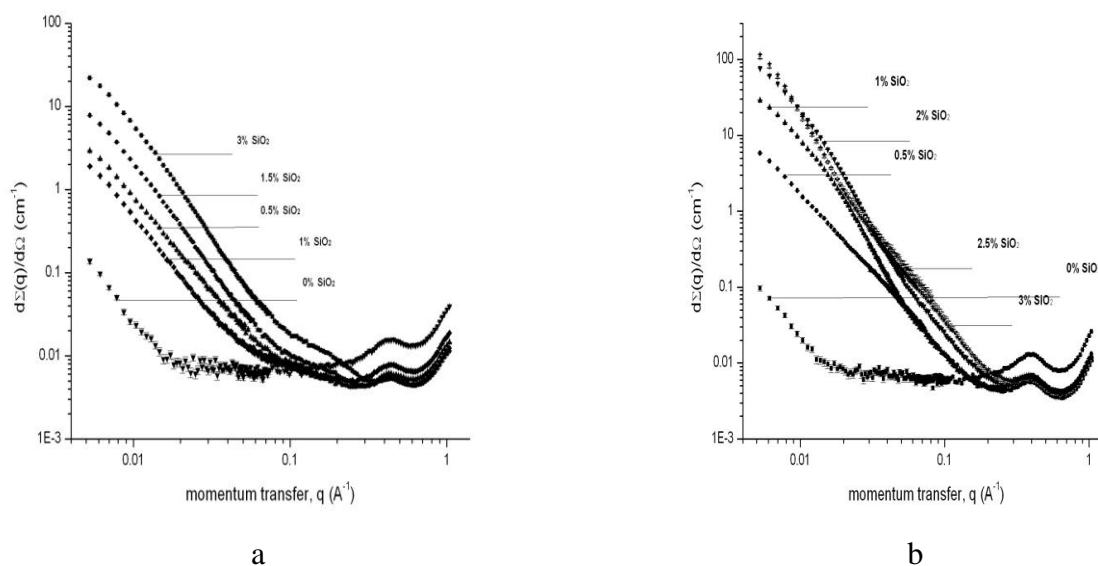
В данной работе полисилоксановые частицы получали гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана в органическом растворителе с применением кислотного катализа. Золь ПСЧ смешивали с эпоксидной смолой EPONEX 1510, вакуумировали для удаления летучих компонентов и формировали композиты двумя способами: с использованием катионной полимеризации и аминного отверждения эпоксидной составляющей системы. Исследование структурной организации осуществлялось методами рассеяния рентгеновских лучей под большими и малыми углами.

Кривые большеуглового рассеяния для всех изученных полимеров и композитов имеют по три широких дифракционных максимума, характеризующих аморфное состояние полученных материалов.

Кривые малоуглового рассеяния нанокompозитов, полученных при использовании аминного отверждения, характеризуются наличием двух уровней фрактальной организации. Первому уровню соответствует образование анизодиаметрических включений типа массово-фрактальных кластеров путем агрегации первичных полисилоксановых частиц с размерами в диапазоне от 2 до 20 нм, причем нижняя граница самоподобия точно не определяется из-за вклада большеуглового рассеяния. Второй уровень содержит фракталы в диапазоне порядка от 10-20 до 100 нм, причем с повышением содержания ПСЧ фрактальная размерность имеет тенденцию к увеличению. Кривые малоуглового рассеяния, соответствующие содержанию



ПСЧ 0.5 мас% (в пересчете на SiO<sub>2</sub>), отличаются от кривых при других концентрациях большей протяженностью области самоподобия второго уровня.



**Рис. 1.** Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей эпоксидным полимером и эпоксидно-полисилоксановыми композитами, полученными с использованием аминного отверждения (а) и катионной полимеризации (б).

Для композитов катионной полимеризации при незначительном повышении концентрации ПСЧ существенно изменяется вид кривых малоуглового рассеяния, количество уровней фрактальной организации, их тип и размерность, а также протяженность областей самоподобия. Для композитов с концентрацией SiO<sub>2</sub> 0.5 мас% характерно наличие только одного фрактального уровня с размерностью  $D_m = 2.0$ . С увеличением содержания ПСЧ до 1.0-3.0 мас% число уровней фрактальной организации увеличивается до трех. Массово-фрактальные агрегаты первого уровня образуются при концентрациях нанонаполнителя 0.5-2.0 мас%, второго уровня – при 3.0 мас%, третьего уровня – при 1.0-3.0 мас%. Поверхностно-фрактальные агрегаты первого уровня образуются в композитах с концентрацией SiO<sub>2</sub> 3.0 мас%, второго уровня – при 1.0-2.5 мас%. Например, при концентрациях 1.5 и 2.0 мас% образуются агрегаты второго уровня с  $D_s = 2$ , что соответствует гладкой их поверхности.

В изученных эпоксидно-полисилоксановых композитах катионной полимеризации и аминного отверждения многоуровневая фрактальная организация композитов предопределяет двойственное модифицирующее влияние нанонаполнителя на свойства синтезированных материалов. С одной стороны, происходит нарушение регулярности топологической структуры эпоксидной матрицы вследствие образования переходного слоя между поверхностью полисилоксановых частиц и эпоксидной матрицы, что приводит к повышению молекулярной подвижности цепей полимеров и снижению температуры стеклования. Повышение концентрации ПСЧ в композитах до 3.0 мас% приводит к увеличению эффективной молекулярной массы межузловых фрагментов полимерной сетки. С другой стороны, при концентрации SiO<sub>2</sub> 0.5-2.0 мас% проявляется армирующее влияние ПСЧ на полимер. При таком содержании наполнителя в композитах повышаются модуль высокоэластичности и модуль упругости, уменьшаются значения эффективной молекулярной массы межузловых сегментов при одновременном снижении температуры стеклования.

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF KINETIC REGULARITIES OF THE EARLY STAGES OF SOL-GEL PROCESS IN TETRAETHOXY-SILANE-BASED SYSTEMS

Demchyna O.I.<sup>1</sup>, Yevchuk I.Yu.<sup>1</sup>, Kopylets V.I.<sup>2</sup>, Koval Z.M.<sup>3</sup>, Romaniuk H.V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physico-Chemistry of Combustible Minerals

L.M. Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine

<sup>2</sup>H.V. Karpenko Physico-Mechanical Institute NAS of Ukraine

<sup>3</sup>Lviv Polytechnic National University, Ukraine

E-mail: [demchynaoksana@ukr.net](mailto:demchynaoksana@ukr.net), [groman@polynet.lviv.ua](mailto:groman@polynet.lviv.ua), [kornii@imp.lviv.ua](mailto:kornii@imp.lviv.ua)

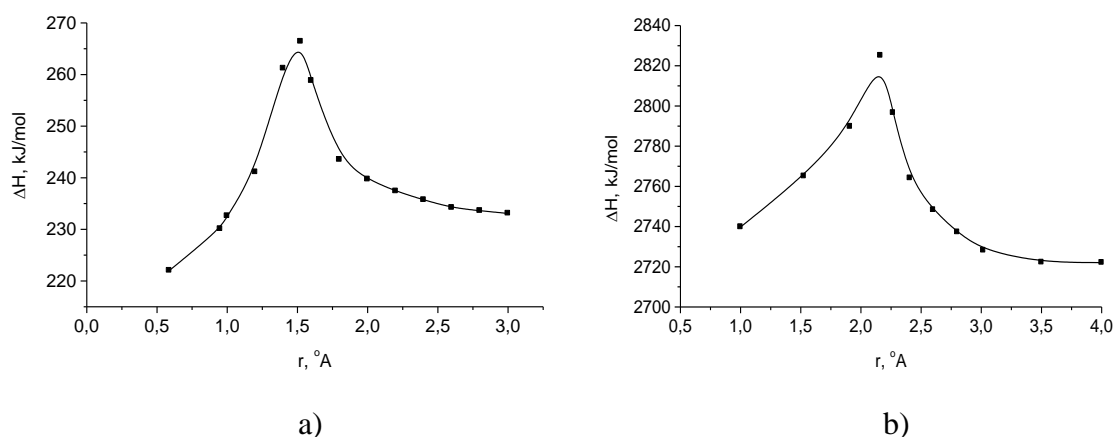
Sol-gel process on the base of alkoxy-silanes is a subject of a lot of researches, but kinetic peculiarities of this process under different conditions require both further experimental study and development of kinetic models that can satisfactorily summarize experimental data. The present work is devoted to theoretical investigation of the early stage of sol-gel process in sol-gel system tetraethoxysilane-ethanol-water using quantum-chemical method of calculation.

It is known that mechanism of reactions in sol-gel process is defined by peculiarities of electronic and geometric structure of TEOS molecule, which are crucial for determination of thermodynamic and kinetic parameters of its interaction in reactive medium. Characteristics of TEOS electronic structure have been calculated using quantum-chemical method PM6 (Table 1).

**Table 1.** Characteristics of TEOS electronic structure

Interatom			Electron density on O atom, e	Orbital energy, eV	
distance, °A		angles, degree SiOC		HOMO	LUMO
SiO	CO				
1,6832	1,3640	118,48	1,3614	10,5632	14,8677

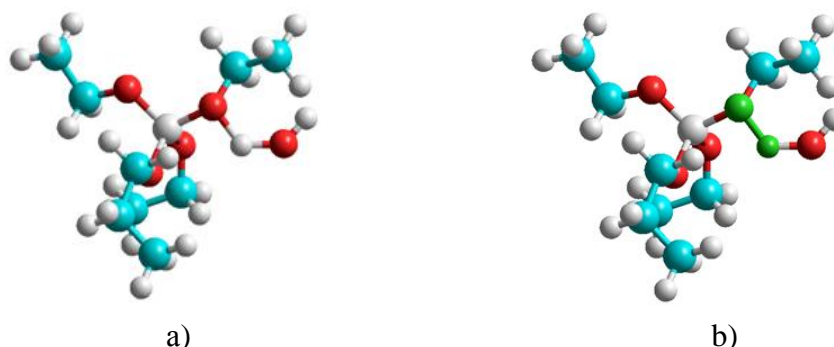
To calculate the reaction between TEOS molecule and hydroxonium  $H_3O^+$  in aqueous medium under acid hydrolysis, TEOS molecule was placed into so-called cage that included 216 molecules  $H_2O$ . As a result small changes in positions of energy levels of HOMO and LUMO take place, namely HOMO = 10,2615 eV, LUMO = 14,2318 eV. Calculation of TEOS acid hydrolysis reaction was carried out using the scanning of reaction coordinate in the dependence: heat of system formation ( $\Delta H$ ) - distance (r) between O (from TEOS) and  $H^+$  under normal conditions. The curve of this interaction is shown in Fig. 1(a).



**Fig. 1.** Dependence  $\Delta H - r$  for reaction of interaction between TEOS and  $H_3O^+$  molecules (a); dependence  $\Delta H - r$  for reaction of interaction between two  $Si(OC_2H_5)_3OH$  molecules (b)

The activation energy of above mentioned reaction was determined as the difference between energies of reactants and intermediates. It was found to be  $E_a = 45,1$  kJ/mol, which is in good agreement with experimentally determined activation energy (33,3 kJ/mol). Then the statistic

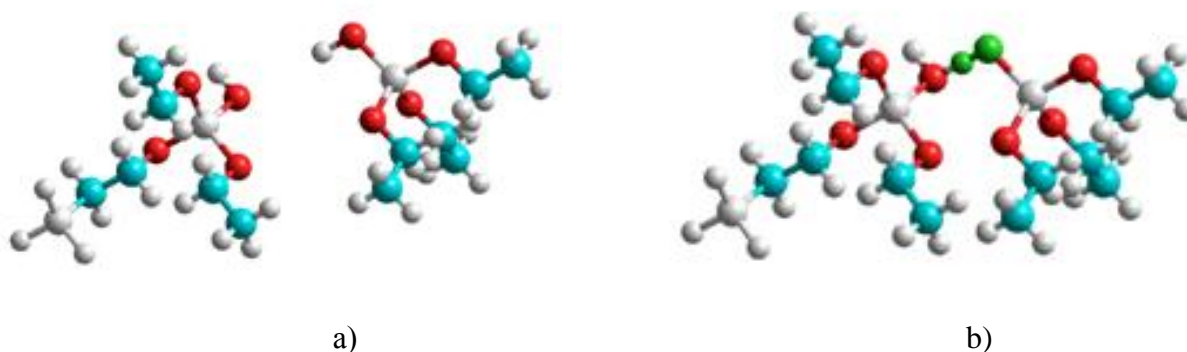
sum of vibrations in TEOS -  $H^+$  system and the power matrix have been calculated, what allowed to evaluate preexponential factor -  $1,85 \cdot 10^4$  l / s·mol. Theoretical result is satisfactory as compared with the experimental value ( $1,354 \cdot 10^4$  l / s·mol). Fig. 2 shows the structure of TEOS and  $H_2O$  molecules (a) and  $(OC_2H_5)_3Si-O-H$  in transition state (b) in PM6 approximation.



**Fig. 2.** Structure of TEOS and  $H_2O$  molecules (a) and  $(OC_2H_5)_3Si-O-H$  in transition state (b) in PM6 approximation

Then we calculated the next step – two  $Si(OC_2H_5)_3OH$  molecules condensation in frames of semi-empirical method PM6. The heat of dimer formation was found for reactants  $\Delta H_r = -1361,02$  kJ/mol and for products  $\Delta H_p^{dimer} = -2519,86$  kJ/mol and  $\Delta H_p^{H_2O} = -223,67$  kJ/mol. The heat of the reaction was found as  $\Delta H = \Delta H_p^{dimer} + \Delta H_p^{H_2O} - 2 \cdot \Delta H_r = -21,61$  kJ/mol. In Fig. 1(b) the route of reaction of interaction between two hydrolysed TEOS molecules, leading to  $((OC_2H_5)_3Si)_2O$  and  $H_2O$  molecules formation, is presented. The activation energy of this process was estimated to be equal  $E_a = 80,4$  kJ/mol (experimentally determined  $E_a = 76,8$  kJ/mol).

In Fig. 3 the structure of two partly (по одній групі  $-OC_2H_5$ ) hydrolysed molecules TEOS (a) and  $Si(OC_2H_5)_3-O-(OC_2H_5)_3Si$  molecule in transition state (b) is presented.



**Fig. 3.** Structure of  $Si(OC_2H_5)_3OH$  molecules (a) and  $Si(OC_2H_5)_3-O-(OC_2H_5)_3Si$  molecule in transition state (b) in PM6 approximation

The calculation of kinetic parameters of these reactions by means of semiempirical quantum-chemical method PM6 has shown satisfactory agreement of the experimental and calculated results.

#### References:

- [1] James J.P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Model. – 2007. – V. 13. – P. 1173.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ БИОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ**

Зайцев С.Ю.

ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», Россия

E-mail: s.y.zaitsev@mail.ru

Проблемы изучения природных супрамолекулярных биохимических систем (СБС) и создания искусственных СБС с заданными свойствами, представляющих собой высокоорганизованные комплексы белков, липидов и других биологически активных соединений (БАС), являются современной и находится «на стыке» биохимии и молекулярной биологии, био- и нанотехнологии. Наиболее характерные примеры таких СБС - это мембраны, липосомы, наночастицы и ультратонкие пленки с иммобилизованными белками и синтетическими ионофоратофорами, которые являются уникальными моделями для исследования процессов молекулярного узнавания и взаимодействия БАС, а также перспективными новыми бионаноматериалами с комплексом особых свойств [1].

В процессе развития наших исследований различные липиды и их производные, поверхностно-активные мономеры и полимеры, мембранные белки и ферменты были изучены как структурно-функциональные компоненты таких СБС (несколько примеров упомянуты ниже и детально описаны в многочисленных публикациях, в том числе – в недавних обзорах [1,2] и монографии [3]).

Одними из наиболее перспективных для бионанотехнологии СБС являются стабильные нанослои ферментов (типа глюкозооксидазы, уреазы и т.д.), адсорбированные на положительно заряженных или цвиттерионных липидных монослоях. Показано, что различные биосенсоры, полученные на основе таких липид-ферментных нанопленок, способны определять соответствующие БАС (глюкозу, мочевины и т.д.) в физиологической области концентраций. Параметры указанных биосенсоров могут быть оптимизированы с использованием липидоподобных мономеров и полимеров [2].

Детально исследованы монослои природных липидов и их синтетических аналогов на границе раздела фаз, с которыми эффективно взаимодействуют адсорбированные ферменты типа липаз из различных источников. Для описания ферментативного гидролиза на границе раздела фаз предложена кинетическая модель процесса и определены эффективные константы реакций. Впервые получены многокомпонентные комплексы на основе синтетических и природных полимеров с иммобилизованными липазами и показана возможность управлять каталитической активностью этих ферментов путем регуляции состава и свойств комплексов [3].

*Отдельные части данной работы были поддержаны грантами РФФИ, Минобрнауки РФ и Немецкого научного общества.*

**Литература:**

[1] Zaitsev S. Yu., Solovyeva D.O., Nabiev I. // Adv. Colloid Interface Sci., 2012, 183–184, 14–29.

[2] Зайцев С. Ю. // Российские нанотехнологии. 2009, т.4, №.7-8. с.6-18.

[3] Зайцев С. Ю. // Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий. – М.: ЛЕНАНД, 2010. – 208 с.

*Фізична хімія супрамолекулярних і нанорозмірних систем*  
**CHEMOSENSORS BASED ON MIXED FILMS OF AMPHIPHILIC IONOPHORE AND  
POLYMER**

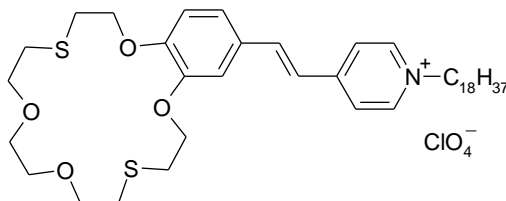
Tsarkova M.S., Frolova L.A., Zaitsev S.Yu.  
Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, Russia

**ХЕМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ПЛЕНОК АМФИФИЛЬНОГО  
ИОНОФОРА И ПОЛИМЕРА**

Царькова М.С., Фролова Л.А., Зайцев С.Ю.  
ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и  
биотехнологии имени К.И. Скрябина», Россия  
E-mail: s.y.zaitsev@mail.ru

The preparation and study of polymer films with amphiphilic ionophores is a rapidly growing field at the interfaces of polymers and colloids, ecology and analytics, bio- and nanotechnology. Supramolecular systems such as monolayers of amphiphilic photosensitive crown-ethers derivatives and their complexes with cations can be considered as unique models for investigating of biomembranes, as well as perspective sensing materials [1]. Monolayers of the crown-ether derivatives (CED) modified with long hydrocarbon chains can serve as unique models for the investigation of molecular recognition and interaction phenomena at interfaces, as well as potential nanomaterials for many applications. The aim of this work was to prepare and study the monolayers of photosensitive derivative crown-ethers capable of forming complexes with mercury cations.

The synthesis of the photosensitive derivative benzodithia-18-crown-6 ethers (BD18C6) was described elsewhere [2]. BD18C6 molecular structure described below.



It was found that BD18C6 formed liquid-expanded monolayers on water, but liquid-condensed on  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ . The collapse pressure of BD18C6 monolayers was 27 mN/m on water, but changing 53-62 mN/m at  $10^{-6}\text{M}$ - $10^{-3}\text{M}$   $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ . The gradual increase of surface potential (500-600 mV) over a broad range of areas per BD18C6 molecule (1,9-0,3  $\text{nm}^2$ ) on water or  $10^{-6}\text{M}$ - $10^{-4}\text{M}$   $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ , but “jump” on 300 mV at  $10^{-3}\text{M}$   $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  and areas 1,2-1,1  $\text{nm}^2$  were observed. The studied surface-active and photosensitive properties of BD18C6 in monolayers demonstrated its ability to form complexes with mercury cations which were detected by significant changes in the isotherms and absorption spectra.

In particular, the amphiphilic photosensitive benzodithia-15-crown-5 ethers (BD15C5) formed stable insoluble monolayers on distilled water and aqueous solutions containing heavy metal cations (collapse pressures 33 and 31 mN/m for  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Hg}^{2+}$  salts). It was shown by measurements of the surface pressure – and surface potential – area per CED molecule isotherms that heavy metal cations formed complexes with CED in monolayer. The kinetics of the spectral reflection intensity changes under irradiation of the CED monolayer on aqueous and different salt subphases gives an additional information about crown–cation interactions. The use of special polymer matrixes leads to the reversible changes of the spectral reflection intensity of mixed CED monolayers in the presence of heavy metal cations. This approach is promising for construction of nanomaterials with desirable chemosensing properties [3].

*This study was supported by Russian Ministry of Education and Science (grant 8461).*

**References:**

- [1] Zaitsev S.Yu. Russian nanotechnologies 2009, 4(7-8), 6-18.
- [2] Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. Russian Chemical Reviews 2008, 77(1), 39-59.
- [3] Zaitsev S.Yu., Solovyeva D.O., Nabiev I. // Adv. Colloid Interface Sci., 2012, 183–184, 14–29.

**BREWSTER ANGLE MICROSCOPY OF THE MONOLAYERS OF NANOPARTICLES AND MEMBRANES**

Solovyeva D.O., Zaitsev S.Yu.,

Laboratory of Nano-Bioengineering, Moscow Engineering Physics Institute, Russia  
Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, Russia

**БРЮСТЕРОВСКАЯ УГЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ МОНОСЛОЕВ НАНОЧАСТИЦ И МЕМБРАН**

Соловьева Д.О., Зайцев С.Ю.

Лаборатория нано-биоинженерии, Московский инженерно-физический институт, Россия  
Кафедра химии, ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной  
медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», Россия  
E-mail: s.y.zaitsev@mail.ru

Much attention is paid today to the development and study of nanomaterials engineered from purple membrane (PM) fragments and quantum dots (QDs). Although many studies deal with PM monolayers, there are few publications on monolayers of QDs or heterostructures with PMs [1]. There are various methods to study the structures and transitions phenomena in lipid-protein monolayers at the air-water interface that summarized in the numerous papers and book (just one item cited below [2] with a lot of references therein) but the Brewster angle microscopy (BAM) technique has become one of the most powerful and attractive tools for the topology studies of the surfactant monolayers and Langmuir-Blodgett films. This technique is based on the change of the refractive index of the water-air interface by spreading lipid molecules as monomolecular layer [3]. The goal of this study was to design and analyze the topography of QD and QD/PM monolayer films using the modern BAM technique.

All QDs studied formed stable monolayers with a collapse pressure of 33–35 mN/m on water and salt solutions. A significant increase in the surface pressure and potential upon monolayer compression reflects spontaneous QD aggregation at interfaces, which is proved by BAM. At low pressures, these QD monolayers are composed of two fields: QD aggregates (small and large light domains) and water surface with some TOPO molecules (homogeneous dark areas) The QD aggregates intensely grow during monolayer compression, forming condensed QD film.

Note that a QD monolayer is formed above the PM layer immediately after both components spread over the surface of 0.1M KCl. Upon further PM–QD film compression, the condensed QD monolayer covers the PM layer completely. These PM–QD films possess photoelectric properties and, being transferred onto special substrates, can serve as promising prototypes of novel photovoltaic nanomaterials.

*This study was supported by the Russian Ministry of Education and Science (grants 8461 and 11.G34.31.0050).*

**References:**

- [1] Zaitsev S.Yu., Solovyeva D.O., Nabiev I. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2012, vol. 183–184, pp. 14–29.
- [2] Zaitsev S.Yu. // *Supramolecular Nanodimensional Systems at the Interfaces: Concepts and Prospects for Bionanotechnology*. Mosbook–Librocom, 2010.
- [3] Roldan-Carmona C.; Giner-Casares J.J.; Perez-Morales M.; Martin-Romero M.T.; Camacho L. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2012, 173, 12–22.

**DETERMINATION OF SILVER NANOPARTICLES SIZES  
ON A BASIS OF THE SURFACE PLASMON RESONANCE OF THEIR AQUEOUS SOLES**

Kytsya A.R.<sup>1</sup>, Reshetnyak O.V.<sup>2,3</sup>, Bazylyak L.I.<sup>1</sup>, Hrynda Yu.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physical Chemistry of Combustible Minerals Department

Institute of Physical–Organic Chemistry & Coal Chemistry named after L.M. Lytvynenko  
National Academy of Sciences of Ukraine

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine

<sup>3</sup>Army Academy named after Hetman Petro Sahaydachnyi, Ukraine

**ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ЗА СПЕКТРАМИ  
ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ ЇХ ВОДНИХ ЗОЛІВ**

Киця А.Р.<sup>1</sup>, Решетняк О.В.<sup>2,3</sup>, Базиляк Л.І.<sup>1</sup>, Гринда Ю.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Відділення фізико–хімії горючих копалин

Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

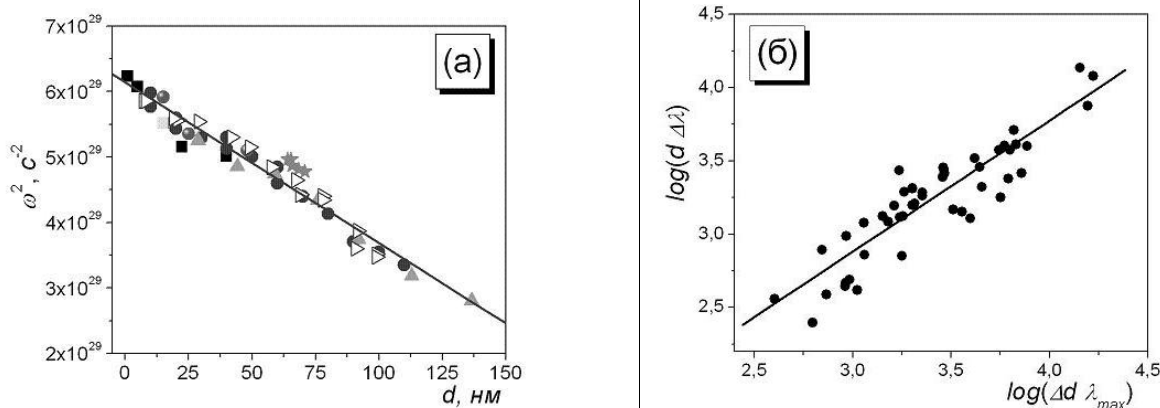
<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка, Україна

<sup>3</sup>Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного, Україна

E-mail: andriy\_kytsya@yahoo.com

Проблема ідентифікації синтезованих наночастинок срібла (Ag–НЧ) при відсутності дорогих сучасних приладів зумовлює пошук альтернативних шляхів визначення їх середнього розміру та полідисперсності іншими методами, зокрема, розрахунковими, з використанням емпіричних рівнянь та залежностей.

Відомо, що Ag–НЧ володіють унікальними оптичними характеристиками, які зумовлені явищем поверхневого плазмонного резонансу (ППР), а параметри спектру поглинання золів Ag–НЧ в УФ/видимому діапазоні вказують на їх форму та розмір [1]. На основі аналізу масиву літературних даних [1–18] з оптичних характеристик водних золів Ag–НЧ нами виявлені залежності між положенням максимуму поглинання ППР ( $\lambda_{max}$ ) та шириною лінії ППР на половині її висоти ( $\Delta\lambda$ ) і розмірними характеристиками наночастинок, а саме їх середнім діаметром ( $d$ ) та розподілом за розмірами ( $\Delta d$ ) (Рис. 1 а, б).



**Рис. 1.** Лінійні залежності між квадратом частоти хвилі ( $\omega$ ) в максимумі поглинання ППР і діаметром Ag–НЧ (а) та між логарифмами добутків  $d \times \Delta\lambda$  і  $\Delta d \times \lambda_{max}$  (б)

Такі залежності можуть бути описані емпіричними лінійними рівняннями:

$$\omega^2 = (6,14 \pm 0,05) \cdot 10^{29} - (2,45 \pm 0,08) \cdot 10^{27} \cdot d \quad (1)$$

$$\log(d \cdot \Delta\lambda) = (0,2 \pm 0,1) + (0,89 \pm 0,06) \cdot \log(\Delta d \cdot \lambda_{max}) \quad (2)$$

Незважаючи на те, що в опрацьованих літературних даних Ag–НЧ отримували у водному середовищі з використанням різних за природою стабілізаторів поверхні та прекурсорів, виявлені нами залежності добре описуються з коефіцієнтом кореляції не нижчим, ніж 0,9.

Визначення розмірів наночастинок срібла за даним способом може знайти застосування як експрес-метод при ідентифікації синтезованих за різними методами наночастинок срібла в лабораторних та промислових умовах без використання складних, дорогих і часто відсутніх в Україні приладів для ідентифікації наночастинок срібла.

На основі наведених розрахункових даних подана заявка на отримання патенту України на корисну модель «Спосіб визначення розміру наночастинок срібла» (автори: Киця А. Р., Базиляк Л. І., Решетняк О. В., Гринда Ю. М., Чайківський Т. В.).

**Література:**

- [1] Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин и др. // Успехи химии. 2008. – т. 77. – № 3. – С. 242–269.
- [2] Y. Yin, Z.-Yu. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, S. Venkateswaranc // J. Mater. Chem. 2002. – V. 12. – P. 522–527.
- [3] Y. Sun, Y. Xia // Analyst. 2003. – V. 128. – P. 686–691
- [4] N. Vigneshwaran, R. P. Nachane, R. H. Balasubramanya and P. V. Varadarajan // Carbohydrate Research. 2006. – V. 341. – P. 2012–2018.
- [5] S. S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry // Journ. of Colloid & Interface Science. 2004. – V. 275. – P. 496–502.
- [6] S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry // Biotechnol. Prog. 2006. – V. 22. – P. 577–583.
- [7] H. Hiramatsu, F. E. Osterloh // Chem. Mater. 2004. – V. 16. – No. 13. – P. 2509 – 2511.
- [8] J. Y. Song, B. S. Kim // Bioprocess Biosyst. Eng. 2009. – V. 32. – P. 79–84.
- [9] G. A. Martinez-Castanon, N. Nino-Martinez, F. Martinez-Gutierrez, J. R. Martinez-Mendoza, F. Ruiz // J. Nanopart. Res. 2008. – V. 10. – P. 1343–1348.
- [10] U. Nickel, K. Mansyreff and S. Schneider // J. Raman Spectrosc. 2004. – V. 35. – P. 101–110.
- [11] A. R. Shahverdi, A. Fakhimi, H. R. Shahverdi, S. Minaian // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology & Medicine. 2007. – V. 3. – Issue 2. – P. 168–171.
- [12] A. Henglein, M. Giersig. // J. Phys. Chem. B. 1999. – V. 103. – P. 9533–9539.
- [13] О. В. Дементьева, А. В. Мальковский, М. А. Филиппенко, В. М. Рудой // Коллоидный журнал. 2008. – Т. 70. – № 5. – С. 607–619.
- [14] V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin. // Advances in Colloid and Interface Science. 2009. – V. 145. – P. 83–96.
- [15] R. M. Tilaki, A. Irajizad, S. M. Mahdavi // Appl. Phys. A. 2006. – V. 84. – P. 215–219.
- [16] A. Panacek, L. Kvitek, R. Prucek, M. Kolar, R. Vecerova, N. Pizurova, V. K. Sharma, T. Nevecna, R. Zboril. // J. Phys. Chem. B. 2006. – V. 110. – P. 16248–16253.
- [17] D. L. Van Hying, C. F. Zukoski. // Langmuir. 1998. – V. 14. – P. 7034–7046.
- [18] D. C. Tien, C. Y. Liao, J. C. Huang, K. H. Tseng, J. K. Lung, T. T. Tsung, W. S. Kao, T. H. Tsai, T. W. Cheng, B. S. Yu, H. M. Lin, L. Stobinski. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. – V. 18. – P. 750–756.



**EFFICIENT SORBENTES FOR GAS CHROMATOGRAPHY BASED ON SUPRAMOLECULAR LIQUIDE CRYSTALS**

Kuvshinova S.A.<sup>1</sup>, Burmistrov V.A.<sup>1,2</sup>, Koifman O.I.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute of Macrocyclic Compounds at Ivanovo State University of Chemical Engineering, Russia

<sup>2</sup>Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russia

**ЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Кувшинова С.А.<sup>1</sup>, Бурмистров В.А.<sup>1,2</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук

E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

Одним из основных инструментальных методов количественного анализа, широко используемым в химической, биохимической, пищевой промышленности и в других отраслях науки и техники, является метод газовой хроматографии. Прогресс метода газовой хроматографии в настоящее время зависит не столько от развития электронных компонент хроматографа, сколько от свойств хроматографических колонок и, в частности, от производительности, а главное, селективности находящихся в них сорбентов. Сорбент для газовой хроматографии представляет собой твердый носитель, на который нанесен слой стационарной фазы.

Универсальными селективными свойствами обладают жидкокристаллические стационарные фазы (ЖКСФ) вследствие стерических ограничений со стороны ориентационно упорядоченной матрицы жидкого кристалла. К числу достоинств ЖКСФ следует отнести также их высокую селективность и эффективность, связанные с низкой вязкостью и высокой упорядоченностью анизотропной фазы.

Следует отметить, что ориентационная упорядоченность жесткого ядра молекулы жидкого кристалла намного выше, чем у терминальных алифатических заместителей. Следовательно, с термодинамической точки зрения сорбатам, особенно алифатическим или жирноароматическим, зачастую выгоднее встраиваться в зоны терминальных заместителей. Поэтому для жидких кристаллов с протяженными алифатическими заместителями высокой структурной селективности добиться сложно.

Выход из сложившейся ситуации, на наш взгляд, заключается в конструировании супрамолекулярных ЖКСФ, т.к. бифункциональные мезогены, способные к сильным специфическим межмолекулярным взаимодействиям, обладают такими особенностями надмолекулярной структуры, благодаря которым обеспечиваются более сильные пространственные ограничения конформационной свободы алифатических заместителей.

Исходя из этого в данной работе методом газожидкостной хроматографии исследованы сорбенты, в которых в качестве стационарных фаз использовали жидкие кристаллы различного строения.

Изучены сорбционные и селективные свойства стационарных фаз на основе супрамолекулярного жидкокристаллического 4-(3-гидроксипропилокси)-формилазобензола и его ближайшего структурного аналога, не содержащего протонодонорного терминального заместителя. Показано, что благодаря самосборке мезогенов в цепочечные ассоциаты, приводящей к существенному ограничению подвижности терминальных заместителей, исследованные супрамолекулярные жидкие кристаллы демонстрируют высокую структурную селективность по отношению к изомерам разной химической природы (ксилолы, метиланизолы, крезолы, лутидины), недостижимую при использовании классических нематических жидких кристаллов. Из характеристик удерживания были рассчитаны термодинамические параметры растворения изомерных сорбатов в нематической и изотропной фазах исследованных жидких кристаллах. Показано, что преобладающим фактором обеспечения высокой селективности супрамолекулярного жидкого кристалла

является энтропийный, обусловленный ограничениями подвижности терминальных заместителей вследствие самосборки мезогена. Выявлены термодинамические проявления специфических взаимодействий жидкий кристалл – немезоморфный сорбат.

Для разделения высококипящих структурных изомеров, а также производных полициклических ароматических углеводородов, стероидов, гербицидов и т.д. методом газожидкостной хроматографии успешно променяются сорбенты на основе высокотемпературных жидких кристаллов. Учитывая тот факт, что прочность водородной связи заметно снижается при повышении температуры, а  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  неочевидно, будет ли проявляться супрамолекулярный фактор структурной селективности сорбентов на основе высокотемпературных нематических трициклических мезогенов.

В связи с этим нами исследованы селективность и термодинамика растворения тестовых пар изомеров в 4-[4-цианофенил]-N-[4-(6-гидроксигексилокси)бензилиден]анилине и 4-цианофениловом эфире 4-[4'-(2-гидроксиэтилокси)фенилазо]коричной кислоты. Показано, что супрамолекулярный фактор позволяет обеспечивать высокую структурную селективность и в случае высокотемпературных трициклических мезогенов (максимальный коэффициент селективности по Херингтону для *m*-, *n*-ксилолов 1,18). Полученные результаты позволяют использовать изученные жидкие кристаллы в качестве стационарных фаз в газохроматографическом анализе для исследования сложных смесей веществ различных классов.

На следующем этапе работы на примере 4-этилокси-4'-(6-гидроксигексилокси)-азобензола, 4-этилокси-4'-(3-гидроксипропилокси)азоксибензола и 4-этилокси-4'-(6-гидроксигексилокси) азоксибензола проанализирована возможность регулирования структурной селективности ЖКСФ путем самосборки в димерные супермолекулы при взаимодействии по типу «хвост к хвосту», а также влияние молекулярной структуры жидких кристаллов на их селективные и термодинамические свойства. Установлено, что введение в молекулу жидкого кристалла одной концевой амфипротонной гидроксильной группы не позволяет обеспечить селективность ЖКСФ, столь же высокую, как и в случае мезогенов, содержащих два активных комплементарных терминальных заместителя. На наш взгляд возможны две основные причины подобного хроматографического поведения: во-первых, невысокая прочность нелинейных водородных связей в димере; во-вторых, низкая ориентационная упорядоченность терминальных заместителей, не связанных Н-связями.

Как и следовало ожидать, более длительное удерживание в объеме ЖКСФ характерно для геометрически анизотропных изомеров (*n*-ксилол, *n*-метиланизол), что связано с более эффективным встраиванием в структуру жидкого кристалла. Используя неподвижную стационарную фазу на основе нематического 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола можно добиться полного разделения 3,5- и 3,4-лутидинов ( $\alpha=1,75$ ). Высокая структурная селективность стационарной фазы на основе супрамолекулярного цианоазоксибензола обеспечена преимущественно цепочечной самосборкой по типу «голова к хвосту», тогда как возможная димеризация за счет специфических взаимодействий между гидроксильными группами может быть практически исключена.

Следует отметить существенные отличия сорбционного поведения изомерных лутидинов по сравнению с другими сорбатами. Так, большее время удерживания характерно для менее анизотропного 3,4-лутидина по сравнению с 3,5-изомером. Этот факт, а также более высокие значения их коэффициентов селективности по сравнению с другими парами сорбатов могут означать, что для веществ, обладающих значительной основностью, кроме чисто стерического фактора структурной селективности может проявляться и иной вклад, обусловленный, в частности, специфическими взаимодействиями электронодонорного сорбата с протонодонорным терминальным заместителем супрамолекулярной ЖКСФ.

В целом проведенные исследования убедительно доказывают, что супрамолекулярный вклад в структурную селективность стационарных фаз может иметь существенное значение в газовой хроматографии.

*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00370-а).*

**MEZOMORPHIC PROPERTIES OF SUPRAMOLECULAR  
4-( $\omega$ -HYDROXYALKYLOXY)-4'-CYANOAZOXYBENZENES**

Novikov I.V.<sup>1</sup>, Kuvshinova S.A.<sup>1</sup>, Burmistrov V.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute of Macrocyclic Compounds at Ivanovo State University of Chemical Engineering, Russia

<sup>2</sup>Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

**МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
4-( $\omega$ -ГИДРОКСИАЛКИЛОКСИ)-4'-ЦИАНОАЗОКСИБЕНЗОЛОВ**

Новиков И.В.<sup>1</sup>, Кувшинова С.А.<sup>1</sup>, Бурмистров В.А.<sup>1,2</sup>

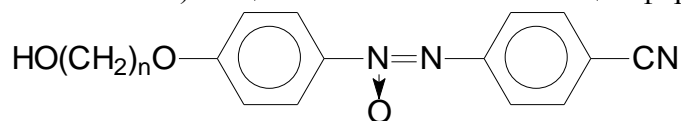
<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
НИИ Макрогетероциклических соединений, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук

E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

К наиболее важным мезоморфным свойствам веществ относят тип проявляемого мезоморфизма, температуры фазовых переходов, а также температурный интервал существования мезофазы. Именно эти свойства определяют возможности практического использования жидких кристаллов в науке и технике. Указанные параметры представляют собой основной объект исследований физической химии жидких кристаллов, одним из предметов которой является установление корреляций между структурой мезогенных молекул и их мезоморфными свойствами. И, если для «классических» каламитных мезогенов закономерности влияния структуры соединений на их мезоморфизм достаточно хорошо известны, то для супрамолекулярных жидких кристаллов этот вопрос остается открытым.

Исходя из этого в настоящей работе исследованы мезоморфные свойства супрамолекулярных 4-( $\omega$ -гидроксиалкилокси)-4'-цианоазоксибензолов общей формулы:



где  $n=2$ (Ia),  $3$ (Iб),  $6$ (Iв),  $8$ (Iг),  $10$ (Iд).

Температуры фазовых переходов соединений ряда (I) определяли методом поляризационной термомикроскопии. Показано, что все исследуемые супрамолекулярные азоксибензолы являются энантиотропными нематиками и образуют мезофазу в достаточно широком температурном интервале. Все соединения (Iа-д) плавятся с образованием двухфазной области (кристалл+мезофаза), которая затем переходит в нематическую и изотропно-жидкую.

Идентификацию мезофаз исследуемых супрамолекулярных цианоазоксибензолов (I) проводили по критерию смешиваемости методом поляризационной термомикроскопии. Для этого получена фазовая диаграмма бинарной системы, содержащей (Iв) и мезоген 4,4'-диметоксиазоксибензол с известным типом мезофазы. Показано, что указанные вещества обладают способностью к наограниченной смешиваемости в нематической области.

Для подтверждения данных, полученных методом поляризационной термомикроскопии, и изучения термодинамики фазовых переходов проведено исследование соединений (Iа-д) методом дифференциально-сканирующей калориметрии. В докладе приведены и обсуждаются значения энтальпий и энтропий фазовых переходов, отмечается хорошая корреляция между значениями температур плавления и просветления, полученных различными методами. На основании сравнения мезоморфных свойств супрамолекулярных (Iа-д) и «классических» цианоазоксибензолов сделано предположение о существовании (Iа-д) в виде цепочечных ассоциатов, образованных за счет специфических взаимодействий комплементарных заместителей мезогенов.

*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00370-а).*

MESOMORPHIC PROPERTIES, DIPOLE MOMENTS AND THERMAL ANALYSIS OF  
2,2-DICYANOETHENYL SUBSTITUTED AZOBENZENES

Litov K.M.<sup>1,2</sup>, Novikov I.V.<sup>1</sup>, Kuvshinova S.A.<sup>1</sup>, Aleksandriiskii V.V.<sup>1,3</sup>, Burmistrov V.A.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Research Institute of Macrocyclic Compounds at Ivanovo State University  
of Chemical Engineering, Russia

<sup>2</sup> Ivanovo State Medical Academy, Russia

<sup>3</sup> Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science

МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА, ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ТЕРМИЧЕСКИЙ  
АНАЛИЗ 2,2-ДИЦИАНОЭТЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЗОБЕНЗОЛОВ

Литов К.М.<sup>1,2</sup>, Новиков И.В.<sup>1</sup>, Кувшинова С.А.<sup>1</sup>, Александрийский В.В.<sup>1,3</sup>, Бурмистров В.А.<sup>1,3</sup>

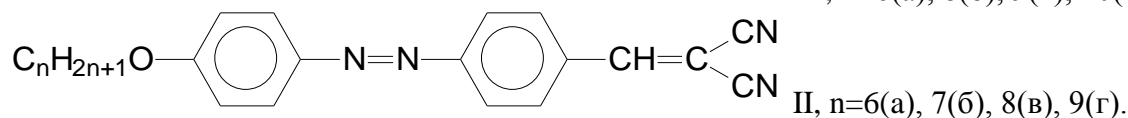
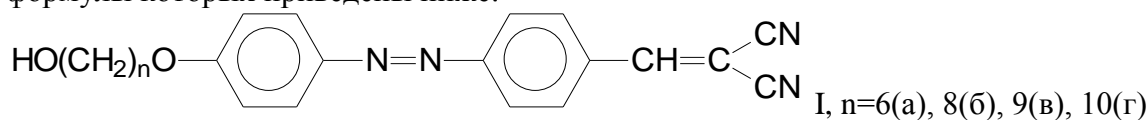
<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
НИИ Макрогетероциклических соединений, Россия

<sup>2</sup> ГБОУ ВПО «Ивановская государственная медицинская академия» Минздрава России

<sup>3</sup> ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия

E-mail: SEVERUS\_87@mail.ru

В продолжении интереса по изучению физических свойств супрамолекулярных мезогенов нами исследованы мезоморфные и термические свойства супрамолекулярных 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-(2,2-дицианоэтинил)азобензолов (I) и их аналогов (II), структурные формулы которых приведены ниже:



Исследование азобензолов рядов (I) и (II) методом поляризационной термомикроскопии в режимах нагревания и охлаждения показало, что все соединения являются монокристаллическими жидкими кристаллами. Очевидно, что 2,2-дицианоэтиниловый фрагмент, увеличивая полярность молекул, повышает температуру плавления веществ до такой степени, что она становится выше температуры просветления и соединения (I) и (II) образуют мезофазы лишь в режиме охлаждения.

Ранее доказано, что введение концевой гидроксильной группы в алифатический заместитель и образование супермолекул и супрамолекулярных ансамблей за счет специфических межмолекулярных взаимодействий приводит к увеличению термостабильности мезофазы. Однако в случае исследуемых соединений рядов (I) и (II) указанные закономерности нарушаются вследствие наличия двух нитрильных заместителей и гидроксильной группы в составе одной молекулы, что нарушает линейную архитектуру Н-комплексов.

Для подтверждения данных, полученных методом поляризационной термомикроскопии и изучения термодинамики фазовых переходов проведено исследование азобензолов Ia, Ib и Ib методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в режимах нагревания и охлаждения. В докладе приведены и обсуждаются кривые ДСК и значения энергий фазовых переходов для супрамолекулярных и «классических» мезогенов.

С целью идентификации типа мезофазы нового соединения (Ia) по критерию смешиваемости получена фазовая диаграмма бинарной смеси (Ia) – 4-гептилокси-4'-цианобифенил. Показано, что исследуемые мезогены обладают способностью к неограниченной смешиваемости в нематической области и система проявляет нематический энантиотропный мезоморфизм во всем ряду концентраций (Ia).

Определение дипольных моментов соединений может быть полезно при решении таких важных структурных проблем, как определение пространственного расположения нескольких полярных групп, т.е. установление конфигурации и конформации молекулы; изучение характера распределения электронной плотности, например, смещения электронов в

сопряженных системах под влиянием эффекта сопряжения; идентификация полярной группы в молекуле. Определение дипольных моментов жидкокристаллических соединений имеет большое значение и для прогнозирования диэлектрических свойств мезоморфных композиций, так как величина анизотропии диэлектрической проницаемости и поведение вещества в электрическом поле зависит от величины и направления дипольных моментов молекул.

Молекулярные дипольные моменты (Iг), (IIа) и (IIIг) измерены вторым методом Дебая. При экспериментальном определении дипольных моментов в разбавленных растворах мезогенов может сохраняться некоторая молекулярная ассоциация и фактически мы получаем значение усредненного дипольного момента. Показано, что значения дипольных моментов исследуемых азобензолов достигают  $\mu=10$  D, что значительно превышает аналогичные показатели, например, для цианобифенилов (4,5 В – 5,6 D), что может быть связано с влиянием 2,2-дицианоэтенилового фрагмента и концевой гидроксильной группы на ассоциативные процессы в мезофазе. Наибольшими значениями  $\mu$  характеризуются азоксисоединения. Введение гидроксильной группы приводит к незначительному изменению суммарного дипольного момента, причем в сторону снижения. На наш взгляд, данный экспериментальный факт может быть связан с различной природой ассоциативных процессов в мезофазе. Так, алкоксисамещенные цианобифенилы, цианоазо- и азоксибензолы склонны к антипараллельной ассоциации, приводящей к компенсации диполей, а их гидроксилсодержащие аналоги имеют тенденцию к параллельной ориентации дипольных моментов молекулы. В случае исследуемых мезогенов Iг, IIа и IIIг, содержащих в структуре 2,2-дицианоэтениловый фрагмент (Iа и Iг) и гидроксильную группу (IIIг), возможно образование ассоциатов более сложной архитектуры, о чем шла речь выше, что, возможно, и является причиной резкого увеличения значений дипольных моментов.

Для мезогенов (Iа) и (IIа) методом дифференциально-термического анализа определены температуры начала разложения, соответствующие потере массы 1%, которые составили 273,0°C и 256,9°C для (Iа) и (IIа) соответственно. Экспериментально показано что при нагревании исследуемых соединений до 950°C (IIа) теряет 33% массы, а (Iа) – 45%, что свидетельствует об их высокой термической устойчивости.

Таким образом, представленные в докладе экспериментальные данные свидетельствуют:

- синтезированные азобензолы, содержащие в структуре 2,2-дицианоэтениловый фрагмент, являются монотропными нематиками;
- аномально высокие значения дипольных моментов позволяют надеяться на проявление интересных особенностей при изучении диэлектрических свойств, как индивидуальных веществ, так и смесей I и II с цианобифенилами или многокомпонентными жидкокристаллическими материалами, так как использование высокополярных легирующих добавок может приводить к существенному росту диэлектрической анизотропии;
- высокие значения температур начала разложения и наличие активных заместителей делает возможным использование гомологов I и II в полимерных композициях в качестве термостабилизаторов.

*Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований №24) и РФФИ (грант 12-03-00370-а).*

THERMOCHEMISTRY OF SOLUTION OF PORPHYRIN AND CHLOROPHYLL DERIVATIVES IN NON-AQUEOUS SOLVENTS

Kustov A.V.<sup>1,2</sup>, Berezin M.B.<sup>1</sup>, Berezin D.B.<sup>2</sup>, Berezina N.M.<sup>2</sup>,  
Smirnova N.L.<sup>1,2</sup>

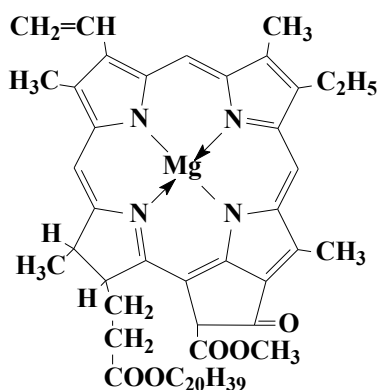
<sup>1</sup>Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Russian Federation

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russian Federation

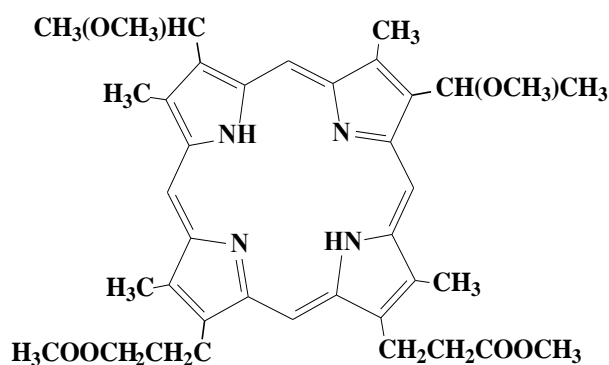
E-mail: kustov@isuct.ru

Porphyryns and chlorines are most popular ingredients in the photodynamic therapy drugs which are currently in use [1-4]. These photosensitizers induce a generation of reactive oxygen species that cause a selective destruction of cancer cells. The relative amount of the reactive oxygen forms depends strongly on the macroheterocycle environment [3], they often locating in apolar sites of cells such as lipid membranes [2, 4]. To explain such solute behaviour the detailed information on the sensitizer-environment interaction should be available. However, even for simple model systems the driving forces of macrocycle solvation are not fully understood [4, 5].

Here we consider some porphyrins or chlorophylls (see Figure) solvation in some individual and mixed non-aqueous solvents modeling biological environment of macroheterocycles in living systems.



Chlorophyll



Hematoporphyrin dimethyl ether  
dimethyl ester

Enthalpies of solution were measured with the set of automated ampoule calorimeters provided with a 60 or 75 cm<sup>3</sup> titanium vessels which described in detail previously [6]. The calorimetric cells were equipped with a calibration heater, a titanium stirrer and a thermistor. A glass ampoule contained a solute were attached to the stirrer and crushed against the vessel bottom to initiate the dissolution process. Thermistor resistance was measured by the Standard Temperature Measuring Instrument (BIC, Minsk, bmc@tut.by). The signal of the instrument was converted to the degrees of The International Temperature Scale of 1990. The detection limit of the apparatus was estimated to be of 10 μK [6]. The temperature instability in the automated baths (Thermostat A 3, BIC) was less than 1 mK. The enthalpies of solution were measured by a comparative method. An electrical calibration was carried out before each experiment. The calorimeter was tested by measuring the enthalpies of solution of potassium chloride (KCl) and 1-propanol (1-PrOH) in water at 298.15 K according to recommendations given elsewhere [7]. Our results ( $\Delta_{\text{sol}}H^m$  ( $m = 0.111 \text{ mol kg}^{-1}$ ) =  $17.61 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta_{\text{sol}}H^m = -10.18 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$  for KCl and 1-PrOH, respectively) were found to be in a good agreement with the recommended literature values ( $17.58 \pm 0.02$  and  $-10.16 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$  for KCl and 1-PrOH, respectively) [7]. The enthalpies of solution were corrected to the side effects associated with an ampoule crushing on the vessel bottom and solvent vaporization into free space of the calorimetric vessel. For this purpose thin empty ampoules ( $V \approx 0.7 \text{ cm}^3$ )

were crushed in liquid solvents. These side effects were found to be dependent of solvent nature and were from -0.04 J for DMF to +0.1 J for CHCl<sub>3</sub>.

Some experimental enthalpies of solution and transfer in kJ mol<sup>-1</sup> for magnesium complex of chlorophyll (MgChl), pure ligand (H<sub>2</sub>Chl) and pheophorbid (H<sub>2</sub>Phe) from apolar benzene to some aprotic and protic solvents at 298 K are given below.

Solvent	MgChl		H <sub>2</sub> Chl		H <sub>2</sub> Phe	
	$\Delta_{\text{sol}}H^0$	$\Delta_{\text{t}}H^0$	$\Delta_{\text{sol}}H^0$	$\Delta_{\text{t}}H^0$	$\Delta_{\text{sol}}H^0$	$\Delta_{\text{t}}H^0$
Benzene	22.9	0	30.6	0	16.9	0
CCl <sub>4</sub>	-	-	22.5	-8.1	11.9	-5.0
CHCl <sub>3</sub>	-17.2	-40.1	1.3	-29.3	-9.2	-26.1
DMF	-1.6	-24.5	23.6	-7.0	8.0	-8.9
Pyridine	-24.9	-47.8	16.4	-14.2	8.6	-8.3
Pipyridine	-	-	-35.9	-66.5	-53.8	-70.7

**Literature:**

- [1] Morgan J., Jackson J.D., Zheng X., Pandey S.K., Pandey R.K., Substrate Affinity of Photosensitizers Derived from Chlorophyll-a: The ABCG2 Transporter Affects the Phototoxic Response of Side Population Stem Cell-like Cancer Cells to Photodynamic Therapy, *Mol. Pharmaceutics*, 2010, 7, 1789–1804.
- [2] Cheng Yu., Samia A.C, Meyers J.D., Panagopoulos I., Fei B., Burda C. Highly Efficient Drug Delivery with Gold Nanoparticle Vectors for *in Vivo* Photodynamic Therapy of Cancer, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10643–10647.
- [3] Vakrat-Haglili Y., Weiner L., Brumfeld V., Brandis A., Salomon Y., McIlroy B., Wilson B.C., Pawlak A., Rozanowska M., Sarna T., Scherz A. The Microenvironment Effect on the Generation of Reactive Oxygen Species by Pd–Bacteriopheophorbide, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 125, 6487–6497.
- [4] Bonnett R., Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, in: D. Phillips (Ed.), *Advanced Chemistry Texts*, Amsterdam, Gordon And Reach Science Publishers, 2000.
- [5] Berezin M.B., *Thermochemistry of Solvation of Chlorophyll and Related Compounds*, Moscow, Krasand, 2008.
- [6] Kustov A.V., Emel'yanov A.A., Syschenko A.F., Krest'yaninov M.A., Zheleznyak N.I., Korolev V.P. Calorimetric setup for measuring of heat effects of processes in solutions, *Russ. J. Phys. Chem.* 2006, 80, 1532-1536.
- [7] Wadsö I., Goldberg R.N. Standards in isothermal microcalorimetry (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 1625-1639.

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Researches  
(Grants N 13-03-00557-a, 12-03-97542-r\_center\_a)*

**COLLOIDAL SOLUTIONS OF FULLERENES IN WATER:  
SUMMARIZING OF THE TWENTY-YEAR RESEARCH**

Mchedlov-Petrossyan N. O.

Kharkov V.N. Karazin National University, Ukraine

**КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ ФУЛЛЕРЕНОВ В ВОДЕ:  
ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЙ ЗА ПОСЛЕДНИЕ ДВАДЦАТЬ ЛЕТ**

Мчедлов-Петросян Н.О.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина

E-mail: mchedlov@karazin.ua

Доклад представляет собой критический анализ накопленных к настоящему времени в литературе обширных данных о коллоидных растворах фуллеренов в воде. Именно эти системы представляют особый интерес как для биомедицинских исследований, так и с точки зрения экобезопасности нанотехнологий.

Первые сообщения о приготовлении водных растворов фуллеренов, главным образом – бакминстерфуллерена  $C_{60}$ , появились в 1994–1997 годы. И сразу же оказалось, что все эти системы являются коллоидными: гидрозолями либо суспензиями.

Почти одновременно начались исследования важнейших свойств указанных систем, в том числе их агрегативной устойчивости. Вскоре оказалось, что, судя по целому комплексу признаков, эти наноразмерные дисперсии в водной среде являются типичными гидрофобными, т.е. термодинамически неустойчивыми.

Независимо от способа приготовления, все они имеют явно выраженный полидисперсный характер, причём распределение по размерам иногда существенно зависит от использованной процедуры коллоидного синтеза. Несмотря на предпринимавшиеся попытки, пока ещё не получены твёрдые экспериментальные доказательства существования сколько-нибудь ощутимой фракции отдельных молекул  $C_{60}$  в водной среде. В последнее время различными исследовательскими группами показана возможность фракционирования этих дисперсных систем и оценки размеров частиц по характеру электронного спектра поглощения.

Коллоидные частицы фуллеренов в воде (как, впрочем, и в других полярных растворителях – спиртах, ацетонитриле и др.) всегда заряжены отрицательно. Коагуляция электролитами имеет явно выраженный пороговый характер и подчиняется правилу Шульце–Гарди, а в самых общих чертах – и теории ДЛФО. Значения порогов коагуляции электролитами при прочих равных зависят как от происхождения гидрозоля (или суспензии), так и от концентрации дисперсной системы, увеличиваясь с её разбавлением.

Не до конца выясненным остаётся происхождение отрицательного заряда поверхности раздела фуллерен/вода; в докладе разбираются семь различных версий, причём наиболее правдоподобными представляются адсорбция ионов  $OH^-$  и родственный её эффект «локализованного гидролиза». Эти эффекты носят, по-видимому, универсальный характер, в то время как окисление поверхностных молекул фуллеренов имеет место лишь при длительном контакте с водой либо при интенсивной обработке (например, путём озвучивания).

В докладе рассматриваются опубликованные данные о характере гидратации фуллеренов в воде, о состоянии воды в сольватных оболочках, о роли дисперсионных и гидрофобных взаимодействий в коагуляции гидрозолей. Интересной особенностью фуллеренов является тот факт, что даже легко растворимые в воде производные их, в том числе фуллеренолы, также склонны к образованию агрегатов, коагулирующих под действием электролитов.



**COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF SUSPENSIOIS**

Pyshnaya L.Y., Amirulloeva N.V.

State Higher Education Institution «Ukrainian State University of Chemical Engineering»

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ**

Пышная Л.Ю., Амируллоева Н.В.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет»

E-mail: namirulloeva@ukr.net

Коллоидные системы на основе различных оксидов и их смесей находят широкое применение в различных областях: в стеклянной и керамической промышленности, при получении пленок, покрытий, мембран и различных катализаторов [1, 2]. Значительный интерес представляют методы электрохимического получения композиционных материалов различного назначения. Эти материалы позволяют модифицировать покрытия с получением различных свойств. Применение кристаллических порошков возможно, если они обладают стабильностью состава и свойств при взаимодействии со средой, в которой они используются. Для изучения процессов, протекающих в коллоидных растворах, необходимо получить сведения об агрегативной устойчивости таких систем. Цель данной работы заключалась в определении основных коллоидно-химических свойств суспензий, знание которых необходимо для получения материалов с воспроизводимыми свойствами.

В данной работе исследовались коллоидные системы на основе порошков  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . В рамках исследовательской работы были определены размеры частиц порошков, электрокинетический потенциал их поверхности, константы седиментации.

Коллоидно-химические свойства суспензий изучали седиментационным и турбидиметрическими методами. Определены константы седиментации, радиусы частиц, полидисперсность систем. Построены интегральные и дифференциальные кривые распределения для данных систем, анализ которых показывает, что исследуемые системы являются полидисперсными. Размеры частиц в данных системах варьировались в интервале  $10^{-8} - 10^{-7}$  м. Знак электрокинетического потенциала определяли электрофоретическим методом. Электрофорез проводили в U-образной трубке с платиновыми электродами. Значение  $\zeta$ -потенциала оценивали по уравнению Гельмгольца-Смолуховского. Во всех случаях  $\zeta$ -потенциал был отрицательным, а его значения не превышали  $-25$  мВ.

Из литературных данных известно [3], что в водных средах поверхность оксидов металлов гидратируется и содержит гидроксильные группы. Поэтому агрегативная стойкость суспензий в значительной мере зависит от pH дисперсионной среды. Для выяснения интервала pH, в котором исследуемые суспензии обладают агрегативной устойчивостью, измеряли их оптические плотности. Показано, что устойчивость таких систем стабильна в интервале pH 2–5. При дальнейшем снижении pH среды система коагулирует за счет увеличения ионной силы раствора. Был показан экстремальный характер зависимости электрофоретической подвижности частиц от pH среды. Максимум на зависимости соответствует значению pH, при котором в дисперсионной среде появляются растворимые формы металлов, что приводит к увеличению ионной силы дисперсионной среды.

**Литература:**

- [1] S.Colussi, C. de Leitenburg, G.Dolcetti // J. Alloys Compounds. - 2004. – V. 374. – P. 225.
- [2] M. Boaro, A. Trovarelli, J.-H.Hwang, T.O.Mason // Solid State Ionics. - 2002. – V. 147. – P. 85–95.
- [3] Химия и технология нанодисперсных оксидов [Текст] / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов – М.: ИКЦ Академкнига, 2006 – 309 с.

ASSOCIATED COMPOUNDS WITH AZO DYES AND ALIZARINS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Shapovalov S.A.<sup>1</sup>, Svishchova Ya.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

<sup>2</sup>V.V. Dokuchaev Kharkiv National Agrarian University, Ukraine

АСОЦІЙОВАНІ СПОЛУКИ З УЧАСТЮ АЗОБАРВНИКІВ І АЛІЗАРИНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

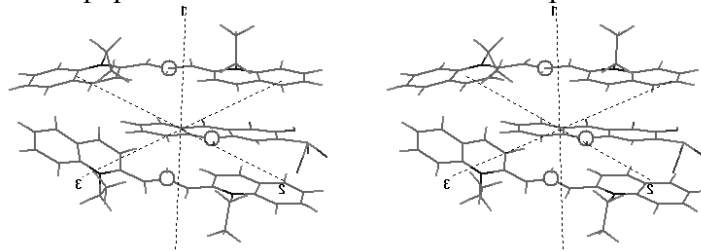
Шаповалов С.А.<sup>1</sup>, Свищова Я.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Україна

<sup>2</sup>Харківський національний аграрний університет ім. В.В. Докучаєва, Україна

E-mail: serghey.a.shapovalov@univer.kharkov.ua

Утворення асоційованих систем іонами різних класів барвників з безбарвними і забарвленими протиіонами нами досліджувалося раніше [1, 2]. Систематичні дослідження асоціації азобарвників (метиловий оранжевий (МО), метиловий червоний (МЧ), Конго червоний (КЧ)) алізаринових барвників (алізариновий червоний С (АЧ)) розпочато останнім часом. Встановлено, що добавки в розчини КЧ, МО, МЧ (концентрація барвника  $7.5 \cdot 10^{-6}$  –  $2.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) безбарвного аніона тетрафенілбората натрію призводить до суттєвих (~50 %) гіпохромних зсувів смуг поглинання, що свідчить про існування взаємодій між протиіонами. Розрахунковими методами визначена ймовірна будова асоційованих сполук. Наприклад, асоціат двохзарядного аніона АЧ з катіоном пінаціанола складу  $(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}$  має сендвічеву будову (див. рис.). Таке розташування іонів обумовлює посилення дисперсійних і  $\pi$ -електронних взаємодій як рушійних сил різнорідної асоціації барвників. Свідченням їх прояву є також помітна деформація плоскої вихідної  $\pi$ -електронної системи катіона.



**Рис.** Оптимізоване розташування іонів пінаціанола і АЧ (всередині) в асоціаті  $(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}$  (стереозображення). Відстань між виділеним атомом АЧ і атомами пінаціанола: 4.5 Å (верхній атом) і 4.9 Å (нижній атом). Центральний кут з вершиною на виділеному атомі АЧ дорівнює 91°. Протяжність пінаціанола в напрямку поліметинового ланцюга становить 18.8 Å, протяжність  $\text{HAn}^{2-}$  вздовж площини хромофора – 7.5 Å

На відчутну катіон-аніонну взаємодію вказують результати розрахунків методом АМ1 значень ентальпії утворення ( $\Delta H_f^0$ , стандартні умови) асоціатів (див. табл.).

**Таблиця.** Енергетичні характеристики іонів й асоціатів АЧ, кДж/моль

Характеристика	Частинка				
	$\text{Ct}^+$	$\text{H}_2\text{An}^-$	$\text{HAn}^{2-}$	$\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$	$(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}$
$\Delta H_f^0$	1076...1073	-1052...-1060	-976...-985	-193...-235	448...432
$\Sigma$				13...24	1161...1176
$\Sigma - \Delta H_f^0$				259...206	744...713

Величина  $\Sigma$  — алгебраїчна сума величин  $\Delta H_f^0$  відповідних іонів в асоціаті – суттєво перевищує розраховані значення  $\Delta H_f^0$ . Цей факт свідчить про те, що утворення асоційованих сполук енергетично вигідно.

**Література:**

- [1] Шаповалов С.А., Свищова Я.А. // Журн. прикл. хімії. – 2002. – Т. 75. – С. 463 – 467.  
 [2] Шаповалов С.А. // Журн. физич. хімії. – 2011. – Т. 85. – С. 13 – 19.

**PHYSICAL CHEMISTRY OF THE NOVEL FLUORESCENT DYE**

Zaitsev S.Yu.<sup>1</sup>, Shaposhnikov M.N.<sup>1,2</sup>, Chudakov D.B.<sup>1</sup>, Solovieva D.O.<sup>1</sup>, Zaitsev I.S.<sup>1</sup>,  
Rizvanov A.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology, Russian Federation

<sup>2</sup>Kazan (Volga Region) Federal University, Russian Federation

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НОВОГО ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО КРАСИТЕЛЯ**

Зайцев С.Ю.<sup>1</sup>, Шапошников М.Н.<sup>1,2</sup>, Чудаков Д.Б.<sup>1</sup>, Соловьева Д.О.<sup>1</sup>, Зайцев И.С.<sup>1</sup>,  
Ризванов А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и  
биотехнологии имени К.И. Скрябина», Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Россия

E-mail: s.y.zaitsev@mail.ru

One of the most promising objects on the “edges” of modern colloid and physical chemistry, biochemistry and biotechnology fields is a novel type of the photoactivated fluorescent dyes (PFD) [1]. These dyes are selective for cell and subcellular organelle staining and provide ultra-high optical resolution in biological microscopy and fluorescent nanoscopy [2]. Recently we published first results on monolayers of non-photoactivatable PFD [3], but the PFD interaction with natural and synthetic membranes are still not studied in details. The aim of this work was to study the interaction of PFD813 with lipid monolayers as a model of biomembranes, as well as to investigate cell staining and intracellular distribution of PFD813 using laser confocal microscopy.

This compound was synthesized by V.N. Belov and coworkers [1]; the molecular structures before (PFD813) and after (Rho813) photo-activation are shown below:

The interactions of PFD813 with the lipid biomembrane component - dimyristoylphosphatidylethanolamine (DMPE) in monolayers at the air-water interface and after transfer to glass plates were studied by measuring monolayer parameters and spectroscopic properties before photoactivation (PFD813) and after photo-chemical formation of the rhodamine dyes Rho813. The novel dye PFD813 forms stable monolayers with collapse pressure of about 30 mN/m. The monolayers of PFD813:DMPE = 1:1 have been transferred onto quartz plates and the absorption spectra of a sample were measured before exposure to white light and during increasing times of exposure from 5 to 60 min to photoactivate the PFD813. The absorption band expected after photo-activation of PFD813 with maximum at 560 nm is clearly observed with increase of the intensity from 5 min. to 15 min. of exposure. Longer exposure of the sample to white light causes a reduction of the absorption band due to photo-degradation of Rho813. These spectroscopic investigations of PFD813 demonstrate that the precursors of fluorescent dyes can indeed be photoactivated to the fluorescent dye in an environment similar to biomembranes. The interactions of PFD813 with a membrane lipid is important for understanding penetration of the precursor into “living” cells. Microphotographs and fluorescence spectrum were obtained using PFD813 or Rho813 with concentration of 5 µg/ml ( $1.06 \cdot 10^{-5}$  M) for staining A 431 cell monolayer. The dyes are selective for subcellular organelle staining, because the fluorescence intensity between the visually brighter and darker organelles differs on the average from 5 to 10 times and shows that the dye mostly distributes to mitochondria or lysosomes. Such differences in brightness of different subcellular organelles in living cells, as well as the unique spectral and interfacial properties of PFD813, are important for various applications in biomedicine and nanobiophotonics [4].

**References:**

- [1] Belov V.N., Wurm C.A., Boyarskiy V.P. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 3520-3523.
- [2] Hell S.W. // *Science*, 2007, 316, 1153-1158.
- [3] Zaitsev S.Y., Belov V., Mitronova G.Y., Möbius D. // *Mendeleev Commun.* 2010, 20, 203-204.
- [4] Zaitsev S.Yu., Shaposhnikov M.N., Solovieva D.O., Zaitsev I.S., Möbius D. // *Cell Biochemistry and Biophysics* 2013, (DOI) 10.1007/s12013-013-9668-7.

STUDY OF THE PROPERTIES OF SUPRAMOLECULAR EXTRACTANTS OF  
MACROCYCLIC POLYETHERS CLASS

Strelnikova A.M., Tsarenko N.A.

JSC «Scientific-research institute of chemical technology», Russian Federation

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ КЛАССА  
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Стрельникова А.М., Царенко Н.А.

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Россия

E-mail: aleksandra171288@mail.ru

Одними из первых изученных супрамолекулярных соединений являются макроциклические полиэферы или краун-эферы. Уникальная способность краун-эфиров избирательно образовывать комплексы с определенными ионами металлов в зависимости от размера полости макроцикла и его структуры позволяет рассматривать их в качестве супрамолекулярных экстрагентов. Одной из возможных областей применения данных экстрагентов является ядерная энергетика и переработка жидких и твердых радиоактивных отходов.

На примере разделения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , как основных тепловыделяющих элементов, изучена экстракционная способность таких краун-эфиров, как: дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8), 4,4'(5')-ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6), дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6), 4,4'(5')-ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6).

В процессах экстракции немаловажную роль играет органический растворитель, так как в различных растворителях величина коэффициента распределения металлов ( $D_M$ ) может изменяться на несколько порядков. С этой целью для исследований были выбраны полярные растворители: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), нитробензол (НБ), хлороформ (ХФ), 1,1,7-тригидрододекафторгептанол (ФГ).

Определение  $D_M$  проводили в двухфазной экстракционной системе, где водной фазой служили растворы нитратов цезия и стронция с концентрацией 100 мг/л и 0,1 – 5 моль/л  $\text{HNO}_3$ , а органической фазой – 0,1 М растворы краун-эфиров в органических растворителях. Экстракцию проводили при соотношении объемов органической и водной фаз 1:1, время диспергирования 4 мин., время расслаивания – 30 мин., температура  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Определение концентраций металлов в исходных и равновесных растворах осуществляли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе Varian AA – 240FS.

Все рассмотренные дибензокраун-эферы заметно извлекают цезий и практически не экстрагируют стронций во всем диапазоне концентраций азотной кислоты. Зависимость величин  $D_{\text{Cs}}$  от концентрации  $\text{HNO}_3$  носит экстремальный характер, однако максимум экстракции наблюдается при разных концентрациях азотной кислоты в зависимости от растворителя: для ФГ при 0,5 – 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , для НБ при 2 – 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ , для ДХЭ и при 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ . По экстрагирующей способности по отношению к цезию дибензокраун-эферы располагаются следующим образом:

в ФГ ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8;

в НБ ДБ21К7 > ДТБДБ18К6 > ДБ24К8;

в ДХЭ ДТБДБ18К6 > ДБ21К7 > ДБ24К8.

В отличие от дибензокраун-эфиров ДЦГ18К6 и ДТБДЦГ18К6 являются наиболее эффективными супрамолекулярными экстрагентами по отношению к стронцию и практически не экстрагируют цезий. Максимумы для коэффициентов распределения стронция ( $D_{\text{Sr}}$ ) наблюдаются при 1 – 2 моль/л  $\text{HNO}_3$  в ФГ, НБ, ДХЭ и в области 2 – 3 моль/л для хлороформа.  $D_{\text{Sr}}$  снижается в ряду растворителей: ХФ > ДХЭ > НБ > ФГ.

Различие в экстракционной способности дибензопроизводных и дициклогексильных краун-эфиров может быть использовано для разделения радионуклидов цезия и стронция.

**DISSIMILAR ASSOCIATION WITH THE PARTICIPATION OF XANTHENES IN AQUEOUS SOLUTIONS**

Shapovalov S.A.

V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

E-mail: serghey.a.shapovalov@univer.kharkov.ua

It is known that xanthenes are capable to self-association and to the formation of dimeric particles. The ability of the cations to interaction with the negatively charged ions (the “cation+anion” type of association) is less investigated which is observed at considerably lower concentrations. Two-charged and three-charged forms of rhodamines are rather strong acids (so, the exponent of a thermodynamic constant of  $H_2R^{2+}$  dissociation is close to 0.2 for the rhodamine B). They dominate in the strong acid medium, in which existence of others organic anions and consequently also dissimilar association are not characteristic.

Regular research of association with participation of ionic forms of dyes has been offered for carrying out with the help of the chosen “modeling” ions from among dyes of different classes, such as pinacyanol, tetraphenylborate (TFB). The ionic association has been interpreted within the construction of equilibrium model of interactions of particles [1–6]. It is experimentally founded that the intensive interaction between cations and anions accompanies with the essential (40 – 65 % from initial) change of absorbance an aqueous solution at concentration  $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$  mol/l. It is established, that formation of stable of associates is accompanied by an essential isolation of energy.

Values of  $K_{as}$  for associates are differed. For example, in a case of  $TFB^-$  the value of  $K_{as}$  is the greatest ( $6.6 \pm 0.2$ ) for rhodamine 3B which is the most hydrophobic from investigated cations. It allows to consider the hydrophobicity as the factor having principal importance alongside with the electrostatic factor. The strong influence of hydrophobicity proves to be true by the fact that  $HR^+$  cation does not form associates in the investigated range of concentration ( $5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5}$  mol/l) in a number of the organic solvents (acetone, alcohols).

Dissimilar association with participation of oxyxanthenes is accompanied with not only change of absorbance but regular relaxation of luminescence of aqueous solution. Association of dimers and more aggregated particles is sufficiently more difficult for the study by a reason of aggregative unstability of like systems (precipitates are formed in aqueous solution). In spite of the reason it was found out that nature of association of cationic forms can be not only stepness but and co-operative (by analogy with colloid systems).

The ways of the decision of a problem pre-experimental estimations of stability have been formulated on the basis of received experimental and the simulated data (the energy of association, molecular diagrams) about ionic association. It has been shown, that with the help of experimentally received values  $K_{as}$  and with application of principles “tetraphenylarsonium – tetraphenylborate” model of interactions can be estimated both  $\Delta G^0(Ct^+)$ , and  $\Delta G^0(An^-)$ . The routes of  $\Delta G^0$  estimation of counter-ions have been shown with the help of the data on association “standard” ions. The  $\Delta G^0(Ct^+)$  and  $\Delta G^0(An^-)$  constancy have been analyzed on a basis of experimentally obtained  $K_{as}$  values for different on structure of associates. The satisfactory agreement of theoretically predicted values  $K_{as}$  with their experimental values has been shown.

**References:**

- [1] Shapovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A., Pereversev A.Yu., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Mchedlov-Petrossyan N.O. // J. Braz. Chem. Soc. – 2005. – V. 16. – P. 232 – 240.
- [2] Shapovalov S.A., Kiseliyova Ya.S. // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – Vol. 4. – P. 271 – 276.
- [3] Шаповалов С.А. // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80. – С. 783 – 793.
- [4] Шаповалов С.А., Киселева Я.С. // Изв. Академии наук. Сер. химич. – 2010. – № 7. – С. 1287 – 1296.
- [5] Шаповалов С.А. // Изв. Академии наук. Сер. химич. – 2011. – № 3. – С. 455 – 463.
- [6] Shapovalov S.A. The association processes of protolytic forms of dyes in solutions. Self-association : monograph. – Kharkov. – 2012. – 218 p.

Разнородная ассоциация в растворах свойственна красителям, обладающим плоской формой молекулы. В число таких красителей входят скваранины, спиропираны, некоторые меро- и тиацианины, легко формирующие агрегаты и слои. Однако ряд красителей (например, сульфопфталеины) к плоским отнести нельзя. Тем не менее, как следует из проведенных исследований [1-3], между «плоскими» (цианин) и «неплоскими» ионами (фенолсульфопфталеин) возникает заметное взаимодействие. В этом сообщении с использованием полуэмпирических методов AM1 и PM3 проанализировано вероятное строение подобных стехиометрических ассоциатов и их значения стандартной энтальпии образования  $\Delta H_f^0$ .

При выяснении строения и получении корректных значений  $\Delta H_f^0$  ассоциата важно отыскание глобального энергетического минимума катион-анионной системы. Для этого испытывались 6–7 стартовых взаимных расположений противоположно заряженных ионов в ассоциате (каждый из них предварительно геометрически оптимизировался). Из набора локальных минимумов  $\Delta H_f^0$  наименьший считался глобальным. На рис. 1 в качестве примера приведено изменение  $\Delta H_f^0$  в зависимости от значений RMS–градиента (RMS–градиент – скорость изменения энергии при изменении расположения каждого атома в трех взаимно перпендикулярных направлениях) для ассоциатов хиналидинового красного (ХК) с бромкрезоловым зеленым (БКЗ), а на рис. 2 представлены  $\Delta H_f^0$  ионов красителей и ассоциата ХК с бромфеноловым синим (БФС) (оба рисунка – метод AM1; числа у стрелок обозначают размах варьирования значений  $\Delta H_f^0$ , кДж/моль).

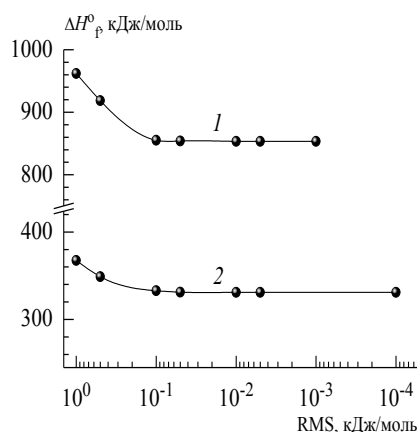


Рис. 1. Изменение  $\Delta H_f^0$  в зависимости от значений RMS–градиента; 1 — ассоциат  $\text{XK}^+$  с  $\text{BKZ}^{2-}$ ; 2 — ассоциат  $\text{XK}^+$  с  $\text{BKZ}^-$

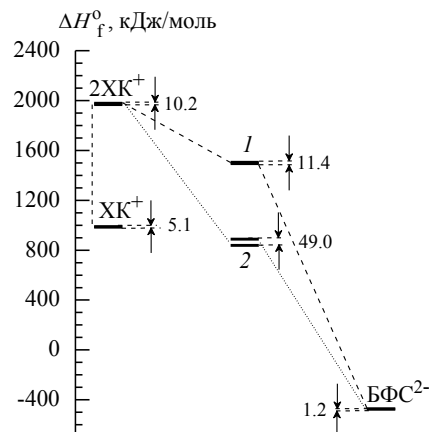


Рис. 2. Значения  $\Delta H_f^0$  ионов  $\text{XK}^+$ ,  $\text{БФС}^{2-}$ ; алгебраической суммы  $\Delta H_f^0$  ионов (1);  $\Delta H_f^0$  ассоциата  $(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{БФС}^{2-}$  (2)

Из рис. 2 следует, что превышение значений алгебраической суммы величин  $\Delta H_f^0$  противоположно заряженных ионов (1494 кДж/моль, уровень 1) над  $\Delta H_f^0$  ассоциата (839 кДж/моль, уровень 2) составляет 655 кДж/моль. Таким образом, несмотря на непланарность сульфопфталеина, образование ассоциатов энергетически выгодно.

**Литература:**

[1] Шаповалов С.А., Киселева Я.С. // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82. – С. 1105 – 1110.  
 [2] Шаповалов С.А. // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т. 81. – С. 1082 – 1087.  
 [3] Шаповалов С.А., Киселева Я.С. // Изв. Академии наук. Сер. химич. – 2010. – № 7. – С. 1287 – 1296.

# Молекулярне моделювання хімічних реакцій

## РАСЧЕТ АРОМАТИЧНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА МЕТОДОМ NICS


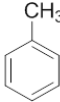
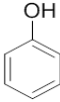
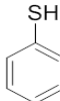
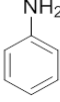
Байджанов Т.Ш., Просочкина Т.Р., Кантор Е.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия

E-mail: timyrbay@gmail.com

Ароматичность соединений является важным фактором проявления электронной делокализации, приводящей к изменению химических и физических свойств молекулярной системы, в том числе увеличению термодинамической стабильности и изменению реакционной способности молекулы. Для определения метода расчета, необходимого для более точного воспроизведения свойств ароматических систем, нами выполнено моделирование молекул бензола **1**, толуола **2**, фенола **3**, тиофенола **4** и анилина **5** с помощью методов: B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p) рассчитан физический магнитный критерий ароматичности NICS (nucleus-independent chemical shifts, независимые от ядра химические сдвиги), т.е. определены химические сдвиги виртуальных атомов, расположенных на расстоянии 1 Å над геометрическим центром ароматического ядра, в спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) соединений **1-5**.

Таблица. Экспериментальные данные и рассчитанные значения NICS(1) для молекул **1-5**

Физическая характеристика или метод расчета	№ соединения и его структура				
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
					
NICS(1) B3LYP/6-31G(d,p)	-11,307	-11,132	-10,875	-10,672	-10,095
NICS(1) B3LYP/6-311++G(d,p)	-10,216	-10,108	-9,823	-9,487	-8,783
NICS(1) MP2/6-311++G(d,p)	-11,265	-11,079	-11,06	-10,794	-10,182
<i>para</i> - σ константы Гаммета [1]	0	-0,17	-0,37	-	-0,66

Значения NICS(1) возрастают в ряду: **5** < **4** < **3** < **2** < **1**, что соответствует увеличению ароматичности исследуемых соединений в этой последовательности (таблица). Влияние мезомерного и индуктивного эффектов заместителей на ароматичность соединений **1-5** проявляется в изменении распределения электронной плотности в бензольном кольце. Изменение величины NICS(1), полученные различными квантово-химическими методами, сопоставлены с экспериментальными величинами *para*- σ констант уравнения Гаммета, уменьшение величин которых свидетельствует об увеличении электронной плотности в *орто*- и *пара*-положении и, следовательно, снижении ароматичности. Полученные результаты показывают, что квантовохимические методы расчета правильно предсказывают изменение ароматичности в исследуемых соединениях при изменении заместителя в бензольном ядре. В то же время известно, что константы Гаммета, как правило, характеризуют только меру влияния заместителей на ароматическую систему, а не меру ароматичности [2].

Выявлено, что значения NICS(1) рассчитанные методами MP2/6-311++G(d,p) и B3LYP/6-31G(d,p) показывают близкие результаты (таблица), однако при использовании метода B3LYP/6-31G(d,p) временные затраты меньше, а следовательно, этот метод предпочтителен для расчетов ароматичности молекул, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

## Литература:

- [1] Самуилов Я.Д., Черезова Е.Н. Реакционная способность органических соединений. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2003. - 419с.  
 [2] Гаммет Л., Основы физической органической химии. – М: Мир, 1972. - 535с.



## TWO-DIMENSIONAL TORSION SCHRODINGER EQUATION FOR CASE OF PLANE WAVES

Belov A.N., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D.  
Tver State University, Russia

## РЕШЕНИЕ ДВУМЕРНОГО ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА В ПЛОСКИХ ВОЛНАХ

Белов А.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.  
ФБГОУ ВПО Тверской государственной университет, Россия  
E-mail: phystech\_belov@mail.ru

В квантовомеханическом подходе молекула представлена совокупностью ядер и электронов. Причем, считается, что электронное движение всегда подстраивается под перемещение ядер. Это приводит к необходимости решения отдельных уравнений Шредингера для каждого вида движений.

Расчет термодинамических функций исходит из наличия у нелинейной молекулы  $3N-6$  внутренних колебательных степеней свободы (где  $N$  – число атомов). Здесь наибольшую трудность представляет описание движений большой амплитуды и внутреннего вращения. За последнее время было получено несколько различных решений торсионного уравнения Шредингера с учетом различных приближений и наличия симметрий. Например, нами было решено одномерное торсионное уравнение Шредингера в плоских волнах с потенциальной и структурной функциями общего вида, представленными в виде рядов Фурье. Было найдено выражение для элементов эрмитовой матрицы гамильтониана и торсионных уровней энергии и, на основании этого, создана компьютерная программа по расчету вклада внутреннего вращения в термодинамические функции [1]. В представленной работе дано выражение для элементов эрмитовой матрицы гамильтониана в случае двумерного уравнения Шредингера.

В двумерном случае стационарное уравнение Шредингера, описывающее внутренне вращение имеет вид

$$\left[ -\left( \frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \right) F \left( \frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \right) + V(\varphi_1, \varphi_2) \right] \psi(\varphi_1, \varphi_2) = E \psi(\varphi_1, \varphi_2) \quad (1)$$

где слагаемое, содержащее структурную функцию  $F = F(\varphi_1, \varphi_2)$ , является оператором кинетической энергии,  $V(\varphi_1, \varphi_2)$ -оператор потенциальной энергии,  $E$ -полная энергия,  $\psi(\varphi_1, \varphi_2)$ -волновая функция. Для наиболее общего случая несимметричной молекулы, удобно представить структурную и потенциальную функцию в виде рядов Фурье, содержащих и косинусоидальные и синусоидальные гармоники

$$F(\varphi_1, \varphi_2) = F_0 + \sum_{m=1}^{\infty} A_m \cos m(\varphi_1 + \varphi_2) + \sum_{m=1}^{\infty} B_m \sin m(\varphi_1 + \varphi_2) \quad (2)$$

$$V(\varphi_1, \varphi_2) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} V'_m \cos m(\varphi_1 + \varphi_2) + \sum_{m=1}^{\infty} V''_m \sin m(\varphi_1 + \varphi_2) \quad (3)$$

Коэффициенты разложений (2) и (3) обычно выражаются в  $\text{см}^{-1}$ . В дальнейших выкладках перейдем к обозначениям

$$f(\varphi_1, \varphi_2) = \frac{F(\varphi_1, \varphi_2)}{F_0}$$

$$q(\varphi_1, \varphi_2) = \frac{V(\varphi_1, \varphi_2)}{F_0}$$

$$q_0 = \frac{V_0}{2F_0}$$

$$\varepsilon = \frac{E}{F_0}$$

Волновая функция, являющаяся решением уравнения (1), была представлена в виде разложения по базису плоских волн

$$\psi = \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} C_k e^{-ik(\varphi_1 + \varphi_2)}. \quad (4)$$

Подставив выражения (2)-(4) в уравнение (1), домножив его слева на сопряженную (4) функцию и проинтегрировав по  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  от 0 до  $2\pi$ , получим выражение

$$\sum_{k'=-\infty}^{k'=\infty} \sum_{m=1}^{m=\infty} \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} C_{k'} C_k \pi^2 \left( \delta_{m,|k-k'|} (16f'_m k^2 + 4q'_m + 16mf'_m k) + \right. \\ \left. + i(\delta_{m,|k-k'|} 16mf''_m k + (16f''_m k^2 + 4q''_m)(\delta_{m,k'-k} - \delta_{m,k-k'})) \right) + \\ + \sum_{k'=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_{k'} C_k 2\pi^2 (8k^2 + 4q_0) \delta_{k',k} = 0 \quad (5)$$

Промежуточные выкладки слишком громоздки и, поэтому, здесь не приводятся, лишь отметим, что некоторые интегралы, получаемые в процессе этих преобразований, равны нулю. В результате приходим к выражениям для диагональных действительных (6) и недиагональных комплекснозначных (7) членов матрицы гамильтониана

$$C_{k'} C_k 2\pi^2 (8k^2 + 4q_0) \quad (6)$$

$$C_{k'} C_k \pi^2 \left( \delta_{m,|k-k'|} (16f'_m k^2 + 4q'_m + 16mf'_m k) + \right. \\ \left. + i(\delta_{m,|k-k'|} 16mf''_m k + (16f''_m k^2 + 4q''_m)(\delta_{m,k'-k} - \delta_{m,k-k'})) \right). \quad (7)$$

Дифференцирование по коэффициентам  $C_k$  приводит к системе однородных уравнений, решение которой дает набор действительных собственных чисел и комплекснозначных собственных векторов. Собственные числа гамильтоновой матрицы являются торсионными уровнями энергии, выраженными в  $\text{см}^{-1}$ , а разность между ними дает частоты крутильных колебаний.

В перспективе представленной работы, на основе полученных результатов, планируется создание алгоритма и соответствующего программного комплекса, подобно [1].

#### Литература:

[1] Туровцев В.В., Туровцев Р.В., Орлов М.Ю. / ТорсЭнМол // Свидетельство № 2011613791, от 16.05.2011.

# QUANTUM CHEMICAL MODELING OF GRAPHITIZATION CELLULOSE IN THE THERMOLYSIS

Dmitruk A.F., Zarechnaya O.M., Opeida I.A.

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry NAS of Ukraine

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРАФИТИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЛИЗА

Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., Опейда И.А.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

E-mail: af-dmit@yandex.ru

Термическое разложение целлюлозы было и остается предметом обширных исследований в связи с практической важностью получаемых продуктов. В настоящее время существуют немало различных подходов к пониманию механизма пиролиза. При нагревании целлюлоза претерпевает несколько стадий превращений, основные из которых приведены на рис.1.

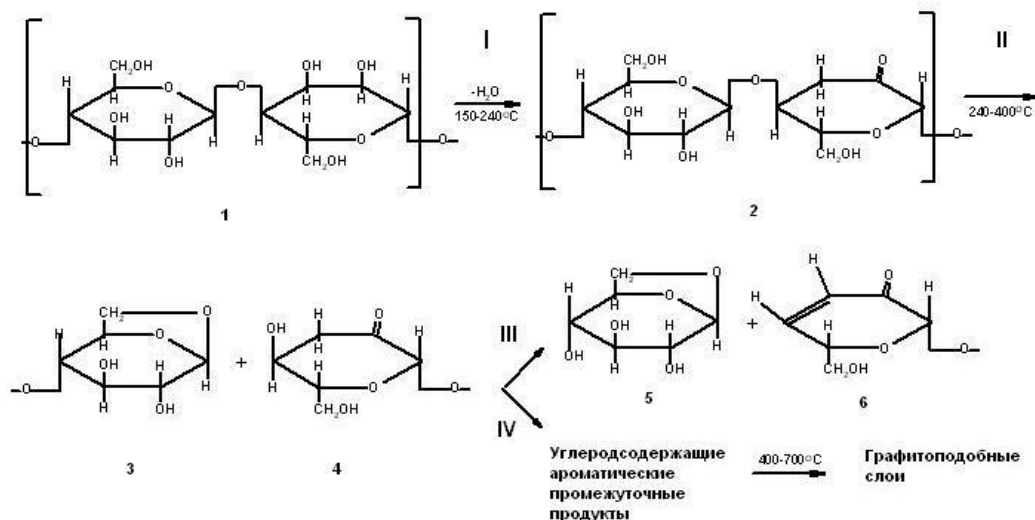
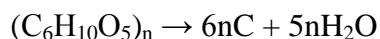


Рис.1. Схема основных превращений при пиролизе целлюлозы.

В настоящее время остается достоверно не выясненным механизм карбонизации целлюлозы, приводящей к образованию твердого графитизированного остатка.

Пучки макромолекул целлюлозы, расположенные параллельно, образуют элементарные фибриллы. В интервале температур 400-900°C происходит процесс карбонизации, протекающий через сложную серию взаимосвязанных химических реакций. Удаление неуглеродных атомов целлюлозы пока не описано однозначной схемой последовательных реакций. В целом, получается высокоуглеродистое вещество, в большой степени сохраняющее форму исходного целлюлозного волокна. Превращение целлюлозы в графитизированный твердый продукт можно описать формальной реакцией:

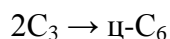


Мы предположили, что пиранозные циклы целлюлозы, возможно, разлагаются на трехатомные углеродные кластеры, расположение которых сохраняется приблизительно таким же, как в исходной макромолекуле, например, из-за ограничения массообмена в таком жесткоцепном полимере как целлюлоза. В дальнейшем происходит спонтанная ароматизация этих остатков путем их полимеризации с образованием графитовых слоев.

В настоящей работе представлены результаты квантово-химического моделирования процесса образования одномерного графитового слоя из частиц трехатомного углерода  $C_3$  (пропадиендилиден).

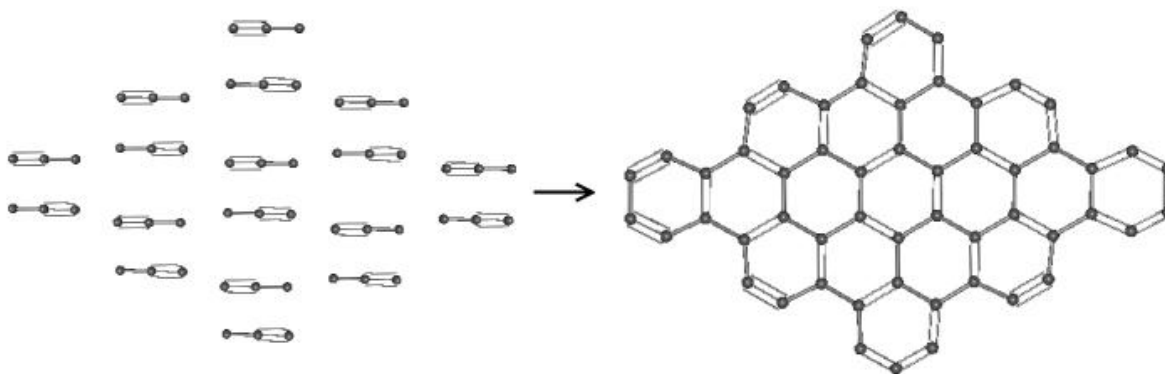
Расчеты производились с полной оптимизацией в приближении UHF, базис 6-311G, с учетом энергии электронной корреляции в рамках теории MP2 (программа GAMESS).

Частица  $C_3$  содержит два карбеновых атома, связанных двойными связями с центральным атомом углерода. Длина этой связи составляет  $1,3131\text{\AA}$  и угол между связями  $180^\circ$ . Центральный атом имеет отрицательный заряд  $-0.584$ , а крайние атомы  $+0.293$ . Исследована возможность образования из этой частицы молекулы цикло-гексакарбона ( $C_6$ ), которая является структурным элементом графитовой решетки.



Установлено, что при движении реагентов по координате реакции происходит конкуренция между электростатическим отталкиванием и энергией корреляции электронов. Энтальпия этой реакции составляет  $-103.5$  ккал/моль и энергия активации  $59$  ккал/моль.

На примере модели показано, что совокупность частиц  $C_3$ , сохраняющих топологию волокнистой структуры целлюлозы, способна к спонтанной графитизации:



Таким образом, ароматизация малых углеродных кластеров возможна, и контролируется эффектами электронной корреляции.

## DIMENSIONAL EFFECT REACTION OF THE CROSS-COMBINATION GAS DIMER

Kibalnikova O.V.

Yu.A. Gagarin Saratov state technical university, Russia

## РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ГАЗОВЫХ ДИМЕРОВ

Кибальникова О.В.

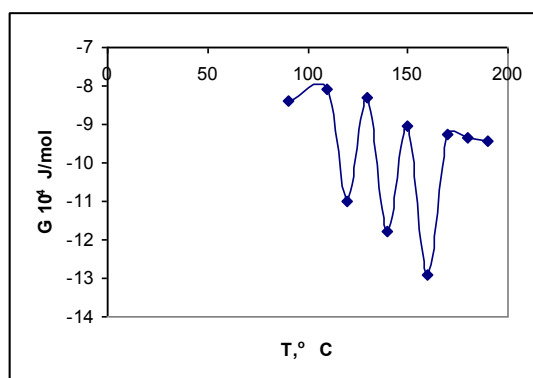
Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Россия

E-mail: kib.o@list.ru

Большинство фотофизических процессов и фотохимических реакций происходит непосредственно на молекулярном уровне. Однако их скорость и эффективность существенным образом зависит от транспорта энергии к реакционным центрам и, следовательно, от надмолекулярной организации системы. В связи с этим проблема передачи возбуждений между молекулами в конденсированных средах стала классической для физики твердого тела и люминесценции.

Если в жидких растворах и молекулярных кристаллах скорость обменно-резонансных процессов определяется диффузией взаимодействующих молекул и миграцией экситонов, то в твердотельных системах с нерегулярной структурой эффективность переноса энергии возбуждения будет зависеть от характера распределения активатора. При этом молекулы различаются своим ближайшим окружением и энергия их взаимодействия с окружением оказывается случайной величиной, меняющейся от центра к центру. Закономерности динамики электронных возбуждений в таких неупорядоченных системах, как смешанные молекулярные кристаллы, стекла, гели, полимерные или пленки на твердой поверхности могут существенно отличаться от модельных представлений аналогичных процессов в однородных системах. В связи с этим представляется актуальным изучение основных закономерностей миграции энергии в микроскопически неоднородных средах при изучении сорбции газов наноконпозиционным сорбентом, представляющим собой нитрилотрипропан-нитрил на цветохроме.

Эксперименты проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 1 м, внутренним диаметром 3 мм. В качестве газоносителей использовали водород и воздух. Температура колонки варьировалась от 90°C ÷ 190°C. Сорбент представляет собой электрохимически активную гетерограницу «протонный проводник-гидрируемый металл». В качестве адсорбата исследовали толуол ( $V=0,5$  мл). При исследовании сорбции газа с помощью изотермы Фрумкина установлено, что в колонке при сорбции газа образуются димеры ( $a>2$ ). Структуру димеров толуола моделировали с помощью метода Монте-Карло [1]. Реакцию образования димеров можно представить схемами Ридила - Или и Лэнгмюра-Хиншельвуда. Зависимость свободной энергии Гиббса образования димеров толуола от температуры сорбента представлено на рис.



**Рис. 1.** Зависимость  $G$  образования ион-проводящих упорядоченных структур от температуры колонки при сорбции толуола ( $c=44,6$  М/м<sup>3</sup>)

Реакция образования ион-проводящих димерных структур толуола исследовалась методом пересекающихся парабол. В этом методе реакция протонного переноса [2,3] рассмат-

ривається как результат пересечения двух потенциальных кривых, одна из которых характеризует валентное колебание атакуемой связи, а другая – образующейся связи. Колебания связей считают гармоническими. Результаты исследования приведены в таблице.

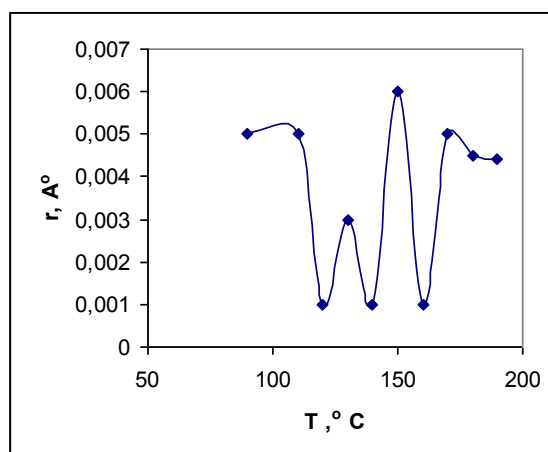
**Таблица 1.** Метод пересекающихся парабол для толуола ( $V=0,5$  мл)

Режим	$E_H$ , Дж/моль	$E_a$ , Дж/моль	$b_i$ , $(\text{кг} \cdot \text{моль})^{1/2} / \text{м}$	$(br_e)^{1/2}$ , Дж/моль	$r_e$ , °А
90	-118,0	$1,33 \cdot 10^3$	$9,29 \cdot 10^{11}$	236	0,165
110	-392	$1,19 \cdot 10^3$	$11,93 \cdot 10^{10}$	784	2,34
120	-913,6	143	$9,08 \cdot 10^{12}$	1927,2	0.05
130	-414,5	1250	$1,26 \cdot 10^{11}$	521,38	2.28
140	-616,	289	$12,78 \cdot 10^{12}$	1232	0,03
150	2215	$2,4 \cdot 10^3$	$0,35 \cdot 10^{11}$	4430	19,2
160	1984	$3,16 \cdot 10^3$	$9,81 \cdot 10^{12}$	3968	0,06
170	906	$2,74 \cdot 10^3$	$0,67 \cdot 10^{11}$	4027	6,3
180	-1635	239	$0,82 \cdot 10^{11}$	3270	7,15
190	1432	$3,35 \cdot 10^3$	$0,62 \cdot 10^{11}$	7536,8	8,58

где  $E_H$ - классический потенциальный барьер;  $E_a$ - аррениусовская энергия активации;  $r_e$  - характеризует суммарное растяжение или сжатие двух реагирующих связей в переходном состоянии; коэффициенты  $b_i$  и  $b_f$  описывают зависимость потенциальной энергии от амплитуды колебания атомов вдоль валентной связи.

Реакции, сопровождающиеся появлением стабильных продуктов реакции сопровождаются безызлучательным переносом [4] энергии. Анализ реакции димеризации – случай слабой вибронной связи электронного и колебательного движения, случай небольших изменений конфигурации возбужденного состояния по сравнению с основным. В системе реализуются два механизма безызлучательных переходов: туннельный перенос  $e$  и физический механизм.

Зависимость радиуса тушителя от температуры колонки изображена на рис.2.



**Рис.2** Зависимость радиуса тушителя от температуры колонки димеров толуола

#### Литература:

- [1] Kibalnikova O.V. // International congress on information technologies -2012 (ICIT-2012). Russia Saratov, 6-9 june 2012, p.86
- [2] Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Успехи химии.-2004.-Т.73.-вып.11.-С.1181.
- [3] Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Успехи химии.- 2002.- Т.71.-вып.5.-С.477
- [4] Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения Л.: Наука.- 1977.- 311 с.

QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF METHACROLEIN DIMERIZATION  
MECHANISM

Kovalskiy Ya.P.<sup>1</sup>, Marshalok G.O.<sup>1</sup>, Dutka V.S.<sup>2</sup>, Vytrykush N.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, Ukraine

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ДИМЕРИЗАЦІЇ  
МЕТАКРОЛЕЇНУ

Ковальський Я.П.<sup>1</sup>, Маршалок Г.О.<sup>1</sup>, Дутка В.С.<sup>2</sup>, Витрикуш Н.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», Україна

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка, Україна

E-mail: yakovalskiy@lp.edu.ua

Продукти димеризації алкілакролеїнів використовуються для одержання біологічно-активних речовин, полімерів із специфічними властивостями та ін. [1, 2] В даній роботі наведено результати молекулярного моделювання димеризації метакролеїну (**1**), як гомолога алкілакролеїнів, та порівняно з експериментальними даними кінетичних [3], термохімічних [4], рентгеноструктурних [5] та спектральних [1] досліджень. Для квантово-хімічних розрахунків використовували напівемпіричний метод RM1 пакету програм MORAC2009 [6]. В ході теоретичних розрахунків отримували оптимальну геометричну будову, теплоти утворення, електронну структуру молекулярних систем. Розрахунки проводили для реакційних систем з різним значенням діелектричної проникності з використанням обмеженого (RHF) та необмеженого (UHF) наближень Хартрі-Фокка. Слід відзначити, що розраховані значення теплоти утворення алкілакролеїнів добре співпадають з експериментальними даними, визначеними термохімічно [4]. Конформаційний аналіз алкілакролеїнів підтвердив, що їх молекули є найбільш стабільні в *цис*-конформації [7]. Заряди на атомах за Маллікеном для досліджуваних алкілакролеїнів – близькі, що свідчить про подібність їх реакційної здатності. Одержані результати та аналіз літературних даних вказують на те, що димеризації алкілакролеїнів відбувається за механізмом [4+2]-циклоприсоединення реакції Дільса-Альдера [8]. При чому, одна молекула алкілакролеїну є гетеродієном (**1a**), а друга – дієнофілом (**1b**).

Для визначення механізму реакції були побудовані поверхні потенціальної енергії (ППЕ) та визначено найбільш ймовірний шлях процесу. Побудову ППЕ димеризації **1** (рис.) проводили за двома координатами реакції:  $d(C6-C1)$  від 3,2 до 1,5 Å і  $d(O9-C2)$  від 3,1 до 1,4 Å з кроком -0,02 Å. Для кожної точки ППЕ за всіма іншими ступенями свободи проводили оптимізацію, яка відповідає мінімуму повної енергії. Запропонована схема дозволяє одержати безперервну функцію зміни енергії системи від координати реакції.

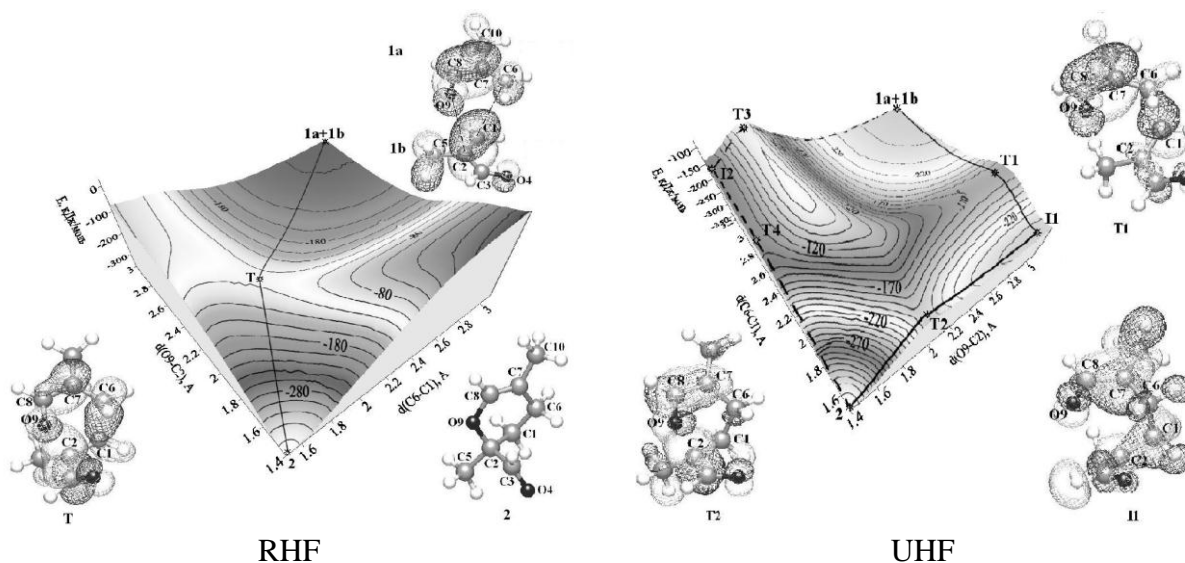


Рис. Поверхні потенціальної енергії димеризації **1**, розраховані в наближеннях RHF і UHF.

ППЕ, розраховані в наближенні RHF (рис.), свідчать про можливість синхронного механізму реакції димеризації **1**. Однак, розраховані відносно перехідного стану **T** значення енергії активації реакції (126,7 кДж/моль) виявилися вищими, ніж величини, знайдені експериментально (табл.).

Розрахунок ППЕ із застосуванням наближення UHF вказує на проходження процесу за узгодженим двоступеневим механізмом (рис.). Перший крок реакції через перехідний стан **T1** (бар'єр 72,4 кДж/моль) приводить до утворення метастабільного інтермедіату **I1**. Перетворення **I1** через перехідний стан **T2** формує молекулу 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбальдегіду (**2**). Теоретично розраховані числові значення енергетичного бар'єру **T1** добре співпадає з величиною енергії активації реакції димеризації метакролеїну (табл.).

**Таблиця.** Кінетичні та термодинамічні параметри реакції димеризації МА

Параметр	Температура (Т, К)		
	423	443	463
Експериментальні дані [3]			
$(k \pm \Delta k) \cdot 10^5$ , л/моль*с	1,49 ± 0,06	4,12 ± 0,07	10,18 ± 0,09
$E_a \pm \Delta E_a$ , кДж/моль	78,2 ± 2,6		
$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	74,6		
$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль*К	-163,9		
$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль	143,9		
Квантово-хімічні розрахунки (UHF)			
$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	78,5	78,6	78,8
$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль*К	-155,7	-155,3	-155,0
$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль	144,4	147,4	150,6
$k \cdot 10^5$ , л/моль*с	1,32	3,81	10,00

Експериментально визначені константи швидкості реакції димеризації МА ( $k$ ) та розраховані теоретично за рівнянням Ейрінга відповідають одне одному. Це вказує на те, що димеризація МА ймовірно відбувається за узгодженим двоступеневим механізмом.

Визначені оптимальні будови інтермедіату **I1** та кінцевого продукту **2**. Перетворення інтермедіату відбувається за рахунок дисротаторного обертання граничних орбіталей, яке приводить до *ендо*-форми продукту **2**. В залежності від стеричного розміщення гетеродієна **1a** відносно дієнофіла **1b** можливе одержання енантіомерів молекули **2**.

Із синтезованого димеру **2** була одержана за реакцією Канніццаро 2,5-диметил-3,4-дигідро-2*H*-піран-2-карбонова кислота (ДМПК). Рентгеноструктурний аналіз монокристалу ДМПК [5] вказує на те, що дигідропіранове кільце молекули має форму напівкрісла, а карбоксильна група знаходиться в аксіальному положенні до циклу і через водневий зв'язок з групою іншої молекули утворює димер. Крім того, монокристал ДМПК є рацемічною сумішшю *S*- і *R*-енантіомерів кислоти. Це підтверджує існування енантіомерів продукту **2**. Величини між'ядерних віддалей та плоских і дієдральних кутів, визначених рентгеноструктурним аналізом монокристалу та вирахованих теоретично, співпадають.

#### Література:

- [1] Karpiak N., Marshalok G., Fedevych M., Avdosyeva I., Kovalskyi Ya. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2008. -V.44. -P.1334-1338.
- [2] Sofue S., Yamasaki T., Morita H., Kitahama Y. // Polymer Journal. 1998. -V.30. -P.891-896.
- [3] Karpyak N., Makitra R., Polyuzhin I., Marshalok G., Kovalskyi Ya. // Rus. J. Gen. Chem. -2009, -V.79. -P.2373-2376.
- [4] Van-chin-syan Yu., Kochubei V., Sergeev V., Raevskii Yu., Gerasimchuk S., Kotovich Kh. // Sov. J. Chem. Phys. (Engl. Transl.). -1996. -V.70 -P.1789.
- [5] Kovalskyi Ya.P., Kinzhybalo V.V., Karpiak N.M., Marshalok G.O. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2011. -V.46. -P.1443-1448.
- [6] Stewart J.J.P. // J. Mol. Model. -2007. -V.13. -P.1173-1213.
- [7] Kovalskyi Ya., Dutka V., Marshalok G., Vytrykush N., Yatchyshyn Y. // Chemistry & Chemical Technology -2013. -V.7. -P.1-4
- [8] Toma I., Romano S., Quadrelli P., Caramella P. // Tetrahedron Letters. -2001. -V.42. -P.5077-5



**MOLECULAR MODELING OF STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF PEROXIDE COMPOUNDS**Dutka V.S.<sup>1</sup>, Shtshodryi V.B.<sup>1</sup>, Grytselyak T.P.<sup>1</sup>, Kovalskyi Ya.P.<sup>2</sup><sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine<sup>2</sup>Lviv Polytechnic National University, Ukraine**МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ БУДОВИ ТА ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНІЧНИХ ПЕРОКСИДНИХ СПОЛУК**Дутка В.С.<sup>1</sup>, Шодрий В.Б.<sup>1</sup>, Грицеляк Т.П.<sup>1</sup>, Ковальський Я.П.<sup>2</sup><sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна<sup>2</sup>Національний університет "Львівська Політехніка", Україна

E-mail: shodryj1992@ukr.net

Органічні пероксиди знаходять широке застосування, як окиснюючі агенти, джерела вільних радикалів, напівпродукти в органічних синтезах та ін. Ефективне використання органічних пероксидів можуть забезпечити квантово-хімічні розрахунки будови і електронних властивостей, які дадуть змогу прогнозувати реакційну здатність, міцність та довжину хімічних зв'язків та конформаційний стан молекул. Нами проведені розрахунки будови аліфатичних пероксикислот, аралкільних пероксидів, гідропероксидів та діацильних дипероксидів. Всі квантово-хімічні розрахунки проводили напівемпіричними методами, використовуючи програму MORAC2012. В ході квантово-хімічних розрахунків одержували стандартні теплоти утворення ( $\Delta_f H^{298}$ ), енергії вищої зайнятої ( $E_{ВЗМО}$ ) та нижчої вакантної ( $E_{НВМО}$ ) молекулярних орбіталей, дипольні моменти, площі ( $S$ ) та об'єми ( $V$ ) молекул.

Розраховані методом RM1 числові значення  $\Delta_f H^{298}$  для досліджуваних пероксидних сполук практично співпадають з відповідними величинами знайдених експериментально термохімічними методами. Тому в більшості випадків застосовували цей метод.

Визначено оптимальну геометричну будову досліджуваних пероксидів. Пероксикислоти існують у вигляді циклічних сполук з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Енергія цього зв'язку складає 12.9 кДж/моль. Величина вуглеводневого радикалу молекули пероксикислоти практично не впливає на реакційну здатність О-О групи.

Молекули діацильних дипероксидів в незбудженому стані мають паличкоподібну будову. Наявність гнучких вуглеводневих радикалів на кінцях молекули та між пероксидними групами дозволяє дипероксидам існувати у вигляді багатьох конформерів, енергія яких практично однакова. Дослідження мономолекулярних плівок дипероксидів на межі розділу фаз вода:повітря підтверджує висновок про існування молекул у багатьох конформаціях.

За допомогою конформаційного аналізу молекул гідропероксидів та аралкільних пероксидів було виявлено найбільш стійкі конфірмації досліджуваних сполук. Показано, що вуглеводневий радикал в фенільному ядрі, який не зв'язаний з пероксидною групою, практично не впливає на її реакційну здатність.

Розрахунок зарядів на атомах досліджуваних пероксидних сполук за Маллікеном дозволив прогнозувати реакційну здатність молекул. Знайдено кореляцію між ефективними константами швидкості термодеструкції дипероксидів та частинними зарядами на атомах. Методом молекулярного моделювання теоретично обчислені енергії активації розриву пероксидного зв'язку, які задовільно співпадають з величинами, знайденими експериментально. Для гідропероксидів частинні заряди на атомах кисню пероксидної групи є різними, тоді як для пероксикислот відповідні параметри практично однакові.

Для окиснювальних реакцій за участю пероксикислот та гідропероксидів побудовані поверхні потенціальної енергії, які дозволили запропонувати найбільш імовірні механізми процесів, розрахувати теплоти реакцій та енергії активації.

## MECHANISMS OF COUPLING REACTIONS IN ArH-ArI SYSTEMS CATALYZED WITH PLATINUM (II)

Bezbozhnaya T.V., Litvinenko S.L., Yanatyeva N.S.  
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, NAS of Ukraine

## МЕХАНИЗМИ РЕАКЦІЙ СОЧЕТАННЯ В СИСТЕМАХ ArH-ArI, КАТАЛИЗУЕМЫХ КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНЫ(II)

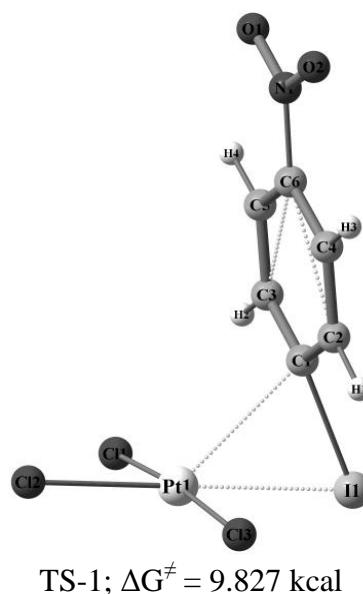
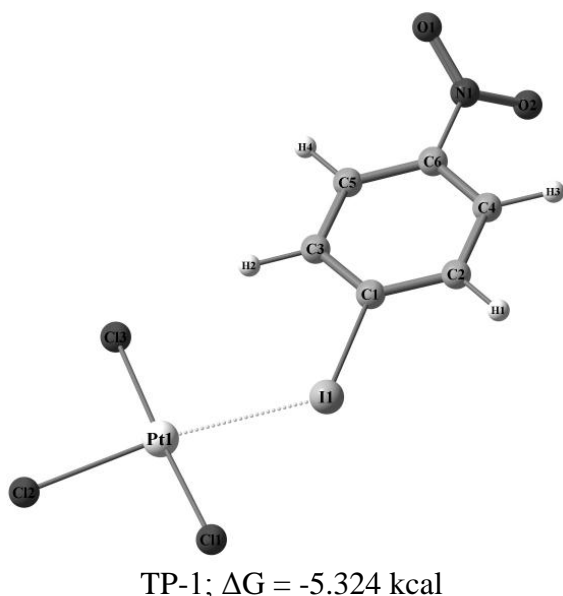
Безбожная Т.В., Литвиненко С.Л., Янатьева Н.С.  
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины  
E-mail: slit1@rambler.ru

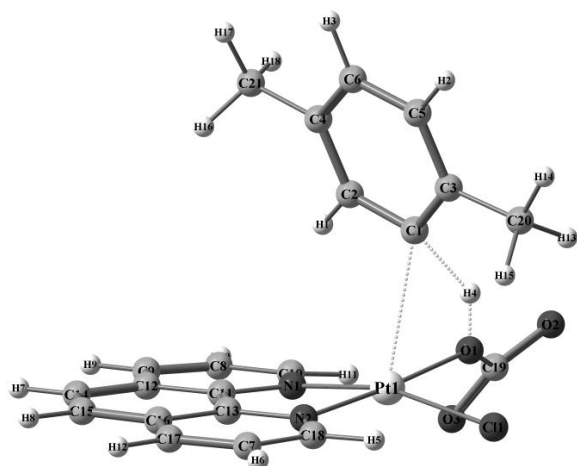
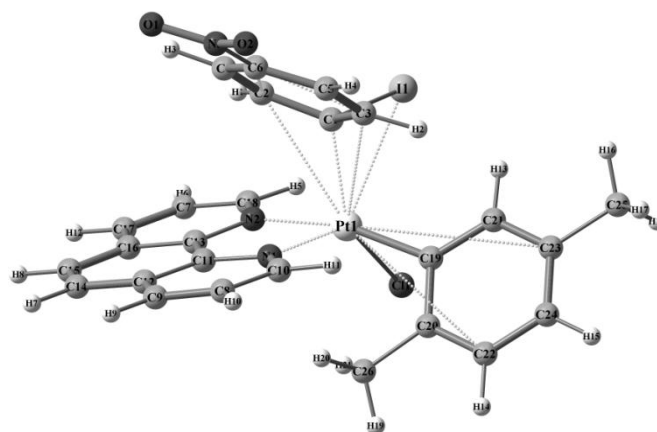
Нагревание растворов *n*-иоднитробензола в ароматических углеводородах ArH (Ar = фенил, 2,5-ксилил или мезитил) в присутствии каталитических количеств фенантролинового комплекса Pt<sup>II</sup>(phen)Cl<sub>2</sub> (**1**), 50% водного гидроксида калия и катализатора межфазного переноса (18-краун-6) приводит к образованию несимметричных бифенилов [1]. Выходы составляют 20-30% на арилиодид; число каталитических циклов достигает 120. В отсутствие щелочи и/или краун-эфира реакции не идут.

При кипячении растворов *n*- или *m*-иоднитробензола и K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (**2**) в диметилформамиде (DMF) в присутствии 18-краун-6 с выходами ~50% селективно образуются симметричные 4,4'- и 3,3'-динитробифенилы [2].

По-видимому, такие различия связаны с разной реакционной способностью двух металлокомплексов как электрофильных и нуклеофильных реагентов.

Действительно, как показывают квантовохимические расчеты (пакет программ GAMESS-Firefly 8.0, SBKJCS, рсm C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) в случае катализа тетрахлоридным комплексом платины(II) наиболее энергетически выгодным является маршрут, включающий входение арилиодида в координационную сферу с образованием промежуточного комплекса TP-1. Затем следует стадия окислительного присоединения по трехцентровому механизму (переходное состояние TS-1).



TS-2;  $\Delta G^\ddagger = -14.852$  kcalTS-3;  $\Delta G^\ddagger = -2.385$  kcal

Дальнейшие превращения арилплатины(IV) приводят к образованию симметричных бифенилов [2].

Реакции в системе, включающей фенантролиновый комплекс платины начинаются с активации С-Н связи ароматического ядра при электрофильном содействии внутрисферного карбонатного лиганда (переходное состояние TS-2). Затем следует окислительное присоединение арилиодида к арилплатине(II) с образованием диарильного производного платины(IV). Восстановительное элиминирование дает несимметричный бифенил с регенерацией катализатора – платины(II).

#### Литература:

- [1] Litvinenko, S. L. Catalytic coupling of arenes with *p*-iodonitrobenzene in a system containing ArH, ArI, Pt<sup>II</sup>, 50% aqueous KOH, and 18-crown-6 / S.L. Litvinenko, T.V. Bezbozhnaya, V.V. Zamashchikov // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2007, Vol. 43, No. 6. – P. 396 – 398.
- [2] Экспериментальное и теоретическое (DFT) исследование влияния координационной сферы платинового катализатора на направление с-с сочетания аренов и арилиодидов / Т.В. Безбожная, С.Л. Литвиненко, А.О. Харанеко, Н.С. Янатъева, В.В. Замащиков // Вісник донецького університету, Сер. А: Природничі науки. – 2013, в печати.

INFLUENCE THROUGH THE SPACE OF ARYL SUBSTITUENTS IN  
MONOSUBSTITUTED MALONIC ESTERS ON THE VALUES OF THE ETHOXY  
GROUP PROTON CHEMICAL SHIFTS

Shibanov V.V., Mizyuk V.L.

Ukrainian Academy of Printing, Ukraine

ВПЛИВ ЧЕРЕЗ ПРОСТІР АРИЛЬНИХ ЗАМІСНИКІВ У МОНОЗАМІЩЕНИХ  
МАЛОНОВИХ ЕСТЕРАХ НА ВЕЛИЧИНИ ХІМІЧНИХ ЗСУВІВ ПРОТОНІВ  
ЕТОКСИЛЬНИХ ГРУП

Шибанов В.В., Мізюк В.Л.

Українська академія друкарства

E-mail: vlm46@mail.ru

Проаналізовано літературні спектри ПМР ряду монозаміщених малонових естерів, загальної формули  $Y-CH[C(O)-O-C^1(H^1)_2-C^2(H^2)_3]_2$ , що містять серед інших замісників  $Y$  арильну ( $Y = Ar-$ , **I**) або бензильну ( $Y = Ar-CR^1R^2-$ , **II**) групи. Проведено порівняння величин базових спектральних параметрів (**БСП**) протонів метиленової ( $\delta^{H_1}$ ) і метильної ( $\delta^{H_2}$ ) груп двох етоксильних фрагментів в  $Y$ -заміщених і незаміщених малонових естерах. Критерієм впливу замісника  $Y$  на величини **БСП** ( $\delta^{H_1}$  і  $\delta^{H_2}$ ) є виражені в мільярдних частках (млрд.) величини диференціальних спектральних параметрів, що позначаються як **Y-ДСП**, які дорівнюють різниці між **БСП**  $Y$ -заміщеного і незаміщеного малонового естеру. Якщо абсолютна величина **ДСП** не перевищує значення 20 млрд., то її ми не розглядаємо як значущу, оскільки оцінюємо помилки експериментів при реєстрації спектру ПМР саме такою величиною (20 млрд.). Ми вважаємо малими і середніми величини **ДСП** до  $|100 \text{ млрд.} = 0.100 \text{ м.ч.}|$ , а більші за цю цифру - великими або дуже великими. Наприклад, позитивні значення **Cl-ДСП<sub>1</sub>**  $= \Delta\delta^{H,Cl}_1 = \delta^{H,Cl}_1 - \delta^{H,незам.}_1 = +95$  млрд., та **Cl-ДСП<sub>2</sub>**  $= +30$  млрд., означають, що і метиленові, і метильні етоксильні протони 2-хлормалонового естеру поглинають в більш слабкому полі, ніж у незаміщеному естері. Раніше [1] нами було показано, що введення двох арильних замісників  $Y$  в малоновий естер призводить до дуже значного сильнопольного зміщення обох **БСП** ( $\delta^{H_1}$  і  $\delta^{H_2}$ ), тобто **Y-ДСП<sub>1</sub>**  $\approx -100$  млрд.  $>$  **Y-ДСП<sub>2</sub>**.

Заміна водневого атома на електроноакцепторні замісники  $Y$  (атоми галоїдів, карбалкоксильні і амідні групи) призводить за рахунок їх індуктивних ефектів до слабопольного зміщення **БСП** метиленових і меншою мірою метильних протонів в  $Y$ -заміщених малонових естерах. Арильні групи також виявляють досить сильні електроноакцепторні властивості, про що свідчить слабопольне зміщення у більшості типів органічних сполук при заміні атома водню арильною групою, наприклад, для обох типів етоксильних протонів в парі етилформіат / етилбензоат. Тому можна було б очікувати досить великі позитивні значення для арил- (**I-ДСП<sub>1</sub>** та **I-ДСП<sub>2</sub>**), і кілька менших позитивних величин (**II-ДСП<sub>1</sub>** та **II-ДСП<sub>2</sub>**) для бензилзаміщених малонових естерів. Однак виявилось, що невеликі або середні за величиною **ДСП** цих сполук мають негативний знак. Так, для  $Y = Ph$  (і  $Y = \text{пара-толіл-}$ ), **I-ДСП<sub>1</sub>**  $= -5$  млрд., а **I-ДСП<sub>2</sub>**  $= -40$  млрд. Для  $Y = \text{бензил-}$ , **II-ДСП<sub>1</sub>**  $= -65$  млрд., **II-ДСП<sub>2</sub>**  $= -100$  млрд.; а при  $Y = \text{Bz-}$ : **II-ДСП<sub>1</sub>**  $= +50$  млрд., а **II-ДСП<sub>2</sub>**  $= -43$  млрд.

Щоб пояснити протиріччя між очікуваними та реальними величинами **ДСП** ми припустили, що в процесі отримання спектру ПМР відбувається вплив через простір шести  $\pi$ -електронів фенільного кільця на протони  $H^1$  і  $H^2$ , в результаті чого їх **БСП** значно зміщується в сильне поле. Цей вплив відбувається більшою мірою на метильні протони  $H^2$  внаслідок більш сприятливого їх геометричного розташування в просторі щодо фенільної групи, про що свідчать великі за величиною негативні значення всіх параметрів **I-ДСП<sub>2</sub>** та **II-ДСП<sub>2</sub>**. Підтвердження цього припущення ми бачимо в несподівано великому негативному значенні параметру **II-ДСП<sub>2</sub>** ( $-43$  млрд.) для сильно електроноакцепторного бензоїльного фрагмента (**Bz**) при очікуваній позитивній величині **II-ДСП<sub>1</sub>** ( $+50$  млрд.).

## Література:

- [1]. В.Л. Мізюк, В.В. Шибанов. // Тезиси докл. всерос. научн. конф. «Успехи синтеза и комплексообразования». Часть 1. «Органическая химия». РУДН, М., 2011. С-50., Стр. 109.

MOLECULAR MODELLING OF REACTION OF DIMETHYL SULPHIDE OXIDATION BY H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> IN THE PRESENCE OF Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>Pasternak E.N.<sup>1</sup>, Lobachev V.L.<sup>2</sup>, Diatlenko L.M.<sup>2</sup><sup>1</sup>Donetsk National University, Ukraine<sup>2</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic chemistry and Coal Chemistry of NAS of UkraineМОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> В ПРИСУТСТВИИ Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>Пастернак Е.Н.<sup>1</sup>, Дятленко Л.М.<sup>2</sup>, Лобачев В.Л.<sup>2</sup><sup>1</sup>Донецкий национальный университет, Украины<sup>2</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

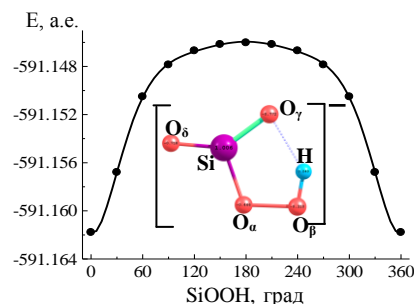
E-mail: e.pasternak@donnu.edu.ua

Среди многочисленных окислителей тиоэфиров особое место занимает экологически чистый и дешевый окислитель - пероксид водорода. В присутствии метасиликата натрия скорость окисления диметилсульфида пероксидом водорода увеличивается на два порядка.

В докладе обсуждаются результаты молекулярного моделирования реакции окисления диметилсульфида пероксометасилильным анионом, который образуется *in vivo* в реакции H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

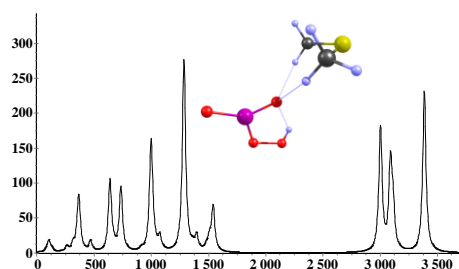


Квантовохимические расчеты выполнены DFT-методом на уровне теории B3LYP с базисным набором 6-311G(d,p). Для структуры пероксометасилильного аниона на 2D-поверхности потенциальной энергии определен один конформер. Цис-конформация гидропероксидного фрагмента SiOOH стабилизирована внутримолекулярной водородной связью. Рассчитанный ИК-спектр пероксометасилильного аниона содержит только положительные частоты колебания, что подтверждает корректность определения равновесного состояния. В случае атаки диметилсульфида по пероксидному атому O<sub>β</sub> возможна миграция атома H гидропероксидной группы с образованием связи O-H с атомом O<sub>α</sub>; или с обра-



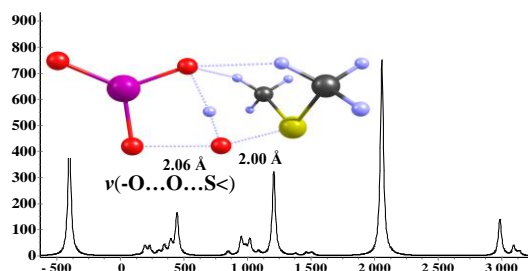
зованием связи O-H с атомом O<sub>γ</sub>. Атомы O<sub>γ</sub> и O<sub>δ</sub> равноценны по геометрическим характеристикам, по величине распределения отрицательного заряда.

Проведен поиск молекулярной структуры промежуточного интермедиата пероксометасилильного аниона и диметилсульфида. Из множества вариантов энергетически выгодным оказался вариант с координацией метильных групп на атоме O<sub>γ</sub>. В рассчитанном



ИК-спектре равновесного состояния комплекса все частоты положительны.

Построен путь минимальной энергии реакции окисления диметилсульфида пероксометасилильным анионом. Показано, что на пути реакции возможно образование комплекса реагентов, получена равновесная структура этого комплекса и определена энергия комплексообразования (-2.0 ккал/моль). Предлагается структура переходного состояния реакции с одной мнимой (400i см<sup>-1</sup>) частотой колебания в ИК-спектре. Определена свободная энергия активации реакции (36.7 ккал/моль). В переходном состоянии реакции пероксидная связь удлиняется более чем на 30 %, гидропероксидный атом водорода остается связанным с мигрирующим пероксидным атомом O<sub>β</sub>.



**MODELLING  $S_0$ - $S_1$  PHOTOABSORPTION AND EMISSION OF FLUORESCENT PROTEINS WITH EXTENDED MULTICONFIGURATIONAL QUASIDEGENERATE PERTURBATION THEORY**

Polyakov I.V., Mironov V.A., Grigorenko B.L., Nemukhin A.V.  
Lomonosov Moscow State University, Russia

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭМИССИИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ БЕЛКОВ С ПОМОЩЬЮ РАСШИРЕННОЙ КВАЗИВЫРОЖДЕННОЙ МНОГОКОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ**

Поляков И.В., Миронов В.А., Григоренко Б.Л., Немухин А.В.  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия  
E-mail: polyakoviv@gmail.com

Мы применили недавно предложенный [1] метод расширенной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений (ХМСҚDPT2) для расчета энергий вертикальных  $S_0$ - $S_1$  переходов (поглощения и флуоресценции) зеленого флуоресцентного белка (GFP).

Геометрические параметры модельных систем в минимумах на поверхностях основного и первого возбужденного состояний были получены с помощью комбинированного метода квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) в варианте подвижных фрагментов [2], используя методы PBE0/6-31G\*\*/AMBER ( $S_0$ ) и CASSCF(10/9)/6-31G\*\*/AMBER ( $S_1$ ). Расчеты методом ХМСҚDPT2 проводились, используя волновую функцию CASSCF(12/11)/cc-pVDZ, с помощью программы Firefly [3].

Рассматривались как структуры белка дикого типа, так и мутантов. Рассчитанные значения длин волн, соответствующих вертикальным переходам модели одной из форм аниона белка дикого типа, составили 493 нм для поглощения и 543 нм для флуоресценции и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В рассматриваемую систему, затем, мы внесли ряд мутаций, направленных на сдвиг поглощения и флуоресценции белка в красную область за счет стэкинговых взаимодействий сопряженной системы хромофора и ароматических колец тирозинов. Расчеты энергий вертикальных переходов полученных систем показывают сдвиг спектров поглощения и флуоресценции за счет предложенных мутаций на несколько десятков нанометров.

Авторы выражают благодарность НИВЦ МГУ, МСЦ РАН и УГАТУ за предоставленное машинное время суперкомпьютеров. Работа поддержана грантом РФФИ №12-03-31250.

**Литература:**

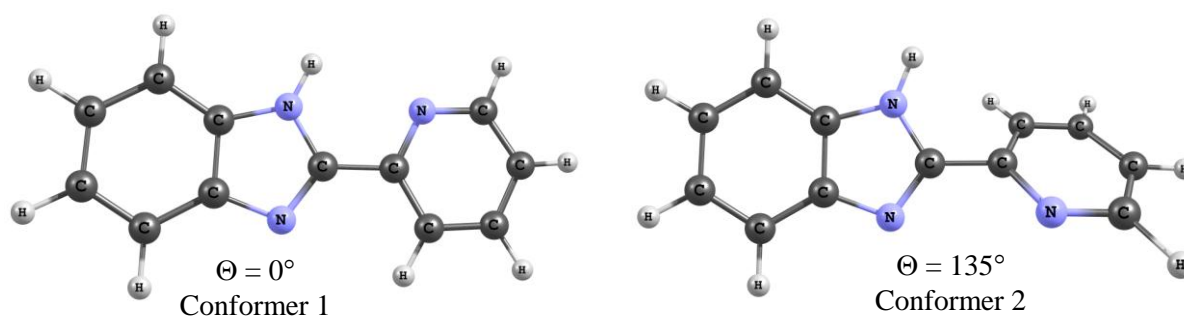
- [1] A.A. Granovsky. J.Chem.Phys. 135, 214113 (2011)
- [2] A.V. Nemukhin, B.L. Grigorenko, I.A. Topol, S.K. Burt. J.Comput.Chem
- [3] Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

GIAO  $^1\text{H}$  AND  $^{13}\text{C}$  NMR SPECTRA OF 2-(PYRIDIN-2-YL)-1H-BENZOIMIDAZOLERuleva K.V.<sup>1</sup>, Raksha E.V.<sup>1</sup>, Berestneva Yu.V.<sup>1</sup>, Eresko A.B.<sup>2</sup><sup>1</sup>Donetsk National University, Ukraine<sup>2</sup>L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry NAS of Ukraine

E-mail: elenaraksha411@gmail.com

Present work deals with theoretical investigations of the structure, internal dynamics, and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the 2-(pyridin-2-yl)-1H-benzoimidazole (PBI). The ground state molecular geometry of PBI was obtained by full optimization of structural parameters by B3P86, and MP2 methods with 6-31G as the basis set. The minimum energy nature of the geometries was confirmed by vibration frequency calculations.

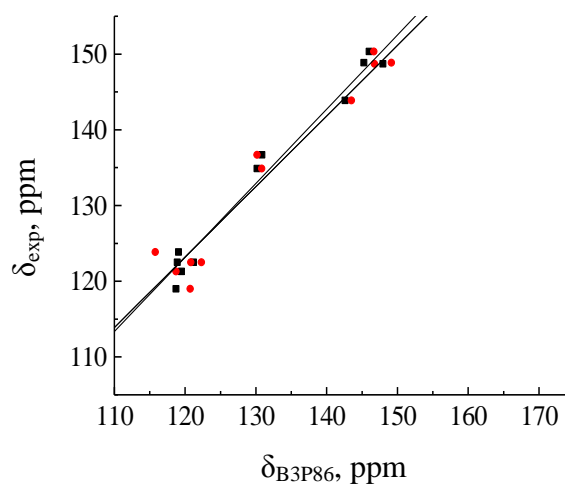
The potential energy pathway for internal rotation in PBI molecule was estimated by optimizing the molecular geometries with different torsion angle between the two aromatic planes. The difference in PBI molecule total energy was calculated for internal rotation of pyridinyl moiety around C-C bond. Torsion angle C-C-C-N was used as internal rotation coordinate  $\Theta$  and was varied from  $0^\circ$  to  $360^\circ$  with  $15^\circ$  step. All other parameters were optimized. Only two conformers (Fig. 1) of PBI molecule are considered with  $\Theta = 0^\circ$  and  $\Theta = 135^\circ$ . Values of internal rotation barriers in the PBI molecule have been estimated for the corresponded transformations  $\Delta E_{1 \rightarrow 2}$  and  $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$ .



**Fig. 1.** Structural models of the 2-(pyridin-2-yl)-1H-benzoimidazole molecule conformers

Isotropic  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic shielding constants of *tert*-butyl hydroperoxide (ROOH) have been calculated by the Gauge-Including-Atomic-Orbital (GIAO) method at the same DFT and MP2 levels. The obtained magnetic shielding tensors ( $\chi$ ) were converted into chemical shift ( $\delta$ , ppm) by setting the absolute shielding value for TMS ( $\chi_{\text{TMS}}$ ) as standard at exactly the same calculation level ( $\delta = \chi_{\text{TMS}} - \chi$ ).

Comparison of experimental and calculated  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts was performed (see Fig. 2). Calculated  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts for both conformers were considered. The best correspondence between calculated and experimental values was observed for the Conformer 1 of the PBI molecule.



**Fig. 2.** Relationship between experimental and calculated  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of PBI molecule

THE QUANTITATIVE DIFFERENCE BETWEEN COMPOUNDS HAVING AND ALMOST NON-HAVING ACID-BASE PROPERTIES

Stetsyk V.V.

Donetsk National University, Ukraine

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАЗЛИЧИЕ МЕЖДУ СОЕДИНЕНИЯМИ, ОБЛАДАЮЩИМИ И ПРАКТИЧЕСКИ НЕ ОБЛАДАЮЩИМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Стецик В.В.

Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: vasylstets@ua.fm

При достаточно подробной классификации нейтральных или заряженных кислот и оснований Бренстеда по силе необходимо решить и вопрос о количественной характеристике перехода от соединений обладающих к уже не обладающим в заметной степени кислотно-основными свойствами. Последние характеризуются тем, что имеют ничтожную степень диссоциации, практически постоянную в диапазоне от  $C \rightarrow 0$  до больших концентраций.

Можно считать, что достижение состояния практически бесконечного разведения в случае слабых кислот и оснований во многих случаях лимитируется достижением значения «практически предельной» степени электролитической диссоциации, выражаемой через константы кислотности (основности) и автопротолиза [1, 2]:

$$\alpha' = (1 - \delta) \cdot \alpha_0 = \frac{(1 - \delta) \cdot K}{K + \sqrt{K_{SH}}} \quad (1)$$

Величину  $\delta$ , характеризующая степень отличия «практически предельной» степени диссоциации от предельной, в данном случае, как и во многих типовых ситуациях, можно принять равной 0.01, что соответствует точности достаточно точных расчетов ионных равновесий. Для характеристики силы кислот и оснований можно использовать зависимость молярной концентрации  $C'$ , при которой с разбавлением достигается «практически предельная» степень диссоциации, от константы кислотности (основности). Эта зависимость выражается формулой [2]

$$C' = \frac{K \cdot (1 - \alpha')}{(\alpha')^2} - \frac{K_{SH}}{K \cdot (1 - \alpha')} \quad (2)$$

из которой следует, что кислоты и основания Бренстеда, т. е. нейтральные и заряженные, при соотношении констант кислотности (основности) и автопротолиза

$$K \ll \ll K_{SH} \quad (3)$$

достигают практически предельной степени диссоциации (или сольволиза) уже при максимальной концентрации. Практическая независимость степени диссоциации в диапазоне от  $C \rightarrow 0$  до максимально возможной концентрации в сочетании с ничтожным значением этой диссоциации  $\alpha_{\min}$  – это есть отличительное свойство соединений «практически не обладающих кислотно-основными свойствами». Здесь  $\alpha_{\min}$  – это такое значение, ниже которого диссоциация уже не проявляет себя или не обнаруживается применяемыми методами (в определенной области химии). В первом приближении можно принять, что  $\alpha_{\min}$  должно быть значительно меньше, чем степень диссоциации чистой воды, ориентировочно:

$$\alpha_{\min} \leq 1 \cdot 10^{-10} \quad (4)$$

Таким образом, соединения принадлежат к группе «практически не обладающих кислотно-основными свойствами» при выполнении условий (3) и (4), в растворителях с  $pK_{SH} < 14$  лимитирующим является условие (4), при  $pK_{SH} > 14$  – лимитирует условие (3).

Литература:

- [1] Коренман И. М. Аналитическая химия малых концентраций. - М. : Химия, 1967.  
[2] Стецик В. В. // Украинский химич. журнал. – 2010. – № 6. – С. 93 – 97.



ASSOCIATED MECHANISM OF SUBSTRATE INHIBITION  
IN  $S_NAr$  SUBSTITUTION

Titsky G.D., Gaidash T.S., Mitchenko E.S.

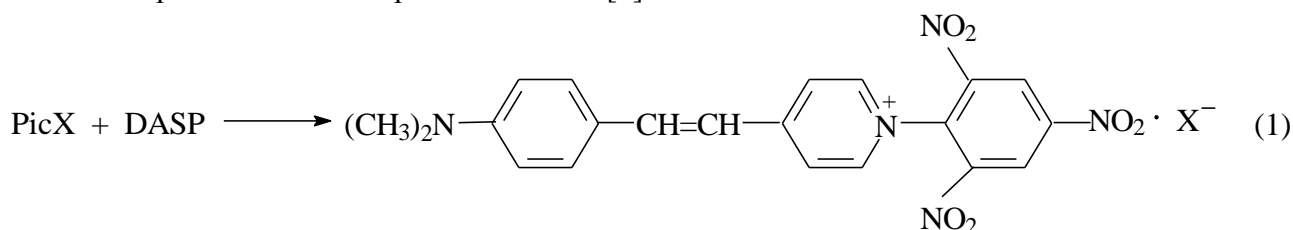
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry,  
National Academy of Sciences of Ukraine

АССОЦИАТИВНЫЙ МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ  
СУБСТРАТОМ В  $S_NAr$  ЗАМЕЩЕНИИ

Тицкий Г.Д., Гайдаш Т.С., Митченко Е.С.

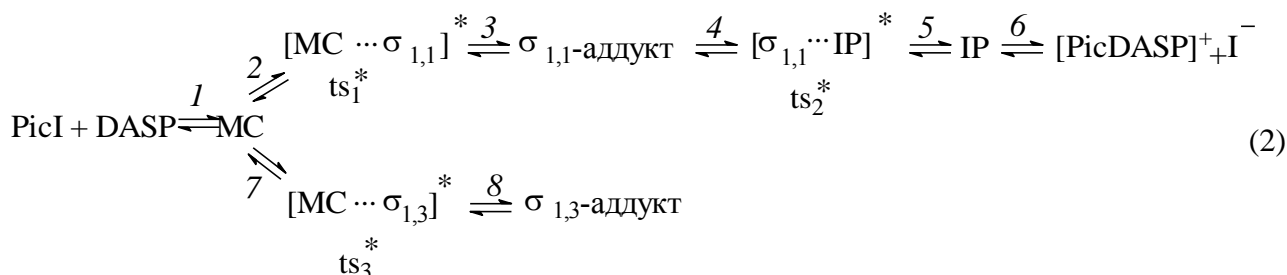
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины  
E-mail: gdtitsky@ukr.net

Реакция пикрилгалогенидов (PicX) с апротонным нуклеофилом 4-[4-(диметиламино)-стирил]пиридином (DASP) ингибируется субстратом и протекает по механизму  $S_NAr$  замещения с образованием четвертичных солей [1].

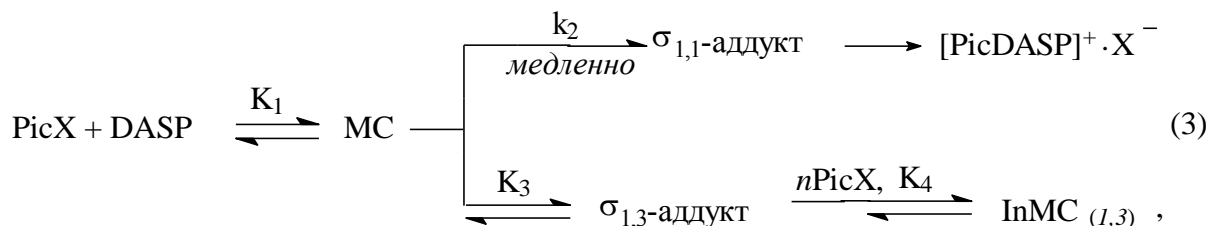


Ингибирование субстратом реакции (1) может протекать по двум кинетически не различимым механизмам. Ассоциативный механизм включает образование перед началом реакции комплексов DASP с  $n$  молекул PicX, и лимитирующей стадией является образование  $\sigma_{1,1}$ -аддукта. Альтернативный механизм ингибирования предполагает образование комплексов  $\sigma_{1,1}$ -аддукта с  $n$  молекулами PicX, и в этом случае лимитирующей стадией является распад  $\sigma_{1,1}$ -аддукта.

Совместный анализ кинетических результатов и квантово-химического моделирования механизма ингибирования реакции субстратом позволил установить [2], что в реакции PicI с DASP лимитирующей стадией является образование  $\sigma_{1,1}$ -аддукта, а накопление  $\sigma_{1,3}$ -аддукта ингибирует  $S_NAr$  замещение по схеме (2).

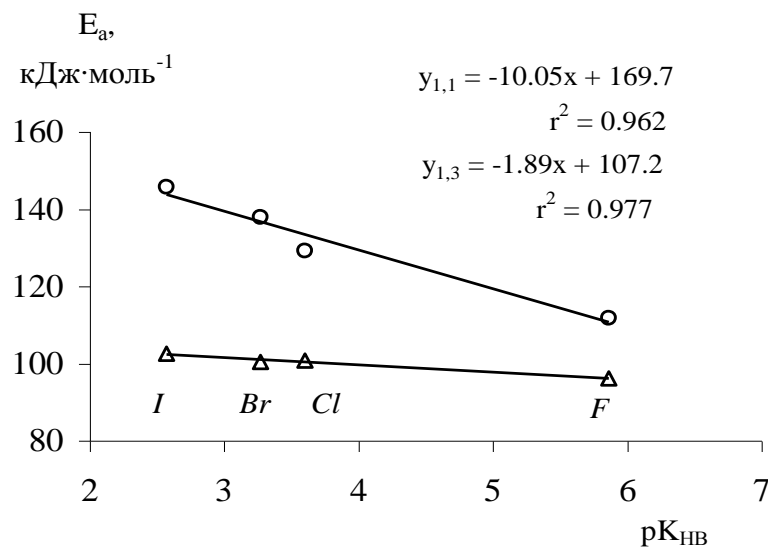


Полуэмпирическим методом MNDOd в вакууме проведено квантово-химическое моделирование механизма ингибирования реакции (1) в зависимости от природы уходящего аниона  $X^-$  в соответствии с ассоциативной схемой (3).



где  $\text{InMC}_{(1,3)}$  - неактивные молекулярные комплексы, образованные из  $\sigma_{1,3}$ -аддуктов и  $n$  молекул PicX.

Для установления определяющей скорости стадии были вычислены значения энергии активации ( $E_a$ ) образования  $\sigma_{1,1}$ - и  $\sigma_{1,3}$ -аддуктов и сопоставлены со значениями  $pK_{\text{HВ}}$  анионов  $X^-$ , линейно связанных с логарифмами констант скорости образования четвертичных солей (рисунок).



**Рис.** Зависимость энергий активации образования  $\sigma_{1,1}$ - (○) и  $\sigma_{1,3}$ -аддуктов (Δ) от  $pK_{\text{HВ}}$  анионов  $X^-$

Параметры линейных уравнений свидетельствуют, что энергии активации образования  $\sigma_{1,3}$ -аддуктов существенно меньше таковых для  $\sigma_{1,1}$ -аддуктов. Аналогичный характер зависимостей наблюдается и для значений энергий Гиббса.

Таким образом, механизм ингибирования субстратом в исследуемых реакциях является ассоциативным, и образование  $\sigma_{1,1}$ -аддукта лимитирует скорость замещения.

Следует отметить, что реакция с участием  $\text{PicI}$  ингибируется  $\sigma_{1,3}$ -аддуктом, а в случае  $\text{PicBr}$ ,  $\text{PicCl}$  и  $\text{PicF}$  ингибирование осуществляется неактивными молекулярными комплексами, образованными из  $\sigma_{1,3}$ -аддуктов и  $n$  молекул субстратов. Значения  $n$  для  $\text{PicBr}$ ,  $\text{PicCl}$  и  $\text{PicF}$ , соответственно, равны: 2, 3 и 3.

#### Литература:

- [1] Тицкий Г.Д., Гайдаш Т.С. // ЖорХ. –1996. – Т.32, вып.7. –С. 1045-1048.  
 [2] Тицкий Г.Д., Гайдаш Т.С. // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т.41, вып.4. –С. 242-246

## THE QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF EQUILIBRIUM STATE FEATURES FOR RING-CLOSURE AND RING-OPENING REACTIONS OF AZETIDINIUM ION

Tokar A.V.

Dnipropetrovsk state agrarian university, Ukraine

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСКРЫТИЯ АЗЕТИДИНИЕВОГО ИОНА

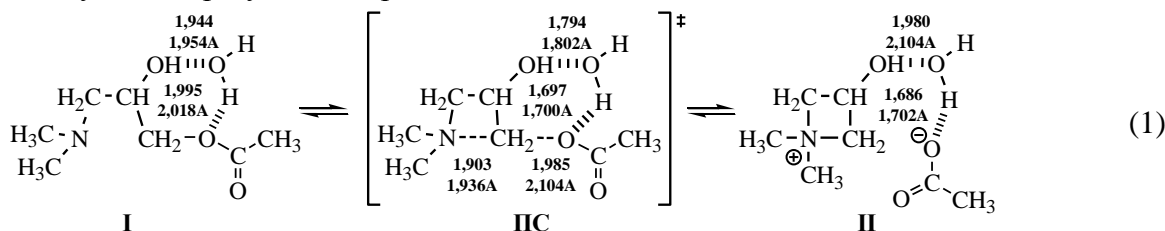
Токар А.В.

Днепропетровский государственный аграрный университет, Украина

E-mail: atokar\_2004@ukr.net

По сравнению с другими азотсодержащими гетероциклами, такими как азиридины, пирролидины и пиперидины, химия азетидинов выглядит менее изученной, вероятно, по причине ограниченной доступности этих соединений. В то же время напряженность четырехчленного цикла этих систем делает их удобными объектами для осуществления реакций нуклеофильного раскрытия или расширения цикла [1, 2], давая в качестве продуктов новые циклические системы или более замещенные ациклические амины [3].

Целью настоящей работы является получение новых данных об особенностях равновесного состояния реакций образования и раскрытия азетидиниевого цикла, протекающих при участии *N*- и *O*-нуклеофилов [4]. С использованием метода функционала плотности в приближении B3LYP/6-311++G(d,p), а позднее и теории Меллера-Плессета второго порядка MP2/6-311++G(d,p), были локализованы структуры соответствующих переходных состояний (ПС), которые включали молекулу воды в качестве «активного» сольватационного партнера реакции. Полученные результаты представлены ниже.



**Таблица 1.** Активационные барьеры реакций образования и раскрытия азетидиниевого цикла в газовой фазе и растворе ацетонитрила ( $\epsilon=36,6$ )

№ п/п	Расчетное приближение	$\Delta E_{\text{АКТ}}$ , кДж/моль	
		I→II	II→I
1	<b>B3LYP/6-311++G(d,p)</b>	127,2	38,0
2	<b>MP2/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p)</b>	146,9	62,9
3	<i>CPCM-MP2/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p)</i>	124,7	75,9

Сравнительный анализ полученных значений энергии активации свидетельствует о существенном преобладании обратной реакции, как в газовой фазе, так и в растворе ацетонитрила, что является легко объяснимым с точки зрения пространственной напряженности четырехчленного цикла, а также компенсации зарядов в условиях соответствующего реакционного перехода.

**Литература:**

- [1] Concellon J.M., Bernad P.L., Perez-Andres J.A. Nucleophilic ring closure and opening of aminoiodohydrins // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – Vol. 41, № 8. – P. 1231-1234.
- [2] Jeziorna A., Helinski J., Krawiecka B. Synthesis of polyfunctional phosphorodithioates and structural analogues mediated by azetidinium ions and epoxides // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – Vol. 44, № 16. – P. 3239-3243.
- [3] Couty F., Evano G. Azetidines: New Tools for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles // *Synlett.* – 2009. – № 19. – P. 3053-3064.
- [4] Couty F., David O., Durrat F., Evano G., Lakhdar S., Marrot J., Vargas-Sanchez M. Nucleophilic Ring-Opening of Azetidinium Ions: Insights into Regioselectivity // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – № 15. – P. 3479-3490.

**MODELLING OF CHEMICAL REACTIONS AND NEW TECHNOLOGIES FOR  
INDUSTRIALLY IMPORTANT PROCESSES**

Tselishev A.B., Loriya M.G., Zakharov I.I.

Technological Institute, Volodymyr Dal East Ukrainian National University, Severodonetsk

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ  
ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ ПРОЦЕССОВ**

Целищев А.Б., Лория М.Г., Захаров И.И.

Технологический институт Восточнoукраинского национального университета

им. Владимира Даля (г. Северодонецк)

E-mail: atp00@ukr.net

В докладе представлен обзор новых квантово-химических представлений в моделировании химических реакций для новых технологий на основе генерирования  $\bullet\text{OH}$ -радикалов. Гидроксильный радикал  $\bullet\text{OH}$  является одной из самых реакционно-способных частиц. В природе с участием гидроксильного радикала происходят важнейшие процессы, например, «очистка» атмосферы от газов-загрязнителей, которая происходит в верхних слоях атмосферы. Изучение реакций с участием гидроксильного радикала позволяет сделать вывод о том, что он является одним из самых эффективных активаторов химических процессов. Так энергия активации реакций алканов с гидроксильным радикалом на порядок меньше, чем с атомарным кислородом или водородом. Следовательно, если создать эффективный генератор гидроксильных радикалов в технологических условиях, можно реализовать ряд ключевых в химической промышленности процессов, которые будут характеризоваться повышенной эффективностью. В работе проведен анализ всех наиболее распространенных способов получения гидроксильного радикала с точки зрения возможности их применения в промышленных условиях [1]. Выявлено, что наиболее перспективными для решения поставленных задач являются фотохимическая конверсия азотной кислоты, термическое разложение и гидродинамическая кавитация перекиси водорода. На основе этих представлений были созданы лабораторные установки, на которых изучены и реализованы интересные, на наш взгляд, технологические процессы:

1. Получение метанола из метана, минуя стадию получения синтез-газа, давно является предметом пристального внимания ученых и изобретателей. В работе предложена принципиальная схема и физико-химическое обоснование процесса окисления метана в метанол в воздушной паро-газовой системе  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  ( $T=100^\circ\text{C}$ , атмосферное давление) при наличии источника УФ-излучения ( $\lambda > 250$  нм) и автокаталитического действия азотной кислоты [2]. В общем виде процесс образования метанола описывается реакцией:  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{(h\nu/\text{HNO}_3)} \text{CH}_3\text{OH}$ . Предложенный фото-автокаталитический способ получения метанола (при  $\sim 10,0\%$  конверсии метана и полном отсутствии побочных продуктов реакции) представляется чрезвычайно перспективным для создания принципиально нового производства метанола.

2. Одной из проблем, которая возникает при переработке нефти, является утилизация фракции  $\text{C}_3\text{-C}_4$  (пропан-бутановый газ). В работе предложен способ прямой переработки пропан-бутановой фракции в метанол путем фотохимического окисления в системе «пропан-бутановый газ - водяной пар - пары азотной кислоты» при наличии источника видимого света ( $\lambda=420$  нм), температуре  $100^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Приведены квантово-химические [3] и экспериментальные [4] данные механизма процесса. Сделан вывод, что предложенный способ фото-автокаталитической конверсии пропан-бутанового газа в метанол является перспективным для дальнейшего исследования с целью создания нового процесса вторичной переработки нефти.

3. При дальнейшем увеличении парафиновой цепи до  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$  (бензины) процесс целесообразнее вести в жидкой фазе. В этом случае источником гидроксильных радикалов является процесс гидродинамической кавитации перекиси водорода. Разработан гидрокавитационный реактор и технологическая схема процесса. Исследование продуктов переработки

хроматографическим методом показало, что октановое число бензина повысилось примерно на 10 единиц (с 77 до 90 по исследовательскому методу; с 69 до 74 - по моторному). При этом содержание парафинов уменьшилось с 30% до 19%, изопарафинов выросло с 30% до 33%, ароматических углеводородов выросло с 10% до 17%, а кислородсодержащих веществ возросло с 4% до 15%. Таким образом, совместная гидродинамическая кавитация смеси перекиси водорода с бензином может рассматриваться как перспективный метод переработки низкооктановых бензинов.

4. В докладе приводятся последние достижения квантово-химических исследований электронной структуры азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) [5] и перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), а так же рассчитана реакционная способность продуктов их термического разложения ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ) и ( $\text{OH}$ ,  $\text{OOH}$ ) в прямом окислении молекулярного азота [6]. На основании квантово-химического моделирования предложена последовательная схема химических элементарных стадий и реактор экологически чистого процесса получения азотной кислоты. Технологическая схема основывается на комбинации окисления  $\text{N}_2$  продуктами термического разложения азотной кислоты (эффект Караваяева) и термической декомпозицией перекиси водорода (эффект Нагиева), с возможностью рециркуляции некоторого количества ( $1\text{m}$ )  $\text{HNO}_3$  в реактор. Сырьем является атмосферный воздух и перекись водорода. Предложенный метод является прибыльной, эффективной и экологически чистой технологией (без выбросов  $\text{NO}_x$  и  $\text{N}_2\text{O}$ ) и может считаться перспективным для создания производства прямого окисления молекулярного азота в азотную кислоту [7].

#### Литература:

- [1] Целищев А.Б. Анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала / А.Б. Целищев, М.Г. Лория, И.И. Захаров // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». - Харків: НТУ «ХПІ». - 2011.-№65.- С. 111-124.
- [2] Целищев А.Б. Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол / А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров // Вопросы химии и химической технологии. - 2009. - №4. - С. 43-55.
- [3] Minaev B.F. Photochemical Water Decomposition in the Presence of Nitrogen Dioxide in Troposphere: Density Functional Study with a Symmetrized Kohn–Sham Formalism / B.F. Minaev, I.I. Zakharov, O.I. Zakharova, A.B. Tselishev, A. V. Filonchok, A.V. Shevchenko // ChemPhysChem – 2010, Volume 11, P. 4028-4034
- [4] Loria M.G. Autocatalytic Photo-Oxidation Process of C3-C4 Fraction to Methanol / M.G. Loria, A.A. Ijagbuji, A.B. Tselishev, I.I. Zakharov // Advanced Materials Research. – 2013. - Vol. 660 – P. 51-56.
- [5] Zakharov I.I. Quantum Chemistry of Nitric Acid: Electronic Structure and Reactivity of its Decomposition Products / I.I. Zakharov // Advances in Chemistry Research. - 2012. - Volume 16. - P. 1-51. Editors: James C. Taylor, N.Y.: Nova Science Publishers (USA).
- [6] Захаров И.И. Структура интермедиата  $\text{HOO-N=N-OOH}$  при активации  $\text{N}_2$  перекисью водорода. Квантово-химические DFT расчеты / И.И. Захаров, М.Г. Лория, А.Б. Целищев // Журнал структурной химии. - 2013.- Том 54, №1. - С. 17-24.
- [7] Захаров І.І. Новий спосіб виробництва нітратної кислоти – репродукція  $\text{HNO}_3$  / І.І. Захаров, О.Б. Целіщев, М.Г. Лорія, К.О. Тюльпін // Хімічна промисловість України. - 2013. – №3. - С.47-50.

# **АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК**

<b>A</b>		Smirnova N.L.	184, 230
Abakumov A.A.	28	Sobechko I.B.	175, 195
<b>B</b>		Solomatnikov I.A.	184
Berestneva Yu.V.	255	Strelnikov A.I.	184
Berezin D.B.	230	Suprun W.Ya.	71
Berezin M.B.	230	<b>V</b>	
Berezina N.M.	230	Van-Chin-Syan Yu.Ya	175
Boiteux G.	142, 161	Velychkivska N.I.	175
Bogza S.L.	35	<b>W</b>	
<b>D</b>		Worch D.	71
Demchyna O.I.	218	<b>Y</b>	
Dibrivniy V.M.	195	Yevchuk I.Yu.	218
<b>E</b>		<b>Z</b>	
Eresko A.B.	255	Zinchenko O.	142
<b>G</b>		<b>A</b>	
Gläser R.	71	Агеева Т.А.	144
Gusakova S.V.	184	Азатян В.В.	102
<b>H</b>		Айрапетян Л.В.	79
Horak Yu.I.	175	Аксьонова О.С.	6
<b>K</b>		Александрийский В.В.	228
Kapitanov I.V.	28	Алпатова Н.В.	81
Kasianczuk M.G.	35	Амируллоева Н.В.	233
Klyagina A.O.	35	Анацька Я.Ю.	169
Kopylets V.I.	218	Андреев П.Ю.	85
Koval Z.M.	218	Андреев П.Ю.	57
Krest`yaninov M.A.	184	Аникеев А.В.	165
Kustov A.V.	184, 230	Арсентьев М.Ю.	180
<b>L</b>		Астрелін І.М.	201
Lebedev E.	142	<b>Б</b>	
<b>M</b>		Базиляк Л.І.	223
Mamunya Y.	142	Байджанов Т.Ш.	240
Matkovska O.	142	Балаян Г.В.	102
<b>O</b>		Баранова О.В.	24
Obushak M.D.	195	Баркова А.Н.	144
Opeida I.O.	35	Батиг С.М.	111
<b>P</b>		Батуева Т.Д.	112
Punyak M.J.	195	Башева Ж.Т.	75
<b>R</b>		Безбожная Т.В.	250
Raevskyy Yu.A.	175	Безгин В.С.	114, 116
Raksha E.V.	255	Белов А.Н.	241
Romaniuk H.V.	218	Белов В.В.	25
Ruleva K.V.	255	Белошенко В.А.	122
<b>S</b>		Белоусова И.А.	29
Serdyuk G.O.	35	Беляева Е.А.	167
Shandruk M.	142	Бережний В.С.	209
Shapovalov S.A.	237	Березин Д.Б.	42

Берестнева Ю.В.	8, 210	Галстян Г.А.	94
Беспалько Ю.Н.	83	Герцик О.М.	190
Биканова В.В.	10	Гладкий Э.П.	161
Біла Н.І.	104	Глебова И.Б.	214, 216
Білий О.В.	104	Глушкова М.А.	195
Білов В.В.	6	Голосман Е.З.	25
Блажесєвський М.Є.	169	Голубков В.В.	214, 216
Блуденко А.В.	171	Гоменюк И.Н.	105
Богоявленська О.В.	10	Гомза Ю.П.	123, 125, 157, 214
Бойчишин Л.М.	190	Гончар А.Н.	127
Бойчук Т.М.	11	Горбач Л.А.	151
Бородин Л.И.	12	Горбунова М.Н.	112
Бородкина А.А.	181	Грайворонская И.В.	177
Брей В.В.	48, 65	Гранкин Д.В.	73
Брикова О.М.	149	Григоренко Б.Л.	254
Брыкова А.Н.	118	Григоренко Т.И.	114, 116
Бровко О.О.	150, 151	Гринда Ю.М.	223
Бужанська М.В.	119	Грицеляк Т.П.	249
Букет А.И.	50, 171	Гробов А.М.	91
Букрей А.О.	8	Губина А.	128
Бурмистров В.А.	225, 227, 228	Гулом И.	199
Бурмистров К.С.	120	Гуменецький В.В.	20, 22
Бушуєв А.С.	94	Гуртовой Д.В.	143, 216
<b>В</b>		<b>Д</b>	
Валентино Н.	199	Джабиева С.А.	179
Василенко И.В.	67	Джумаев М.	199
Василькевич А.И.	185	Дзіняк М.Б.	46
Вахитова Л.Н.	212, 213	Дибривный В.М.	194
Ведь М.В.	196	Дмитрук А.Ф.	97, 243
Ведь М.В.	10	Дмитрук Ю.В.	51
Великонская Н.М.	173	Довга І.В.	130
Величко В.В.	173	Долгих Л.Ю.	67
Виноградов В.В.	87	Дорошкевич В.С.	24
Витрикуш Н.М.	247	Дрижд В.Л.	212, 213
Власенко Н.В.	14	Дутка В.С.	92, 99, 247, 249
Водолазкина Д.А.	139	Дутка Ю.В.	92
Возняк Ю.В.	122	Дятленко Л.М.	253
Волкова Л.К.	16	<b>Е</b>	
Володченко И.И.	97	Ельцов С.В.	60
Волошинець В.А.	89	<b>Є</b>	
Волянюк Е.А.	146	Єфімова І.В.	209
Воробьева В.И.	176	<b>Ж</b>	
Высоцкий Ю.Б.	167	Жизневський В.М.	20, 22, 51
<b>Г</b>		Жильцова С.В.	143, 146
Гайдай С.В.	18	<b>З</b>	
Гайдаш Т.С.	257	Заболоцкий В.И.	81



Загребельный О.А.	180	Кондратов С.А.	40
Зажигалов В.А.	59	Коновалова Н.Д.	59
Зайцева В.В.	107	Конюхов В.Ю.	159
Зайцев И.С.	235	Копица Г.П.	214, 216
Зайцев С.Ю.	220, 221, 222, 235	Косандрович Е.Г.	141
Заречная О.М.	243	Космамбетова Г.Р.	36
Заскальная А.В.	129	Косогин А.В.	50
Заставська Г.М.	163	Котур Б.Я.	190
Захаров И.И.	260	Кочергин Ю.С.	114, 116
Захарова Т.М.	18	Кочкин Ю.Н.	37
Земке В.М.	130	Кочубей В.В.	194
Зубарева Т.М.	29, 165	Кошель Г.Н.	39, 62
Зубрицкий М.Ю.	210	Кравець І.В.	134
<b>И</b>		Красильникова А.А.	40
Иванов В.К.	214	Красноперова А.П.	206
Иванова А.Г.	180	Кручинина И.Ю.	180
Иванова И.А.	25	Крюкова В.В.	6
<b>І</b>		Кувшинова С.А.	225, 227, 228
Івасів В.В.	51	Кузнецова Т.С.	91
Іващук О.С.	47, 69, 70	Кузьмак Н.А.	148
Іщенко О.В.	18	Кукуева В.В.	95
<b>К</b>		Курбатова С.В.	179
Калиниченко Е.А.	93, 109	Курганова Е.А.	39
Калугин В.Д.	181	Куц О.В.	43, 52, 56
Калыкбердиев М.	26, 75	<b>Л</b>	
Камкина Л.В.	173	Лазарева Н.В.	42
Камнева Н.Н.	183	Лебедев Е.В.	161
Каниболоцкая Л.В.	93, 109	Левицкая С.	48
Кантор Е.А.	240	Леонова Н.Г.	136, 216
Капитанов И.В.	29, 31	Лесишина Ю.О.	97
Касенова Д.Ш.	26, 75	Лига Р.І.	136
Кашинский А.В.	141	Лыга Р.И.	143
Кашинская Е.В.	25	Линючев А.Г.	50
Кибальникова О.В.	245	Линючева О.В.	50, 171
Кириенко П.И.	11, 33	Лисенков Е.А.	162
Киця А.Р.	223	Литвиненко С.Л.	250
Кічура Д.Б.	132	Литвинов Ю.Е.	43
Клепко В.В.	123, 125, 157, 162	Литвяков В.І.	149
Книга О.П.	106	Литов К.М.	228
Ковалев Н.В.	81	Лобачев В.Л.	253
Ковальський Я.П.	92, 247, 249	Лория М.Г.	260
Ковбуз М.О.	190	Луговая А.А.	122, 143
Козак Н.	128	Лявинець О.С.	203
Койфман О.И.	144, 225	<b>М</b>	
Колбасюк О.О.	94	Малиш О.В.	45
Компанец М.А.	43, 52	Мамуня Е.П.	161

Манченко О.В.	137	Одарюк В.В.	100
Манько К.И.	139	Одарюк И.Д.	101
Марков В.І.	6	Опалева Н.С.	181
Марков В.И.	25	Опейда И.А.	43, 52, 56, 243
Марковська Л.А.	140, 149	Орлик С.Н.	11
Мартинович В.И.	141	Орлов Ю.Д.	241
Маршалок Г.О.	247	Осадчая Т.Ю.	54
Масенова А.Т.	26, 75	Остапович Б.Б.	119
Махиборода И.В.	55	<b>П</b>	
Мацюк Н.В.	92, 99	Павлий Ф.Н.	146
Медведевських Ю.Г.	154, 155	Панченко Б.В.	29
Мельник С.Р.	46	Паращенко И.Н.	161
Мельник Ю.Р.	46	Пархоменко Н.Й.	140
Мельников С.С.	81	Пахомов Ю.Д.	188
Мельниченко В.И.	111, 139	Переверзева Т.Г.	190
Менжерес Г.Я	150	Перескока В.В.	173
Мерзликина М.А.	16	Пастернак Е.Н.	253
Миронов В.А.	254	Петришин Р.С.	192
Митина Л.И.	185	Петрова С.Ю.	12
Митченко Е.С.	257	Пилипенко Т.М.	193
Михальчук В.М.	136, 139, 143, 146, 214, 216	Писаненко Д.А.	55
Мідак Л.Я.	134, 188	Пискунова Ж.П.	31
Мізюк В.Л.	252	Підгора М. К.	45
Міненко М.М.	125	Піх З.Г.	132
Міщенчук В.В.	186	Плехов А.Л.	56
Мудрий С.О.	47, 69, 70	Плисс Е.М.	12, 91
Мчедлов-Петросян Н.О.	183, 232	Погорелова І.П.	85
Мылин А.	48	Погорелова И.П.	57
<b>Н</b>		Поликарпов А.П.	147
Нагорный А.В.	50	Поляков И.В.	254
Небесний Р.В.	51	Попович Н.А.	33
Немухин А.В.	254	Потапенко Е.В.	85
Несін С.Д.	123, 125	Потапенко Э.В.	57
Нестерова Е.Ю.	158	Потий Д.Е.	55
Нечипорук В.В.	186	Пригожаева Л.М.	147
Нечуговский А.И.	25	Приходько Р.В.	6, 77, 78
Нижник В.В.	137	Прокоп Р.Т.	194
Николаева О.И.	144	Прокопьева Т.М.	29, 31
Николаевский А.Н.	+1	Просочкина Т.Р.	240
Ніколаєвський А.М.	87, 106	Пугачев Д.В.	102
Новикова Е.В.	52	Пышная Л.Ю.	233
Новиков И.В.	227, 228	<b>Р</b>	
Новохатько А.А.	52	Разумова Н.Г.	31
<b>О</b>		Ракша Е.В.	8, 210
Овчаренко О.В.	10	Редькина А.В.	59
		Реутський В.В.	47, 69, 70

Решетняк О.В.	223	Стецик В.В.	256
Ризванов А.А.	235	Стрельникова А.М.	236
Робота Л.П.	129, 148, 149	Стрюцький О.В.	125
Рощина Е.В.	60	Супрун О.О.	47, 69, 70
Рудаков Е.С.	16	Счастливец А.С.	105
Румянцева Ю.Б.	39	<b>Т</b>	
Рыбак В.В.	212, 213	Таран Н.А.	212, 213
Рябенко В.В.	120	Титова Ю.О.	106
<b>С</b>		Тихонов И.В.	12
Савельєва О.О.	140, 149	Тихонова Г.А.	106
Савельєв Ю.В.	118, 127, 129, 148	Тицкий Г.Д.	257
Савельєв Ю.В.	140, 149, 152	Ткаліч М.Г.	151
Садовая И.В.	61	Ткачук М.М.	186
Садовский Ю.С.	31	Токарь А.В.	259
Сайкова Г.Р.	102	Томилин С.В.	73
Самойленко Т.Ф.	150	Торопин В.Н.	120
Сапунов В.Н.	39, 62	Травинская Т.В.	118, 129
Сасыкова Л.Р.	26, 75	Травінська Т.В.	149, 152
Сахненко М.Д.	10	Тульский Г.Г.	181
Сахненко Н.Д.	196	Туровская М.К.	31
Свіщова Я.О.	234	Туровский Н.А.	8, 210
Сезоненко Т.О.	155	Туровцев В.В.	241
Семенів Т.І.	46	Тюрина Т.Г.	107
Серов В.Г.	129, 148	Тютюник В.В.	181
Сидоренко Д.С.	181	<b>У</b>	
Симонова К.М.	104	Усачёва Т.С.	144
Синельникова М.А.	83	Усенов А.	75
Сінельникова М.А.	64	Усмонов М.	199
Сіренко Г.О.	134, 188	<b>Ф</b>	
Слиденко И.В.	105	Федорова А.А.	54
Слотіна Ю.О.	64	Федушинська Л.Б.	192
Смирнова О.В.	209	Фомина Е.С.	167
Собечко И.Б.	194	Фролов А.С.	39
Сова С.Б.	6, 25	Фролова Л.А.	221
Совінська С.В.	203	<b>Х</b>	
Соколов М.Ю.	127	Хавунко О.Ю.	154
Соколова Л.О.		Хамова Т.В.	214
Солдатов В.С.	141	Хачатрян А.А.	79
Солиев Л.	197, 199	Хижан Е.И.	87
Соловьєва Д.О.	222, 235	Хилько С.Л.	209
Соловьєв С.А.	11, 33	Хмельницька О.В.	77
Соломойченко Т.Н.	31	Хоботова Е.Б.	177
Солтис М.М.	192	Хованець Г.І.	155
Сонцев В.М.	65	Ходак Е.В.	171
Стогній В.І.	201	Хоменко К.Н.	59
Столярчук И.Л.	67		

<b>Ц</b>		<b>Шельдешов Н.В.</b>		81
Царенко Н.А.	236	Шендрик А.Н.	24, 93, 100, 101,	109
Царькова М. С.	221	Шибанов В.В	252	
Цветкова И.Н.	214	Шилова О.А.	180, 214	
Целищев А.Б.	260	Шищак О.В.	20, 22	
Цибух Р.Д.	22	Шпанько И.В.	61	
Цяпало А.С.	109	Шпынева М.А.	159	
<b>Ч</b>		Штомпель В.І.	152	
Черепивская М.К.	78	Шункевич А.А.	147	
Черненко В.Ю.	191	Шухто О.В.	42	
Чигиринец Е.Э.	176, 185	<b>Щ</b>		
Чобан А.Ф.	203	Щеглова И.С.	204	
Чопик Н.В.	130	Щербань М.Г.	112	
Чудаков Д.Б.	235	Щодрий В.Б.	249	
Чумикова Г.Н.	148	<b>Ю</b>		
Чухаджян Э.О.	79	Юзькова В.Д.	186	
Чухаджян Эл.О.	79	Юрженко М.В.	161	
<b>Ш</b>		Юсифова С.Х.К.	143	
Шанталій Т.А.	157	Юхно Г.Д.	206	
Шаповалова О.В.	81	<b>Я</b>		
Шаповалов С.А.	234, 238	Яковлев Ю.В.	162	
Шапошников М.Н.	235	Янатьева Н.С.	250	
Шарифканова Г.Н.	26	Яновский А.С.	73	
Шароватова Т.В.	158	Яремко З.М.	192	
Шахатуни К.Г.	79	Ярова Н.В.,	150	
Шевченко О.В.	105	Яцишин М.М.	163	
Швед О.М.	45, 64, 83			

Отель **Park Inn by Radisson** принадлежит международной сети Rezidor/Carlson Group, расположен в центре города на одной из центральных улиц – бульваре Пушкина.

Отель предлагает своим гостям 171 комфортабельный номер в современном европейском стиле. Всемирно известный ресторан **RBG Bar & Grill** – идеальное место для встреч и банкетов.

**Park Inn by Radisson** в Донецке является партнером VI Международной конференции «Современные проблемы физической химии» и предлагает специальные условия для размещения участников конференции. Специальные условия предусматривают скидку на проживание в отеле на весь период конференции.

Hotel **Park Inn by Radisson** belongs to an international chain Rezidor/Carlson Group. It is located in one of the central streets of Donetsk – Pushkin Boulevard.

Hotel offers 171 comfortable rooms in a modern European style. World-famous restaurant **RBG Bar & Grill** is an ideal place for meetings and banquets.

**Park Inn by Radisson Donetsk** is a partner of the VI International Conference «Modern Problems of Physical Chemistry» and offers special conditions for conference participants. Special conditions include discounts on accommodation in the hotel during the conference.



# LIVERPOOL

## Art HOTEL RESTAURANT

WWW.LIVERPOOL.COM.UA  
(062) 312-54-74

*...жизнь в стиле!*

**Рекомендуем проживание в трёхзвёздочном Арт-отеле «Ливерпуль».**  
**Стоимость проживания минимальная!**  
**От 156 грн за 1 человека в сутки.**



✓ Выгодное расположение в сердце города. Напротив Свято-Преображенского собора, рядом с различными кафе, бизнес и торговыми центрами. Легко быстро и добрать-ся до нужного объекта.

✓ Нестандартный дизайн номеров, холла и внешнего фасада здания

✓ Бесплатный беспроводной интернет на территории всего комплекса.

✓ Номера со всеми удобствами: душевая

кабина, кондиционер, настольная лампа, телефон, телевизор.

✓ Демократичная стоимость питания.

✓ Бесплатная автостоянка.

✓ Бесплатная камера хранения.

✓ Консьерж.

✓ Распечатка и сканирование документов, услуги междугородней, международной, факсимильной связи.

✓ Прачечная, химчистка.

✓ Предоставление фена.

✓ Организация экскурсий по городу и области.

### **Кафе, ресторан, бар**

#### **FOODMARKET (время работы с 07:00 до 22:00).**



В стоимость проживания входит завтрак, который проходит в кафе «**Foodmarket**» на 1 этаже отеля. Ежедневно Вас ждут более 250 блюд: салаты, первые блюда, мясо, рыба, суши и роллы, свежая выпечка собственного производства, а также прохладительные напитки. Оплата вы-бранных блюд осуществляется электронной картой, кото-

рую Вы получаете при поселении. За каждые сутки проживания на карту ав-томатически перечисляется 45 грн. **Для гостей отеля предусмотрена ски-дка 5% на все блюда.**

#### **«Café-pasta-pizza» на террасе (работает с 11:00 до 23:00).**

«Кафе-паста-пицца» - небольшое кафе, где подают блюда итальянской кухни. Вам предложат пасту с морепродуктами, грибами или сыром, крем-супы, несколько видов пиццы с золотистой корочкой запекшегося сыра. Изысканные салаты «капрезе» и «сицилийский». Также попробуйте десерты с ароматным чаем или чашечкой кофе



с воздушной пенкой! А возможно кто-то захочет выпить пару бокалов вина, пива, алкогольных или безалкогольных коктейлей. Одним словом, приходите! Не пожалеете. Здесь вкусно, уютно, доступно!

**АРТ-РЕСТОРАН «ЛИВЕРПУЛЬ» (работает с 12:00 до последнего гостя).**



Уютное место с ярким запоминающимся дизайном, где готовят блюда европейской и японской кухни и играют качественную музыку.

Ресторан условно разделен на 4 сектора, поэтому Вы всегда можете выбрать наиболее комфортное место в зависимости от настроения и целей визита. Основной зал для больших компаний с удобными кабинками. Если Вы любите спорт или наоборот хотите спокойно тихой атмосферы во время концертов, тогда вам в соседний зал – «Галерея» с плазменными экранами. Для влюбленных пар есть специально обустроенные шатры (зона «Pre-party»). **Для гостей отеля предусмотрена скидка 20% на основное меню.**

Мы будем рады Вам!

По всем вопросам обращайтесь:

Заместитель управляющего Арт-отеля «Ливерпуль»

Елена Тарасова

+38(095)300-44-54

г. Донецк, ул. Артёма 131 в, 83015

Рецепция: +38 (062)312-54-74 (75)

e-mail: [cm@liverpool.com.ua](mailto:cm@liverpool.com.ua)

[www.liverpool.com.ua](http://www.liverpool.com.ua)



## Город в твоих руках

### С 2ГИС ВЫ СМОЖЕТЕ:

- 
 Воспользоваться подробной картой города с точностью до киосков и заборов, посмотреть схему проезда к выбранному вами адресу из любой точки города.
- 
 Быстро найти аптеку, банкомат, кафе или любую другую организацию. Узнать их время работы, контактные телефоны, сайт.

скачивайте бесплатно!  
[www.2gis.ua](http://www.2gis.ua)


**2GIS**  
 справочник организаций  
 с картой города



*Научное издание*

*Scientific Edition*

*Наукове видання*

СОВРЕМЕННЫЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
Материалы VI  
Международной  
конференции  
(на русском, украинском и  
английском языках)

MODERN  
PROBLEMS OF  
PHYSICAL CHEMISTRY  
Proceedings  
of VI International  
Conference  
(In Russian, Ukrainian,  
and English)

СУЧАСНІ  
ПРОБЛЕМИ  
ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ  
Матеріали  
VI Міжнародної  
конференції  
(російською, українською  
та англійською мовами)