

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ

ВОЛГОГРАДСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Серия

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 12

№ 7(134)

Межвузовский сборник научных статей
Издается с января 2004 г.

2014



Волгоград
2014

Учредитель: ФГБОУ высшего профессионального образования
"Волгоградский государственный технический университет"

Сборник зарегистрирован в Управлении регистрации и лицензионной работы в сфере массовых коммуникаций Федеральной службы по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия ПИ № ФС77–25660 от 13 сентября 2006 г.

Главный редактор сборника «Известия ВолгГТУ»
президент ВолгГТУ академик РАН *И. А. Новаков*

Редакционная коллегия серии: ректор ВолгГТУ, академик РАН *И. А. Новаков* (главный редактор);
д-р хим. наук проф. *Ю. В. Попов* (зам. главного редактора);
д-р хим. наук проф. *Г. Д. Бахтина*;
д-р хим. наук проф. *Л. Н. Бутенко*;
д-р хим. наук проф. *Г. М. Бутов*;
д-р хим. наук проф. *В. В. Дербинер*;
д-р техн. наук проф. *В. Ф. Желтобрюхов*;
д-р хим. наук проф. *С. Г. Злотин*;
д-р хим. наук проф. *Ю. Л. Зотов*;
д-р техн. наук проф. *В. Ф. Каблов*;
д-р хим. наук проф. *В. А. Навроцкий*;
д-р хим. наук проф. *А. В. Навроцкий*;
д-р хим. наук доцент *М. Б. Навроцкий*;
д-р хим. наук проф. *Б. С. Орлинсон*;
д-р хим. наук проф. *С. С. Радченко*;
д-р хим. наук проф. *А. И. Рахимов*;
д-р хим. наук проф. *О. И. Тужиков*;
д-р хим. наук проф. *В. В. Чапуркин*;
д-р хим. наук проф. *В. Е. Шишкин*;
канд. техн. наук доцент *Е. А. Зауэр* (ответственный секретарь).

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 7(134) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – 172 с. – (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 12).
ISBN 978–5–9948–1469–7

В сборнике представлены работы, посвященные исследованиям в области химии и технологии элементоорганических и каркасных мономеров, полимеров и композитов на основе новых и известных соединений.

Ил. 71. Табл. 40. Библиогр.: 531 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

I. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

- Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Будко И. И.*
Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование
в реакциях гидрирования и восстановления (обзор)..... 5

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

- Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Савельев Е. Н., Потаенкова Е. А., Шилин А. К.*
Исследование закономерностей алкилирования бромадамантаном
орто-фенилендиамин..... 45
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Будко И. И.*
О реакции конденсации адамантанона-2 с аминами
в присутствии ультрадисперсных частиц металлов..... 48
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Будко И. И.*
Прямое амидирование карбоновых кислот первичными
и вторичными аминами в присутствии коллоидных частиц меди..... 52
- Попов Ю. В., Мохов В. М., Бессей Иту Бессей*
Гидрогенолиз ароматических кетонов в присутствии
ультрадисперсных частиц никеля..... 56
- Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н.*
Гидрирование ненасыщенных карбоновых кислот..... 60
- Брель А. К., Лисина С. В., Будаева Ю. Н., Родина Н. В., Попов С. С.*
Натриевые и литиевые соли гидроксibenзамидов
и их биологическая активность..... 63
- Зотов Ю. Л., Бутакова Н. А., Борщева В. Н., Панов А. О.*
Окисление 1-хлоргексадекана кислородом воздуха
в присутствии стеарата кобальта..... 66
- Савин Г. А., Савина Е. Г.*
2-Гидроксиметил-2-октил-1,3-пропандиол в синтезе новых аналогов
тионфосфолипидов..... 70
- Должиков Ю. С., Свежинцев Е. Н., Чапуркин В. В., Чапуркин С. В.*
Исследование многофотонно-возбужденных молекул CF_2Cl_2 76
- Рахимов А. И., Богданова О. С.*
Особенности радикального термолита эфиров
2-[(трет-бутилперокси)этокси]метанола..... 82

III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Данг Н. К., Анишкова М. В., Ваниев М. А., Новаков И. А.*
Изучение влияния нанодиоксида титана на процесс
фотополимеризации метакрилатов..... 85
- Данг Н. К., Анишкова М. В., Ваниев М. А., Новаков И. А.*
Особенности проявления эффекта фотоиндуцированной гидрофильности
поверхности полиметакрилатов, содержащих нанодиоксид титана..... 90
- Грачева Н. В., Желтобрюхов В. Ф., Голованчиков А. Б.*
Химическая модификация природных полимеров меланинов
гриба *Inonotus obliquus* (чага)..... 93
- Гайдадин А. Н., Зарудный Я. В., Навроцкий В. А.*
Влияние углеродных наполнителей на реологические
и деформационные свойства динамических термоэластопластов..... 97

<i>Кудашев С. В., Арисова В. Н., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф.</i> Модифицирующее влияние полифторированных спиртов-теломеров на термическую устойчивость пленок полиэтилентерефталата.....	101
<i>Чухланов В. Ю., Кринушенко С. С., Чухланова Н. В.</i> Полимер-полиольные эластичные пенополиуретаны, модифицированные тетраэтоксисиланом.....	106
<i>Рахимов А. И., Ганицев М. П., Медведев В. П.</i> Перспективные строительные покрытия на основе сополимеров бутадиеновых каучуков со стиролом.....	115
<i>Авилова В. С., Петросян Э. В., Марышев А. Ю., Рахимова Н. А., Рахимов А. И.</i> Модификация окисленного изотактического полипропилена полифторалкилхлорсульфитом.....	120
<i>Хардина И. А., Алейникова Т. П., Тужиков О. И.</i> Модификация N-хлорполикапроамида трибутилфосфитом.....	122
<i>Игнатова М. С., Дрябина С. С., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Противоположно заряженные полиэлектролиты в процессах флокуляции водной дисперсии каолина.....	126
<i>Радченко Ф. С., Озерин А. С., Кротикина О. А., Колесниченко Е. В.</i> Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами серебра в водных растворах.....	133
<i>Королев К. А., Климов В. В., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Синтез привитого поли-2,2,6,6-тетраметил-1-оксиперидинметакрилата на поверхности ГТО для получения катод-активного материала.....	137
<i>Климов В. В., Брюзгин Е. В., Бологова Е. И., Королев К. А., Дворецкая О. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Синтез термочувствительных покрытий методом поверхностно- инициированной полимеризации на поверхности алюминия.....	143
<i>Пучков А. Ф., Лапин С. В., Спиридонова М. П., Лагутин П. А.</i> Факторы, влияющие на протекание химических реакций в системе оксид цинка, ε-капролактама, IPPD.....	149
<i>Пучков А. Ф., Боброва И. И., Каблов В. Ф., Мазаева А. О., Шилина О. А.</i> Производственный опыт использования диспрактола КС-БП.....	152
<i>Пучков А. Ф., Мазаева А. О., Боброва И. И., Шилина О. А.</i> Влияние модифицированной канифоли на свойства эластомерных композиций.....	158
<i>Борисов С. В., Ваниев М. А., Кочнов А. Б., Сидоренко Н. В., Новаков И. А.</i> Изучение фосфорсодержащих полимер-мономерных композиций на основе поливинилбутирала.....	161
Авторский указатель.....	168
К сведению авторов.....	170

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547.599.1/4

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, И. И. Будко

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ В КАТАЛИЗЕ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ (ОБЗОР)

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обзорная статья посвящена тематике катализа реакций гидрирования и восстановления наночастицами металлов и их соединений. Рассмотрены основные способы получения наночастиц различного строения, приведен обзор реакций гидрирования алкенов, алкинов, аренов, реакций восстановления нитроаренов, карбонильных соединений, производных карбоновых кислот, реакций десульфуризации и гидрогенолиза, катализируемых наноразмерными частицами.

Ключевые слова: катализ, реакции гидрирования и восстановления наночастицы.

Введение

В настоящее время бурно развивается химия катализа наночастицами или коллоидными растворами наноразмерных частиц металлов. Это связано как с их высокой удельной поверхностью, что приближает катализ к гомогенному типу, так и с наличием на поверхности наночастиц значительно большей доли атомов металла, чем в обычном гетерогенном катализаторе. Вводится даже термин «нанокатализ», который рассматривается как своеобразный «мост» между гетерогенным и гомогенным катализом [1]. Кроме этого, из-за малого размера частиц значительная часть атомов находится вне границ плоской поверхности и имеет большую каталитическую активность. Особенно высока активность атомов, расположенных на вершинах и гранях нанокристалла (рис. 1).

Уменьшение размеров частиц твердого вещества ниже некоторого предела приводит к значительному изменению их свойств, таких как температура плавления, теплоемкость, электропроводность, появляются новые оптические, магнитные и электронные свойства. Пороговый размер частиц, при котором происходит скачкообразное изменение свойств, для большинства материалов варьируется от 1 до 100 нм (рис. 2 и 3). Вследствие этих факторов масса (объем) нано-

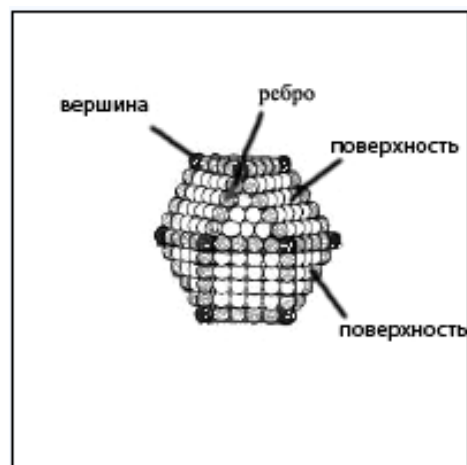


Рис. 1. Типы атомов на поверхности кристаллической наночастицы

размерного катализатора, требуемого для проведения реакции, значительно, иногда в тысячи раз меньше по сравнению с тем же катализатором в обычном состоянии. Это дает возможность экономии дорогостоящих или редких компонентов, применяемых для приготовления катализаторов. Кроме того, особые свойства наночастиц усиливают и модифицируют каталитическую активность, приводящую к появлению возможности катализировать реакции, которые не катализируют аналогичные макроразмерные материалы.

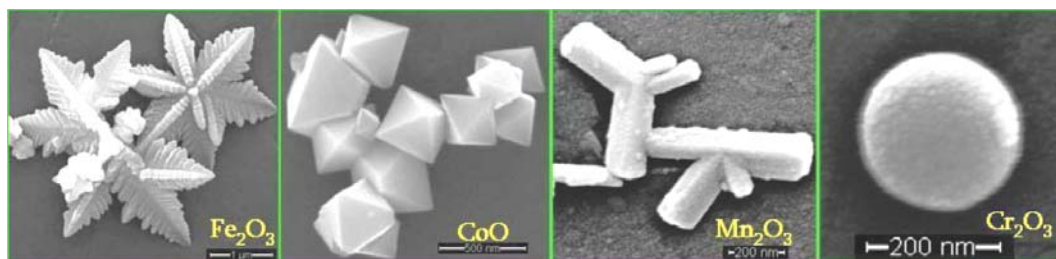


Рис. 2. Наночастицы оксидов металлов различной морфологии [1]

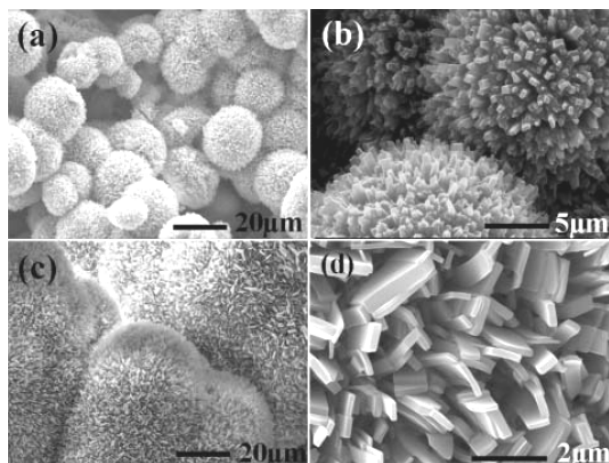


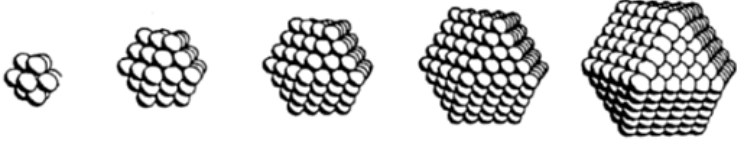
Рис. 3. Изображения наночастиц платины различной формы, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии [1]

Термин «наночастица» или «наноразмерная частица» прочно вошел в научный лексикон около 20 лет назад, однако критерий наноразмерности до сих пор является предметом многих научных дискуссий. Согласно международной конвенции IUPAC, предельный (максимальный) размер наночастиц соответствует 100 нм, хотя эта величина является чисто условной и необходима только для формальной классификации. Последнее время определение наночастиц связывают не с их размером, а с проявлением у них новых свойств, отличных

от свойств объемной фазы. Действительно, при переходе вещества от макроразмеров к размерам, всего на один-два порядка больше молекулярных, резко меняются его свойства – с увеличением удельной поверхностной энергии изменяется его поверхностное натяжение, температура плавления и температуры структурных переходов; может измениться сама структура, его электронные характеристики, то есть весь спектр физико-химических свойств становится иным, чем для веществ в макросостоянии. Поэтому критерием принадлежности частицы того или иного вещества к классу наночастиц правильнее считать сопоставление ее размера с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы). Различают два типа наночастиц: **нанокластеры** или **нанокристаллы** и собственно **наночастицы**. К первому типу относят частицы упорядоченного строения (часто centrosymmetrichnye) размером 1–5 нм, содержащие до 1000 атомов, ко второму – собственно наночастицы размером 5–100 нм, состоящие из 10^3 – 10^8 атомов.

В таблице представлено соотношение размера нанокластера (кубооктаэдра) и доли атомов на его поверхности [2].

Соотношение размера нанокластера (кубооктаэдра) и доли атомов на его поверхности [2]

Нанокластер и число атомных слоев вокруг центрального атома кластера (число атомных слоев)					
Число атомов в нанокластере металла	1	2	3	4	5
Доля атомов на поверхности нанокластера, %	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
	92%	76%	63%	52%	45%

Типы наноразмерных катализаторов

По строению наночастицы металлов подразделяются на простые частицы, состоящие из одного элемента, частицы типа «ядро-оболочка», в том числе многослойные, частицы типа «Янус», состоящие из двух наночастиц разных металлов, сплавленных вместе, агрегатов частиц и наносплавов с хаотичным или упорядоченным чередованием атомов двух или более металлов (рис. 4).

Как правило, наночастицы металлов и их соединений нестабильны и со временем образуют агрегаты с уменьшенной удельной поверхностью и пониженной реакционной способностью, поэтому часто используют их стабилизацию в растворах. Принцип стабилизации состоит в недопущении сближения наночастиц и их агрегирования. Подразделяют три основных типа подобной стабилизации: электростатическую, стерическую и электростерическую (рис. 5). В первом случае сближение час-



Рис. 4. Морфология биметаллических наночастиц [3])

тиц избегают с помощью одноименности их зарядов, во втором используют нанесение на поверхность наночастицы полимеров или дендримеров, в третьем случае используется оба способа стабилизации.

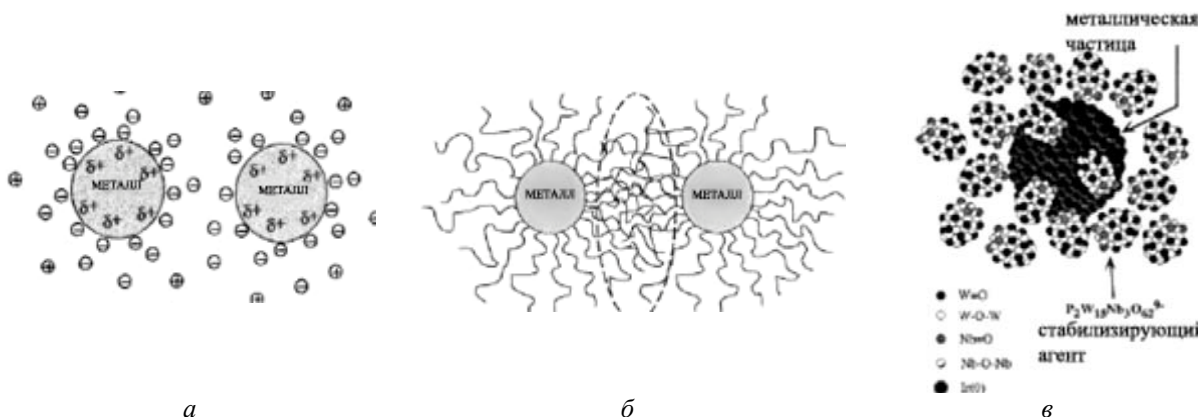


Рис. 5. Типы стабилизации наночастиц в растворе:
а – электростатическая; б – стерическая; в – электростерическая

Однако следует отметить, что изоляция частиц катализатора друг от друга часто приводит к снижению каталитической активности вследствие экранирования поверхности катализатора от реагирующих веществ.

По способу применения наночастицы катализатора могут быть подразделены на несколько типов:

- использование наночастиц в виде порошков или коллоидных растворов, стабилизированных или не стабилизированных;
- наночастицы, нанесенные на твердый носитель (на поверхность или в поры) с целью простоты их отделения от реакционной массы или возможности проводить процесс в проточном реакторе в газовой фазе;

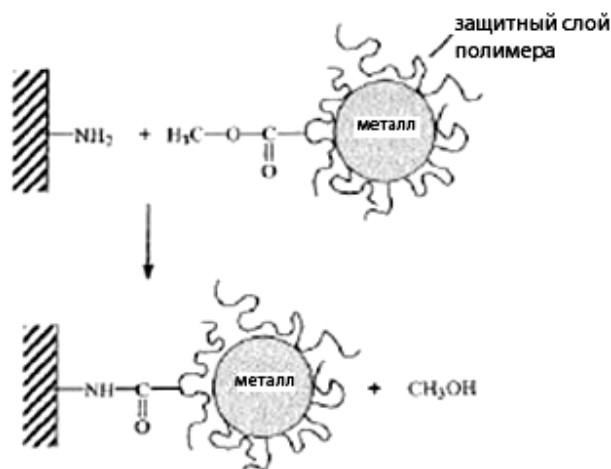


Рис. 6. Способ иммобилизации наночастицы металла на поверхности макрообъекта

– наночастицы катализатора, нанесенные на наночастицы носителя (например, ферромагнитного), позволяющего легко отделять катализатор от реакционной смеси или удерживать его в реакционном объеме с помощью электромагнитного поля. К этому же типу можно отнести гомогенные катализаторы, нанесенные на наноразмерные ферромагнитные носители, что позволяет легко отделять и рециклировать, например, труднодоступные и дорогостоящие металлокомплексные катализаторы (рис. 6).

1. Методы получения наночастиц

Несмотря на кажущуюся сложность получения наноразмерного объекта, синтез наночастиц ряда металлов, их оксидов и других соединений не представляет существенных затруднений. Проблема получения наночастиц давно обсуждается в работах, посвященных керамике, порошковой металлургии и катализу. Различные методы химического синтеза нанодисперсных материалов проанализированы в обзорах [4–13]. Многообразие методов синтеза наночастиц можно свести к четырем типам реакций – твердофазным, газофазным, жидкофазным и реакциям газ–твердое тело. В последнее время получили распространение такие нетрадиционные методы синтеза наноразмерных частиц, как золь-гель-процесс, гидротермальный синтез, пиролиз полимеров, реакции в неводных растворах и различные варианты газофазного синтеза [14, 15]. К этому можно также добавить механосинтез, электрохимический синтез и синтез в ударных волнах. Методы получения наночастиц можно разделить на две группы – физические и химические. Предлагается рассмотреть некоторые особенности методов получения наночастиц.

1.1. Получение наночастиц конденсацией паров и газофазный синтез

Конденсационные методы получения нанодисперсных порошков рассмотрены в работе [16]. Необходимые и достаточные условия конденсации нанодисперсных порошков – большое пересыщение и присутствие в конденсированном паре молекул нейтрального газа. Достоинство данных методов – возможность получения довольно чистых ультрадисперсных порошков очень малых размеров (диаметр частиц до 5–10 нм и менее). Недостатки – небольшая производительность и значительная энергоемкость.

Атомы вещества из-за столкновений с атомами инертного газа теряют кинетическую

энергию и образуют наночастицы. Чтобы получить частицы необходимого размера, нужно подбирать давление инертного газа. В работах [17–19] получены частицы размерами от 2 до 100 нм. Показано, что оптимальное давление инертного газа находится в интервале от 40 до 400 Па.

Сложной задачей является сбор полученных конденсацией наночастиц, так как они не осаждаются под действием силы тяжести, а находятся в постоянном броуновском движении во взвешенном состоянии. Наночастицы собирают на какой-либо холодной поверхности или на фильтрах. Форма частиц, получаемых газофазным синтезом, зависит от их размера. Наночастицы размером менее 20 нм имеют сферическую форму из-за изменения вклада поверхностной энергии в общую энергию наночастицы при уменьшении ее размера, более крупные частицы обладают огранкой.

При газофазном синтезе наночастицы образуются в результате охлаждения парогазовой смеси, содержащей наряду с инертным газом один, два (или более) химических элемента. Для получения наночастиц соединений металлов (оксидов, нитридов, карбидов и т. д.) в инертную газовую среду необходимо вводить и реакционный газ, например, кислород, азот, оксид углерода, сероводород. Разные по морфологии монокристаллические наночастицы соединений металлов образуются в результате взаимодействия реакционного газа с атомами металла. Форму частиц можно регулировать, изменяя состав газовой фазы. В частности, в работе [20] показано, что за счет изменения температуры и отклонения соотношения Cd:S от стехиометрического в сторону увеличения содержания кадмия можно получать CdS в форме призматических пластинок, лент, иголок, нитей, трубок.

1.2. Плазмохимический синтез наночастиц

Плазмохимический синтез – это распространенный метод получения высокодисперсных порошков боридов, карбидов, нитридов и оксидов металлов. В этом методе используют азотную, аммиачную, водородную, углеводородную или аргоновую плазму при 4000–10000 К, которая создается при помощи дугового, тлеющего или сверхвысокочастотного разрядов. Полученные наночастицы представляют собой монокристаллы размерами от 10 до 100–200 нм и более. Основными условиями получения на-

ночастиц этим методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей твердой фазы при малой скорости их роста. При плазмохимическом синтезе обеспечиваются высокие скорости образования наночастиц и достаточно высокая производительность, однако недостатком является широкое распределение частиц по размерам и большое содержание примесей. С использованием данного метода получены высокодисперсные порошки оксидов, нитридов и карбидов широкого ряда металлов, а также бора и кремния [21–31].

Использование лазерного излучения для создания и поддержания плазмы оказалось эффективным для получения молекулярных кластеров, имеющих каркасные полиморфные атомные структуры. Наиболее известны среди них фуллерены – новые аллотропные модификации углерода, отличающиеся от его известных модификаций – графита и алмаза.

1.3. Химическое восстановление металлов из растворов их солей

Синтез наночастиц металлов с помощью химического восстановления из растворов их солей наиболее прост в применении и не требует специального оборудования или условий. Наиболее часто химическое восстановление распространено в жидкой фазе, в водных и неводных средах. Широкое распространение метода связано с его простотой и доступностью. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей – комплексные гидриды металлов, гипохлориты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислоты [32–35].

Поведение металлической частицы в растворе в общем случае определяется разностью $\Delta E = E - E_{\text{редокс}}$, где E – равновесный окислительно-восстановительный потенциал частицы, $E_{\text{редокс}}$ – соответствующий потенциал раствора. При $\Delta E > 0$ наблюдается рост частиц, при $\Delta E < 0$ – их растворение, при $\Delta E = 0$ – состояние неустойчивого равновесия. Однако окислительно-восстановительный потенциал наночастицы металла зависит от числа атомов. Поэтому химическое восстановление осуществляется в термодинамически и кинетически нестабильных системах. Процесс химического восстановления зависит от подбора пары окислитель-восстановитель и их концентраций. Существенное влияние оказывают также температура, pH-среды.

Широкое распространение получили процессы, в которых восстановитель выполняет и функции стабилизатора. К таким соединениям относят многие N-S-содержащие ПАВ, тиолы и полимеры с функциональными группами. Часто для восстановления ионов металлов применяют боргидриды щелочных металлов, которые восстанавливают большинство катионов переходных и тяжелых металлов. Это связано с высоким редокс-потенциалом MBH_4 (1,24 В в щелочной среде), в то время как стандартные редокс-потенциалы ионов металлов находятся в интервале $-0,5 \text{ В} < -E < -1,0 \text{ В}$ [32]. Найдено, что восстановление ионов металлов происходит с участием комплексов с мостиковыми связями $\text{M} \dots \text{H} \dots \text{B}$, которые способствуют переносу атома водорода и разрыву мостиковой связи, окислительно-восстановительному процессу и разрыву связи B-H с образованием BH_3 . Полученный боран гидролизует или каталитически разлагается на поверхности наночастиц металлов.

Синтез наночастиц металлов с применением в качестве восстановителей гипохлорита, гидразина, а также различных органических соединений рассмотрено в работах [33–34]. Например, сферические наночастицы серебра размером 3,3–4,8 нм синтезированы восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии четвертичных аммонийных солей [35]. Для получения наночастиц металлов размером 1–2 нм в качестве стабилизатора применяли амфифильные полимеры [36].

Матрицы на основе полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами (например, хитозан или карбоксиметилхитинс додецилсульфатом натрия) были использованы как среды для восстановления солей платины боргидридом натрия и гидразином. Показано, что при восстановлении NaBH_4 образуются частицы платины радиусом 2–3 нм, а при использовании гидразина – около 40 нм [37].

При радиационно-химическом восстановлении ионов Ni^{2+} в водно-изопропанольных растворах перхлората никеля в присутствии стабилизаторов (ПАВ) получены золи металла, содержащие сферические наночастицы диаметром 2–4 нм. Наночастицы никеля при взаимодействии с ионами серебра образуют довольно устойчивые наносистемы никель-серебро [38]. Сферические наночастицы меди размером 20–100 нм получены при γ -радиолизе водных растворов KCu(CN)_2 в присутствии спиртов в ка-

честве акцепторов гидроксильных радикалов [39]. Изучено образование частиц серебра при радиолизе растворов азотнокислого серебра в воде и этаноле [40]. Синтез устойчивых в органических средах наночастиц платины, родия и рутения с размером 1–2 нм проведен при нагревании соответствующих коллоидных гидроксидов металлов в этиленгликоле [41]. При использовании боргидрида натрия в водных растворах при комнатной температуре были получены как гомо- (Fe, Co, Ni), так и гетерометаллические (Fe-Co, Fe-Cu, Co-Cu) наночастицы в виде аморфных порошков, содержащих значительные количества бора (20 мас.% и более). При восстановлении хлорида кобальта в присутствии различных триалкилфосфинов образуются наночастицы чистой ϵ -фазы кобальта с размерами 2–11 нм [42]. Метод получения наночастиц металлов восстановлением солей калия в присутствии 18-краун-6 в среде апротонных растворителей описан также в работе [43]. При восстановлении ацетата кобальта додекан-1,2-дионом при 250 °C в олеиновой кислоте в присутствии триоктилфосфина образуются частицы кобальта размером 3–8 нм [44]. Аналогично были синтезированы наночастицы никеля [45].

Метод химического осаждения из коллоидных растворов также широко применяют для синтеза нанодисперсных объектов. Для получения наночастиц из коллоидных растворов реакцию между компонентами раствора прерывают в определенный момент времени [46], после чего систему переводят из коллоидного в твердое (дисперсное) состояние. Коллоидные частицы оксидов металлов образуются при гидролизе солей. Например, нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия получают гидролизом соответствующих хлоридов металлов. Метод осаждения из коллоидных растворов является высокоселективным и позволяет получать частицы с очень узким распределением по размерам. Осаждением из коллоидных растворов можно синтезировать наночастицы смешанного состава, ядро и оболочку которых получают из веществ с разным строением, например, CdSe/ZnS, HgS/CdS, ZnS/ZnO, TiCO₂/SnO₂. Для этого проводят осаждение соединения одного типа на предварительно синтезированные наночастицы другого типа [47–49]. Полученные способом [50] металлические кластеры золота, платины, палладия содержат от 300 до 2000 атомов и имеют

кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру. Наночастицы можно получать также методом криогенной сушки коллоидных растворов [5, 51]. При этом раствор распыляют в камеру, где он замерзает в виде мелких частиц. Давление газа снижают до величины меньшей, чем равновесное давление над замороженным растворителем, после этого при непрерывном удалении газов материал нагревают для удаления растворителя. В частности, в работах [52, 53] описан способ получения нанокристаллических карбидов вольфрама и кобальта.

Развиваются работы по использованию в катализе наночастиц, содержащих два металла. Биметаллические катализаторы Pt-Au на графите изготавливают селективным осаждением золота на пленку платины на графите [54].

Другим способами синтеза наночастиц служат фото- и радиационно-химическое восстановление ионов металлов. В частности, при γ -облучении перхлоратов Co²⁺ Ni²⁺ в присутствии формиата натрия и стабилизатора (ПАВ) образуются сферические наночастицы (2–4 нм) металлов с узким распределением по размерам [55]. Получение наночастиц металлов при воздействии высоких энергий связано с образованием сильных восстановителей (электронов, радикалов, возбужденных частиц). Фотохимическое и радиационно-химическое восстановление различаются по энергиям. Для фотолиза используются энергии менее 60 эВ, для радиолиза – порядка 10³–10⁴ эВ. К особенностям химических реакций при воздействии излучений высокой энергии относят неравновесность в распределении частиц по энергиям, перекрывание времен физических и химических процессов, многоканальность и нестационарность процессов в реагирующих системах [56].

Фото- и радиационно-химическое восстановление имеет определенные преимущества по сравнению с обычным химическим: большая чистота образуемых наночастиц (отсутствуют примеси, получающиеся при использовании химических восстановителей), возможен синтез наночастиц в твердых средах и при низких температурах. Радиационно-химическое восстановление для синтеза наночастиц металлов в силу своей доступности и воспроизводимости получило широкое распространение.

При радиолизе, в отличие от фотолиза, распределение получаемых промежуточных частиц протекает равномернее и способствует син-

тезу более узко-распределенных по размеру частиц [57]. При этом сначала образуются атомы и кластеры металлов, которые затем превращаются в наночастицы. Методами радиолиза получено большое число наночастиц различных металлов [58, 59], разработаны методы синтеза биметаллических и триметаллических наночастиц металлов со структурой ядро-оболочка [60, 61].

Развивается также синтез наночастиц в *наноразмерных реакторах*. Нанореакторами называют мицеллы, эмульсии и дендримеры, позволяющие синтезировать наночастицы определенных размеров. Например, оригинальный метод использования полиэтилена высокого давления для стабилизации наночастиц металлов предложен в работе [62]. Увеличение доступности пустот в полиэтилене достигалось диспергированием полимера в нагретом углеводородном масле. В пустоты вводились металлсодержащие соединения, при термодеструкции которых и образовывались наночастицы металлов. Концентрацию металла и состав наночастиц можно изменять в широких пределах.

Фотохимическим восстановлением ионов Ag^+ в присутствии дендримеров с концевыми amino- и карбоксилатными группами синтезированы частицы серебра со средним размером приблизительно 7 нм [63]. К аналогичным методам примыкают синтезы в пористых структурах [64]. Частицы серебра и сульфида серебра синтезированы в наноразмерных полостях перфторированных иономерных мембран. Найдено, что в порах мембран наночастицы образуются изолированно друг от друга [65]. Обнаружено, что восстановление ионов золота или серебра, иммобилизованных на частицах полимера при помощи аминокдекстрана, приводит к образованию сферических частиц полистирола диаметром 2,0 мкм, покрытых островками золота и серебра размером от 5 до 200 нм [66].

Для формирования наночастиц металлов активно используются пористые неорганические материалы типа цеолитов. При получении наночастиц в порах цеолитов используют два основных метода. Один из них связан с прямой адсорбцией паров металлов в тщательно обезвоженных порах цеолитов [67]. Другой метод основан на химических превращениях введенных в поры солей металла, металлокомплексных и металлоорганических соединений. Высокая термическая и химическая устойчивость цеолитов с осажденными в их порах наноча-

стицами позволяет рассматривать их как перспективные катализаторы химических реакций.

1.4. Криохимический синтез

Высокая активность атомов и малых кластеров металлов в отсутствие стабилизаторов приводит к агрегации в более крупные частицы. Процесс агрегации атомов металлов идет без энергии активации, в связи с чем в обычных условиях невозможно получить металлы в атомарном состоянии для их применения в катализе. Стабилизацию активных атомов практически всех элементов периодической системы удалось осуществить лишь при низких или сверхнизких (4–10 К) температурах методом изоляции в матрицах аргона или ксенона [68, 69]. Сильное разбавление инертным газом и низкие температуры практически исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсате происходит их стабилизация. Однако применимость в качестве катализаторов полученных криохимическим способом атомов и кластеров металлов проблематична, так как матричная изоляция и химические превращения – взаимоисключающие процессы. Стабилизация активных частиц при сверхнизких температурах приводит к отсутствию реакций, а если протекает химическая реакция, то невозможна стабилизация.

1.5. Пиролиз элементо- и металлоорганических соединений

Для получения нанокристаллических порошков металлов и их соединений с помощью пиролиза исходными веществами служат элементо- и металлоорганические соединения, полимеры, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты и другие соединения металлов. При нагреве до определенной температуры данные вещества разлагаются с образованием наночастиц и газообразных продуктов. Высокодисперсные металлические порошки синтезируют термическим разложением солей [70]. Пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля или меди в инертном газе при 470–530 К получают порошки металлов со средним размером частиц 100–300 нм. Используют совмещение процессов пиролиза и конденсации – разложение металлоорганических соединений протекает в ударной трубе, а свободные атомы металла конденсируются из пересыщенного пара или при сверхзвуковом истечении газов через сопло в вакуум [71]. Достоинствами пиролиза являются невысокое содержание примесей и узкое распределение частиц по размерам.

Термическое разложение, совмещенное с восстановлением, применяют для получения металлических катализаторов, нанесенных на носитель. Такую технологию широко используют и в промышленности. Пористый материал пропитывают раствором соединения металла, пропитанный носитель сушат, а затем прокаливают в токе водорода. В результате в порах носителя образуются каталитически активные металлические наночастицы.

1.6. Механохимический метод

Механохимический синтез – это одна из наиболее производительных технологий, минимизирующих использование растворителей для проведения химических реакций. При механическом воздействии на твердые смеси происходят измельчение вещества, ускорение массопереноса, перемешивание компонентов смесей на атомарном уровне и, как следствие, активация их химического взаимодействия [72, 73]. Методом механического размолла размер частиц можно уменьшить до 10 нм и менее [72]. При механической обработке нескольких компонентов смеси происходят деформационное перемешивание и протекают механохимические реакции. При этом может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии элементов, взаимная растворимость которых в обычных условиях пренебрежимо мала [74, 75]. В частности, удалось получить нанокристаллический порошок титаната бария с размером частиц 25 нм механической обработкой в планетарной шаровой мельнице [76]. Осуществлен синтез наночастиц боридов, карбидов, силицидов, сульфидов переходных металлов из порошковых смесей металлов с бором, углеродом, кремнием, серой взрывным методом в вибромельницах [77]. При 48-часовом размолле смеси порошков металла и углерода в планетарной шаровой мельнице осуществлен механохимический синтез карбидов TiC, ZrC, VC и NbC со средним размером частиц 7 ± 1 нм [78]. Механохимический синтез может быть совмещен с получением наноструктурированной смеси [79]. Например, в шаровой мельнице после размолла смеси крупнозернистых порошков вольфрама, графита и кобальта образуется наноструктурированная смесь из зерен кобальта и карбида вольфрама с размером 11–12 нм.

Таким образом, широкий спектр рассмотренных методов получения наночастиц металлов и их соединений свидетельствует об их относительной доступности и возможности при-

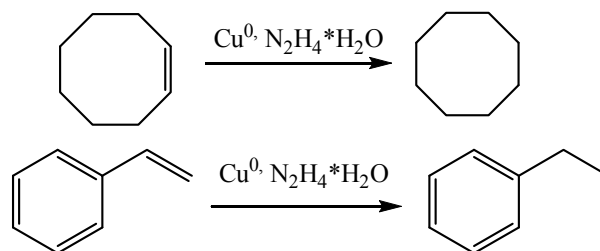
менения в качестве катализаторов химических процессов. Ниже рассматривается применение нанокатализаторов на примере реакций гидрирования и восстановления.

2. Применение наночастиц в катализе реакций гидрирования

Гидрирование кратных углерод-углеродных связей является одной из основных реакций в современной химии. Сейчас большое внимание уделяется применению катализаторов в виде наночастиц или их коллоидных растворов, что открывает множество новых возможностей в области химического синтеза.

2.1. Гидрирование алкенов и алкинов

Публикуется множество работ по разработке методов гидрирования органических субстратов в присутствии наночастиц металлов. Например, наночастицы меди, иммобилизованные на наночастицах алмаза, проявляют высокую активность в гидрировании циклооктена и производных стирола гидразингидратом в циклооктане и соответствующие арилалканы [80].

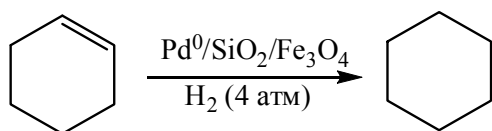


Конверсия и селективность восстановления обычно достигает 99 %. Использование летучих соединений металлов для введения наночастиц внутрь мезопористых носителей – это также перспективный метод создания катализаторов [81]. В последнее время сверхкритический CO_2 активно используется как растворитель для проведения ряда химических процессов; он нетоксичен, негорюч, легко отделяется от продуктов реакции простым сбросом давления. В большинстве случаев CO_2 инертен к исходным реагентам и продуктам реакции. Все это делает сверхкритический CO_2 удобным растворителем для проведения каталитических реакций. Более того, можно использовать микроэмульсию воды в CO_2 для синтеза наночастиц и их последующего использования в качестве катализаторов в ряде реакций. В работе [82] показано, что наночастицы Pd в перфтор-карбоксилатных мицеллах в сверхкритическом CO_2 обладают исключительно высокой селективностью в реакции гидрирования цитраля: гидри-

руется только двойная связь в 2,3-положении и не затрагивается другая двойная связь и альдегидная группа.

Для гидрирования олефинов и аренов использовались и наночастицы двуокиси рутения размером 2–3 нм, полученные восстановлением RuCl_3 боргидридом натрия в ионной жидкости [83]. Гидрирование осуществлялось в двухфазной системе алкен (арен) – ионная жидкость при 75 °С и 4 атм H_2 , конверсия гексена-1, циклогексена, 2,3-диметил-2-бутена достигала 99 %, бензола, толуола и *n*-ксилола – 64–97 %. Продуктами реакции являлись соответствующие алканы и циклоалканы.

Наночастицы палладия, иммобилизованные на покрытых оксидом кремния наночастицах магнетита, использованы для гидрирования циклогексена при 75 °С и 6 атм H_2 [84]. Катализатор показал хорошую активность и рециклируемость.

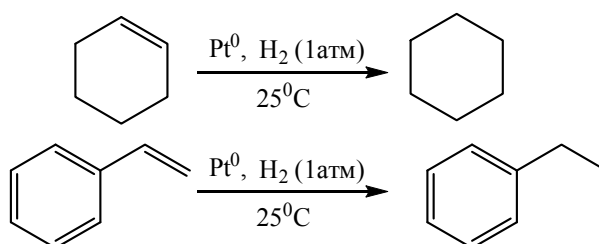


Гидрирование циклогексена и стирола изучалось и в присутствии наночастиц палладия размерами 2–8 нм, нанесенными на наноразмерные чешуйки монтмориллонита. Для процесса использован водород при комнатной температуре и атмосферном давлении [85]. В качестве подложки для наночастиц палладия использовался и гидроксид алюминия [86].

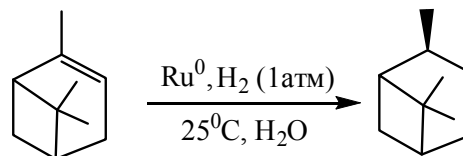
Наночастицы палладия, нанесенные на полистирол-полиэтиленгликолевый сополимер, катализируют не только гидрирование алкенов, но и восстановительное дегалогенирование галогенаренов [87]. В качестве алкенов, использованных как субстраты в реакции гидрирования, были взяты производные стирола, индена и коричной кислоты. Процесс протекал в водной среде при перемешивании реакционной массы при 25 °С и атмосферном давлении водорода в течение 24 часов, выходы алкилбензолов составляли 97–99 %. Гидродегалогенирование производных хлорбензола, хлорнафталина и хлорпиридина осуществлялось с использованием формиата аммония в водном изо-пропанол при 25 °С в течение 2 часов. Выходы продуктов дегалогенирования составляли 85–99 %.

Использование полиэтилениминовых дендримеров для стабилизации наночастиц палладия также позволило проводить гидрирование алкенов в двухфазной (водно-органической)

среде [88]. Способ оказался хемоселективным для преимущественного гидрирования наименее замещенных кратных связей. Так, селективно восстановлены 3-метилциклогекс-1-ен в присутствии 1-метилциклогекс-1-ена и октен-1 в присутствии 2-метилгепт-2-ена. Гидрирование алкенов (гексен-1, октен-1, стирол) изучалось и на наночастицах платины при 1 атм и 25 °С [89]. Выходы продуктов гидрирования составляли 88–100 %, при этом в случае линейных 1-олефинов в реакционной массе обнаружено до 10 % неконвертированных продуктов их изомеризации – алкенов с ненасыщенной связью в положениях 2 или 3.

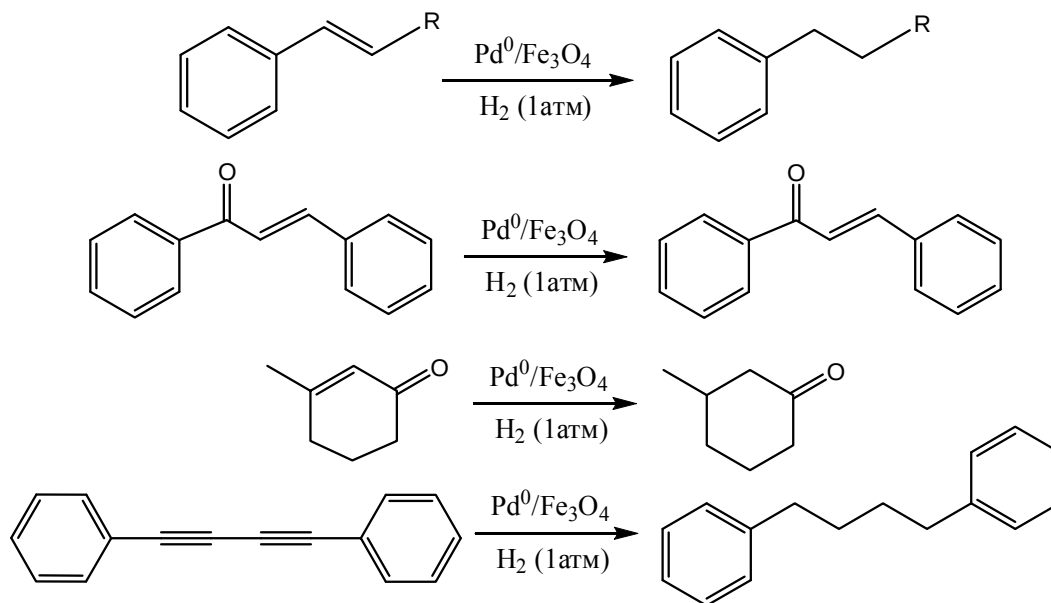


Наночастицы рутения, нанесенные на метилированные циклодекстрины, показали высокую каталитическую активность при гидрировании олефинов и ароматических углеводородов [90].



Например, гидрирование α - и β -пиненов протекает при 20 °С и давлении водорода 1 атм. Интересна высокая степень стереоселективности процесса: образование *цис*-пинана происходит с диастероизомерным избытком 96 %.

Гидрирование производных аллилового спирта, акриловой кислоты, а также стирола и циклогексена проведено на наночастицах палладия, нанесенных на оксид кремния [91]. Данный катализатор использован и для восстановления ряда нитроаренов. Палладиевые наночастицы, нанесенные на ферромагнитный носитель (Fe_3O_4 , обработанный аминами), успешно катализируют не только реакции гидрирования олефинов, в том числе содержащих функциональные группы, но и алкинов и органических азидов. Выходы продуктов после выделения составили 85–99 % при полной конверсии субстратов. Интересно, что в условиях реакции (1 атм H_2 , 0,25–1 час) ни карбонильные, ни карбоксильные группы не затрагивались [92].



R= COOH, COOMe, CHO, Ph

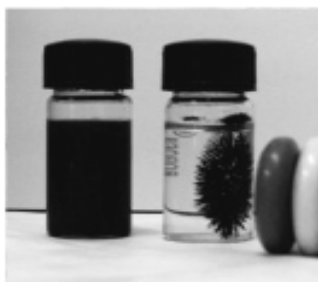


Рис. 7. Отделение ферромагнитных наночастиц катализатора с помощью магнита [92]

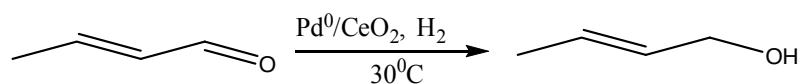
Катализатор после реакции легко рециклировался с использованием магнита (рис. 7). Применение наночастицы палладия как селективного катализатора гидрирования олефинов исследовалось и в работе [93]. Изучение селективности гидрирования ненасыщенных спиртов осуществлено в работе [94].

Дегидратация замещенных бензиловых спиртов до производных стирола на кислотном катализаторе и их последующее гидрирование до алкиларенов исследовано на наночастицах палладия [95]. Реакция протекала при давлении водорода 25 атм в течение 4 часов с конверсией спиртов 100 % и выходом продуктов гидрирования до 97 %.

Селективность гидрирования цитраля на иммобилизованных частицах платины и рутения изучена в работе [96]. Наибольшая селективность (61 %) по гераниолу и неролу достигнута на частицах платины, иммобилизованных на монтмориллоните при давлении водорода 9 атм.

Влияние стабилизирующих агентов на каталитическую активность наночастиц родия при гидрировании циклогексена показало, что важнейшим фактором является характер взаимодействия стабилизатора с поверхностью частицы [97]. Наихудший результат показало применение 1-октадекалтиола (ковалентная связь); промежуточную активность проявили частицы, стабилизированные поливиниловым спиртом (хемосорбция); лучший результат показан при применении тетраоктиламмоний бромида (электростатическое взаимодействие с поверхностными атомами). Таким образом, для повышения каталитической активности следует применять стабилизаторы наночастиц, проявляющие как можно более слабое химическое взаимодействие с материалом частиц катализатора.

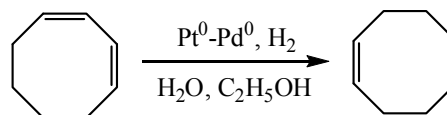
Наноразмерные катализаторы не всегда проявляют селективность гидрирования именно ненасыщенных связей, не затрагивая функциональные группы. Известно о селективном гидрировании кротонового альдегида в кротилловый спирт наночастицами палладия 2–3 нм, нанесенными на оксид церия при 30 °C [98]. При степенях конверсии ниже 10 % селективность по кротилловому спирту достигала 80 %. Исследовано влияние допирования катионами металлов на активность и селективность данного катализатора. Наименьший выход наблюдался при допировании ионом Zn^{2+} , наилучший – Nb^{5+} .



Гидрирование 1-гексена и цис-циклооктена протекает при 20 °С в атмосферном давлении водорода на наночастицах платины, стабилизированных цинкорганическими соединениями. Получены кинетические кривые гидрирования 1-гексена, полная конверсия которого достигалась за 10 часов [99]. Наночастицы золота размером не более 30 нм, иммобилизованные на угле или оксидах металлов также способны катализировать реакцию гидрирования олефинов при 100 °С в автоклаве [100]. Показано, что в этом случае гидрирование сопровождается аллильной перегруппировкой исходного олефина, причем выход продуктов изомеризации, как правило, вдвое выше, чем продуктов гидрирования. Общий выход продуктов не превышал 73 %.

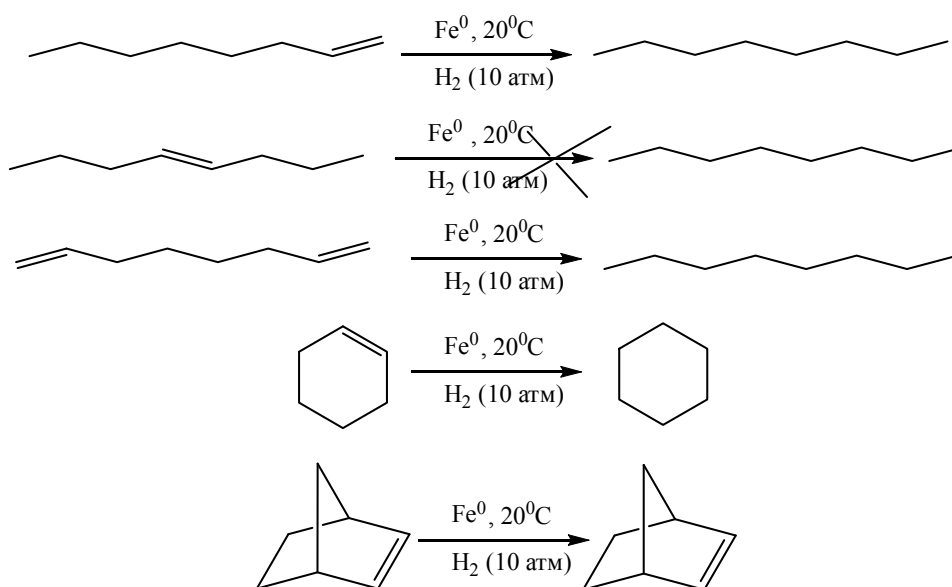
Стабилизированные дендримерами биметаллические частицы Pt-Pd, Pd-Rh, Ag-Pd размером 2–2,5 нм использовались для гидрирования 1,3-циклооктадиена в циклооктен водородом [101]. Реакция протекала в водно-этанольной смеси, селективность по циклооктену составляла 99 %. Обнаружен синергетический эффект при использовании биметаллических частиц по сравне-

нию со смесью соответствующих монометаллических частиц, причем максимум активности наблюдается при соотношениях металлов: для Pt-Pd – 1:4, для Pd-Rh – 2:3.



Гидрирование олефинов и некоторых карбонильных соединений изучалось и на железных-железистооксидных наночастицах типа ядро-оболочка [102]. Процесс осуществлялся при 40 атм. H_2 и 80 °С в этаноле в течение 24 часов. Степень конверсии стирола, 1-децена, 1-децина, 2-норборнена составляли 44–100 %. Показано, что карбонильные группы в указанных условиях не восстанавливаются.

При разложении $\{\text{Fe}(\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2)_2\}$ в среде водорода синтезированы наночастицы железа размером 2 нм [103]. Обнаружена их высокая каталитическая активность при гидрировании алкенов и алкинов различного строения, при этом активность в отношении гидрирования карбонильных групп также оказалась крайне низкой.

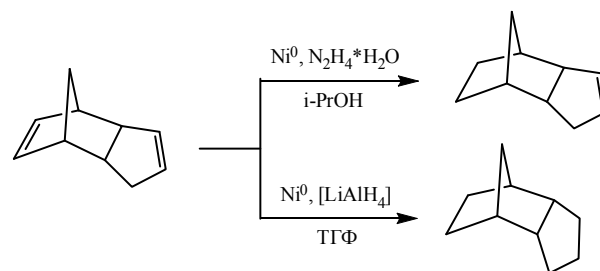


В качестве исходных алкенов использованы 1-октен, стирол, циклогексен и другие. Гидрирование проводилось при комнатной температуре, 10 атм H_2 , 2,4 мольн.% катализатора в течение 20 часов. Конверсия алкенов приближалась к количественной, выходы алканов составляли 87–99 %. Отмечается, что в отличие

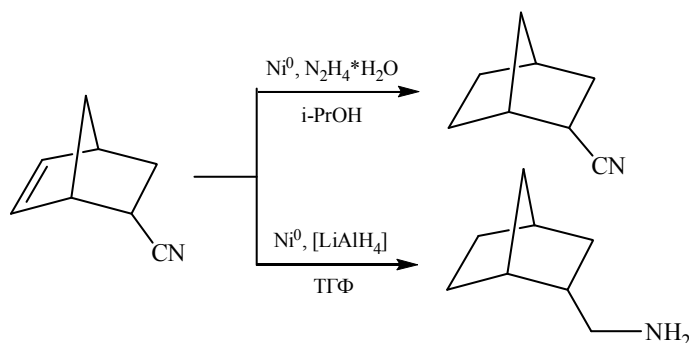
от 1-октена (выход *n*-октана 99 %), транс-4-октен вовсе не вступает в реакцию в данных условиях, что, возможно, связывается с пространственной конфигурацией транс-алкена.

Для катализа гидрирования алкенов использовались и наночастицы кобальта и никеля [104]. В качестве восстановителей использова-

ны гидрид алюминия и гидразингидрат; синтез катализатора и гидрирование субстратов протекало в одном реакционном объеме. Обнаружено различие в селективности гидрирования олефинов и их производных от типа восстановителей. Так, дициклопентадиен исчерпывающе гидрируется гидридом алюминия, в то время как гидразингидратом восстанавливается только напряженная связь норборненового фрагмента молекулы.

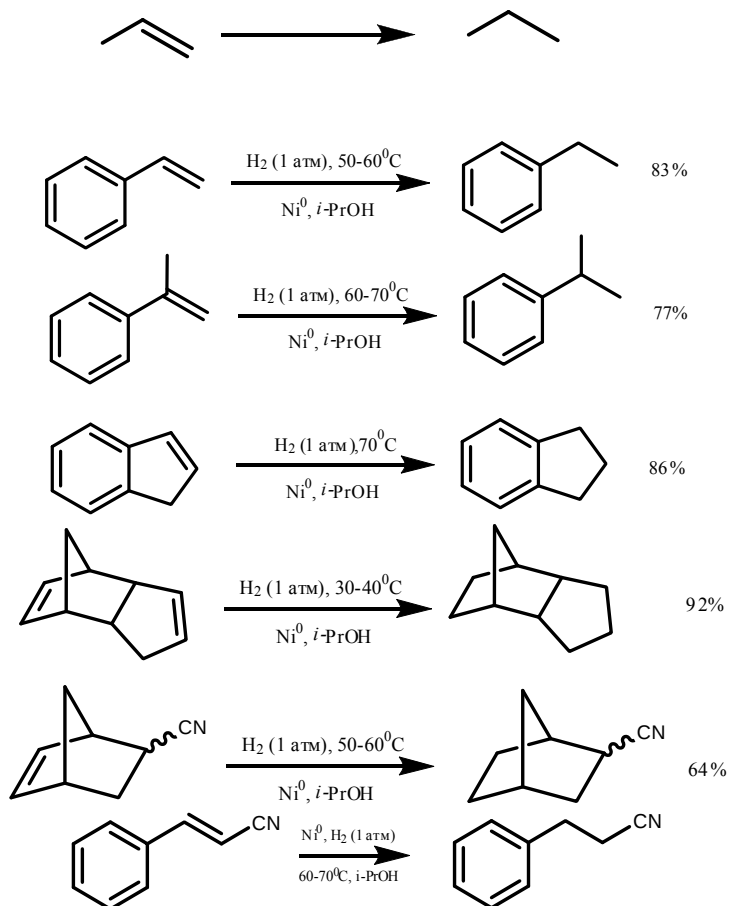


Большинство функциональных групп также не затрагивается при использовании гидразингидрата, AlH_3 же восстанавливает сложноэфирные и нитрильные группы.

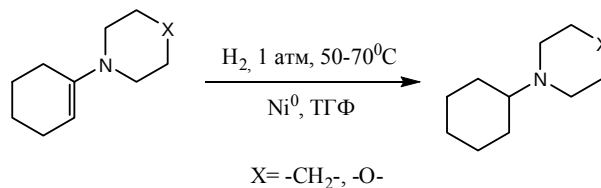


Обнаружено, что наночастицы никеля, железа и кобальта катализируют реакцию гидрирования олефинов и газообразным водородом при атмосферном давлении и температуре 50–

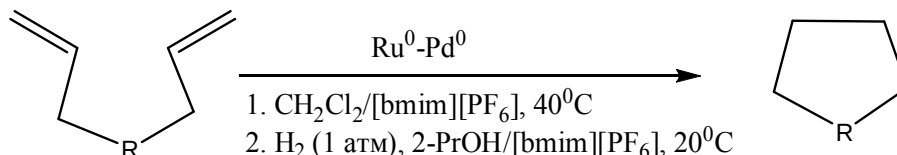
70 °C [105, 106]. Реакции проводились при барботировании избытка водорода через раствор олефина в тетрагидрофуране или изопропанол в течение 3–6 часов.



Во всех случаях наблюдалась высокая селективность гидрирования кратных углерод-углеродных связей; функциональные группы и ароматические кольца не затрагивались. Найдено, что металлы группы железа более активны в реакции гидрирования олефинов по сравнению с марганцем, хромом и медью. Разработанный способ был применен и для гидрирования енаминов [107]. Выходы продуктов составляли 65–75 %.



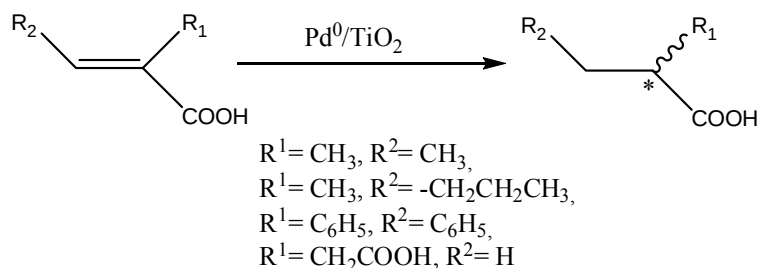
Авторами работы [108] изучен тандемный процесс метатезиса-гидрирования олефинов на наночастицах рутения и палладия на углеродных нанотрубках в присутствии ионной жидкости.



Показано, что выход конечных продуктов составляет 71–97 % при общем времени обеих стадий 1,5–26 часов при 20–40 °C и 1 атм H₂.

Энантиселективное гидрирование нена-

сыщенных карбоновых кислот осуществлено на наночастицах палладия, нанесенных на покрытые диоксидом титана углеродных нанотрубках [109].



Сообщается и о дегидрировании пропана при 500 °C на иммобилизованных наночастицах Ir₄Sn₂. Конверсия пропана достигала 20 % при селективности по пропену 88–95 % [110].

Кинетические исследования процессов гидрирования на наночастицах палладия показали, что константы скорости реакции при значительном избытке водорода могут быть рассчитаны исходя из уравнения первого порядка по гидрируемому субстрату:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k [C_A]$$

Энергия активации адсорбции водорода на поверхности наночастицы мала и стадия адсорбции протекает быстро. Реакция гидрирования является необратимой, процесс дегидрирования продукта наблюдается при температурах выше 150 °C [111].

Наночастицы палладия размером 15 нм, нанесенные на поверхность стали, использованы для гидрирования 1,3-бутадиена [112]. Наибольшее содержание (до 60 %) среди продуктов гидрирования при комнатной температуре и со-

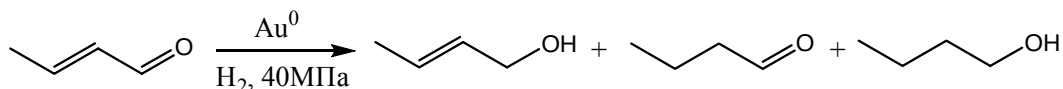
отношении 1,3-бутадиен : водород 1:1 характерно для транс-2-бутена; при соотношении 1,3-бутадиен : водород 1:2 основным продуктом является н-бутан. Восстановление водородом диацетилацетоната палладия, растворенного в ионной жидкости, приводит к получению стабильных наночастиц палладия размером около 5 нм [113]. Данный катализатор использован для гидрирования 1,3-бутадиена в бутены и бутан. Найдены условия селективного (до 72 %) гидрирования 1,3-бутадиена в 1-бутен – 40 °C и 4 атм давления водорода.

Гидрирование олефинов и некоторых карбонильных соединений изучалось и на железных-железноксидных наночастицах типа ядро-оболочка [102]. Процесс осуществлялся при 40 атм. H₂ и 80 °C в этаноле в течение 24 часов. Степени конверсии стирола, 1-децена, 1-децена, 2-норборнена составляли 44–100 %. Наименьшие степени конверсии характерны для катализа наночастицами, иммобилизованными на угле или в присутствии значительного количества воды в реакционной массе. В случае использования коллоидных частиц катализатора

в безводной среде степень превращения олефинов близка к количественной. Выявлено также, что карбонильные группы в указанных условиях не восстанавливаются.

Показано, что гидрирование α,β -ненасыщен-

ных карбонильных соединений протекает и на наночастицах золота в квазигомогенных или гетерогенных условиях [114]. Реакция протекала при 60 °С и давлении водорода 4 МПа при интенсивном перемешивании.

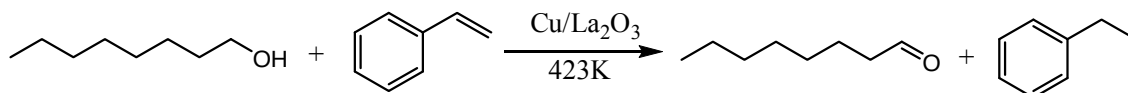


Обнаружена сильная зависимость степени конверсии и селективности гидрирования от добавок и промоторов катализатора. Так, использование Zn^{2+} позволяет достичь селективности по ненасыщенному спирту 81 % при конверсии непредельного альдегида 90 %, а добавка Co^{2+} приводит к селективности только 66 % при конверсии 93 %. Представлены примеры гидрирования 12 α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с конверсией 90–93 % и селективностью от 37 до 95 % в зависимости от строения субстрата.

Для процесса гидрирования замещенных кратных связей ненасыщенных спиртов также обнаружена сильная зависимость селективности от размера наночастиц палладия [115]. Чем выше размер частиц, тем выше селективность гидрирования дизамещенных ненасыщенных связей по сравнению в монозамещенными, и наоборот, при наименьших размерах частиц легче гидрируются монозамещенные двойные связи. Авторы объясняют данные факты различием геометрии наночастиц разных размеров,

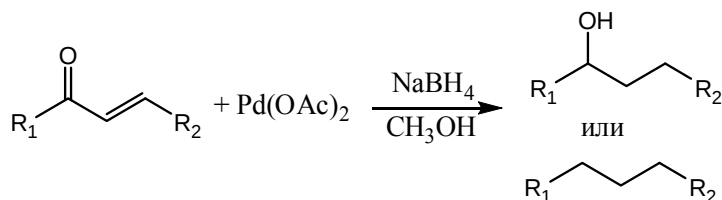
так как реакция гидрирования протекает на специфически расположенных атомах, число которых может разниться для частиц различных размеров и форм. Большие наночастицы содержат большее количество «террас» атомов с высоким координационным числом, в то время как маленькие содержат относительно высокое число поверхностных атомов с низким координационным числом (концевых или угловых атомов).

Известно о возможности дегидрирования алканолов наночастицами меди 30 нм, нанесенными на оксид лантана (III) [116]. В качестве акцептора водорода использовался стирол, перекрестное гидрирование-дегидрирование осуществлялось в стальном автоклаве при 365–423 К в течение 0,5–24 часов. Конверсия алканолов из ряда 1-гексанол, 1-октанол, 1-деканол, бензиловый спирт, циклогексанол изменялась в пределах 12–99 % в зависимости от температуры и времени реакции, при этом протекало гидрирование стирола в этилбензол.



Наночастицы палладия, полученные *in situ* восстановлением ацетата палладия боргидридом натрия в метаноле, катализируют гидрирование α,β -ненасыщенных карбонильных соеди-

нений в насыщенные спирты [117]. Использовано эквимолярное соотношение боргидрида натрия к гидрируемому субстрату.



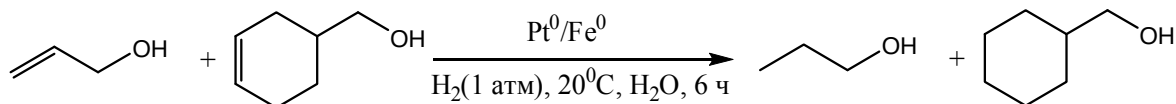
Интересно, что селективность гидрирования очень сильно зависит от количества катализатора: при использовании 0,001 эквивалента ацетата палладия по отношению к коричному альдегиду наблюдается образование 86 % коричного спирта и 10 % гидрокоричного спирта; при использовании 0,05 эквивалента ацетата

палладия происходит гидрирование до гидрокоричного спирта с выходом 98 %. В работе приводятся примеры гидрирования ряда α,β -ненасыщенных карбонильных соединений.

Показано, что при катализе наночастицами размером 2,5 нм, состоящими из железного ядра и платиновой оболочки, стабилизированны-

ми циклодекстринами, при 20 °С и атмосферном давлении водорода протекает гидрирование ненасыщенных спиртов [118]. Выходы насыщенных спиртов в оптимальных условиях достигали 90 %. Отличительной особенностью

данного катализатора является возможность его рециклирования с использованием его ферромагнитных свойств. Также успешно протекает и восстановление 4-нитрофенола в 4-аминофенол.



В работе [119] показана возможность гидрирования ацетилена и этилена в этан при катализе серебряно-палладиевыми наночастицами, нанесенными на алюминиевую фольгу. Обнаружено снижение каталитической активности при увеличении доли атомов серебра в частицах, что сопровождается повышением селективности гидрирования ацетилена в этилен. Гидрирование ацетилена в присутствии этилена изучалось и на наночастицах золота 3,7–6,7 нм при 3 атм общего давления и соотношении водород-ацетилен 2-70:1. [120]. При температурах ниже 200 °С катализатор показал высокую селективность в отношении образования этилена (до 100 %, конверсия ацетилена 80–90 %), при 220 °С и выше в продуктах реакции повышается доля этана, выше 270 °С протекает гидрогенолиз с образованием метана (5–10 %). Синергетический и размерный эффекты золотосодержащих нанокмппозитов при катализе гидрирования алкинов рассмотрены в работе [121].

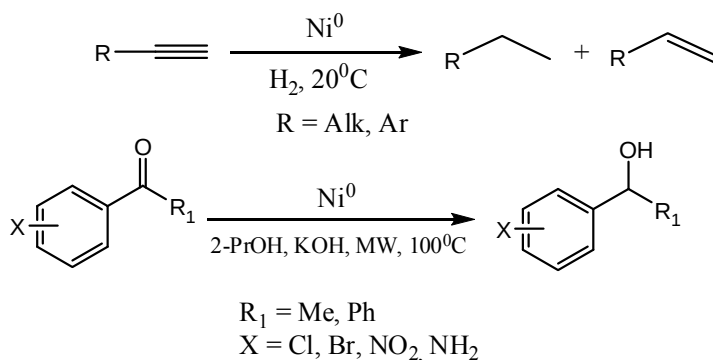
Селективное гидрирование ацетилена в этилен протекает и на наночастицах самого палладия, иммобилизованного на модифицированном силикатном носителе [122]. Отмечается отличие использованных в работе частиц палладия размером 1–2 нм от частиц 2–4 нм на иных носителях тем, что высокая (около 70 %) селективность по этилену наблюдается при конверсии ацетилена 100 % независимо от повышения температуры или парциального да-

вления водорода. Неожиданно эффективным и селективным катализатором гидрирования ацетилена в этилен оказались и наночастицы золота размером менее 3 нм [123].

Селективность реакции гидрирования пропина водородом при 1 атм и 25 °С на наночастицах палладия, нанесенных на частицы полиакриловой кислоты, изучалась в работе [124]. Наночастицы размером несколько нанометров получены восстановлением ацетата палладия боргидридом натрия или алюмогидрида лития. В экспериментах достигнута конверсия пропина 55–83 % при селективности гидрирования в пропилен до 92 %.

Селективное гидрирование фенилацетилена в стирол в газовой фазе при 150 °С исследовано в работе [125]. В качестве катализатора использованы наночастицы золота размером 2–10 нм, нанесенные на γ -оксид алюминия. Найдено, что снижение размера частиц увеличивает селективность реакции: соотношение стирол-этилбензол возрастает с 2 до 30 при снижении размеров частиц катализатора от 8 до 2,5 нм.

Наночастицы никеля, нанесенные на наноперрит, использованы в качестве катализатора для гидрирования алкинов и кетонов [126]. Гидрирование проводилось в автоклаве при 10–15 атм H_2 и комнатной температуре в течение 48 часов или с использованием *изо*-пропанола в качестве донора водорода при 100 °С при микроволновом излучении в течение 45 минут.



Интересно влияние растворителя на гидрирование производных ацетилена: в метаноле

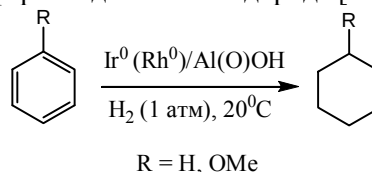
соотношение селективностей олефин : алкан составляет 20:80, а в метиленхлориде – 90:10.

Таким образом, данный способ может использоваться для селективного получения как алкенов, так и насыщенных углеводородов. Выходы олефинов составляли 72–82 %, алканов – до 98 %, спиртов – от 5 до 98 %.

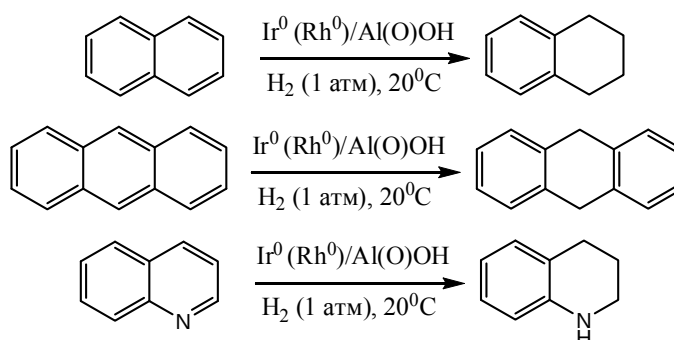
Селективное гидрирование ацетилена в этилен на биметаллических частицах из палладиевого ядра и серебряной оболочки изучено в работе [127]. Гидрирование различных алкинов на наночастицах никеля, нанесенных на наномagnetит (Fe_3O_4), показало [126], что замена растворителя на дихлорметан приводит к изменению направления реакции: при тех же условиях гидрирования, но за 48 часов образуются олефины с выходом 70–80 %. Показано, что нитроарены в используемых условиях не гидрируются. Для этого же катализатора изучено гидрирование ряда производных ацетофенона в соответствующие спирты с использованием в качестве источника водорода изопропанола. Реакции восстановления проводились в присутствии KOH при микроволновом облучении при 100 °C в течение 45 минут. Выходы спиртов составляли 5–98 %.

2.2. Гидрирование ароматических углеводородов

Поистине уникальные каталитические свойства проявляют наночастицы рутения, родия и иридия в реакциях гидрирования ароматических углеводородов. Например, нанесенные на нановолокна оксигидроксида алюминия наночастицы иридия и родия размером 2–4 нм позволяют гидрировать бензол и анизол в циклогексан и метоксициклогексан с количественным выходом при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода [128, 129].



При этом количество катализатора составляло 10^{-4} – 10^{-2} моль/моль субстрата. Изучалось гидрирование и других ароматических углеводородов и их производных. В частности, исчерпывающе гидрируются 2-фенилэтанол, фенол, этилбензоат, о-ксилол и о-крезол; основными продуктами при гидрировании нафталина, антрацена и хинолина являются, соответственно, тетралин, 9,10-дигидроантрацен и 1,2,3,4-тетрагидрохинолин.

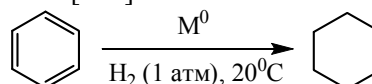


Выходы составили 90–95 %. Показано, что увеличение продолжительности гидрирования с 3 до 10 часов позволяет при гидрировании нафталина получать вместо тетралина декалин. Обнаружено, что повышение температуры до 75 °C и давления водорода до 4 атм приводит к увеличению срока службы катализатора и его активности. При данных условиях наночастицы родия и иридия пригодны также для восстановления кетонов в спирты.

Наночастицы рутения, иммобилизованные на силикагеле SBA-15 в присутствии ионной жидкости, приготовленной из 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и молочной кислоты, также катализируют количественное гидрирование бензола в циклогексан при 20 °C и атмосферном давлении водорода [130]. Показана эффективность

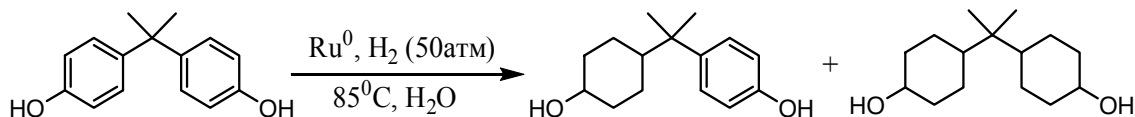
катализа гидрирования аренов и с использованием стабилизированных коллоидных растворов наночастиц рутения [131].

Сравнение каталитической активности наночастиц платины, родия, палладия и золота, нанесенных на углеродные нанотрубки в реакции гидрирования ароматических углеводородов при атмосферном давлении водорода, изучено в работе [132].



Найдено, что скорость реакции имеет нулевой порядок по бензолу, первый порядок по водороду и катализатору. Биметаллические наночастицы $\text{Pd} - \text{Rh}$ показали наивысшую активность при гидрировании бензола и толуола, наночастицы палладия и золота – незначительную.

Исследована и возможность применения нанокатализа для гидрирования фенола в циклогексанон [133]. 4,4'-Изопропилиден-бисфенол (дифенилолпропан) гидрируется в водной среде с образованием полностью или частично гидрированных продуктов при катализе наночастицами рутения 3,4 нм на мезопорном носителе



Гидрирование бензола изучалось и на наночастицах платины различной формы. Обнаружена зависимость селективности реакции от формы частиц: на кубических частицах протекало образование только циклогексана, в то время как на кубооктаэдрах платины образовывалась смесь циклогексана и циклогексена [135]. Найдено, что энергия активации образования циклогексана в первом случае составила $10,9 \pm 0,4$ ккал/моль, а при образовании циклогексена и циклогексана во втором случае – $8,3 \pm 0,2$ и $12,2 \pm 0,4$ ккал/моль соответственно.

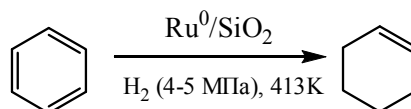
Исчерпывающее гидрирование ароматических углеводородов при атмосферном давлении водорода и 60 °С проведено и с использованием в качестве катализатора нанонитей платины [136]. В качестве сокатализатора использован хлорид алюминия. Высокая конверсия и селективность наблюдалась при гидрировании фенола, этилбензола, стирола, бензофенона и ряда других аренов. При гидрировании нитробензола и анилина вместо ожидаемого циклогексилamina с выходом 95 % получен дициклогексиламин. Интересно, что из 2-фенилпиридина был получен 2-циклогексилпиридин, то есть пиридиновое кольцо гидрированию в условиях реакции не подвергается.

Исследована реакция гидрирования антрацена в 9,10-дигидроантрацен при катализе наночастицами серебра и золота в водных мицеллярных растворах при комнатной температуре [137]. Синтез наночастиц размером около 4 нм и процесс гидрирования антрацена проводился с использованием боргидрида натрия. Гидрирование бензола, толуола, анизола, а также антрацена, трифенилена и дифенила на наночастицах родия описано и в работе [138]. Сведения о гидрировании аренов на наночастицах металлов представлены также в работе [139].

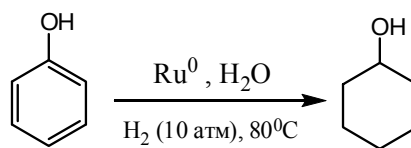
С другой стороны, известны примеры селективного гидрирования бензола в циклогексен.

ле при 50 атм H_2 и 75–85 °С [134]. Конверсия дифенилолпропана приближалась к количественной, соотношение продуктов гидрирования составило 73 и 22 %. Показана высокая эффективность использованного катализатора по сравнению с промышленно используемым катализатором «рутения на угле».

Например, коллоидный рутениевый катализатор (4 нм), нанесенный на силикагель при 4–6 МПа и 413 К, катализирует вышеуказанную реакцию, причем селективность по циклогексену составляла от 80–90 % при небольших степенях конверсии до 40–50 % при 80–90 % конверсии бензола [140].

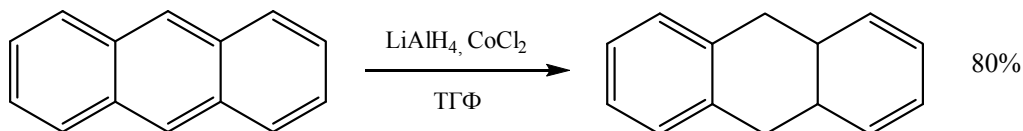


Цепочечные наночастицы рутения диаметром 1–3 нм и длиной до 280 нм проявили высокую каталитическую активность при гидрировании фенола в циклогексанол водородом при 1 МПа и 353 К в водной среде [141]. Способ позиционируется как метод очистки вод от токсичного фенола, однако широкий интервал изученных концентраций фенола делает перспективным его дальнейшее изучение для промышленного использования.



Для гидрирования бензола в циклогексан использовались и менее дорогие материалы. В частности, показано, что аморфные наночастицы Ni–Co–W–B, полученные восстановлением боргидридом натрия смеси солей кобальта, никеля и вольфрамата натрия [142], катализируют жидкофазное гидрирование бензола в среде этанола при 40 атм H_2 и 100 °С в стальном автоклаве при перемешивании.

Применение в качестве восстановителя гидроксида алюминия позволило использовать наночастицы кобальта, никеля и хрома для селективного гидрирования антрацена, 2-метилхинолина и 1-аминонафталина [143].



Синтез наночастиц катализатора и гидрирование субстратов протекало одновременно. Метод позволяет получить 9,10-дигидроантрацен с высоким выходом и селективностью.

Для гидрирования хинолина в 1,2,3,4-тетрагидрохинолин применялись наночастицы рутения на поливинилпиридине. Синтез проходил при 100–120 °С и 30–40 атм H_2 [144]. Предполагается гетеролитический механизм активации водорода, так как на активность катализатора сильно влияет полярность растворителя. Пиридин гидрирован на кубических наночастицах платины при 1 атм (соотношение пиридин:водород:аргон 1:10:65) и 27 °С [145]. Успешно проведено гидрирование производных фурана на нанокластерах рутения размерами около 1 нм, иммобилизованных на мезопорном носителе [146]. Реакция проводилась при комнатной температуре в водной среде при давлении водорода 5 атм. Конверсия субстратов составляла 87–100 %, селективность по гидрированию фуранового цикла – 5–13 %.

Интересный эффект зависимости селективности от размера наночастиц катализатора на примере гидрирования пиррола в присутствии частиц платины от 0,8 до 5 нм изучен авторами работы [147]. Найдено, что селективность по продуктам раскрытия цикла выше при использовании частиц больших размеров. Так, селективность по *n*-бутиламину при размере наночастиц больше 2 нм приближается к 100 %, при наименьших размерах частиц катализатора образуется пирролидин. зависимость селективности от размера частиц и температуры авторы связывают с особенностями отравления более крупных частиц катализатора *n*-бутиламино, что требует дальнейших исследований.

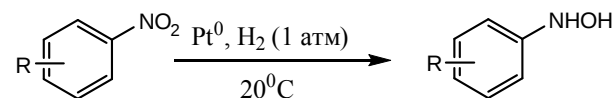
Наночастицы платины размером 2–2,5 нм образуются в ионных жидкостях из комплекса $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ при 75 °С и 4 атм (H_2) [148]. В этих же условиях данный катализатор был использован для гидрирования олефинов (гексен-1, цикло-

гексен, 2,2-диметилбутен, 1,3-циклогексадиен) и бензола с конверсией субстратов 46–100 %. Реакции проводились как в ионной жидкости, так и без растворителя. Как правило, полная конверсия олефинов наблюдалась за 15 минут, бензола и толуола – за 9–12 часов.

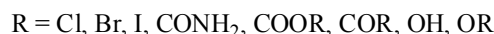
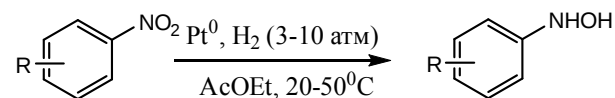
2.3. Восстановление нитроаренов

Восстановление нитрогруппы нитробензола и его производных является широко используемой промышленной реакцией. Последние исследования в области использования высоко-селективных нанодисперсных катализаторов данной реакции могут представлять значительный практический интерес.

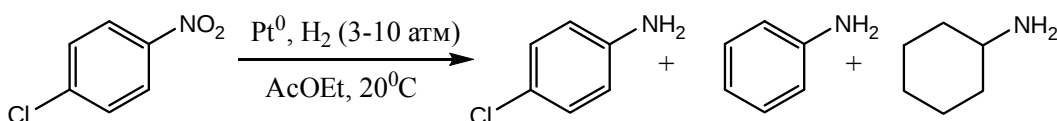
Сообщается о селективном гидрировании нитроаренов до арилгидроксиламинов при катализе наночастицами платины, нанесенными на углерод при 20 °С и атмосферном давлении водорода [149]. Селективность в зависимости от строения субстрата колеблется от 50 до 98 %.



Изучено гидрирование нитробензола и его гомологов в присутствии наночастиц платины или палладия, нанесенных на углеродные нановолокна, успешно протекающее при давлении водорода 3–10 атм при близкой к комнатной температуре с выходом производных анилина 65–99 % [150].



Показано, что присутствие атомов галогена в качестве заместителей у ароматического кольца в ряде случаев приводит к побочной реакции гидродегалогенирования.



Наночастицы платины, стабилизированные в виде коллоидного раствора, также катализи-

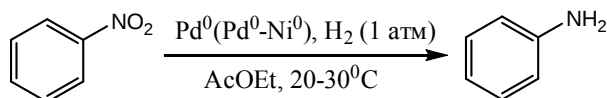
руют реакцию восстановления нитробензола и его гомологов в анилин в водной среде при

20 °С и атмосферном давлении водорода с выходом 72–91 % [151].

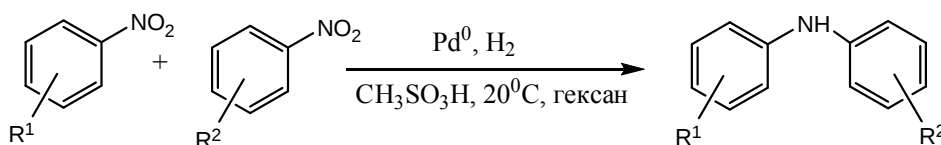
Для восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол использовались наночастицы палладия [152]. Также описано восстановление нитробензола в анилин при 1 атм H₂ при комнатной температуре при катализе наночастицами палладия, нанесенными на модифицированные тио- или аминосиликатами наночастицы оксида железа, вследствие чего нанокompозитный катализатор приобрел ферромагнитные свойства и легко отделялся от реакционной смеси и рециклировался [153]. Восстановление протекало за относительно небольшое время с конверсией 100 % за первый проход и 89 % – за четырнадцатый.

Количественная конверсия нитробензола в анилин при 27 °С и атмосферном давлении во-

дороды наблюдалась и при использовании в качестве катализатора наночастиц никеля, покрытых слоем палладия [154]. активность катализатора оказалась в 10 раз выше, чем у обычного коллоидного палладия и в 2,5 раза выше, чем у 5 %-го палладия на угле.

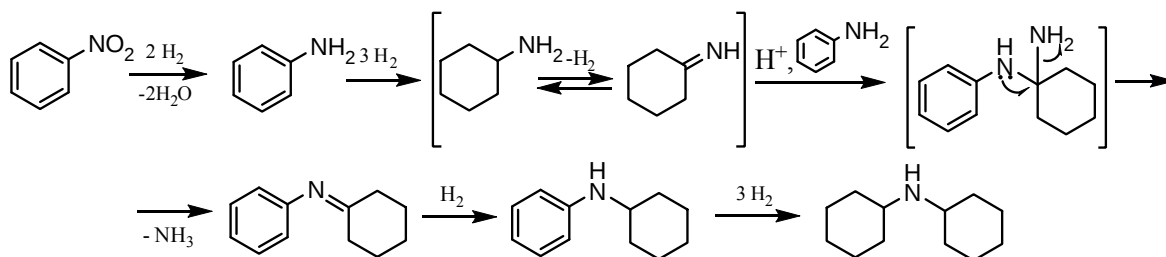


Обнаружена возможность одностадийного гидрирования нитробензола в циклогексиланилин и дицилогексиланилин [155]. Реакция катализируется комбинацией нанесенных на уголь наночастиц палладия и кислот, протекает при комнатной температуре и 10 атм H₂.



Изучен механизм процесса, протекающий через стадии гидрирования нитробензола до циклогексиламина, сопровождающийся обратимым дегидрированием до циклогексилимина,

алкилирования имина анилином в присутствии кислотного катализатора, элиминирования аммиака и восстановления кетимина до продуктов реакции.



В качестве исходных реагентов использовались также производные нитробензола, β-нитростирола совместно с нитробензолом, проводились интрамолекулярные процессы гидрирования-конденсации. Выходы продуктов составляли от 50 до 96 %.

Исследовано селективное гидрирование окислов азота в избытке кислорода углеводородами (пропаном) на наночастицах меди, кобальта и серебра [156].

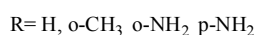
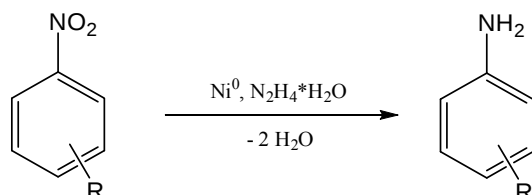
Эффект влияния модификации наночастиц никеля органическими добавками на их каталитическую активность в реакции гидрирования 4-нитрофенола в 4-аминофенол изучался в работе [157]. Наночастицы никеля синтезировались восстановлением оксалата никеля гидразингидратом в присутствии разных органических модификаторов (лимонной кислоты, D-сор-

бита и др.). Найдено, что от данных модификаторов сильно зависит не только размер образующихся частиц (изменяющийся от 9 до 339 нм), но и структура их поверхности. Гидрирование осуществлялось в стальном автоклаве при 0,8 МПа давления водорода при 100 °С. Показана обратная пропорциональность каталитической способности частиц никеля от их размера. Тем не менее частицы всех форм и размеров (60–300 нм) показали большую активность в реакции гидрирования 4-нитрофенола, чем никель Ренея.

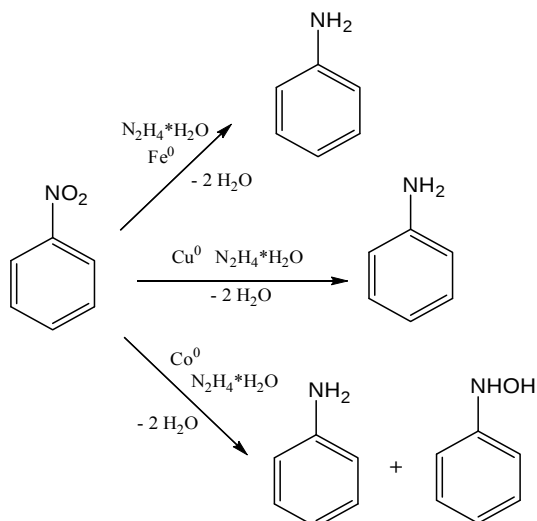
Нанокompозит из 3,5 нм частиц Fe₂O₃ в матрице полимера также использован для восстановления нитробензола в анилин с использованием в качестве восстановителя гидразингидрата [158].

Для восстановления нитробензола, 4-нитрофенола, 2-нитротолуола, 2- и 4-нитроанилинов

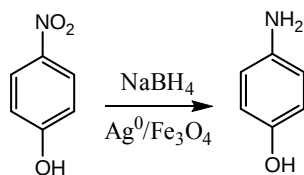
гидразингидратом применялись также наночастицы никеля, кобальта, железа и меди [159]. Использование никеля и железа приводит к практически количественному выходу анилина, при использовании меди выход анилина составил 92 % при высокой селективности процесса.



Найдено, что применение наночастиц кобальта приводит к образованию наряду с анилином фенилгидроксиламина, легко отделяемого от основного продукта.



Гидрирование 4-нитрофенола изучено также при использовании наночастиц Fe₂O₃ с нанесенным на них слоем серебра. Восстановление нитрогруппы проводилось с использованием боргидрида натрия [160]. Наночастицы катализатора легко отделялись от катализатора при помощи магнита и использовались повторно несколько раз.



Восстановление 2-, 3-, 4-нитрофенола и 4-нитроанилина боргидридом натрия на наночастицах золота исследовано в работе [161]. Нанопластины меди также применялись при ката-

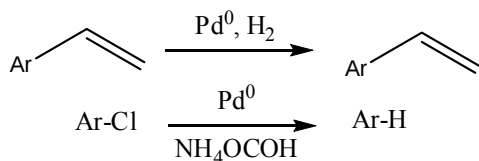
лизе восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия [162].

Наночастицы золота использованы для гидрирования нитроаренов, где в качестве восстановителя использован комплекс амин-боран [163]. Обнаружено, что восстановлению подвергается только нитрогруппа; карбонильная группа в других положениях ароматического ядра не затрагивается. Наночастицы золота на магнитном носителе катализируют восстановление нитробензола с использованием гидридсиланов [164]. Выходы анилина составляли 30–96 % в зависимости от применяемого гидридсилана. Так, при использовании полиметилгидросилоксана достигнута степень конверсии 38 % за 360 часов. Оптимизация процесса (комнатная температура, этанол в качестве растворителя, восстановитель – тетраметилдисилоксан, время – от 10 мин до 24 ч) привела к повышению выхода производных анилина до 91–99 %. Восстановлению подвергались также алифатические нитропроизводные (1-нитрогексан и нитроциклогексан) с выходами аминов 84–85 %. Карбонильная группа производных нитроаренов при восстановлении также не затрагивается.

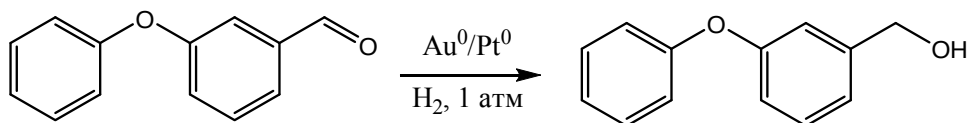
Наночастицы платины дают возможность восстановления нитробензола в анилин при 25 °С и атмосферном давлении водорода [165]. Конверсия сырья и селективность процесса приближаются к 100 % при времени реакции 200–220 минут. Гидрирование нитробензола изучалось также с использованием наночастиц никеля, нанесенных на углерод. Выход анилина достигал 99 % при его высокой чистоте [166].

Наночастицы платины, стабилизированные полимерной ионной жидкостью, применялись для восстановления хлорсодержащих производных нитробензола до соответствующих хлоранилинов [167]. Для восстановления использовался водород при 10 атм, реакцию проводили в стальном автоклаве при 90 °С. Не обнаружено протекания гидрогенолиза связи углерод-галоген, селективность составляла 98–100 %.

С другой стороны, известны примеры гидродегалогенирования хлораренов. В частности, сообщается о дегалогенировании ряда замещенных хлорированных производных бензола, нафталина, пиридина при использовании формата аммония в присутствии стабилизированного полимером наночастиц палладия [168]. Реакции протекали при 25 °С за 2 часа в среде водного изопропанола.



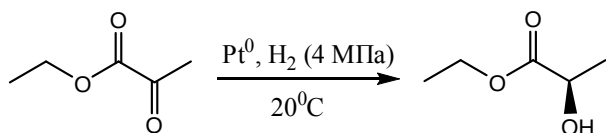
Этот же катализатор успешно использован для гидрирования ряда производных стирола и коричной кислоты до соответствующих замещенных арилалканов с выходами 81–99 %. Реакция проводилась с использованием водорода при 1 атм и 25 °С в течение 24 часов.



Показано превосходство данного катализатора для гидрирования производных нитробензола по сравнению с монометаллическими наночастицами платины. Катализ гидрирования производных бензальдегида описан и для стабилизированных дендримерами наночастиц платины [170].

Бензальдегид и его производные гидрируются водородом на наночастицах платины, палладия и рутения, нанесенных на полисилоксановые дендримеры. Частицы металлов получены восстановлением их неорганических производных боргидридом натрия, размер наночастиц составлял 1,3–1,6 нм [171]. Обнаружена зависимость конверсии субстрата от его строения и типа катализатора. Например, для гидрирования незамещенного бензальдегида наилучший результат показали наночастицы палладия (конверсия – 98,5 %, 3,5 часа, 40 °С, 1 атм H₂), а для гидрирования 3-феноксибензальдегида – наночастицы платины (98,7 % за 16 часов и прочих равных условиях). Для 3-метоксибензальдегида применяемые катализаторы проявили невысокую активность (13–22 % конверсии субстрата за 16 часов), в случае 4-метоксибензальдегида наилучший результат показали частицы палладия (90 % за 16 часов). Это связывается авторами особенностями хемосорбции феноловых эфиров на поверхности стабилизированных наночастиц металлов.

Найдено, что наночастицы платины могут быть использованы для селективного гидрирования карбонильной группы в этиловом эфире пировиноградной кислоты [172].



2.4. Гидрирование карбонильных соединений

Стабилизированные дендримерами наночастицы Au/Pt типа ядро-оболочка использованы в качестве катализатора гидрирования 3-феноксибензальдегида в 3-феноксифениловый спирт и производных нитробензола в производные анилина [169]. Гидрирование осуществлялось при 1 атм H₂ в течение 3,5–8 часов конверсией субстратов 49–100 %. Получены кинетические кривые процессов гидрирования нитроаренов и 3-феноксибензальдегида.

При этом сложноэфирная группа не затрагивается, образуется эфир молочной кислоты со значительной (до 62 %) степенью энантиомерного избытка (R)-(+)-изомера.

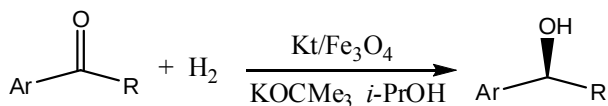
Наночастицы Ru, стабилизированные в матрице сверхсшитого полистирола, являются эффективным катализатором гидрирования D-глюкозы до D-сорбита [173, 174]. Сверхсшитый полистирол играет важную роль как в качестве наноструктурированной матрицы для контроля за ростом частиц, так и в качестве носителя для каталитически активных частиц. При этом полимер способен набухать в любых растворителях, что должно обеспечивать доступ к каталитическим центрам практически для всех реакционных сред. Применение данного катализатора обеспечило высокую конверсию субстрата при селективности процесса 99,8 %. Процесс гидрирования D-глюкозы проводился при парциальном давлении водорода 4 МПа. При изучении температурной зависимости было установлено, что процесс возможно проводить при 373 К со 100 %-ной конверсией субстрата за счет увеличения продолжительности реакции. Гидрирование глюкозы в сорбит изучалось и для наночастиц рутения, нанесенных на углеродные нанотрубки [175].

Гидрирование целлобиозы при катализе нанокластерами рутения размером около 2,5 нм при различных pH в автоклаве при 40 атм приводит к образованию сорбита [176]. Максимальная селективность по сорбиту при 100 %-ной конверсии исходного вещества наблюдалась при pH=2. Использование наночастиц палладия при той же кислотности среды приводит к образованию исключительно глюкозы. Гидрирование ксилозы в ксилит осуществлено на высо-

кодисперсных частицах платины, нанесенной на углеродные нанотрубки [177]. Процесс протекал в автоклаве при 10–55 атм H_2 и 120 °С при перемешивании. Для данного процесса использованы также наночастицы рутения на цеолите [178].

Исследована возможность рециклирования наночастиц палладия, используемых в качестве катализатора гидрирования бензальацетона, трифенилэтилена и нитробензола [179]. В экспериментах в качестве среды использована эмульсия сверхкритического CO_2 в воде, поэтому применено высокое давление (200 атм) и 50 °С. Конверсия исходных веществ составляла 96–100%.

Хиральные металлокомплексные катализаторы, нанесенные на наночастицы магнетита (Fe_3O_4), использованы для стереоселективного гидрирования ароматических кетонов [180].



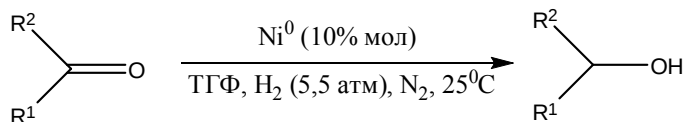
Использовано высокое давление водорода (около 80 атм); и время гидрирования составляло 20 часов, конверсия кетонов – более 99 %; энантиомерный избыток полученных оптически активных спиртов достигал 98 %; катализатор рециклировался несколько раз за счет

ферромагнитных свойств наноразмерного носителя.

Наночастицы палладия, нанесенные на бентонит, использованы для гидрирования бензальдегида до бензилового спирта. Катализатор показал хорошую активность и селективность, что позволило авторам изучить кинетику данного процесса гидрирования. Так, конверсия бензальдегида и селективность по бензиловому спирту при 100 °С и 5 атм H_2 достигала 90 %. Найдено, что гидрирование протекает по закону Ленгмюра-Хиншельвуда и имеет псевдопервый порядок по бензальдегиду [181].

Гидрирование ацетона в *изо*-пропанол со 100 %-ной конверсией успешно проведено на нанокластерах иридия [182]. Гидрирование осуществлялось при 22 °С водородом при 3 атм. Интересным является возможность получать данные нанокластеры размером $18 \pm 5 \text{ \AA}$ восстановлением комплекса $[(1,5\text{-COD})IrCl]_2$ в условиях реакции гидрирования ацетона, т.е. *in situ*.

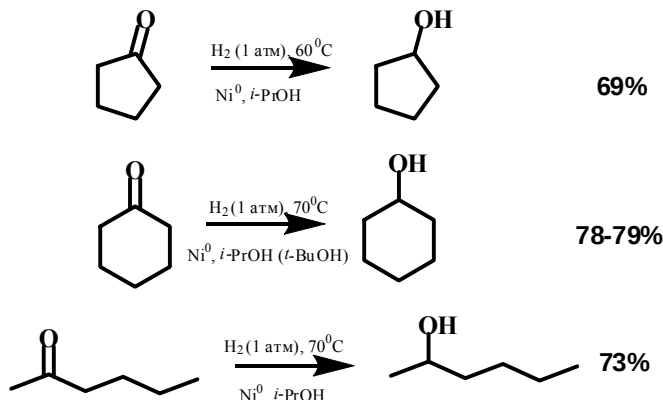
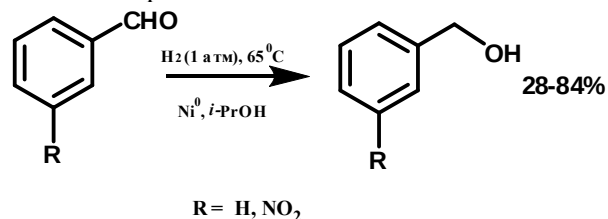
Наночастицы никеля, нанесенные на мезопорный силикат MCM-41, катализируют реакцию восстановления кетонов в спирты при использовании в качестве восстановителей формата аммония или водорода под давлением 5,5 атм [183].



Выходы спиртов составляли 65–93 %. Интересно, что при гидрировании димедона (1,3-дикетона) гидрированию селективно подвергается только одна карбонильная группа.

Коллоидные растворы наночастиц никеля, полученные по реакции восстановления хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изопропанол, также способны катализировать реакцию

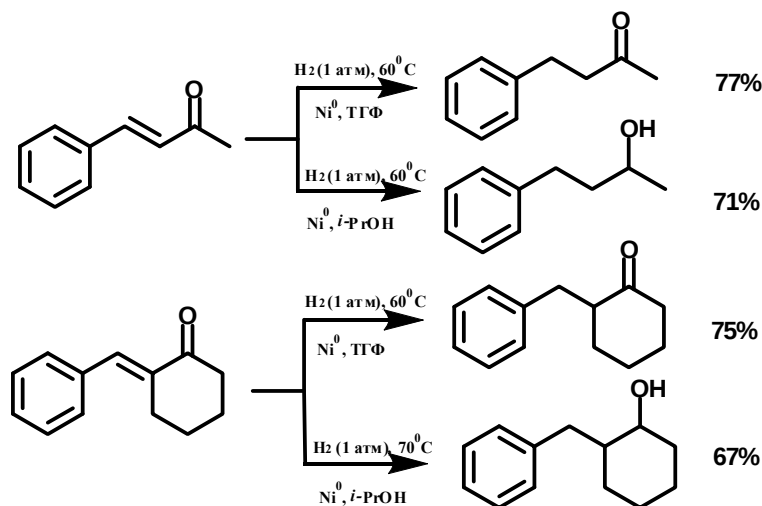
гидрирования альдегидов и кетонов с образованием спиртов.



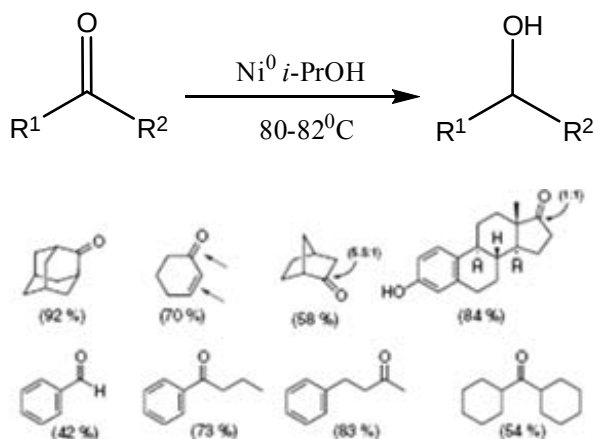
Гидрирование проводилось при простом барботаже водорода через коллоидный раствор катализатора в изопропанол или трет-бутаноле и гидрируемом кетоне за 6–8 часов при температуре 60–80 °C [184].

Обнаружена зависимость строения карбонильных соединений на выходы продуктов реакции. Так, незамещенный бензальдегид гидрирует-

ся в бензиловый спирт с высоким выходом и полной конверсией, в то время 3-нитробензальдегид в аналогичных условиях образует 3-нитробензиловый спирт с выходом менее 30 % вследствие невысокой конверсии. Интересно различие хемоселективности применения указанных каталитических систем на примере бензальацетона и 2-бензальциклогексанола, показанное на схеме:



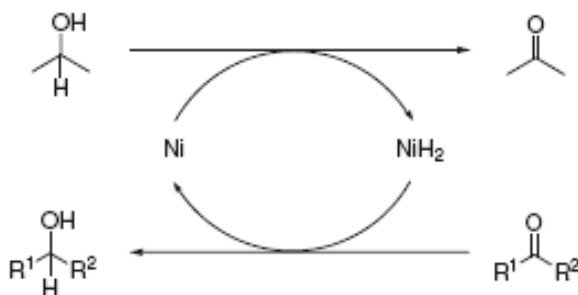
Ряд работ посвящен гидрированию карбонильных соединений в спирты с использованием реакции переноса водорода, при котором донором водорода являются низшие первичные или вторичные спирты. В частности, описано восстановление кетонс с использованием изопропанола в присутствии наночастиц никеля, полученных восстановлением хлорида никеля литием [185, 186].



Метод применим в условиях лаборатории или при малотоннажном синтезе, однако использование в качестве гидрирующих агентов низших спиртов серьезно ограничивает его мас-

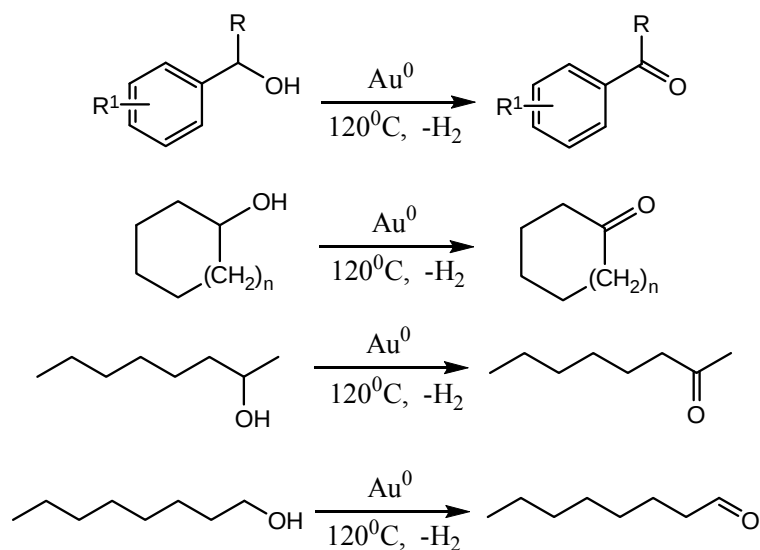
штабирование по сравнению с методами, использующими водород.

Механизм реакции состоит в первоначальном дегидрировании спирта (донора водорода) с адсорбцией H_2 на поверхности катализатора, после чего происходит гидрирование карбонильной группы альдегида или кетона.

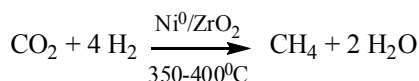


Реакция обратима, равновесие сдвигается за счет избытка изопропанола и отгонки легколетучего ацетона.

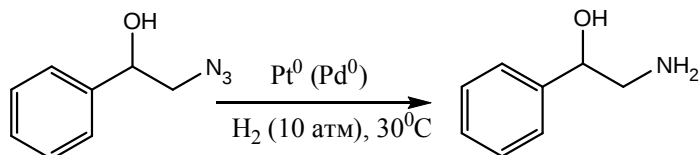
Дегидрирование спиртов в отсутствие окислителей с образованием карбонильных соединений как изолированная реакция исследовалось также при катализе наночастицами золота размером менее 5 нм [187]. Найдены условия получения ряда альдегидов и кетонс с конверсией исходных спиртов до 100 % и селективностью по карбонильным соединениям больше 99 %.



Изучена реакция восстановления (метанирования) углекислого газа с использованием полученных с помощью ультразвука наночастиц никеля размером 10 нм, нанесенных на мезопорный диоксид циркония, промотированный оксидами редкоземельных металлов. Обнаружено, что превращение CO_2 в метан начинается при 200–250 °С, а при 350–400 °С конверсия превышает 80 % при селективности по метану около 100 % [188].



Значительный практический интерес представляет возможность гидрирования оксидов углерода до алифатических спиртов [189]. В качестве катализаторов использован ряд металлов (Co, Cu, Zr, Pd), нанесенных на углеродные нанотрубки. в зависимости от состава катализатора достигался выход смеси спиртов $\text{C}_1\text{--C}_9$ (селективность – 80 %, конверсия CO – 13–35 %), или только метанола (селективность – 92–99,6 %, конверсия CO_2 – 5–8 %). Условия гидрирования – 3 МПа (H_2), 523 К.



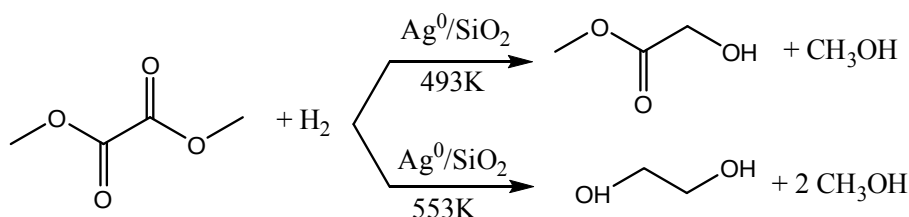
Наночастицы меди, нанесенные на мезопористый носитель SBA-15, применялись для гидрирования диметилосалата в этиленгликоль [192]. Реакция проводилась при 200 °С и 2,5 МПа.

Наночастицы железа могут применяться в качестве реагента для превращения углекислого газа в низшие карбоновые кислоты. Так, в работе [190] описан способ получения смеси муравьиной и уксусной кислот из воды и углекислого газа в гидротермальных условиях в присутствии наночастиц железа, которые в ходе взаимодействия превращаются в гидроксид железа (II). При 200 °С и 1,4 МПа выходы кислот составляют, соответственно, 8,5 и 3 ммоль/л за 72 часа.

2.5. Гидрирование азидов, сложных эфиров и нитрилов

Гидрированием 2-азидобензойной кислоты в присутствии наночастиц палладия, нанесенных на наноферрит, получена антраниловая кислота [92]. В работе [191] рассмотрен способ получения оптически-чистых аминспиртов гидрированием соответствующих азидоспиртов водородом на наночастицах платины или палладия с добавками ферментов при 30 °С и 10 атм H_2 . Реакция протекает с высокой конверсией, селективностью 85–99 % и оптической чистотой более 99 %.

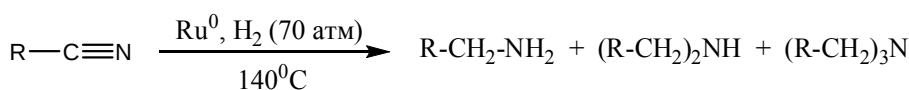
Наночастицы серебра, нанесенные на силикагель, также катализируют реакцию гидрирования диметилосалата в этиленгликоль или метиловый эфир гликолевой кислоты в зависимости от применяемых условий [193].



Найдено, что при 220 °С и 2,5 МПа водорода с селективностью 92 % образуется метилгликолят, при 280 °С и том же давлении – этиленгликоль с селективностью 96 %. Конверсия диметиллоксалата в обоих случаях – 100 %. Кроме диметиллоксалата в обоих случаях – 100 %. Кроме диметиллоксалата в качестве субстратов применялись также диметилмалеат и диметилглутарат.

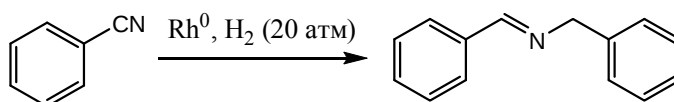
тилоксалата в качестве субстратов применялись также диметилмалеат и диметилглутарат.

Реакция гидрирования нитрилов в амины с использованием катализа наночастицами рутения описана в работе [194].



Процесс проводился при 140 °С в течение 3 суток при давлении водорода около 70 атм. Селективность по триалкиламинам составляла 60–100 %.

Интересно, что в работе [195] показано селективное (100 %) гидрирование бензонитрила до имина – бензилиденанилина. Степень конверсии нитрила составила 83 %.



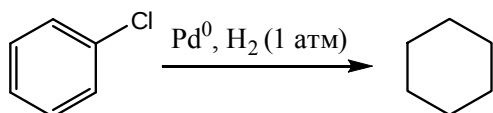
В качестве катализатора использовались наночастицы родия, иммобилизованные в матрице полимера, гидрирование протекало при 20 атм H_2 в течение 1 часа со селективностью, близкой к 100 %. Факт сохранения имина наряду с протеканием гидрирования менее реакционно способного нитрила авторами не объяснено и, по-видимому, является следствием специфики катализа иммобилизованного в полимерной матрице катализатора.

ка реакции показала первый порядок по хлорбензолу; для полученного уравнения $\ln(C_0/C) = -kt$ константа скорости составила 0,5026 ч^{-1} . Селективность и степень конверсии хлорбензола также достигала 100 %.

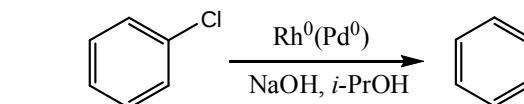
Изучено фотокаталитическое восстановительное дехлорирование хлорбензола в бензол в присутствии гидроксида натрия с применением в качестве катализатора наночастиц родия или палладия, нанесенных на наночастицы двуокиси титана. В качестве источника водорода использовался изопропиловый спирт, превращавшийся в ходе реакции в ацетон [198].

2.6. Реакции гидрогенолиза

Палладиевые наночастицы, стабилизированные поли-N-винилпирролидоном (PVP), катализируют процесс гидрирования хлорбензола в циклогексан при нормальных условиях с почти 100 %-ной селективностью в циклогексан и 100 %-ной степенью конверсии [196].



Стабилизированные поливинилпирролидоном наночастицы платины также катализируют реакцию гидрирования хлорбензола в циклогексан с гидрогенолизом связи углерод-хлор [197]. Реакция проводилась при атмосферном давлении водорода и 25 °С. Изученная кинети-



Нестабилизированные 10 нм наночастицы фосфида никеля были использованы в качестве катализатора гидрообессеривания [199]. Исследование активности катализатора проводилось для гидрогенолиза тиюфена при атмосферном давлении водорода (30-кратный избыток) и 375 °С. Показана большая активность нанодисперсного катализатора по сравнению с промышленными образцами.

Реакция десульфуризации была также изучена на примере гидрогенолиза бензотиюфена

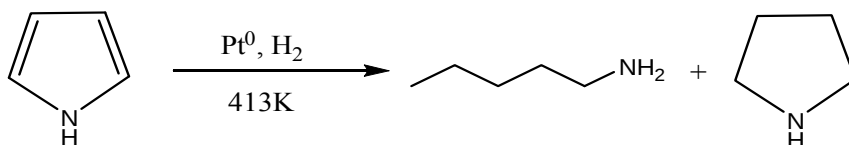
на иммобилизованных наночастицах карбида молибдена [200], также исследована реакция денитрования на примере индола. Исследования показали обнадеживающий результат, так как процессы десульфуризации и денитрования протекали при 390 °С; катализатор не подвергался отравлению и сохранял активность в течение 10 дней эксперимента. Катализатор может работать при меньшем избытке водорода, если следует избежать гидрирования ароматических соединений.

Гидродесульфуризация тиюфена и 4,6-диметилдибензотиюфена исследовалась и при использовании наночастиц вольфрамата никеля, полученных в гидротермальных условиях [201]. Данный катализатор также показал лучшие результаты по сравнению с промышленными аналогами. В качестве катализатора гидрогенолиза ряда дитиоланов применялись наночастицы бориды никеля, полученные *in situ* из гексагидрата

хлорида никеля и избытка боргидрида натрия, который выступал также в качестве гидрирующего агента [202]. Реакция проводилась при комнатной температуре в смеси метанол-ТГФ в течение 15–35 минут, выход продуктов десульфуризации составлял 75–94 %.

Гидрогенолиз гваякола осуществлен на наночастицах карбидов вольфрама или молибдена при 55 атм H_2 и 300–375 °С [203]. Помимо фенола (селективность – около 70 %) образуется некоторое количество крезолов.

Интересная работа проведена в области исследования влияния размера наночастиц платины на селективность гидрирования пиррола (конверсия – 10–12 %, 413 К, парциальное давление H_2 – 0,52 атм) [204]. Найдено, что при размере 1 нм селективность по *n*-бутиламину составляет 70 %, по пирролидину – около 30 %, по бутану и аммиаку – близка к 0.

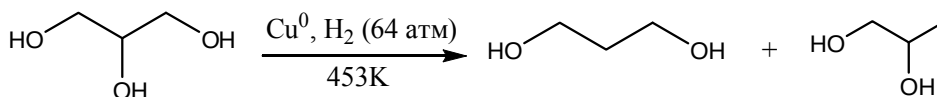


Повышение размеров наночастиц до 3 нм и выше увеличивает селективность по *n*-бутиламину до 90 %, по бутану и аммиаку – до 10 %; при этом содержание пирролидина в продуктах реакции становится исчезающе малым. Таким образом, основным направлением реакции гидрирования пиррола является гидрогенолиз связи C-N.

Раскрытие циклопентанового кольца осуществлено на частицах платины 1–15 нм, нане-

сенных на оксид алюминия при 3,5–20 атм H_2 и 250–290 °С в проточном реакторе [205]. Гидрогенолиз протекает исключительно с образованием *n*-пентана (селективность больше 97 %), доля продуктов изомеризации ничтожно мала.

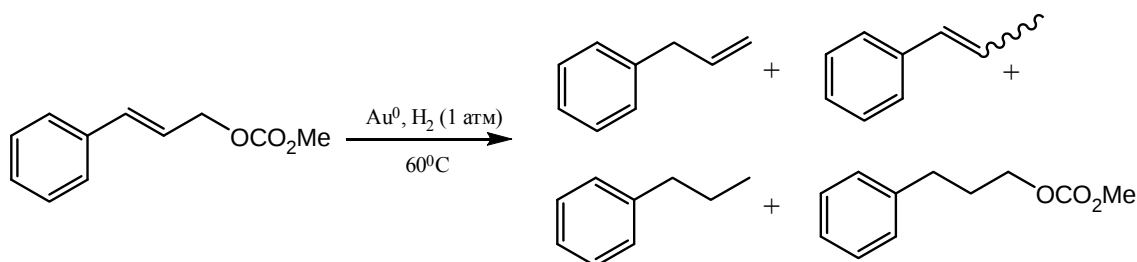
Обнаружено, что наночастицы меди при 453 К и 6,4 МПа начального давления водорода катализируют селективный гидрогенолиз глицерина в пропандиолы [206].



Наночастицы карбида молибдена использованы в качестве катализатора процесса получения компонентов дизельного топлива (углеводородов C_{15} – C_{18}) гидрогенолизом растительных масел [207]. Исследования показали, что наночастицы карбида молибдена могут служить равноценной заменой драгоценным металлам

для катализа указанного процесса.

Наночастицы золота на подложке являются эффективным катализатором гидрогенолиза эфиров коричных кислот [208]. Реакцию проводили в среде толуола при 60 °С и атмосферном давлении водорода в течение 16–48 часов.



Интересно, что гидрогенолиз идет практически исключительно с аллильной перегруппировкой, конверсия субстратов достигает 100 %, селективность по аллилбензолу – 90 %.

Изучена реакция гидрогенолиза алканов в присутствии наночастиц рутения на наноразмерном силикагеле [209]. Обнаружена возможность получения метана из этана и пропана при 250 °С и атмосферном давлении водорода.

Заключение

Значительное количество исследований и чрезвычайно интересные результаты изучения применения наночастиц металлов и их соединений в катализе показывают перспективность данного научного направления. Обзор охватывает лишь один тип реакций, катализируемый нанодисперсными частицами (гидрирование или восстановление), однако опубликованный научный материал не исчерпывается применением нанокатализа только в этих реакциях. Публикуется огромное количество работ, посвященных катализу реакций окисления, алкилирования, кросс-сочетания, построения гетероциклов, перегруппировкам и ряда других. Особо следует отметить перспективность применения наночастиц в области фотокаталитических реакций и в топливных элементах. Количество публикаций по теме нанокатализа непрерывно увеличивается, и данная обзорная статья не смогла охватить весь спектр публикаций до 2014 года даже по тематике реакций гидрирования с их участием, а далее, очевидно, будет устаревать. Однако это показывает актуальность рассмотренной тематики и перспективность дальнейших исследований в области нанокатализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Polshettiwar V., Varma R. S.* Green chemistry by nano-catalysis // *Green Chem.* – V. 12. – 2010. – P. 743–754.
2. *Aiken J. D., Finke R. G.* A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – V. 145. – № 1–2. – 1999. – P. 1–44.
3. Facile Fabrication of Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles in Ultrathin TiO₂-Gel Films: Nanoparticle Morphology and Catalytic Activity / Junhui He, Izumi Ichinose, Toyoki Kunitake, Aiko Nakao, Yukihide Shiraishi, Naoki Tushima // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, № 36. – P. 11034–11040.
4. *Ворох, А. С.* Атомная структура наночастиц сульфида кадмия / А. С. Ворох, А. А. Ремпель // *Физика твердого тела.* – 2007. – Т. 49, № 1. – С. 143–148.
5. *Гусев, А. И.* Нанокристаллические материалы : монография / А. И. Гусев, А. А. Ремпель ; под ред. А. Л. Ивановский. – М. : Физматлит, 2001. – 224 с.

6. *Gusev, A. I., Rempel, A. A.* Nanocrystalline Materials : monograph / A. I. Gusev, A. A. Rempel. – Cambridge : Cambridge International Science Publishing, 2004. – 347 p.
7. *Drexler, K. E.* Nanosystems : Molecular Machinery, Manufacturing and Computation : monograph / K. Eric Drexler. – Palo Alto, California : A Wiley-Interscience publication, 1992. – 556 p.
8. *Ying, J. Yi-Ru.* Nanostructured Materials : monograph / J. Yi-Ru Ying. – New York : Academic Press, 2001. – 350 p.
9. *Бучаченко, А. Л.* Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А. Л. Бучаченко // *Успехи химии.* – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 419–437.
10. *Третьяков, Ю. Д.* Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю. Д. Третьяков // *Успехи химии.* – 2003. – Т. 72, № 8. – С. 731–763.
11. *Ролдугин, В. И.* Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях / В. И. Ролдугин // *Успехи химии.* – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 123–156.
12. *Валиев, Р. З.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией : монография / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 272 с.
13. *Гусев, А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии : монография / А. И. Гусев. – М. : Изд-во ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416 с.
14. *Segal, D.* Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials : monograph / David Segal. – Cambridge : Cambridge University Press, 1989. – 268 p.
15. *Segal, D. L.* In The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides // *The Journal of Physical Chemistry of Materials.* – V. 10. – 1990. – P. 269–277.
16. *Морохов, И. Д.* Физические явления в ультрадисперсных средах : учеб. пособие / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
17. *Harris, Louis, Jeffries David, Siegel Benjamin M.* An Electron Microscope Study of Gold Smoke Deposits // *The Journal of Applied Physics.* – V. 19. – № 8. – 1948. – P. 791–794.
18. *Ген, М. Я.* Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования / М. Я. Ген, М. С. Зискин, Ю. И. Петров // *Доклады АН СССР.* – 1959. – Т. 127, № 2. – С. 366–368.
19. *Ген, М. Я.* Дисперсные конденсаты металлического пара / М. Я. Ген, Ю. И. Петров // *Успехи химии.* – 1969. – № 12. – С. 2249–2278.
20. *Булах, Б. М.* Механизм роста кристаллов сульфидов кадмия из газовой фазы / Б. М. Булах, Н. Н. Шефталъ // *Рост кристаллов.* – 1974. – Т. 10. – С. 115–134.
21. *Muhlbusch J., Recknagel E., Sattler K.* Inert gas condensation of Sb, Bi and Pb clusters // *Surface Sci.* – V. 106. – № 1–3. – 1981. – P. 188–194.
22. *Hahn H., Averbach R. S.* The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering // *The Journal of Applied Physics.* – V. 67. – 1990. – P. 1113–1115.
23. *Skandan G., Hahn H., Parker J. C.* Nanostructured Y₂O₃: Synthesis and Relation to Micro structure and Properties // *The Journal of Scr. Metall Mater.* – V. 25. – 1991. – P. 2389–2393.
24. *Petrov, Yu. I., Shafranovsky E. A., Krupynskii Yu. F., Essine S. V.* Structure and Mössbauer spectra for the Fe–Cr system: From bulk alloy to nanoparticles // *The Journal of Applied Physics.* – V. 91. – 2002. – P. 352–362.
25. *Kear, B. H., Strutt P. R.* Chemical processing and applications for nanostructured materials // *The Journal of Nanostruct. Mater.* – V. 6. – 1995. – P. 227–236.

26. Троицкий, В. Н. Особенности получения высокодисперсных порошков нитридов металлов IV группы при восстановлении хлоридов в низкотемпературной плазме / В. Н. Троицкий, С. В. Гуров, В. И. Берестенко // Химия высоких энергий. – 1979. – Т. 13, № 3. – С. 267–272.
27. Миллер, Т. Н. Плазмохимический синтез и свойства порошков тугоплавких соединений / Т. Н. Миллер // Изв. АН СССР : Неорганические материалы. – 1979. – Т. 15, № 4. – С. 557–562.
28. Косолапова, Т. Я. Плазмохимический синтез тугоплавких соединений / Т. Я. Косолапова, Г. Н. Макаренко, Д. П. Зяткевич // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. – 1979. – Т. 24, № 3. – С. 328–333.
29. Блинков, И. В. Синтез ультрадисперсных порошков карбидов в импульсной плазме / И. В. Блинков, А. В. Иванов, И. Е. Орехов // Физика и химия обработки материалов. – 1992. – № 2. С. 73–76.
30. Kijima, K., Nogushi H., Konishi M. Sintering of ultrafine silicon carbide powders prepared by plasma CVD // The Journal of Mater. Sci. – V. 24. – 1989. – P. 2929–2933.
31. Гусев, А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений / А. И. Гусев. – М.: Наука, 1991. – 286 с.
32. Мальцева, Н. Н. Борогидрид натрия : монография / Н. Н. Мальцева, В. С. Хаин. – М.: Химия, 1985. – 207 с.
33. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
34. Свиридов, В. В. Химическое осаждение металлов в водных растворах : учеб. пособие / В. В. Свиридов [и др.]; под ред. В. В. Свиридова. – Минск: Университетское, 1987. – 246 с.
35. Yonezawa, T., Onoue S., Kimizuka N. Preparation of highly positively charged silver nanoballs and their stability // Langmuir. – V. 16. – № 12. – 2000. – P. 5218–5220.
36. Bronstein, L. M., Chernyshov D. M., Valetsky P. M., Wilder E. A., Spontak R.J. Metal Nanoparticles Grown in the Nanostructured Matrix of Poly(octadecylsiloxane) // Langmuir. – V. 16. – № 22. – 2000. – P. 8221–8225.
37. Svergun, D. I., Shtykova E. V., Kozin M. B., Volkov V. V., Dembo A. T., Shtykova Jr. E. V., Bronstein L. M., Platonova O. A., Yakunin A. N., Valetsky P. M., Khokhlov A. R. Small-Angle X-ray Scattering Study of Platinum-Containing Hydrogel/Surfactant Complexes // J. Phys. Chem. B. – V. 104. – 2000. – P. 5242–5250.
38. Ершов, Б. Г. Водные растворы коллоидного никеля: радиационно-химическое получение, спектры поглощения и свойства / Б. Г. Ершов // Изв. РАН. Сер. хим. – 2000. – Т. 49, № 10. – С. 1733–1739.
39. Henglein, A. Formation and absorption spectrum of copper nanoparticles from the radiolytic reduction of $\text{Cu}(\text{CN})_2$ // J. Phys. Chem. B. – V. 104. – 2000. – P. 1206–1211.
40. Wang, S., Xin H. Fractal and Dendritic Growth of Metallic Ag Aggregated from Different Kinds of γ -Irradiated Solutions // J. Phys. Chem. B. – V. 104. – 2000. – P. 5681–5685.
41. Wang, Z. L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies // J. Phys. Chem. B. – V. 104. – 2000. – P. 1153–1175.
42. Sun Shouheng, Murray C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited) // The Journal of Applied Physics. – V. 85. – 1999. – P. 4325–4330.
43. Tsai, K.-L. Nanoscale Metal Particles by Homogeneous Reduction with Alkalides or Electrides / K.-L. Tsai, J.L. Dye. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113, № 5. – P. 1650–1652.
44. Murray, C. B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T. A., Kagan C. R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices // IBM J. Res. Dev. – V. 45. – 2001. – P. 47.
45. Murray, C. B., Sun S., Doyle H., Betley T. Monodisperse 3d Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices // MRS Bulletin. – V. 26. – 2001. – P. 985.
46. Structure and Optical Properties of CdS Superclusters in Zeolite Hosts / N. Herron, Y. Wang, M.M. Eddy, G.D. Stucky, D.E. Cox, K. Moller, T. Bein // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – V. 111, № 2. – P. 530–540.
47. Haesselbarth A., Eychmueller A., Eichberger R., Giersig M., Mews A., Weller H. Chemistry and photophysics of mixed cadmium sulfide/mercury sulfide colloids // The Journal of Physical Chemistry. – V. 97. – № 20. – 1993. – P. 5333–5340.
48. Kamat P. V., Patrick B. Photophysics and Photochemistry of Quantized ZnO Colloids // The Journal of Physical Chemistry. – V. 96. – 1992. – P. 6829–6834.
49. Bedja, I., Kamat P. V. Synthesis and Photoelectrochemical properties of TiO_2 capped SnO_2 surfaces // The Journal of Physical Chemistry. – V. 99. – 1995. – P. 9182–9188.
50. Schmid, G. Chemical synthesis of large metal clusters and their properties // Nanostruct. Mater. – V. 6. – № 1–4. – 1995. – P. 15–24.
51. Гусев, А. В. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства : монография / А. В. Гусев. – Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 1998. – 100 с.
52. McCandlish, L. E., Kear B. H., Kim B. K. Processing and Properties of Nanostructured WC-Co // The Journal of NanoStructured Materials. – V. 1. – 1992. – P. 119–124.
53. Wu, L. Grain Growth Inhibition in Sintering of Nanostructured WC-Co Alloys / L. Wu, J. Lin, B. K. Kim, B. H. Kear, L. E. McCandlish ; Eds. H. Bildstein and R. Eck : Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. – Reutte : Metallwerk Plansee. – 1993. – V. 3. – P. 667–679.
54. Del Angel P., Dominguez J.M., Del Angel G., Monioyaja, Lamy-Pitan E., Labruqueres. Bonier J. Mechanistic Investigation of the Gold-catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols // Langmuir. – V. 16. – 2000. – P. 7210–7223.
55. Ершов, Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б. Г. Ершов // Российский хим. журнал. – 2002. – Т. 45, № 3. – С. 20–30.
56. Бугаенко, Л. Т. Химия высоких энергий : учеб. пособие / Л. Т. Бугаенко, М. Г. Кузьмин, Л. С. Полак. – М.: Химия, 1988. – 364 с.
57. Ершов, Б. Г. Ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления в водных растворах: получение и свойства / Б. Г. Ершов // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 2. – С. 103–116.
58. Ершов, Б. Г. Коллоидная медь в водном растворе: радиационно-химическое восстановление, механизм образования и свойства / Б. Г. Ершов // Изв. РАН. Сер. хим. – 1994. – Т. 1. – С. 25–29.
59. Ершов, Б. Г. Радиационно-химическое восстановление ионов Pd^{2+} и коагуляция металла в водном растворе / Б. Г. Ершов, Н. Л. Сухов, Д. А. Троицкий // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68, № 5. – С. 820–824.
60. Henglein, A., Giersig M. Reduction of Pt (II) by H_2 : Effects of Citrate and NaOH and Reaction Mechanism // J. Phys. Chem. B. – V. 104. – 2000. – P. 6767–6772.
61. Henglein, A. Colloidal Palladium Nanoparticles: Reduction of Pd (II) by H_2 ; Pd-core Au-shell Ag-shell Particles // J. Phys. Chem. B. – V. 104. – 2000. – P. 6683–6685.

62. Gubin, S. P. Metalcontaining nano-particles within polymeric matrices: preparation, structure and properties // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – V. 202. – 2002. – P. 155–163.
63. Keki, S., Torok J., Deak G., Daroczi L., Zsuga M. Silver Nanoparticles by Pamam-Assisted Photochemical Reduction of Ag^+ // *The Journal of Colloid and Interface Science*. – V. 229. – № 2. – 2000. – P. 550–553.
64. Ozin, G. Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions // *Advanced Materials*. – V. 4. – № 10. – 1992. – P. 612–649.
65. Rollins, H. W., Lin F., Johnson J., MaJ.-J., LiuJ.-T., TuM.-H., DesMarteau D. D., Sun Y.-P. Nanoscale cavities for nanoparticles in perfluorinated ionomer membranes // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – P. 8031–8036.
66. Siiman, O., Burshteyn A. Preparation, Microscopy, and Flow Cytometry with Excitation into Surface Plasmon Resonance Bands of Gold or Silver Nanoparticles on Aminodextran-Coated Polystyrene Beads // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – № 42. – P. 9795–9810.
67. Romanovsky, B. V. Zeolite Inclusion Complexes as Detoxifying Catalysts / Romanovsky B. V., Gabrielov A.G. // *Mendeleeev Commun.* – V. 1. – № 1. – 1991. – P. 14–15.
68. Криохимия / под ред. М. Москвича, Дж. Озина; пер. с англ. В. А. Батюка, И. А. Леенсона. – М.: Мир, 1979. – 594 с.
69. Сергеев, Г. Б. Криохимия: учеб. пособие / Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк. – М.: Химия, 1978. – 296 с.
70. Морохов, И. Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
71. Петров, Ю. В. Кластеры и малые частицы: монография / Ю. В. Петров. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
72. Бутягин, П. Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П. Ю. Бутягин // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63, вып. 12. – С. 1031–1043.
73. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75 – № 3. – С. 203–216.
74. Yavari, A. R., Desre P. J., Benamer T. Mechanically driven alloying of immiscible elements // *Phys. Rev. Lett.* – V. 68. – 1992. – P. 2235.
75. Fecht, H.-J. Nanostructure formation by mechanical attrition // *Nanostruct. Mater.* – V. 6. – 1995. – P. 33–42.
76. Зырянов, В. В. Механохимический синтез в неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Зырянов; под ред. Е. Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 259 с.
77. Попович, А. А. Механохимический метод получения порошков тугоплавких соединений (обзор) / А. А. Попович [и др.] // *Порошковая металлургия*. – 1993. – № 2. – С. 37–43.
78. Teresiak, A., Kubsch H. X-ray investigations of high energy ball milled transition metal carbides // *Nanostruct. Mater.* – V. 6. – 1995. – P. 671–674.
79. Xueming, M. A., Gang J. I. Nanostructured WC-Co alloy prepared by mechanical alloying // *J. Alloys and Comp.* – V. 245. – 1996. – L30–L32.
80. Reduction of Alkenes Catalyzed by Copper Nanoparticles Supported on Diamond Nanoparticles / A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, D. Sempere, M. Alvaro, H. Garcia // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 2359–2361.
81. Schwarz, J. A., Contescu C., Contescu A. Unique Catalytic Activity of Platinum Eluted into Perovskite in the Solid Phase // *Chem. Rev.* – V. 95. – 1995. – P. 477.
82. Merie, P., Yu K. M. K., Tsang S. C. Asymmetric Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carboxylic Acids // *Langmuir*. – V. 20. – 2004. – P. 8537.
83. Liane, M. Rossi, Jairton Dupont, Giovanna Machado, Paulo F. P. Fichtne, Cláudio Radtke, Israel J. R. Baumvol, Sergio R. Teixeira Ruthenium Dioxide Nanoparticles in Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties in Hydrogenation of Olefins and Arenes // *J. Braz. Chem. Soc.* – V. 15. – № 6. – 2004. – P. 904–910.
84. Rossi, L. M., Silva F. P., Vono L. R., Kiyohara P. K., Duarte E. L., Itri R., Landers R., Machado G. Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions // *Green Chem.* – V. 9. – 2007. – P. 379–385.
85. Scheuermann, G. M. Catalysts Based Upon Organoclay with Tunable Polarity and Dispersion Behavior: New Catalysts for Hydrogenation, C–C Coupling Reactions and Fluorous Biphasic Catalysis / G. M. Scheuermann, R. Thoman, R. Mülhaupt // *Catalysis Letters*. – V. 132. – № 3–4. – 2009. – P. 355–362.
86. Min Serk Kwon, Namdu Kim, Cheon Min Park, Jae Sung Lee, Kyung Yeon Kang, Jaiwook Park. Palladium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Hydroxide: Dual Catalyst for Alkene Hydrogenation and Aerobic Alcohol Oxidation // *Org. Lett.* – V. 7. – № 6. – 2005. – P. 1077–1079.
87. Nakao Ryu, Rhee Hakjune, Uozumi Yasuhiro. Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic-Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst // *Org. Lett.* – V. 7. – № 1. – 2005. – P. 163–165.
88. Vasylyev, M. V., Maayan G., Hovav Y., Haimov A., Neumann R. Palladium Nanoparticles Stabilized by Alkylated Polyethyleneimine as Aqueous Biphasic Catalysts for the Chemoselective Stereocontrolled Hydrogenation of Alkenes // *Org. Lett.* – V. 8. – № 24. – 2006. – P. 5445–5448.
89. Deb Kumar Mukherjee Potential application of palladium nanoparticles as selective recyclable hydrogenation catalysts // *J Nanopart Res.* – V. 10. – 2008. – P. 429–436.
90. Denicourt-Nowicki, A., Ponchel A., Monflier E., Roucoux A. Methylated cyclodextrins: an efficient protective agent in water for zerovalent ruthenium nanoparticles and a supramolecular shuttle in alkene and arene hydrogenation reactions // *Dalton Trans.* – V. 12. – 2007. – P. 5714–5719.
91. Huang Xin, Wang Yanping, He Qiang, Liao Xuepin, Shi Bi. Pd (0) Nanoparticle Stabilized by Tannin-grafted SiO_2 Beads and Its Application in Liquid-hydrogenation of Unsaturated Organic Compounds // *Catal Lett.* – V. 133. – 2009. – P. 192–200.
92. Guin, D. Pd on Amine-Terminated Ferrite Nanoparticles: A Complete Magnetically Recoverable Facile Catalyst for Hydrogenation Reactions / D. Guin, B. Baruwati, S. V Manorama // *Org. Lett.* – V. 9. – № 7. – 2007. – P. 127–131.
93. Bhattacharjee, S., D. M. Dotzauer, M. L. Bruening. Selectivity as a Function of Nanoparticle Size in the Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Alcohols // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 131. – 2009. – P. 3601–3610.
94. Abu-Reziq, R., Wang D., Post M., Alper H. Separable Catalysts in One-Pot Syntheses for Greener Chemistry // *Chem. Mater.* – V. 20. – 2008. – P. 2544–2550.
95. Manikandan, D., Divakar D., Sivakumar T. Selective Hydrogenation of Citral Over Noble Metals Intercalated Montmorillonite Catalysts // *Catal Lett.* – V. 123. – 2008. – P. 107–114.
96. Rossi, Liane M., Vono Lucas L. R., Garcia Marco A. S., Faria Thiago L. T., Lopez-Sanchez Jose A. Screening of Soluble Rhodium Nanoparticles as Precursor for Highly Ac-

tive Hydrogenation Catalysts: The Effect of the Stabilizing Agents // *Top Catal.* – V. 56. – 2013. – P. 1228–1238.

97. *Concepcion, P.*, Corma A., Silvestre-Albero J. CeO₂-doped nanostructured materials as a support of Pt catalysts: chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde // *Topics in Catalysis*. – V. 46. – № 1–2. – 2007. – P. 31–38.

98. *Wang Peng*, Zhao Jiao, Li Xiaobo, Yang Yan, Yang Qihua, Can Li. Assembly of ZIF nanostructures around free Pt nanoparticles: efficient size-selective catalysts for hydrogenation of alkenes under mild conditions // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 3330–3332.

99. *Смирнов, В. В.* Катализ гидрирования олефинов и аллильной перегруппировки иммобилизованными нанокластерами золота / В. В. Смирнов, С. А. Николаев, Л. А. Тюрина, А. Ю. Васильков // *Нефтехимия*. – 2006. – Т. 46. – № 4. – С. 316–317.

100. *Young-Min Chung*, Hyun-Ku Rhee. Synthesis and catalytic applications of dendrimer-templated bimetallic nanoparticles // *Catalysis Surveys from Asia*. – V. 8. – № 3. – 2004. – P. 211–223.

101. *Hudson R.*, Riviere A., Cirtiu C. M., Luska K. L., Moores A. Iron-iron oxide core-shell nanoparticles are active and magnetically recyclable olefin and alkyne hydrogenation catalysts in protic and aqueous media // *Chem. Commun.* – V. 48. – 2012. – P. 3360–3362.

102. *Kelsen, V.*, Wendt B., Werkmeister S., Junge K., Beller M., Chaudret B. The use of ultrasmall iron(0) nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of unsaturated C–C bonds // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 3416–3418.

103. *Попов, Ю. В.* Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 39–43.

104. *Попов, Ю. В.* Гидрирование непредельных соединений водородом при катализе ультрадисперсными частицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 38–43.

105. *Попов, Ю. В.* Изучение гидрирования алкенов на наночастицах никеля в изопропанол при атмосферном давлении водорода / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, Чан Буй Фук // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4(107) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 10). – С. 84–91.

106. *Попов, Ю. В.* Жидкофазное гидрирование енаминов при катализе мелкодисперсным никелем и атмосферном давлении водорода / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Чан Буй Фук // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 60–62.

107. *Sujin Lee*, Ju Yeon Shin, Sang-Gi Lee. Imidazolium-Salt-Functionalized Ionic-CNT-Supported RuCarbene/Palladium Nanoparticles for Recyclable Tandem Metathesis/Hydrogenation Reactions in Ionic Liquids // *J. Chem. Asian.* – V. 8. – 2013. – P. 1990–1993.

108. *Szöllősi, György*, Németh Zoltán, Hernádi Klára, Bartók Mihály. Preparation and Characterization of TiO₂

Coated Multi-walled Carbon Nanotube-supported Pd and its Catalytic Performance in the Asymmetric Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carboxylic Acids // *Catal. Lett.* – V. 132. – 2009. – P. 370–376.

109. *Guidotti, M.*, Santo V. Dal, Gallo A., Gianotti E., Peli G., Psaro R., Sordelli. L. Catalytic dehydrogenation of propane over cluster-derived Ir–Sn/SiO₂ catalysts // *Catalysis Letters*. – V. 112. – № 1–2. – 2006. – P. 89–95.

110. *Trapp, O.*, Weber S. K., Bauch S., Backer T., Hofstadt W., Spliethoff B. High-Throughput Kinetic Study of Hydrogenation over Palladium Nanoparticles: Combination of Reaction and Analysis // *J. Chem. Eur.* – V. 14. – 2008. – P. 4657–4666.

111. *Wyrwa, D. W.*, Schmid G. Metal Nanoparticles on Stainless Steel Surfaces as Novel Heterogeneous Catalysts // *Journal of Cluster Science*. – V. 18. – № 3. – 2007. – P. 7169–7177.

112. *Umpierre, A. P.*, Machado G., Fecher G. H., Morais J., Dupont J. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0) Nanoparticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids // *Adv. Synth. Catal.* – V. 347. – 2005. – P. 1404–1412.

113. *Pascal, G. N.*, Mertens J. W., X. Ye, Poelman H., De Vos D. E. Chemoselective C=O Hydrogenation of α,β -unsaturated Carbonyl Compounds over Quasihomogeneous and Heterogeneous Nano-Au⁰ Catalysts Promoted by Lewis Acidity // *Catal Lett.* – V. 118. – 2007. – P. 15–21.

114. *Bhattacharjee S.*, Dotzauer D. M., Bruening M. L. Selectivity as a Function of Nanoparticle Size in the Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Alcohols // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 131. – № 10. – 2009. – P. 3601–3610.

115. *Ruijuan Shi*, Fei Wang, Tana, Yong Li, Xiumin Huang, Wenjie Shen. A highly efficient Cu/La₂O₃ catalyst for transfer dehydrogenation of primary aliphatic alcohols // *Green Chem.* – V. 12. – 2010. – P. 108–113.

116. *De Castro, K. A.*, Oh S., Yun J., Lim J. K., An G., Kim D. K., Rhee H. Colloidal Palladium Nanoparticles with In Situ H₂: Reducing System for α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds // *Synthetic Communications*. – V. 39. – 2009. – P. 3509–3520.

117. *Kohsuke, Mori*, Naoki Yoshioka, Yuichi Kondo, Tetsuya Takeuchi, Hiromi Yamashita. Catalytically active, magnetically separable, and water-soluble FePt nanoparticles modified with cyclodextrin for aqueous hydrogenation reactions // *Green Chem.* – V. 11. – 2009. – P. 1337–1342.

118. *Khan, N. A.*, Shaikhutdinov S., Freund H.-J. Acetylene and ethylene hydrogenation on alumina supported Pd-Ag model catalysts // *Catalysis Letters*. – V. 108. – № 3–4. – 2006. – P. 159–164.

119. *Antal Sárkány*. Acetylene Hydrogenation on SiO₂ Supported Gold Nanoparticles // *React.Kinet.Catal.Lett.* – V. 96. – № 1. – 2009. – P. 43–54.

120. *Nikolaev, S. A.* Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites / S. A. Nikolaev, V. V. Smirnov // *Catalysis Today*. – 2009. – 147 S. – P. 336–341.

121. *Wang, K.*, Chen Y., Li X., Ding H. Unusual Catalytic Performance for Selective Acetylene Hydrogenation over Pd Nanoparticles Fabricated on N₂O-containing Organic Groups Modified Silica // *Catalysis Letters*. – V. 132. – 2009. – P. 127–392.

122. *Gluhoi, A. C.*, Bakker J. W., Nieuwenhuys B. E. Gold, still a surprising catalyst: Selective hydrogenation of acetylene to ethylene over Au nanoparticles // *Catalysis Today*. – V. 154. – 2010. – P. 13–20.

123. *Groschel, L.*, Haidar R., Beyer A., Reichert K.-H., Schomacker R. Characterization of palladium nanoparticles

adsorpt on polyacrylic acid particles as hydrogenation catalyst // *Catalysis Letters*. – V. 95. – № 1–2. – 2004. – P. 67–75.

124. Николаев, С. А. Селективное гидрирование фенилацетилена в стирол на наночастицах золота / С. А. Николаев, Н. А. Пермяков, В. В. Смирнов, А. Ю. Васильков, С. Н. Ланин // *Кинетика и катализ*. – 2010. – Т. 51, вып. 2. – С. 305–309.

125. Polshettiwar, V., Baruwati B., Varma R. S. Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol // *Green Chem.* – V. 11. – № 1. – 2009. – P. 127–131.

126. Han Yuxiang, Peng Du, Xu Zhaoyi, Wan Haiqin, Zheng Shourong, Dongqiang Zhu. TiO₂ supported Pd@Ag as highly selective catalysts for hydrogenation of acetylene in excess ethylene // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 8350–8352.

127. In Soo Park, Min Serk Kwon, Kyung Yeon Kang, Jae Sung Lee, Jaiwook Park. Rhodium and Iridium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Oxyhydroxide Nanofibers: Catalysts for Hydrogenations of Arenes and Ketones at Room Temperature with Hydrogen Balloon // *Adv. Synth. Catal.* – V. 349. – 2007. – P. 2039–2047.

128. In Soo Park, Min Serk Kwon, Namdu Kim, Jae Sung Lee, Kyung Yeon Kang and Jaiwook Park. Rhodium nanoparticles entrapped in boehmite nanofibers: recyclable catalyst for arene hydrogenation under mild conditions // *Chem. Commun.* – V. 13. – 2005. – P. 5667–5669.

129. Jun Huang, Tao Jiang, Buxing Han, Weize Wu, Zhimin Liu, Zilail Xie, Jianling Zhang. A novel method to immobilize Ru nanoparticles on SBA-15 firmly by ionic liquid and hydrogenation of arene // *Catalysis Letters*. – V. 103. – № 1–2. – 2005.

130. Roucoux, A., Schulz J., Patin H. Arene Hydrogenation with a Stabilised Aqueous Rhodium (0) Suspension: A Major Effect of the Surfactant Counter-Anion // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – V. 345. – № 1–2. – 2003. – P. 222–229.

131. Byunghoon Yoon, Horng-Bin Pan, and Chien M. Wai. Relative Catalytic Activities of Carbon Nanotube-Supported Metallic Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogenation of Benzene // *J. Phys. Chem. C*. – V. 113. – № 4. – 2009. – P. 1137–1140.

132. Леванова, С. В. Селективное гидрирование с использованием нанокатализаторов / С. В. Леванова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т. 82, № 5. – С. 830–833.

133. Clive H. Yen, Hsin Wei Lin, Chung-Sung Tan. Hydrogenation of bisphenol A – Using a mesoporous silica based nano ruthenium catalyst Ru/MCM-41 and water as the solvent // *Catalysis Today*. – V. 174. – № 1. – 2011. – P. 121–126.

134. Bratlie, K. M., Lee H., Komvopoulos K., Yang P., Somorjai G. A. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity // *Nano Lett.* – V. 7. – № 10. – 2007. – P. 3097–3101.

135. Yu Tingting, Wang Jiaqing, Li Xinming, Cao Xueqin, Gu Hongwei. An Improved Method for the Complete Hydrogenation of Aromatic Compounds under 1 Bar H₂ with Platinum Nanowires // *Chem.Cat. Chem.* – V. 5. – 2013. – P. 2852–2855.

136. Jin-Pei Deng, Wen-Chen Shih, Chung-Yuan Mou. Electron Transfer-Induced Hydrogenation of Anthracene Catalyzed by Gold and Silver Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. – V. 111. – 2007. – P. 9723–9728.

137. Horng-Bin Pan, Chien M. Wai. Sonochemical One-Pot Synthesis of Carbon Nanotube-Supported Rhodium Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogenation of Arenes // *J. Phys. Chem. C*. – V. 113. – 2009. – P. 19782–19788.

138. Roucoux, A. Stabilized NobleMetal Nanoparticles: An Unavoidable Family of Catalysts for Arene Derivative Hydrogenation // *Top Organomet Chem.* – V. 16. – 2005. – P. 261–279.

139. Ning J., Xu J., Liu J., Lu F.. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over colloidal ruthenium catalyst stabilized by silica // *Catalysis Letters*. – V. 109. – № 3–4. – 2006. – P. 175–180.

140. Fang Lu, Jing Liu, Jie Xu. Synthesis of chain-like Ru nanoparticle arrays and its catalytic activity for hydrogenation of phenol in aqueous media // *Materials Chemistry and Physics*. – V. 108. – 2008. – P. 369–374.

141. Ming-Hua Qiao, Song-Hai Xie, Wei-Lin Dai, Jing-Fa Deng. Ultrafine Ni–Co–W–B amorphous alloys and their activities in benzene hydrogenation to cyclohexane // *Catalysis Letters*. – V. 71. – № 3–4. – 2001. – P. 187–192.

142. Попов, Ю. В. Гидрирование ароматических соединений при катализе коллоидными частицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(92) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 35–37.

143. Roberto A. Sánchez-Delgado, Nataliya Machalaba, and Nkechia Ng-a-qui. Hydrogenation of quinoline by ruthenium nanoparticles immobilized on poly(4-vinylpyridine) // *Catalysis Communications*. – V. 8. – № 12. – 2007. – P. 2115–2118.

144. Bratlie, K. M., Komvopoulos K., Somorjai G. A.. Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy of Pyridine Hydrogenation on Platinum Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. – V. 112. – 2008. – P. 11865–11868.

145. Chen Jiazhi, Lu Fang, Zhang Junjie, Yu Weiqiang, Wang Feng, Gao Jin, Jie Xu. Immobilized Ru Clusters in Nanosized Mesoporous Zirconium Silica for the Aqueous Hydrogenation of Furan Derivatives at Room Temperature // *Chem.Cat. Chem.* – V. 5. – 2013. – P. 2822–2826.

146. Kuhn, J. N., Huang W., Tsung Ch.-K., Zhang Y., Somorjai G. A. Structure Sensitivity of Carbon–Nitrogen Ring Opening: Impact of Platinum Particle Size from below 1 to 5 nm upon Pyrrole Hydrogenation Product Selectivity over Monodisperse Platinum Nanoparticles Loaded onto Mesoporous Silica // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 130. – № 43. – 2008. – P. 14026–14027.

147. Scheeren, C. W., Machado G., Dupont J., Fichtner P. F., Teixeira S. R. Nanoscale Pt (0) Particles Prepared in Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids: Synthesis from an Organometallic Precursor, Characterization, and Catalytic Properties in Hydrogenation Reactions // *Inorganic Chemistry*. – V. 42. – № 15. – 2003. – P. 4738–4742.

148. Zeming Rong, Wenqiang Du, Yue Wang, Lianhai Lu. Carbon supported Pt colloid as effective catalyst for selective hydrogenation of nitroarenes to arylhydroxylamines // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 1559–1561.

149. Mikihiro Takasaki, Yukihiro Motoyama, Kenji Higashi, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida, Hideo Nagashima. Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes with Carbon Nanofiber-Supported Platinum and Palladium Nanoparticles // *Org. Lett.* – V. 10. – № 8. – 2008. – P. 1601–1604.

150. B. Sreedhar, D. Keerthi Devi, Deepthi Yada. Selective hydrogenation of nitroarenes using gum acacia supported Pt colloid an effective reusable catalyst in aqueous medium // *Catalysis Communications*. – 2011. – V. 12. – P. 1009–1014.

151. Harish, S., Mathiyarasu J., Phani K. L. N., Yegnanarayanan V. Synthesis of Conducting Polymer Supported Pd Nanoparticles in Aqueous Medium and Catalytic Activity To

- wards 4-Nitrophenol Reduction // *Catal Lett.* – V. 128. – 2009. – P. 197–202.
152. Dong Kee Yi, Su Seong Lee, Ying J. Y.. Synthesis and Applications of Magnetic Nanocomposite Catalysts // *Chem. Mater.* – V. 18. – № 10. – 2006. – P. 2459–2451.
153. Nagaveni, K., Gayen A., Subbanna G. N., Hegde M. S. Pd-coated Ni nanoparticles by the polyol method: an efficient hydrogenation catalyst // *J. Mater. Chem.* – V. 12. – 2002. – P. 3147–3151.
154. Rubio-Marques, P., Leyva-Perez A., Corma A. A bifunctional palladium/acid solid catalyst performs the direct synthesis of cyclohexylanilines and dicyclohexylamines from nitrobenzenes // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 8160–8162.
155. Konin, G. A. Cu, Co, Ag-containing pillared clays as catalysts for the selective reduction of NO_x by hydrocarbons in an excess of oxygen / G. A. Konin, A. N. Il'ichev, V. A. Matyshak, T. I. Khomenko, V. N. Korchak, V. A. Sadykov, V. P. Doronin, R. V. Bunina, G. M. Alikina, T. G. Kuznetsova, E. A. Paukshtis, V. B. Fenelonov, V. I. Zaikovskii, A. S. Ivanova, S. A. Beloshapkin, A. Ya. Rozovskii, V. F. Tretyakov, J. R. H. Ross, J. P. Breen // *Topics in Catalysis.* – V. 16/17. – № 1–4. – 2001. – P. 193–197.
156. Aili Wang, Hengbo Yin, Huihong Lu, Jinjuan Xue, Min Ren, and Tingshun Jiang. Effect of Organic Modifiers on the Structure of Nickel Nanoparticles and Catalytic Activity in the Hydrogenation of p-Nitrophenol to p-Aminophenol // *Langmuir.* – V. 25. – № 21. – 2009. – P. 12736–12741.
157. Gu Xianmo, Sun Zhenhua, Wu Shuchang, Qi Wei, Wang Haihua, Xu Xianzhu, Su Dangsheng. Surfactant-free hydrothermal synthesis of sub-10 nm $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -polymer porous composites with high catalytic activity for reduction of nitroarenes // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 10088–10090.
158. Мохов, В. М. О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // *Известия ВолГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолГТУ.* – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 69–72.
159. Kuan Soo Shin, Jeong-Yong Choi, Chan Seok Park, Hee Jin Jang, Kwan Kim. Facile Synthesis and Catalytic Application of Silver-Deposited Magnetic Nanoparticles // *Catal Lett.* – V. 133. – 2009. – P. 1–7.
160. Yao Y., Sun Y., Han Y., Yan Ch. Preparation of Resorcinarene-Functionalized Gold Nanoparticles and Their Catalytic Activities for Reduction of Aromatic Nitro Compounds // *Chin. J. Chem.* – V. 28. – 2010. – P. 705–712.
161. Sun Yang, Xu Li, Zhilei Yin, Song Xinyu. Synthesis of copper submicro/nanoplates with high stability and their recyclable superior catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction // *J. Mater. Chem. A.* – V. 1. – 2013. – P. 12361–12370.
162. Jun Zhou, Qing Yang. Facile Synthesis of Monodisperse Noble-Metal Nanoparticles and High Catalytic Performance for Organic Reactions in Both Water and Oil Systems // *Chem. Asian J.* – V. 7. – 2012. – P. 2045–2050.
163. Sungho Park, In Su Lee, Jaiwook Park. A magnetically separable gold catalyst for chemoselective reduction of nitro compounds // *Org. Biomol. Chem.* – V. 11. – 2013. – P. 395–399.
164. Pan Jingxue, Liu Jie, Guo Shipeng, Yang Zhengyu. Preparation of Platinum/Montmorillonite Nanocomposites in Supercritical Methanol and Their Application in the Hydrogenation of Nitrobenzene // *Catal Lett.* – V. 131. – 2009. – P. 179–183.
165. Mahata, N., Cunha A. F., Órfão J. J. M., Figueiredo J. L. Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon // *Applied Catalysis A.* – V. 351. – № 2. – 2008. – P. 204–209.
166. Yuan X., Yan N., Xiao Ch., Li Ch., Fei Zh., Cai Zh., Kou Y., Dyson P. J. Highly selective hydrogenation of aromatic chloronitro compounds to aromatic chloroamines with ionic-liquid-like copolymer stabilized platinum nanocatalysts in ionic liquids // *Green Chem.* – V. 12. – 2010. – P. 228–233.
167. Ryu Nakao, Hakjune Rhee, Yasuhiro Uozumi. Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic-Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst // *Org. Lett.* – V. 7. – № 1. – 2005. – P. 163–165.
168. Zhang Wei, Li Lei, Dua Yukou, Wang Xiaomei, Yang Ping. Gold/Platinum Bimetallic Core/Shell Nanoparticles Stabilized by a Fre'chet-Type Dendrimer: Preparation and Catalytic Hydrogenations of Phenylaldehydes and Nitrobenzenes // *Catal Lett.* – V. 127. – 2009. – P. 429–436.
169. Dua Yukou, Zhanga Wei, Wang Xiaomei, Yang Ping. Preparation of platinum core-polyaryl ether aminediacyclic acid dendrimer shell nanocomposite for catalytic hydrogenation of phenyl aldehydes // *Catal. Lett.* – V. 107. – № 3–4. – 2006. – P. 143–145.
170. Li Xiuli, Du Yukou, Dai Jingtao, Wang Xiaomei, Yang Ping. Metal nanoparticles stabilized by cubic silsesquioxanes for catalytic hydrogenations // *Catal. Lett.* – V. 118. – № 1–2. – 2007. – P. 151–158.
171. Li Xiaohong, Yali Shen, Rong Xing, Yueming Liu, Haihong Wu, Mingyuan He, Peng Wu. Effective and Reusable Pt Catalysts Supported on Periodic Mesoporous Resols for Chiral Hydrogenation // *Catal Lett.* – V. 122. – 2008. – P. 325–329.
172. Hoffer, B. W., Crezee E., Mooijman P. R. Carbon Supported Ru Catalysts As Promising Alternative For Raney-Type Ni In The Hydrogenation Of D-Glucose // *Catalysis Today.* – № 79–80. – 2003. – P. 35–41.
173. Pierre Gallezot, Nathalie Nicolaus, Alain Perrard. Glucose Hydrogenation On Ruthenium Catalysts In A Trickle-Bed Reactor // *Journal of Catalysis.* – № 180. – 1998. – P. 51–55.
174. Pan J., Li J., Wang Ch., Yang Zh. Multi-wall carbon nanotubes supported ruthenium for glucose hydrogenation to sorbitol // *React. Kinet. Catal. Lett.* – V. 90. – № 2. – 2007. – P. 233–242.
175. Yan Ning, Chen Zhao, Chen Luo, Paul J. Dyson, Haichao Liu, Yuan Kou. One-Step Conversion of Cellobiose to C6-Alcohols Using a Ruthenium Nanocluster Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 128. – № 27. – 2006. – P. 8714–8715.
176. Xinhua Liang, Chengjun Jiang. Atomic layer deposited highly dispersed platinum nanoparticles supported on non-functionalized multiwalled carbon nanotubes for the hydrogenation of xylose to xylitol // *J. Nanopart. Res.* – V. 15. – 2013. – P. 1890–1899.
177. Dinesh Kumar Mishra, Aasif Asharaf Dabbawala, Jin-Soo Hwang. Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol // *Journal of Molecular Catalysis A.* – V. 376. – 2013. – P. 63–70.
178. Ohde, M., Ohde H., Wai Ch. M.. Recycling Nanoparticles Stabilized in Water-in- CO_2 Microemulsions for Catalytic Hydrogenations // *Langmuir.* – V. 21. – 2005. – P. 1738–1744.
179. Hu A., Yee G. T., Lin W.. Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 127. – 2005. – P. 12486–12487.
180. Divakar D., Manikandan D., Kalidoss G., Sivakumar T. Hydrogenation of Benzaldehyde over Palladium Intercalated Bentonite Catalysts: Kinetic Studies // *Catal Lett.* – V. 125. – 2008. – P. 277–282.

181. Ozkar Saim, Finke Richard G. Iridium(0) Nanocluster, Acid-Assisted Catalysis of Neat Acetone Hydrogenation at Room Temperature: Exceptional Activity, Catalyst Lifetime, and Selectivity at Complete Conversion // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 127. – 2005. – P. 4800–4808.
182. Kidwai, M. Ni-nanoparticles usage for the reduction of ketones / M. Kidwai, N. K. Mishra, V. Bansal, A. Kumar, S. Mozumdar // *Catalysis Communications.* – 2008. – V. 9. – P. 612–617.
183. Мохов, В. М. Гидрирование карбонильных соединений при катализе коллоидными частицами никеля и атмосферном давлении водорода / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Бессей Иту Бессей // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4(107) / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 10). – С. 91–94.
184. Alonso, F., Osante I., Yus M.. Conjugate reduction of α , β -unsaturated carbonyl compounds promoted by nickel nanoparticles // *Synlett.* – V. 63. – 2006. – P. 3017–3020.
185. Alonso, F., Riente P., Yus M. Hydrogen transfer reduction of carbonyl compounds promoted by nickel(0) nanoparticles. *Tetrahedron* // *Synlett.* – V. 64. – 2008. – P. 1847–1852.
186. Wenhao Fang, Qinghong Zhang, Jing Chen, Weiping Deng, Ye Wang. Gold nanoparticles on hydrotalcites as efficient catalysts for oxidant-free dehydrogenation of alcohols // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 1547–1549.
187. Perkas, N., Amirian G., Zhong Z., Teo J., Gofer Y., Gedanken A. Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO_2 Doped with Rare Earth Oxides // *Catal. Lett.* – V. 130. – 2009. – P. 455–462.
188. Zhang Hong-Bin, Liang Xue-Lian, Xin Dong, Li Hai-Yan, Lin Guo-Dong. Multi-Walled Carbon Nanotubes as a Novel Promoter of Catalysts for CO/CO_2 Hydrogenation to Alcohols // *Catal. Surv. Asia.* – V. 13. – 2009. – P. 41–58.
189. He Chao, Tian Ge, Liu Ziwei, Feng Shouhua. A Mild Hydrothermal Route to Fix Carbon Dioxide to Simple Carboxylic Acids // *Org. Lett.* – V. 12. – № 4. – 2010. – P. 649–651.
190. Schrittwieser, J. H., Coccia F., Kara S., Grischek B., Kroutil W., d'Alessandro N., Hollmann F. One-pot combination of enzyme and Pd nanoparticle catalysis for the synthesis of enantiomerically pure 1,2-amino alcohols // *Green Chemistry.* – V. 13. – 2010. – P. 45–53.
191. Guo Xiuying, Yin Anyuan, Wei-LinDai, Fan Kangnian. One Pot Synthesis of Ultra-High Copper Contented Cu/SBA-15 Material as Excellent Catalyst in the Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol // *Catal. Lett.* – V. 132. – № 1–2. – 2009. – P. 22–27.
192. Yin, A. High activity and selectivity of Ag/SiO_2 catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate / A. Yin, X. Guo, W. Dai, K. Fan // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 4348–4350.
193. Ortiz-Cervantes, C., Iyáñez I., GarcíaFacile J. J. Preparation of ruthenium nanoparticles with activity in hydrogenation of aliphatic and aromatic nitriles to amines // *J. Phys. Org. Chem.* – V. 25. – 2012. – P. 902–907.
194. Dell'Anna, M. M. A Recyclable Nanoparticle-Supported Rhodium Catalyst for Hydrogenation Reactions / M. M. Dell'Anna, V. Gallo, P. Mastroianni, G. Romanazzi // *Molecules.* – V. 15. – 2010. – P. 3311–3318.
195. Manhongliu, Meifenghan, William W. Yu. Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic-Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst // *Environ. Sci. Technol.* – V. 43. – 2009. – P. 2519–2524.
196. Liu M., Han M., Yu W. W. Hydrogenation of Chlorobenzene to Cyclohexane over Colloidal Pt Nanocatalysts under Ambient Conditions // *Environ. Sci. Technol.* – V. 43. – № 7. – 2009. – P. 2519–2524.
197. Kojirou Fuku, Keiji Hashimoto, Hiroshi Kominami. Photocatalytic reductive dechlorination of chlorobenzene to benzene in 2-propanol suspension of metal-loaded titanium(IV) oxide nanocrystals in the presence of dissolved sodium hydroxide // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 5118–5120.
198. K. Senevirathne, A. W. Burns, M. E. Bussell, S. L. Brock. Synthesis and Characterization of Discrete Nickel Phosphide Nanoparticles: Effect of Surface Ligation Chemistry on Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene // *Adv. Funct. Mater.* – V. 17. – 2007. – P. 3933–3939.
299. Celzard, A., Marêché J. F., Furdin G., Fierro V., Sayag C., Pielaszek J. Preparation and catalytic activity of active carbon-supported Mo_2C nanoparticles // *Green Chem.* – V. 7. – 2005. – P. 784–792.
200. NiWO_4 nanoparticles: a promising catalyst for hydrodesulfurization / Yunfei Bi, Hong Nie, Dadong Li, Shuangqin Zeng, Qinghe Yang, Mingfeng Li // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 7430–7432.
201. Khurana, J. M., Magoo D. Nickel Boride-Mediated Cleavage of 1,3-Dithiolanes: A Convenient Approach to Reductive Desulfurization // *Synthetic Communications.* – V. 40. – № 19. – 2003. – P. 2908–2913.
202. Jongorius, A. L., Gosselink R. W., Dijkstra J., Bitter J. H., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. Carbon Nanofiber Supported Transition-Metal Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol // *Chem. Cat. Chem.* – V. 5. – 2013. – P. 2964–2972.
203. Kuhn, J. N., Huang W., Tsung Ch.-K., Zhang Y., Somorjai G. A. Structure Sensitivity of Carbon-Nitrogen Ring Opening: Impact of Platinum Particle Size from below 1 to 5 nm upon Pyrrole Hydrogenation Product Selectivity over Monodisperse Platinum Nanoparticles Loaded onto Mesoporous Silica // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 130. – № 43. – 2008. – P. 14026–14027.
204. Shi, H., Gutierrez O. Y., Yang H., Browning N. D., Haller G. L., Lercher J. A. Catalytic Consequences of Particle Size and Chloride Promotion in the Ring-Opening of Cyclopentane on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ // *ACS Catal.* – V. 3. – 2013. – P. 328–338.
205. H. Zhiwei, C. Fang, K. Haixiao, Ch. Jing, X. Zhang, X. Chungu. Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation-Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis // *Chem. Mater.* – V. 20. – № 15. – 2008. – P. 5090–5099.
206. Qin Y., Chen P., Duan J., Han J., Lou H., Zheng X., Hong H. Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils // *RSC Adv.* – V. 3. – 2013. – P. 17485–17491.
207. N. Akifumi, M. Takato, M. Tomoo, Jitsukawaa Koichiro, Kaneda Kiyotomi. Unique catalysis of gold nanoparticles in the chemoselective hydrogenolysis with H_2 : cooperative effect between small gold nanoparticles and a basic support // *Chem. Commun.* – V. 48. – 2012. – P. 6723–6725.
208. Fihri Aziz, Bouhrara Mohamed, Patil Umesh, Cha Dongkyu, Saih Youssef, Polshettiwar Vivek. Fibrous Nano-Silica Supported Ruthenium ($\text{KCC-1}/\text{Ru}$): A Sustainable Catalyst for the Hydrogenolysis of Alkanes with Good Catalytic Activity and Lifetime // *ACS Catal.* – V. 2. – № 7. – P. 1425–1431.

REFERENCES

1. Polshettiwar, V., Varma R. S. Green chemistry by nano-catalysis // *Green Chem.* – V. 12. – 2010. – P. 743–754.
2. Aiken, J. D., Finke R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – V. 145. – № 1–2. – 1999. – P. 1–44.

3. Facile Fabrication of Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles in Ultrathin TiO_2 -Gel Films: Nanoparticle Morphology and Catalytic Activity / Junhui He, Izumi Ichinose, Toyoki Kunitake, Aiko Nakao, Yukihide Shiraishi, Naoki Toshima // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, № 36. – P. 11034–11040.
4. Vorokh, A. S. Atomnaya struktura nanochastits sul'fida kadmiya / A. S. Vorokh, A. A. Rempel' // *Fizika tverdogo tela.* – 2007. – V. 49, № 1. – P. 143–148. [in Russian]
5. Gusev, A. I. Nanokristallicheskie materialy: monografiya / A. I. Gusev, A. A. Rempel'; pod red. A. L. Ivanovskij. – M.: Fizmatlit, 2001. – 224 p. [in Russian]
6. Gusev, A. I., Rempel, A. A. Nanocrystalline Materials: monograph / A. I. Gusev, A. A. Rempel. – Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. – 347 p.
7. Drexler, K. E. Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation: monograph / K. Eric Drexler. – Palo Alto, California: A Wiley-Interscience publication, 1992. – 556 p.
8. Ying, J.Yi-Ru. Nanostructured Materials: monograph / J.Yi-Ru Ying. – New York: Academic Press, 2001. – 350 p.
9. Buchachenko, A. L. Nanokhimiya - pryamoj put' k vysokim tekhnologiyam novogo veka / A. L. Buchachenko // *Uspekhi khimii.* – 2003. – V. 72, № 5. – P. 419–437. [in Russian]
10. Tret'yakov, Yu. D. Processy samoorganizatsii v khimii materialov / Yu. D. Tret'yakov // *Uspekhi khimii.* – 2003. – V. 72, № 8. – P. 731–763. [in Russian]
11. Roldugin, V. I. Samoorganizatsiya nanochastits na mezhfaznykh poverhnostyakh / V. I. Roldugin // *Uspekhi khimii.* – 2004. – V. 73, № 2. – P. 123–156. [in Russian]
12. Valiev, R. Z. Nanostrukturnye materialy, poluchennye intensivnoy plasticheskoy deformatsiej: monografiya / R. Z. Valiev, I. V. Aleksandrov. – M.: Logos, 2000. – 272 p. [in Russian]
13. Gusev, A. I. Nanomaterialy, nanostrukturnye, nanotekhnologii : monografiya / A. I. Gusev. – M.: Izd-vo FIZMATLIT, 2009. – 416 p. [in Russian]
14. Segal, D. Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials : monograph / David Segal. – Cambridge : Cambridge University Press, 1989. – 268 p.
15. Segal, D. L. In The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides // *The Journal of Physical Chemistry of Materials.* – V. 10. – 1990. – P. 269–277.
16. Morokhov, I. D. Fizicheskie yavleniya v ul'tradispersnykh sredakh: ucheb. posobie / I. D. Morokhov, L. I. Trusov, V. N. Lapovok. – M.: Energoatomizdat, 1984. – 224 p. [in Russian]
17. Harris Louis, Jeffries David, Siegel Benjamin M. An Electron Microscope Study of Gold Smoke Deposits // *The Journal of Applied Physics.* – V. 19. – № 8. – 1948. – P. 791–794.
18. Gen, M. Ya., Ziskin M. S., Petrov Yu. I. // Issledovanie dispersnosti aërozolej aluminiuma v zavisimosti ot uslovij ikh obrazovaniya. *Doklady AN SSSR.* – 1959. – V. 127, № 2. – P. 366–368. [in Russian]
19. Gen, M. Ya. Dispersnye kondensaty metallicheskogo para / M. Ya. Gen, Yu. I. Petrov // *Uspekhi khimii.* – 1969. – № 12. – P. 2249–2278. [in Russian]
20. Bulakh, B. M. Mekhanizm rosta kristallov sul'fidov kadmiya iz gazovoj fazy / B. M. Bulakh, H. H. Sheftal' // *Rost kristallov.* – 1974. – V. 10. – P. 115–134.
21. Muhlbusch, J., Recknagel E., Sattler K. Inert gas condensation of Sb, Bi and Pb clusters // *Surface Sci.* – V. 106. – № 1–3. – 1981. – P. 188–194.
22. Hahn, H., Averbach R. S. The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering // *The Journal of Applied Physics.* – V. 67. – 1990. – P. 1113–1115.
23. Skandan, G., Hahn H., Parker J. C. Nanostructured Y_2O_3 : Synthesis and Relation to Micro structure and Properties // *The Journal of Scr. Metall Mater.* – V. 25. – 1991. – P. 2389–2393.
24. Petrov, Yu. I., Shafranovsky E. A., Krupyanskii Yu. F., Essine S. V. Structure and Mössbauer spectra for the Fe–Cr system: From bulk alloy to nanoparticles // *The Journal of Applied Physics.* – V. 91. – 2002. – P. 352–362.
25. Kear, B. H., Strutt P. R. Chemical processing and applications for nanostructured materials // *The Journal of Nanostruct. Mater.* – V. 6. – 1995. – P. 227–236.
26. Troitskij, V. N. Osobennosti polucheniya vysokodispersnykh poroshkov nitridov metallov IV gruppy pri vosstanovlenii khloridov v nizkoterperaturnoj plazme / V. N. Troitskij, S. V. Gurov, V. I. Berestenko // *Khimiya vysokikh energij.* – 1979. – V. 13, № 3. – P. 267–272. [in Russian]
27. Miller, T. N. Plazmokhimicheskij sintez i svoystva poroshkov tugoplavkikh soedinenij / T. N. Miller // *Izv. AN SSSR: Neorganicheskie materialy.* – 1979. – V. 15, № 4. – P. 557–562. [in Russian]
28. Kosolapova, T. Ya. Plazmokhimicheskij sintez tugoplavkikh soedinenij / T. Ya. Kosolapova, G. N. Makarenko, D. P. Zyatkevich. // *Zhurn. Vsesoyuz. him. o-va im. D.I. Mendeleeva.* – 1979. – V. 24, № 3. – P. 328–333. [in Russian]
29. Blinkov, I. V. Sintez ul'tradispersnykh poroshkov karbidov v impul'snoj plazme / I. V. Blinkov, A. V. Ivanov, I. E. Orekhov // *Fizika i himiya obrabotki materialov.* – 1992. – № 2. – P. 73–76. [in Russian]
30. Kijima, K., Nogushi H., Konishi M. Sintering of ultrafine silicon carbide powders prepared by plasma CVD // *The Journal of Mater. Sci.* – V. 24. – 1989. – P. 2929–2933.
31. Gusev, A. I. Fizicheskaya himiya nestekhiometricheskikh tugoplavkikh soedinenij / A. I. Gusev. – M.: Nauka, 1991. – 286 p. [in Russian]
32. Mal'tseva, N. N. Borogidrid natriya: monografiya / N. N. Mal'tseva, V. S. Khain. – M.: Himiya, 1985. – 207 p. [in Russian]
33. Pomogajlo, A. D. Nanochastitsy metallov v polimerakh / A. D. Pomogajlo, A. S. Rozenberg, I. E. Uflyand. – M.: Himiya, 2000. – 672 p. [in Russian]
34. Sviridov, V. V. Himicheskoe osazhdenie metallov v vodnykh rastvorakh : ucheb. posobie / V. V. Sviridov; pod red. V. V. Sviridova. – Minsk: Universitetskoe, 1987. – 246 p. [in Russian]
35. Yonezawa T., Onoue S., Kimizuka N. Preparation of highly positively charged silver nanoballs and their stability // *Langmuir.* – V. 16. – № 12. – 2000. – P. 5218–5220.
36. Bronstein, L. M., Chernyshov D. M., Valetsky P. M., Wilder E. A., Spontak R.J. Metal Nanoparticles Grown in the Nanostructured Matrix of Poly(octadecylsiloxane) // *Langmuir.* – V. 16. – № 22. – 2000. – P. 8221–8225.
37. Svergun, D. I., Shtykova E. V., Kozin M. B., Volkov V. V., Dembo A. T., Shtykova Jr. E. V., Bronstein L. M., Platonova O. A., Yakunin A. N., Valetsky P. M., Khokhlov A. R. Small-Angle X-ray Scattering Study of Platinum-Containing Hydrogel/Surfactant Complexes // *J. Phys. Chem. B.* – V. 104. – 2000. – P. 5242–5250.
38. Ershov, B. G. Vodnye rastvory kolloidnogo nikelya: radiacionno-khimicheskoe poluchenie, spektry poglozheniya i svoystva / B. G. Ershov // *Izv. RAN. Ser. khim.* – 2000. – V. 49, № 10. – P. 1733 – 1739. [in Russian]
39. Henglein, A. Formation and absorption spectrum of copper nanoparticles from the radiolytic reduction of $\text{Cu}(\text{CN})_2$ // *J. Phys. Chem. B.* – V. 104. – 2000. – P. 1206–1211.
40. Wang S., Xin H. Fractal and Dendritic Growth of Metallic Ag Aggregated from Different Kinds of γ -Irradiated Solutions // *J. Phys. Chem. B.* – V. 104. – 2000. – P. 5681–5685.
41. Wang, Z. L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies // *J. Phys. Chem. B.* – V. 104. – 2000. – P. 1153–1175.

42. Sun Shouheng, Murray C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited) // *The Journal of Applied Physics*. – V. 85. – 1999. – P. 4325–4330.
43. Tsai, K.-L. Nanoscale Metal Particles by Homogeneous Reduction with Alkalides or Electrides / K.-L. Tsai, J. L. Dye // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113, № 5. – P. 1650–1652.
44. Murray, C. B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T. A., Kagan C. R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices // *IBM J. Res. Dev.* – V. 45. – 2001. – P. 47.
45. Murray, C. B., Sun S., Doyle H., Betley T. Monodisperse 3d Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices // *MRS Bulletin*. – V. 26. – 2001. – P. 985.
46. Structure and Optical Properties of CdS Superclusters in Zeolite Hosts / N. Herron, Y. Wang, M.M. Eddy, G.D. Stucky, D.E. Cox, K. Moller, T. Bein // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111, № 2. – P. 530–540.
47. Haesselbarth, A., Eychmueller A., Eichberger R., Giersig M., Mews A., Weller H. Chemistry and photophysics of mixed cadmium sulfide/mercury sulfide colloids // *The Journal of Physical Chemistry*. – V. 97. – № 20. – 1993. – P. 5333–5340.
48. Kamat, P. V., Patrick B. Photophysics and Photochemistry of Quantized ZnO Colloids // *The Journal of Physical Chemistry*. – V. 96. – 1992. – P. 6829–6834.
49. Bedja, I., Kamat P. V. Synthesis and Photoelectrochemical properties of TiO₂ capped SnO₂ surfaces // *The Journal of Physical Chemistry*. – V. 99. – 1995. – P. 9182–9188.
50. Schmid, G. Chemical synthesis of large metal clusters and their properties // *Nanostruct. Mater.* – V. 6. – № 1–4. – 1995. – P. 15–24.
51. Gusev, A. V. Nanokristallicheskie materialy: metody polucheniya i svoystva : monografiya / A. V. Gusev. – Ekaterinburg: Izd-vo UrO RAN, 1998. – 100 p. [in Russian]
52. McCandlish, L. E., Kear B. H., Kim B. K. Processing and Properties of Nanostructured WC-Co // *The Journal of Nanostructured Materials*. – V. 1. – 1992. – P. 119–124.
53. Wu, L. Grain Growth Inhibition in Sintering of Nanostructured WC-Co Alloys / L. Wu, J. Lin, B. K. Kim, B. H. Kear, L. E. McCandlish ; Eds. H. Bildstein and R. Eck: Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. – Reutte: Metallwerk Plansee. – 1993. – V. 3. – P. 667–679.
54. Del Angel, P. Dominguez J.M., Del Angel G, Moniroya, Lamy-Pitan E, Labruqueres. Bonier J. Mechanistic Investigation of the Gold-catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols // *Langmuir*. – V. 16. – 2000. – P. 7210–7223.
55. Ershov, B. G. Nanochastitsy metallov v vodnykh rastvorah: elektronnyye, opticheskie i kataliticheskie svoystva / B. G. Ershov // *Rossiyskij khim. zhurnal*. – 2002. – V. 45, № 3. – P. 20–30. [in Russian]
56. Bugaenko, L. T. Khimiya vysokikh energij: ucheb. posobie / L. T. Bugaenko, M. G. Kuz'min, L. S. Polak. – M.: Khimiya, 1988. – 364 p. [in Russian]
57. Ershov, B. G. Iony metallov v neobychnykh i neustojchivykh sostoyaniyakh okisleniya v vodnykh rastvorakh: poluchenie i svoystva / B. G. Ershov // *Uspekhi khimii*. – 1997. – V. 66, № 2. – P. 103–116. [in Russian]
58. Ershov, B. G. Kolloidnaya med' v vodnom rastvore: radiacionno-khimicheskoe vosstanovlenie, mekhanizm obrazovaniya i svoystva / B. G. Ershov // *Izv. RAN. Ser. khim.* – 1994. – V. 1. – P. 25–29. [in Russian]
59. Ershov, B. G. Radiatsionno-khimicheskoe vosstanovlenie ionov Rd^{2+} i koagulyatsiya metalla v vodnom rastvore / B. G. Ershov, N. L. Sukhov, D. A. Troitskij // *Zhurnal fizicheskoy khimii*. – 1994. – V. 68, № 5. – P. 820–824.
60. Henglein, A., Giersig M. Reduction of Pt (II) by H₂: Effects of Citrate and NaOH and Reaction Mechanism // *J. Phys. Chem. B*. – V. 104. – 2000. – P. 6767–6772.
61. Henglein, A. Colloidal Palladium Nanoparticles: Reduction of Pd (II) by H₂; Pd-core Au-shell Ag-shell Particles // *J. Phys. Chem. B*. – V. 104. – 2000. – P. 6683–6685.
62. Gubin, S. P. Metalcontaining nano-particles within polymeric matrices: preparation, structure and properties // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – V. 202. – 2002. – P. 155–163.
63. Keki, S., Torok J., Deak G., Daroczi L., Zsuga M. Silver Nanoparticles by Pamam-Assisted Photochemical Reduction of Ag⁺ // *The Journal of Colloid and Interface Science*. – V. 229. – № 2. – 2000. – P. 550–553.
64. Ozin, G. Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions // *Advanced Materials*. – V. 4. – № 10. – 1992. – P. 612–649.
65. Rollins, H. W., Lin F., Johnson J., MaJ.-J., LiuJ.-T., TuM.-H., DesMarteau D. D., Sun Y.-P. Nanoscale cavities for nanoparticles in perfluorinated ionomer membranes // *Langmuir*. 2000. – V. 16. – P. 8031–8036.
66. Siiman, O., Burshteyn A. Preparation, Microscopy, and Flow Cytometry with Excitation into Surface Plasmon Resonance Bands of Gold or Silver Nanoparticles on Aminodextan-Coated Polystyrene Beads // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – № 42. – P. 9795–9810.
67. Romanovsky, B. V. Zeolite Inclusion Complexes as Detoxicating Catalysts / Romanovsky B. V., Gabrielov A.G. // *Mendelev Commun.* – V. 1. – № 1. – 1991. – P. 14–15.
68. Kriokhimiya / pod red. M. Moskovitsa, Dzh. Ozina ; transl. V. A. Batyuka, I. A. Leenson. – M.: Mir, 1979. – 594 p.
69. Sergeev, G. B. Kriokhimiya: ucheb. posobie / G. B. Sergeev, V. A. Batyuk. – M.: Khimiya, 1978. – 296 p.
70. Morokhov, I. D. Fizicheskie yavleniya v ul'tradispersnykh sredakh / I. D. Morokhov, L. I. Trusov, V. N. Lapovok. – M.: Energoatomizdat, 1984. – 224 p.
71. Petrov, Yu. V. Klasteriy i malye chastitsy: monografiya / Yu. V. Petrov. – M.: Nauka, 1986. – 368 p.
72. Butyagin, P. Yu. Problemy i perspektivy razvitiya mekhanokhimii / P. Yu. Butyagin // *Uspekhi khimii*. – 1994. – V. 63, № 12. – P. 1031–1043.
73. Boldyrev, V. V. Mekhanokhimiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tverdykh vezshestv // *Uspekhi khimii*. – 2006. – V. 75. – № 3. – P. 203–216.
74. Yavari, A. R., Desre P. J., Benameur T. Mechanically driven alloying of immiscible elements // *Phys. Rev. Lett.* – V. 68. – 1992. – P. 2235.
75. Fecht, H.-J. Nanostructure formation by mechanical attrition // *Nanostruct. Mater.* – V. 6. – 1995. – P. 33–42.
76. Zyryanov, V. V. Mekhanokhimicheskij sintez v neorganicheskoy khimii: ucheb. posobie / V. V. Zyryanov; Pod red. E. G. Avvakumova. – Novosibirsk: Nauka, 1991. – 259 p.
77. Popovich, A. A. Mekhanokhimicheskij metod polucheniya poroshkov tugoplavkikh soedinenij (obzor) / Popovich A. A. // *Poroshkovaya metallurgiya*. – 1993. – № 2. – P. 37–43.
78. Teresiak, A., Kubsch H. X-ray investigations of high energy ball milled transition metal carbides // *Nanostruct. Mater.* – V. 6. – 1995. – P. 671–674.
79. Xueming, M. A., Gang J. I. Nanostructured WC-Co alloy prepared by mechanical alloying // *J. Alloys and Comp.* – V. 245. – 1996. – L30–L32.
80. Reduction of Alkenes Catalyzed by Copper Nanoparticles Supported on Diamond Nanoparticles/ A. Dhakshinamorthy, S. Navalon, D. Sempere, M. Alvaro, H. Garcia // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 2359–2361.

81. Schwarz, J. A., Contescu C, Contescu A. Unique Catalytic Activity of Platinum Eluted into Perovskite in the Solid Phase // *Chem. Rev.* – V. 95. – 1995. – P. 477.
82. Merie, P., Yu K. M. K., Tsang S. C. Asymmetric Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carboxylic Acids // *Langmuir.* – V. 20. – 2004. – P. 8537.
83. Liane, M. Rossi, Jairton Dupont, Giovanna Machado, Paulo F. P. Fichtne, Cláudio Radtke, Israel J. R. Baumvol, Sergio R. Teixeira Ruthenium Dioxide Nanoparticles in Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties in Hydrogenation of Olefins and Arenes // *J. Braz. Chem. Soc.* – V. 15. – № 6. – 2004. – P. 904–910.
84. Rossi, L. M., Silva F. P., Vono L. R., Kiyohara P. K., Duarte E. L., Itri R., Landers R., Machado G.. Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions // *Green Chem.* – V. 9. – 2007. – P. 379–385.
85. Scheuermann, G. M. Catalysts Based Upon Organoclay with Tunable Polarity and Dispersion Behavior: New Catalysts for Hydrogenation, C–C Coupling Reactions and Fluorous Biphasic Catalysis / G. M. Scheuermann, R. Thomann, R. Mülhaupt // *Catalysis Letters.* – V. 132. – № 3–4. – 2009. – P. 355–362.
86. Min Serk Kwon, Namdu Kim, Cheon Min Park, Jae Sung Lee, Kyung Yeon Kang, Jaiwook Park. Palladium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Hydroxide: Dual Catalyst for Alkene Hydrogenation and Aerobic Alcohol Oxidation // *Org. Lett.* – V. 7. – № 6. – 2005. – P. 1077–1079.
87. Nakao Ryu, Rhee Hakjune, Uozumi Yasuhiro. Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic-Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst // *Org. Lett.* – V. 7. – № 1. – 2005. – P. 163–165.
88. Vasylyev M. V., Maayan G., Hovav Y., Haimov A., Neumann R. Palladium Nanoparticles Stabilized by Alkylated Polyethyleneimine as Aqueous Biphasic Catalysts for the Chemoselective Stereocontrolled Hydrogenation of Alkenes // *Org. Lett.* – V. 8. – № 24. – 2006. – P. 5445–5448.
89. Deb Kumar Mukherjee. Potential application of palladium nanoparticles as selective recyclable hydrogenation catalysts // *J. Nanopart. Res.* – V. 10. – 2008. – P. 429–436.
90. Denicourt-Nowicki A., Ponchel A., Monflier E., Roucoux A. Methylated cyclodextrins: an efficient protective agent in water for zerovalent ruthenium nanoparticles and a supramolecular shuttle in alkene and arene hydrogenation reactions // *Dalton Trans.* – V. 12. – 2007. – P. 5714–5719.
91. Huang Xin, Wang Yanping, He Qiang, Liao Xuepin, Shi Bi. Pd (0) Nanoparticle Stabilized by Tannin-grafted SiO₂ Beads and Its Application in Liquid-hydrogenation of Unsaturated Organic Compounds // *Catal Lett.* – V. 133. – 2009. – P. 192–200.
92. Guin, D. Pd on Amine-Terminated Ferrite Nanoparticles: A Complete Magnetically Recoverable Facile Catalyst for Hydrogenation Reactions / D. Guin, B. Baruwati, S. V Manorama // *Org. Lett.* – V. 9. – № 7. – 2007. – P. 127–131.
93. S. Bhattacharjee, D. M. Dotzauer, M. L. Bruening. Selectivity as a Function of Nanoparticle Size in the Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Alcohols // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 131. – 2009. – P. 3601–3610.
94. Abu-Reziq, R., Wang D., Post M., Alper H. Separable Catalysts in One-Pot Syntheses for Greener Chemistry // *Chem. Mater.* – V. 20. – 2008. – P. 2544–2550.
95. Manikandan, D., Divakar D., Sivakumar T. Selective Hydrogenation of Citral Over Noble Metals Intercalated Montmorillonite Catalysts // *Catal Lett.* – V. 123. – 2008. – P. 107–114.
96. Rossi, Liane M., Vono Lucas L. R., Garcia Marco A. S., Faria Thiago L. T., Lopez-Sanchez Jose A. Screening of Soluble Rhodium Nanoparticles as Precursor for Highly Active Hydrogenation Catalysts: The Effect of the Stabilizing Agents // *Top Catal.* – V. 56. – 2013. – P. 1228–1238.
97. Concepcion, P., Corma A., Silvestre-Albero J. CeO₂-doped nanostructured materials as a support of Pt catalysts: chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde // *Topics in Catalysis.* – V. 46. – № 1–2. – 2007. – P. 31–38.
98. Wang Peng, Zhao Jiao, Li Xiaobo, Yang Yan, Yang Qihua, Can Li.. Assembly of ZIF nanostructures around free Pt nanoparticles: efficient size-selective catalysts for hydrogenation of alkenes under mild conditions // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 3330–3332.
99. Smirnov, V. V., Nikolaev S. A., Tyurina L. A., Vasil'kov A. Yu. Catalysis of Olefin Hydrogenation and Allylic Isomerization by Immobilized Gold Nanoclusters // *Neftekhimiya.* – V. 46. – № 4. – 2006. – P. 316–317.
100. Young-Min Chung, Hyun-Ku Rhee. Synthesis and catalytic applications of dendrimer-templated bimetallic nanoparticles // *Catalysis Surveys from Asia.* – V. 8. – № 3. – 2004. – P. 211–223.
101. Hudson, R., Riviere A., Cirtiu C. M., Luska K. L., Moores A. Iron-iron oxide core-shell nanoparticles are active and magnetically recyclable olefin and alkyne hydrogenation catalysts in protic and aqueous media // *Chem. Commun.* – V. 48. – 2012. – P. 3360–3362.
102. Kelsen, V., Wendt B., Werkmeister S., Junge K., Beller M., Chaudret B. The use of ultrasmall iron(0) nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of unsaturated C–C bonds // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 3416–3418.
103. Gidrirovanie nekotorykh nepredel'nykh soedinenij pri katalize nanochastitsami metallov / Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(75) / VolgGTU.* – Volgograd, 2011. – P. 39–43. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 8). [in Russian]
104. Gidrirovanie nepredel'nykh soedinenij vodorodom pri katalize ul'tradispersnymi chastitsami metallov / Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5(92) / VolgGTU.* – Volgograd, 2012. – P. 38–43. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 9). [in Russian]
105. Izuchenie gidrirovaniya alkenov na nanochastitsakh nikelya v izopropanole pri atmosfernom davlenii vodoroda / Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, Chan Buj Fuk // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 4(107) / VolgGTU.* – Volgograd, 2013. – P. 84–91. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 10). [in Russian]
106. Zhidkofaznoe gidrirovanie enaminov pri katalize melkodispersnym nikel'm i atmosfernom davlenii vodoroda / Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, Chan Buj Fuk // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5(92) / VolgGTU.* – Volgograd, 2012. – P. 60–62. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 9). [in Russian]
107. Sujin Lee, Ju Yeon Shin, Sang-Gi Lee. Imidazolium-Salt-Functionalized Ionic-CNT-Supported RuCarbene/Palladium Nanoparticles for Recyclable Tandem Metathesis/ Hydrogenation Reactions in Ionic Liquids // *J. Chem. Asian.* – V. 8. – 2013. – P. 1990–1993.

108. Szöllösi, György, Németh Zoltán, Hernádi Klára, Bartók Mihály. Preparation and Characterization of TiO₂ Coated Multi-walled Carbon Nanotube-supported Pd and its Catalytic Performance in the Asymmetric Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carboxylic Acids // *Catal. Lett.* – V. 132. – 2009. – P. 370–376.
109. Guidotti, M., Santo V. Dal, Gallo A., Gianotti E., Peli G., Psaro R., Sordelli. L. Catalytic dehydrogenation of propane over cluster-derived Ir–Sn/SiO₂ catalysts // *Catalysis Letters.* – V. 112. – № 1–2. – 2006. – P. 89–95.
110. Trapp, O., Weber S. K., Bauch S., Backer T., Hofstadt W., Spliethoff B.. High-Throughput Kinetic Study of Hydrogenation over Palladium Nanoparticles: Combination of Reaction and Analysis // *J. Chem. Eur.* – V. 14. – 2008. – P. 4657–4666.
111. Wyrwa, D. W., Schmid G. Metal Nanoparticles on Stainless Steel Surfaces as Novel Heterogeneous Catalysts // *Journal of Cluster Science.* – V. 18. – № 3. – 2007. – P. 7169–7177
112. Umpierre, A. P., Machado G., Fecher G. H., Morais J., Dupont J.. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0) Nanoparticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids // *Adv. Synth. Catal.* – V. 347. – 2005. – P. 1404–1412.
113. Pascal, G. N., Mertens J. W., X. Ye, Poelman H., De Vos D. E. Chemoselective C=O Hydrogenation of α,β -unsaturated Carbonyl Compounds over Quasihomogeneous and Heterogeneous Nano-Au⁰ Catalysts Promoted by Lewis Acidity // *Catal Lett.* – V. 118. – 2007. – P. 15–21.
114. Bhattacharjee, S., Dotzauer D. M., Bruening M. L.. Selectivity as a Function of Nanoparticle Size in the Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Alcohols // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 131. – № 10. – 2009. – P. 3601–3610.
115. Ruijuan Shi, Fei Wang, Tana, Yong Li, Xiumin Huang, Wenjie Shen. A highly efficient Cu/La₂O₃ catalyst for transfer dehydrogenation of primary aliphatic alcohols // *Green Chem.* – V. 12. – 2010. – P. 108–113.
116. De Castro, K. A., Oh S., Yun J., Lim J. K., An G., Kim D. K., Rhee H.. Colloidal Palladium Nanoparticles with In Situ H₂: Reducing System for α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds // *Synthetic Communications.* – V. 39. – 2009. – P. 3509–3520.
117. Kohsuke Mori, Naoki Yoshioka, Yuichi Kondo, Tet-suya Takeuchi, Hiromi Yamashita. Catalytically active, magnetically separable, and water-soluble FePt nanoparticles modified with cyclodextrin for aqueous hydrogenation reactions // *Green Chem.* – V. 11. – 2009. – P. 1337–1342.
118. Khan, N. A., Shaikhutdinov S., Freund H.-J. Acetylene and ethylene hydrogenation on alumina supported Pd-Ag model catalysts // *Catalysis Letters.* – V. 108. – № 3–4. – 2006. – P. 159–164.
119. Antal Sárkány. Acetylene Hydrogenation on SiO₂ Supported Gold Nanoparticles // *React. Kinet. Catal. Lett.* – V. 96. – № 1. – 2009. – P. 43–54.
120. Nikolaev, S. A., Smirnov V. V. Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites // *Catalysis Today.* – 2009. – 147S. – P. 336–341.
121. Wang K., Chen Y., Li X., Ding H. Unusual Catalytic Performance for Selective Acetylene Hydrogenation over Pd Nanoparticles Fabricated on N,O-containing Organic Groups Modified Silica // *Catalysis Letters.* – V. 132. – 2009. – P. 127–392.
122. Gluhoi, A. C., Bakker J. W., Nieuwenhuys B. E. Gold, still a surprising catalyst: Selective hydrogenation of acetylene to ethylene over Au nanoparticles // *Catalysis Today.* – V. 154. – 2010. – P. 13–20.
123. Groschel, L., Haidar R., Beyer A., Reichert K.-H., Schomacker R.. Characterization of palladium nanoparticles adsorpt on polyacrylic acid particles as hydrogenation catalyst // *Catalysis Letters.* – V. 95. – № 1–2. – 2004. – P. 67–75.
124. Selektivnoe gidrirovanie fenilacetilena v stirol na nanochastitsakh zolota / S. A. Nikolaev, N. A. Permyakov, V. V. Smirnov, A. Yu. Vasil'kov, S. N. Lanin // *Kinetika i kataliz.* – 2010. – V. 51, № 2. – P. 305–309.
125. Polshettiwar, V., Baruwati B., Varma R. S. Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol // *Green Chem.* – V. 11. – № 1. – 2009. – P. 127–131.
126. Han Yuxiang, Peng Du, Xu Zhaoyi, Wan Haiqin, Zheng Shourong, Dongqiang Zhu. TiO₂ supported Pd@Ag as highly selective catalysts for hydrogenation of acetylene in excess ethylene // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 8350–8352.
127. In Soo Park, Min Serk Kwon, Kyung Yeon Kang, Jae Sung Lee, Jaiwook Park. Rhodium and Iridium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Oxyhydroxide Nanofibers: Catalysts for Hydrogenations of Arenes and Ketones at Room Temperature with Hydrogen Balloon // *Adv. Synth. Catal.* – V. 349. – 2007. – P. 2039–2047.
128. In Soo Park, Min Serk Kwon, Namdu Kim, Jae Sung Lee, Kyung Yeon Kang and Jaiwook Park. Rhodium nanoparticles entrapped in boehmite nanofibers: recyclable catalyst for arene hydrogenation under mild conditions // *Chem. Commun.* – V. 13. – 2005. – P. 5667–5669.
129. Jun Huang, Tao Jiang, Buxing Han, Weize Wu, Zhimin Liu, Zailai Xie, Jianling Zhang. A novel method to immobilize Ru nanoparticles on SBA-15 firmly by ionic liquid and hydrogenation of arene // *Catalysis Letters.* – V. 103. – № 1–2. – 2005.
130. Roucoux, A., Schulz J., Patin H. Arene Hydrogenation with a Stabilised Aqueous Rhodium (0) Suspension: A Major Effect of the Surfactant Counter-Anion // *Advanced Synthesis & Catalysis.* – V. 345. – № 1–2. – 2003. – P. 222–229
131. Byunghoon Yoon, Horng-Bin Pan, and Chien M. Wai. Relative Catalytic Activities of Carbon Nanotube-Supported Metallic Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogenation of Benzene // *J. Phys. Chem. C.* – V. 113. – № 4. – 2009. – P. 1137–1640.
132. Selektivnoe gidrirovanie s ispol'zovaniem nanokatalizatorov / S. V. Levanova // *Zhurnal Prikladnoj Khimii.* – 2009. – V. 82, № 5. – P. 830–833. [in Russian]
133. Clive, H. Yen, Hsin Wei Lin, Chung-Sung Tan. Hydrogenation of bisphenol A – Using a mesoporous silica based nano ruthenium catalyst Ru/MCM-41 and water as the solvent // *Catalysis Today.* – V. 174. – № 1. – 2011. – P. 121–126.
134. Bratlie, K. M., Lee H., Komvopoulos K., Yang P., Somorjai G. A. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity // *Nano Lett.* – V. 7. – № 10. – 2007. – P. 3097–3101.
135. Yu Tingting, Wang Jiaqing, Li Xinming, Cao Xueqin, Gu Hongwei. An Improved Method for the Complete Hydrogenation of Aromatic Compounds under 1 Bar H₂ with Platinum Nanowires // *Chem.Cat. Chem.* – V. 5. – 2013. – P. 2852–2855.
136. Jin-Pei Deng, Wen-Chen Shih, Chung-Yuan Mou. Electron Transfer-Induced Hydrogenation of Anthracene Catalyzed by Gold and Silver Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* – V. 111. – 2007. – P. 9723–9728.
137. Horng-Bin Pan, Chien M. Wai. Sonochemical One-Pot Synthesis of Carbon Nanotube-Supported Rhodium Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogenation of Arenes // *J. Phys. Chem. C.* – V. 113. – 2009. – P. 19782–19788.
138. Alain Roucoux. Stabilized NobleMetal Nanoparticles: An Unavoidable Family of Catalysts for Arene Derivative Hydrogenation // *Top Organomet Chem.* – V. 16. – 2005. – P. 261–279.

139. Ning J., Xu J., Liu J., Lu F. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over colloidal ruthenium catalyst stabilized by silica // *Catalysis Letters*. – V. 109. – № 3–4. – 2006. – P. 175–180.
140. Fang Lu, Jing Liu, Jie Xu. Synthesis of chain-like Ru nanoparticle arrays and its catalytic activity for hydrogenation of phenol in aqueous media // *Materials Chemistry and Physics*. – V. 108. – 2008. – P. 369–374.
141. Ming-Hua Qiao, Song-Hai Xie, Wei-Lin Dai, Jing-Fa Deng. Ultrafine Ni–Co–W–B amorphous alloys and their activities in benzene hydrogenation to cyclohexane // *Catalysis Letters*. – V. 71. – № 3–4. – 2001. – P. 187–192.
142. Gidrirovaniye aromaticscheskikh soedinenij pri katalize kolloidnymi chastitsami metallov / Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5(92)* / VolgGTU. – Volgograd, 2012. – P. 35–37. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 9). [in Russian]
143. Roberto A. Sánchez-Delgado, Nataliya Machalaba, and Nkechia Ng-a-qui. Hydrogenation of quinoline by ruthenium nanoparticles immobilized on poly(4-vinylpyridine) // *Catalysis Communications*. – V. 8. – № 12. – 2007. – P. 2115–2118.
144. Bratlje, K. M., Komvopoulos K., Somorjai G. A. Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy of Pyridine Hydrogenation on Platinum Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. – V. 112. – 2008. – P. 11865–11868.
145. Chen Jiazhi, Lu Fang, Zhang Junjie, Yu Weiqiang, Wang Feng, Gao Jin, Jie Xu. Immobilized Ru Clusters in Nanosized Mesoporous Zirconium Silica for the Aqueous Hydrogenation of Furan Derivatives at Room Temperature // *Chem. Cat. Chem.* – V. 5. – 2013. – P. 2822–2826.
146. Kuhn, J. N., Huang W., Tsung Ch.-K., Zhang Y., Somorjai G. A. Structure Sensitivity of Carbon–Nitrogen Ring Opening: Impact of Platinum Particle Size from below 1 to 5 nm upon Pyrrole Hydrogenation Product Selectivity over Monodisperse Platinum Nanoparticles Loaded onto Mesoporous Silica // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 130. – № 43. – 2008. – P. 14026–14027.
147. Scheeren, C. W., Machado G., Dupont J., Fichtner P. F., Teixeira S. R. Nanoscale Pt (0) Particles Prepared in Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids: Synthesis from an Organometallic Precursor, Characterization, and Catalytic Properties in Hydrogenation Reactions // *Inorganic Chemistry*. – V. 42. – № 15. – 2003. – P. 4738–4742.
148. Zeming Rong, Wenqiang Du, Yue Wang, Lianhai Lu. Carbon supported Pt colloid as effective catalyst for selective hydrogenation of nitroarenes to arylhydroxylamines // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 1559–1561.
149. Mikihiro Takasaki, Yukihiro Motoyama, Kenji Higashi, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida, Hideo Nagashima. Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes with Carbon Nanofiber-Supported Platinum and Palladium Nanoparticles // *Org. Lett.* – V. 10. – № 8. – 2008. – P. 1601–1604.
150. B. Sreedhar, D. Keerthi Devi, Deepthi Yada. Selective hydrogenation of nitroarenes using gum acacia supported Pt colloid an effective reusable catalyst in aqueous medium // *Catalysis Communications*. – 2011. – V. 12. – P. 1009–1014.
151. Harish, S., Mathiyarasu J., Phani K. L. N., Yegnanarajan V. Synthesis of Conducting Polymer Supported Pd Nanoparticles in Aqueous Medium and Catalytic Activity Towards 4-Nitrophenol Reduction // *Catal Lett.* – V. 128. – 2009. – P. 197–202.
152. Dong Kee Yi, Su Seong Lee, Ying J. Y. Synthesis and Applications of Magnetic Nanocomposite Catalysts // *Chem. Mater.* – V. 18. – № 10. – 2006. – P. 2459–2451.
153. Nagaveni, K., Gayen A., Subbanna G. N., Hegde M. S. Pd-coated Ni nanoparticles by the polyol method: an efficient hydrogenation catalyst // *J. Mater. Chem.* – V. 12. – 2002. – P. 3147–3151.
154. Rubio-Marques, P., Leyva-Perez A., Corma A. A bi-functional palladium/acid solid catalyst performs the direct synthesis of cyclohexylanilines and dicyclohexylamines from nitrobenzenes // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 8160–8162.
155. Konin, G. A. Cu, Co, Ag-containing pillared clays as catalysts for the selective reduction of NO_x by hydrocarbons in an excess of oxygen / Konin G. A., Il'ichev A. N., Matyshak V. A., Khomenko T. I., Korchak V. N., Sadykov V. A., Doronin V. P., Bunina R. V., Alikina G. M., Kuznetsova T. G., Paukshtis E. A., Felonov V. B., Zaikovskii V. I., Ivanova A. S., Beloshapkin S. A., Rozovskii A. Ya., Tretyakov V. F., Ross J. R. H., Breen J. P. // *Topics in Catalysis*. – V. 16/17. – № 1–4. – 2001. – P. 193–197.
156. Aili Wang, Hengbo Yin, Huihong Lu, Jinjuan Xue, Min Ren, and Tingshun Jiang. Effect of Organic Modifiers on the Structure of Nickel Nanoparticles and Catalytic Activity in the Hydrogenation of p-Nitrophenol to p-Aminophenol // *Langmuir*. – V. 25. – № 21. – 2009. – P. 12736–12741.
157. Gu Xianmo, Sun Zhenhua, Wu Shuchang, Qi Wei, Wang Haihua, Xu Xianzhu, Su Dangsheng. Surfactant-free hydrothermal synthesis of sub-10 nm γ-Fe₂O₃–polymer porous composites with high catalytic activity for reduction of nitroarenes // *Chem. Commun.* – V. 49. – 2013. – P. 10088–10090.
158. O vosstanovlenii nitroaromaticeskikh soedinenij gidrazingidratom pri katalize nanochastitsami metallov peremennoj valentnosti / V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, Chan Than' V'et // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(62)* / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – P. 69–72. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov». V. 7). [in Russian]
159. Kuan Soo Shin, Jeong-Yong Choi, Chan Seok Park, Hee Jin Jang, Kwan Kim. Facile Synthesis and Catalytic Application of Silver-Deposited Magnetic Nanoparticles // *Catal Lett.* – V. 133. – 2009. – P. 1–7.
160. Yao Y., Sun Y., Han Y., Yan Ch.. Preparation of Resorcinarene-Functionalized Gold Nanoparticles and Their Catalytic Activities for Reduction of Aromatic Nitro Compounds // *Chin. J. Chem.* – V. 28. – 2010. – P. 705–712.
161. Sun Yang, Xu Li, Zhilei Yin, Song Xinyu. Synthesis of copper submicro/nanoplates with high stability and their recyclable superior catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction // *J. Mater. Chem. A*. – V. 1. – 2013. – P. 12361–12370.
162. Jun Zhou, Qing Yang. Facile Synthesis of Monodisperse Noble-Metal Nanoparticles and High Catalytic Performance for Organic Reactions in Both Water and Oil Systems // *Chem. Asian J.* – V. 7. – 2012. – P. 2045–2050.
163. Sungho Park, In Su Lee, Jaiwook Park. A magnetically separable gold catalyst for chemoselective reduction of nitro compounds // *Org. Biomol. Chem.* – V. 11. – 2013. – P. 395–399.
164. Pan Jingxue, Liu Jie, Guo Shipeng, Yang Zhengyu. Preparation of Platinum/Montmorillonite Nanocomposites in Supercritical Methanol and Their Application in the Hydrogenation of Nitrobenzene // *Catal Lett.* – V. 131. – 2009. – P. 179–183.
165. Mahata, N., Cunha A. F., Órfão J. J. M., Figueiredo J. L. Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon // *Applied Catalysis A*. – V. 351. – № 2. – 2008. – P. 204–209.
166. Yuan X., Yan N., Xiao Ch., Li Ch., Fei Zh., Cai Zh., Kou Y., Dyson P. J. Highly selective hydrogenation of aromatic chloronitro compounds to aromatic chloroamines with

ionic-liquid-like copolymer stabilized platinum nanocatalysts in ionic liquids // *Green Chem.* – V. 12. – 2010. – P. 228–233.

167. *Ryu Nakao*, Hakjune Rhee, Yasuhiro Uozumi. Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic-Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst // *Org. Lett.* – V. 7. – № 1. – 2005. – P. 163–165.

168. *Zhang Wei*, Li Lei, Dua Yukou, Wang Xiaomei, Yang Ping. Gold/Platinum Bimetallic Core/Shell Nanoparticles Stabilized by a Fre'chet-Type Dendrimer: Preparation and Catalytic Hydrogenations of Phenylaldehydes and Nitrobenzenes // *Catal Lett.* – V. 127. – 2009. – P. 429–436.

169. *Dua Yukou*, Zhanga Wei, Wangb Xiaomei, Yang Ping. Preparation of platinum core-polyaryl ether aminediacyclic acid dendrimer shell nanocomposite for catalytic hydrogenation of phenyl aldehydes // *Catal. Lett.* – V. 107. – № 3–4. – 2006. – P. 143–145.

170. *Li Xiuli*, Du Yukou, Dai Jingtao, Wang Xiaomei, Yang Ping. Metal nanoparticles stabilized by cubic silsesquioxanes for catalytic hydrogenations // *Catal. Lett.* – V. 118. – № 1–2. – 2007. – P. 151–158.

171. *Li Xiaohong*, Yali Shen, Rong Xing, Yueming Liu, Haihong Wu, Mingyuan He, Peng Wu. Effective and Reusable Pt Catalysts Supported on Periodic Mesoporous Resols for Chiral Hydrogenation // *Catal Lett.* – V. 122. – 2008. – P. 325–329.

172. *Hoffer, B. W.*, Crezee E., Mooijman P. R. Carbon Supported Ru Catalysts As Promising Alternative For Raney-Type Ni In The Hydrogenation Of D-Glucose // *Catalysis Today.* – № 79–80. – 2003. – P. 35–41.

173. *Pierre Gallezot*, Nathalie Nicolaus, Alain Perrard. Glucose Hydrogenation On Ruthenium Catalysts In A Trickle-Bed Reactor // *Journal of Catalysis.* – № 180. – 1998. – P. 51–55.

174. *Pan J.*, Li J., Wang Ch., Yang Zh. Multi-wall carbon nanotubes supported ruthenium for glucose hydrogenation to sorbitol // *React. Kinet. Catal. Lett.* – V. 90. – № 2. – 2007. – P. 233–242.

175. *Yan Ning*, Chen Zhao, Chen Luo, Paul J. Dyson, Haichao Liu, Yuan Kou. One-Step Conversion of Cellobiose to C6-Alcohols Using a Ruthenium Nanocluster Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 128. – № 27. – 2006. – P. 8714–8715.

176. *Xinhua Liang*, Chengjun Jiang. Atomic layer deposited highly dispersed platinum nanoparticles supported on non-functionalized multiwalled carbon nanotubes for the hydrogenation of xylose to xylitol // *J. Nanopart. Res.* – V. 15. – 2013. – P. 1890–1899.

177. *Dinesh Kumar Mishra*, Aasif Asharaf Dabbawala, Jin-Soo Hwang. Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol // *Journal of Molecular Catalysis A.* – V. 376. – 2013. – P. 63–70.

178. *Ohde, M.*, Ohde H., Wai Ch. M.. Recycling Nanoparticles Stabilized in Water-in-CO₂ Microemulsions for Catalytic Hydrogenations // *Langmuir.* – V. 21. – 2005. – P. 1738–1744.

179. *Hu A.*, Yee G. T., Lin W.. Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 127. – 2005. – P. 12486–12487.

180. *Divakar, D.*, Manikandan D., Kalidoss G., Sivakumar T. Hydrogenation of Benzaldehyde over Palladium Intercalated Bentonite Catalysts: Kinetic Studies // *Catal Lett.* – V. 125. – 2008. – P. 277–282.

181. *Ozkar Saim*, Finke Richard G. Iridium (0) Nanocluster, Acid-Assisted Catalysis of Neat Acetone Hydrogenation at Room Temperature: Exceptional Activity, Catalyst Lifetime, and Selectivity at Complete Conversion // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 127. – 2005. – P. 4800–4808.

182. Ni-nanoparticles usage for the reduction of ketones / M. Kidwai, N. K. Mishra, V. Bansal, A. Kumar, S. Mozumdar // *Catalysis Communications.* – 2008. – V. 9. – P. 612–617.

183. Gidrirovaniye karbonil'nykh soedinenij pri katalize kolloidnymi chastitsami nikelya i atmosfernom davlenii vodoroda / V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, Bessej Itu Bessej // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 4(107)* / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – P. 91–94. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya èlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 10). [in Russian]

184. *Alonso, F.*, Osante I, Yus M. Conjugate reduction of α , β -unsaturated carbonyl compounds promoted by nickel nanoparticles // *Synlett.* – V. 63. – 2006. – P. 3017–3020.

185. *Alonso, F.*, Riente P, Yus M.. Hydrogen transfer reduction of carbonyl compounds promoted by nickel(0) nanoparticles. Tetrahedron // *Synlett.* – V. 64. – 2008. – P. 1847–1852.

186. *Wenhao Fang*, Qinghong Zhang, Jing Chen, Weiping Deng, Ye Wang. Gold nanoparticles on hydrotalcites as efficient catalysts for oxidant-free dehydrogenation of alcohols // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 1547–1549.

187. *Perkas N.*, Amirian G., Zhong Z., Teo J., Gofer Y., Gedanken A.. Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO₂ Doped with Rare Earth Oxides // *Catal Lett.* – V. 130. – 2009. – P. 455–462.

188. *Zhang Hong-Bin*, Liang Xue-Lian, Xin Dong, Li Hai-Yan, Lin Guo-Dong. Multi-Walled Carbon Nanotubes as a Novel Promoter of Catalysts for CO/CO₂ Hydrogenation to Alcohols // *Catal. Surv. Asia.* – V. 13. – 2009. – P. 41–58.

189. *He Chao*, Tian Ge, Liu Ziwei, Feng Shouhua. A Mild Hydrothermal Route to Fix Carbon Dioxide to Simple Carboxylic Acids // *Org. Lett.* – V. 12. – № 4. – 2010. – P. 649–651.

190. *Schrittwieser, J. H.*, Coccia F., Kara S., Grischek B., Kroutil W., d'Alessandro N., Hollmann F.. One-pot combination of enzyme and Pd nanoparticle catalysis for the synthesis of enantiomerically pure 1,2-amino alcohols // *Green Chemistry.* – V. 13. – 2010. – P. 45–53.

191. *Guo Xiuying*, Yin Anyuan, Wei-Lin Dai, Fan Kang-nian. One Pot Synthesis of Ultra-High Copper Contented Cu/SBA-15 Material as Excellent Catalyst in the Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol // *Catal. Lett.* – V. 132. – № 1–2. – 2009. – P. 22–27.

192. High activity and selectivity of Ag/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate / A. Yin, X. Guo, W. Dai, K. Fan // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 4348–4350.

193. *Ortiz-Cervantes, C.*, Iyañez I., GarcíaFacile J. J. Preparation of ruthenium nanoparticles with activity in hydrogenation of aliphatic and aromatic nitriles to amines // *J. Phys. Org. Chem.* – V. 25. – 2012. – P. 902–907.

194. A Recyclable Nanoparticle-Supported Rhodium Catalyst for Hydrogenation Reactions / M. M. Dell'Anna, V. Gallo, P. Mastroilli, G. Romanazzi // *Molecules.* – V. 15. – 2010. – P. 3311–3318.

195. Manhongliu, Meifenghan, William W. Yu.. Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic-Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst // *Environ. Sci. Technol.* – V. 43. – 2009. – P. 2519–2524.

196. *Liu, M.*, Han M., Yu W. W. Hydrogenation of Chlorobenzene to Cyclohexane over Colloidal Pt Nanocatalysts under Ambient Conditions // *Environ. Sci. Technol.* – V. 43. – № 7. – 2009. – P. 2519–2524.

197. *Kojirou Fuku*, Keiji Hashimoto, Hiroshi Kominami. Photocatalytic reductive dechlorination of chlorobenzene to benzene in 2-propanol suspension of metal-loaded titanium (IV) oxide nanocrystals in the presence of dissolved sodium hydroxide // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 5118–5120.

198. K. Senevirathne, A. W. Burns, M. E. Bussell, S. L. Brock. Synthesis and Characterization of Discrete Nickel Phosphide Nanoparticles: Effect of Surface Ligation Chemistry on Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene // *Adv. Funct. Mater.* – V. 17. – 2007. – P. 3933–3939.
199. Celzard, A., Maréché J. F., Furdin G., Fierro V., Sayag C., Pielaszek J.. Preparation and catalytic activity of active carbon-supported Mo₂C nanoparticles // *Green Chem.* – V. 7. – 2005. – P. 784–792.
200. NiWO₄ nanoparticles: a promising catalyst for hydrodesulfurization / Yunfei Bi, Hong Nie, Dadong Li, Shuangqin Zeng, Qinghe Yang, Mingfeng Li // *Chem. Commun.* – V. 46. – 2010. – P. 7430–7432.
201. Khurana, J. M., Magoo D. Nickel Boride-Mediated Cleavage of 1,3-Dithiolanes: A Convenient Approach to Reductive Desulfurization // *Synthetic Communications.* – V. 40. – № 19. – 2003. – P. 2908–2913.
202. Jongerius A. L., Gosselink R. W., Dijkstra J., Bitter J. H., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M.. Carbon Nanofiber Supported Transition-Metal Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol // *Chem. Cat. Chem.* – V. 5. – 2013. – P. 2964–2972.
203. Kuhn, J. N., Huang W., Tsung Ch.-K., Zhang Y., Somorjai G. A. Structure Sensitivity of Carbon-Nitrogen Ring Opening: Impact of Platinum Particle Size from below 1 to 5 nm upon Pyrrole Hydrogenation Product Selectivity over Monodisperse Platinum Nanoparticles Loaded onto Mesoporous Silica // *J. Am. Chem. Soc.* – V. 130. – № 43. – 2008. – P. 14026–14027.
204. Shi, H., Gutierrez O. Y., Yang H., Browning N. D., Haller Ga. L., Lercher J. A. Catalytic Consequences of Particle Size and Chloride Promotion in the Ring-Opening of Cyclopentane on Pt/Al₂O₃ // *ACS Catal.* – V. 3. – 2013. – P. 328–338.
205. H. Zhiwei, C. Fang, K. Haixiao, Ch. Jing, X. Zhang, X. Chungu. Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation-Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis // *Chem. Mater.* – V. 20. – № 15. – 2008. – P. 5090–5099.
206. Qin, Y., Chen P., Duan J., Han J., Lou H., Zheng X., Hong H.. Carbon nanofibers supported molybdenum carbide catalysts for hydrodeoxygenation of vegetable oils // *RSC Adv.* – V. 3. – 2013. – P. 17485–17491.
207. N. Akifumi, M. Takato, M. Tomoo, Jitsukawaa Koichiro, Kaneda Kiyotomi. Unique catalysis of gold nanoparticles in the chemoselective hydrogenolysis with H₂: cooperative effect between small gold nanoparticles and a basic support // *Chem. Commun.* – V. 48. – 2012. – P. 6723–6725.
208. Fihri Aziz, Bouhrara Mohamed, Patil Umesh, Cha Dongkyu, Saih Youssef, Polshettiwar Vivek. Fibrous Nano-Silica Supported Ruthenium (KCC-1/Ru): A Sustainable Catalyst for the Hydrogenolysis of Alkanes with Good Catalytic Activity and Lifetime // *ACS Catal.* – V. 2. – № 7. – P. 1425–1431.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, I. I. Budko

NANODISPERSED PARTICLES IN CATALYSIS: PREPARATION AND USING IN HYDROGENATION AND REDUCTION REACTIONS (A REVIEW)

Volgograd state technical university

Abstract: The review concerns catalysis of hydrogenation and reduction reactions by metal and their derivatives nanoparticles. General methods for nanoparticles with different structures preparation and reactions of alkenes, alkynes, arenes hydrogenation and reduction of nitroarenes, carbonyls, carboxylic acids derivatives, reactions of desulphurization and hydrogenolysis, catalized by nanodispersed particles are reviewed.

Keywords: catalysis, hydrogenation and reduction reactions, nanoparticles.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

547.471; 543.51

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н. Савельев, Е.А. Потаенкова, А. К. Шилин

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ БРОМАДАМАНТАНОМ *ОРТО*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Разработан способ алкилирования *о*-фенилендиамин бромадамантаном и найдены оптимальные условия синтеза, позволяющие получать целевое соединение с высоким выходом и чистотой.

Ключевые слова: алкилирование, бромадамантан, *о*-фенилендиамин.

Широко известно, что многие функциональные производные адамантана проявляют различные виды биологической активности [1–3]. Так, в ранних работах по синтезу алкил(арил)-адамантанов показано проявление широкого спектра фармакологической активности данных соединений [2]. В связи с этим исследования в области синтеза новых производных адамантана и совершенствование технологии получения уже известных соединений являются актуальной задачей [3]. Так, в работах [4–7] были исследованы закономерности получения ароматических производных адамантана взаимодействием 1,3-дегидроадамантана с различными производными бензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структуру 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола и его индивидуальность подтверждали следующими методами анализа.

ПМР-спектры снимали на ЯМР-спектрометре («Varian») «Mercury-300 ВВ», внутренний стандарт – ГМДС, частота – 300,73 МГц, растворитель – CCl₄.

Хроматомасс-спектральный анализ проводили на приборе «Saturn 2100 T/G C3900».

Синтез 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола.

Способ 1. В трехгорловую колбу объемом 250 мл, снабженную перемешивающим устройством, холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром загружают 21,5 г (0,1 моль) 1-бромадамантана и 32,4 г (0,3 моль) *о*-фенилендиамин. Реакционную массу нагревают до

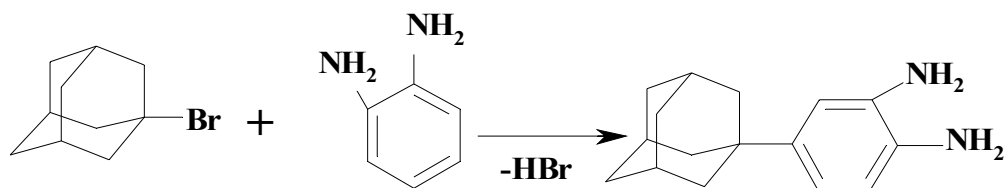
температуры 170–180 °С и перемешивают в течение 8 часов. После этого реакционную массу охлаждают, прибавляют 100 мл 15 % HCl и 2 г активированного угля, нагревают в течение двух часов. Затем фильтруют на фильтре Шотта. Маточный раствор экстрагируют толуолом, водный слой подщелачивают 50 мл 20 %-го раствора NaOH и экстрагируют три раза по 50 мл толуола. Органический слой сушат Na₂SO₄, толуол отгоняют и продукт перегоняют под вакуумом; T_{кип} 223–225 °С/ 4 мм.рт.ст. Выход 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола 18,1 г (76 % от теоретического). Содержание основного вещества по данным хроматомасс-спектрологии составляет 99,3 %. Масс-спектр 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола m/e (I_{отн}): M⁺242 (100%); 199 (2 %); 186 (5%); 185 (19%); 183 (1%); 182 (1%); 135 (1%); 170 (1%); 169 (5%); 168 (22%); 149 (1%); 148 (6%); 141 (2%); 133 (2%); 132 (1%); 130 (2%); 121 (3%); 117 (1%); 116 (1%); 115 (2%); 108 (2%); 104 (3%); 103 (2%); 94(1%); 93 (1%); 91 (2%); 80 (1%); 79 (2%); 78 (1%); 77 (4%); 67 (2%); 65 (1%); 63 (1%); 53 (2%); 52 (1%); 51 (2%); 50 (1%); 41 (2%).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 6,659–6,579 (м., 3H, C₆H₅), 3,250 (уш. с., 4H, NH₂), 1,997–1,679 (м., 15H, Ad).

Способ 2. Синтез проводят аналогично синтезу в способе 1 за исключением использования уменьшенного до 21,6 г (0,2 моля) *о*-фенилендиамин. Выход 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола 13 г (55 % от теоретического).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее авторами [8] был описан способ получения 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола, состоящий из трех стадий. К основным недостаткам данного способа синтеза можно отнести многостадийность, образование большого количества кислых стоков вследствие использования в качестве растворителя уксусной кислоты, а в качестве нитрующего агента – азотной кислоты. Кроме этого, в указанном способе в качестве растворителя используется высокотоксичный нитробензол, а восстановление проводится водородом под избыточным давлением на никеле Ренея.



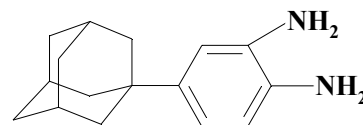
Высокая региоселективность процесса адамантирования *o*-фенилендиамина наиболее вероятно объясняется согласованным влиянием двух аминогрупп, а также невысокой поляризованностью связи C-Br в переходном состоянии. Адамантирование *o*-фенилендиамина в *орто*-положение существенно затруднено в связи со стерическим фактором. Совместное согласованное влияние вышеперечисленных факторов приводит к протеканию процесса C-адамантирования в *пара*-положение, т. е. по атому углерода, имеющему максимальную электронную плотность.

Для обоснования оптимальных условий проведения реакции авторами исследовано влияние температуры, времени проведения реакции и соотношения 1-бромадамантан: *o*-фенилендиамин на выход целевого продукта.

При исследовании влияния температуры на выход 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола установлено, что проведение реакции при температурах ниже 180 °С в течение 8 часов удается получить выход целевого продукта не больше 15–20 %. Невысокий выход целевого продукта связан с низкой конверсией исходного бромадамантана. При температурах выше 180 °С наблюдается осмоление реакционной массы и выход целевого продукта также значительно снижается.

Проведение процесса при температуре 180 °С в течение 8 часов удается получить 4-(1-ада-

мантил)-1,2-диаминобензола общей формулы:



путем взаимодействия 1-бромадамантана с *o*-фенилендиамином при температуре 180 °С в атмосфере азота в течение 8 часов при мольном соотношении 1-бромадамантан: *o*-фенилендиамина 1:2–3.

Синтез проводили по нижеприведенной схеме:

мантил)-1,2-диаминобензола с выходом 76 %. При исследовании влияния времени протекания реакции на выход целевого продукта установлено, что снижение времени уменьшает выход целевого продукта, а увеличение времени реакции не приводит к повышению выхода 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола.

При исследовании влияния мольного соотношения реагентов на выход целевого продукта установлено, что проведение реакции при мольном соотношении 1-бромадамантана: *o*-фенилендиамина 1:1,5 и температуре проведения синтеза 180 °С наблюдается снижение выхода до 36 % вследствие неполной конверсии 1-бромадамантана из-за дезактивации *o*-фенилендиамина в связи с образованием бромгидрата *o*-фенилендиамина. При увеличении избытка *o*-фенилендиамина до двукратного выход целевого продукта увеличивается до 55 %, а при соотношении 1-бромадамантана: *o*-фенилендиамин на 1:3 выход 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола достигает максимального значения и составляет 76 %. При дальнейшем увеличении избытка *o*-фенилендиамина по отношению к 1-бромадамантану больше чем в три раза и температуре проведения синтеза 180 °С наблюдается снижение выхода вследствие сложности разделения продукта реакции и исходного *o*-фенилендиамина.

Таким образом, исследованы закономерности алкилирования бромадамантаном *орто*-

фенилендиамин и найдены оптимальные условия синтеза. Разработанный способ получения 4-(1-адамантил)-1,2-диаминобензола позволяет получать целевое соединение в одну стадию с хорошим выходом и чистотой, без использования высокотоксичного растворителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Plakholnik, V. A.* Synthesis and Antiviral Activity of N-Substituted Aminoadamantanes / V. M. Plakhotik, V. Yu. Kovtun, N. A. Leont'eva, I. G. Petrova // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 1982. – Vol. 16. – № 7. – P. 534–538.
2. *Морозов, И. С.* Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия. – 2001. – 320 с.
3. *Новиков, И. А.* Синтез и исследование новых 2-[(1-адамантил)алкил]амино-6-метил-4(3Н)-пиримидинонов – перспективных иммуномодулирующих агентов / И. А. Новиков, Б. С. Орлинсон, М. Б. Навроцкий, Е. Н. Савельев // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 17–19.
4. *Попов, Ю. В.* Синтез 2-фениламино-2-цианоадамантина и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимица // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2008. – Т. 1. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 46–49.
5. *Бутов, Г. М.* Кислотно-каталитическое взаимодействие 1,3-дегидроадамантина с алкилбензолами / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2007. – Т. 5. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 27–29.
6. *Бутов, Г. М.* Взаимодействие 1,3-дегидроадамантина и его гомологов с производными бензола / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. А. Камнева // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2007. – Т. 5. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 34–36.
7. *Попов, Ю. В.* Синтезы на основе 1-бром-4-оксоадамантина / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, М. Кхаммо // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2007. – Т. 5. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 36–39.

8. *Зурабшвили, Д. С.* Синтез и превращения некоторых 5(6)-(1-адамантил)бензимидазолов / Д. С. Зурабшвили, М. О. Ломидзе, А. О. Весквет, У. Кацмайер // *Химия гетероциклических соединений*. – 2008. – № 8. – С. 1172–1182.

REFERENCES

1. *Plakholnik, V. A.* Synthesis and Antiviral Activity of N-Substituted Aminoadamantanes / V. M. Plakhotik, V. Yu. Kovtun, N. A. Leont'eva, I. G. Petrova // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 1982. – Vol. 16. – № 7. – P. 534–538.
2. *Morozov, I. S.* Farmakologija adamantanov / I. S. Morozov, V. I. Petrov, S. A. Sergeeva. – Volgograd: Volgogradskaja med. akademija. 2001. – 320 s. [in Russian]
3. Sintez i issledovanie novyx 2-[(1-adamantil)alkil]amino-6-metil-4(3N)-pirimidinonov –perspektivnyx immunomodulirujux agentov / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, M.B. Navrockij, E.N. Saveljev// *Izvestija VolgGTU: mezhvuz.sb. nauch.st. № 1/ VolgGTU*. – Volgograd, 2005. – S.17-19. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp.1). [in Russian]
4. *Popov, Yu. V.* Sintez 2-fenilamino-2-cianoadamantana i ego proiz-vodnyx / Ju.V. Popov, V.M. Mochov, O.Ju.Zimina// *Izvestija VolgGTU: mezhvuz.sb.nauch.st. T.1 № 5/ VolgGTU*. – Volgograd, 2008. – S.46-49. – (Ser. «Ximijaitexnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp.5). [in Russian]
5. *Butov, G. M.* Kislотно-kataliticheskoe vzaimodejstvie 1,3-degidroadamantana s alkilbenzolami / G.M. Butov, V.M. Mochov, E.A. Kamneva// *Izvestija VolgGTU: mezhvuz.sb.nauch.st. T.5 №4/ VolgGTU*. – Volgograd, 2007. – S.27-29. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp.4). [in Russian]
6. *Butov, G. M.* Vzaimodejstvie 1,3-degidroadamantana i ego gomolo-gov s proizvodnymi benzola / G.M. Butov, V.M. Mochov, E.A. Kamneva// *Izvestija VolgGTU: mezhvuz.sb.nauch.st. T.5 №4/ VolgGTU*. – Volgograd, 2007. – S.34-36. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp.4). [in Russian]
7. *Popov, Yu. V.* Sintezы na osnove 1-brom-4-oksoadamantana / Ju.V. Popov, V.M. Mochov, M. Khammo// *Izvestija VolgGTU: mezhvuz.sb.nauch.st. T.5 №4/ VolgGTU*. – Volgograd, 2007. – S.36-39. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp.4). [in Russian]
8. *Zurabishvili, D. S.* Sintez i prevrachenija nekotoryx 5(6)-(1-adamantil)benzimidazolov / D. S. Zurabishvili, M. O. Lomidze, A. O. Vesket, U. Kacmajer // *Ximija geterociklicheskix soedinenij*. – 2008. – № 8. – S. 1172–1182. [in Russian]

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, E. N. Savelyev, E. A. Potaenkova, A. K. Shilin

INVESTIGATION OF THE ALKYLATION PROCESS O-PHENYLENEDIAMINE BY BROMADAMANTANE

Volgograd State Technical University

Abstract. Method of the alkylation o-phenylenediamine by bromadamantane has been developed. It was determined the optimal synthesis conditions that were allowed to produce the desired compound in high yield and purity.

Keywords: alkylation, bromadamantane, o-phenylenediamine.

УДК 547.599.1/4

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, И. И. Будко

О РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АДАМАНТАНОНА-2 С АМИНАМИ
В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

В результате синтеза установлено, что первичные амины конденсируются с адамантаном-2 в нейтральных условиях в присутствии наночастиц меди или никеля, используемых в качестве катализатора. Показано, что в реакцию вступают алкиламины и стерически не затрудненные гомологи анилина. Обсуждается вероятный механизм катализа. Реакция протекает в мягких условиях и может быть использована в качестве удобного синтетического метода получения некоторых кетиминов.

Ключевые слова: конденсация, катализ, наночастицы меди и никеля, амины, кетоны, кетимины.

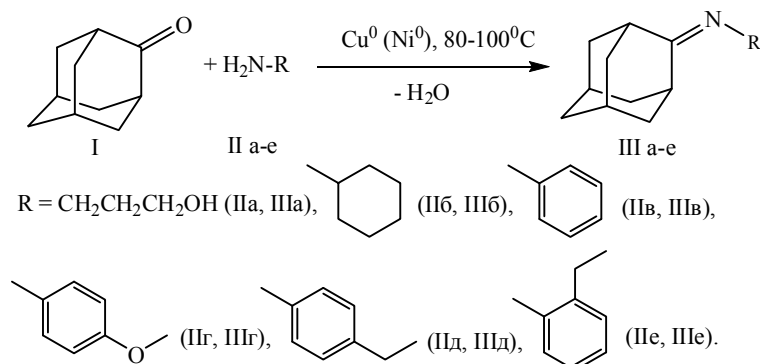
Реакция конденсации карбонильных соединений с первичными аминами является хорошо изученной и широко используется для образования связей углерод-азот. Эта реакция является промежуточной и при получении вторичных аминов по реакции гидроаминирования карбонильных соединений. Ранее авторами был разработан способ гидрирования альдиминов и кетиминов, которые являются промежуточными продуктами в указанной реакции, водородом при атмосферном давлении с использованием в качестве катализатора ультрадисперсного никеля [1]. Однако для проведения гидроаминирования требуется провести на аналогичном катализаторе и первую стадию – конденсацию карбонильных соединений с аминами. С целью разработки одностадийного способа синтеза вторичных аминов по реакции гидроаминирования альдегидов и кетонов авторами осуществлен поиск нанодисперсного катализатора, позволяющего проводить стадию конденсации карбонильного соединения с первичными аминами.

Известно, что наночастицы металлов или их оксидов способны катализировать некоторые реакции конденсации. В частности, осуществлено алкилирование кетонов спиртами на наночастицах палладия, нанесенных на полимеры в присутствии гидроксида бария [2]. Наночастицы палладия катализируют также реакцию алкилирования галогенаренов аминами [3] и алли-

лацетата [4]. Конденсация альдегидов с производными индола на наночастицах двуокиси титана описана в работе [5]. Реакция Михаэля проведена в присутствии наночастиц меди в среде ионной жидкости [6]. Наночастицы меди катализируют реакцию получения триазолов [7]. Наночастицы меди ранее были использованы и для проведения в мягких условиях реакции Лейкарта-Валлаха [8], также протекающей через стадию образования иминов, что говорит о перспективности использования меди в качестве катализатора образования связи C=N.

В качестве карбонильного соединения был взят адамантанон-2, конденсация которого с аминами в некаталитических условиях, а так же при основном катализе не протекает. Для осуществления процесса конденсации данного кетона необходим кислый катализатор, в качестве которого ранее использовалась толуолсульфокислота [9].

Катализатором в изучаемой реакции выступали наночастицы никеля и меди, способные образовывать коллоидные растворы в воде и в ряде органических растворителей. Металлы не содержали кислотных или основных примесей, что гарантировало чистоту эксперимента. Конденсация адамантанона-2 (I) с аминами II (a-e) из ряда: анилин, 2- и 4-этиланилин, 4-метоксианилин, циклогексиламин, 3-аминопропанол проводили в среде кипящего бензола или ксилола в присутствии каталитических количеств коллоидной меди.



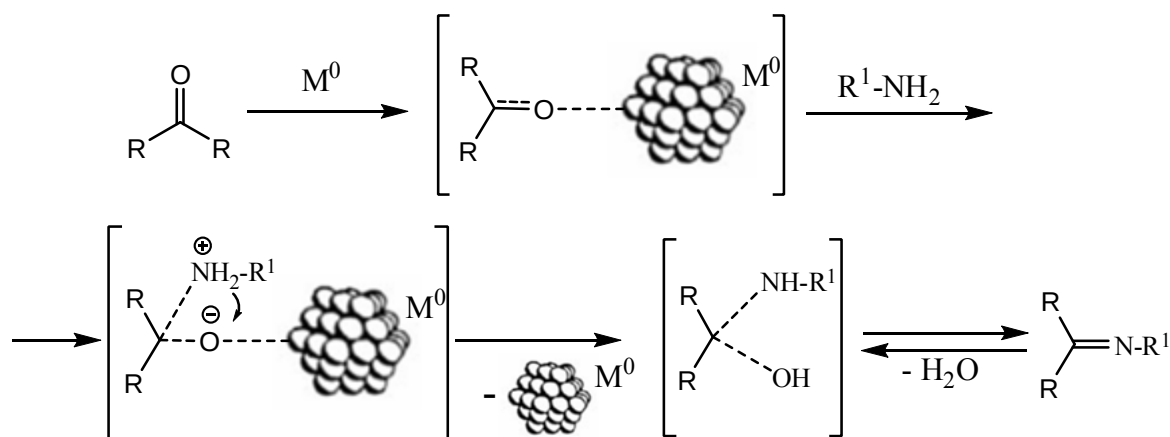
Установлено, что прибавление новых порций катализатора к реакционной смеси ускоряет выделение воды, что подтверждает каталитическое действие ультрадисперсных порошков металла. Образование иминов в нейтральных (не кислотных или основных) условиях интересно как с точки зрения механизма взаимодействия, так и с практической точки зрения. Данный тип катализа может быть применим для конденсации веществ, содержащих лабильные группы в кислых или основных условиях.

Обнаружена зависимость протекания реакции от строения производных анилина: незамещенный анилин реагирует с адамантаном-2 со скоростью, соизмеримой с использованием толуолсульфокислоты, в то время как 4-замещенные анилины образуют кетимины-2 со значительно меньшей скоростью, а реакция 2-этиланилина и адамантана-2 завершается лишь за 18–20 часов. При этом следует отметить, что осуществить реакцию адамантана-2 с 1-нафтиламином не удалось вовсе как с использованием наночастиц меди, так и никеля. Данные

факты свидетельствуют о пространственном факторе, затрудняющем протекание реакции между стерически-затрудненными реагентами на поверхности наночастиц металла по сравнению с гомогенным катализом H^+ .

Состав и строение кетиминов III (а-е) подтвержден спектроскопией ЯМР¹H, свойства известных соединений соответствуют литературным данным [9, 10].

Механизм катализа наночастицами меди можно объяснить свойствами наночастиц, отличающимися от свойств макрочастиц металла. В кристаллических частицах, содержащих от 10 до 10^4 атомов металла (M^0), значительная часть атомов поверхности имеет заниженное координационное число (границы и вершины кристалла). Это приводит к повышенной способности данных центров к координации с полярными группами органических молекул. Исходя из того, что для конденсации адамантана-2 с аминами требуется кислый катализатор, координация катализатора протекает именно с кислородом карбонильной группы кетона.



В этом случае объясним стерический фактор замедления или прекращения реакции конденсации при использовании замещенных анилинов или 1-нафтиламина — значительная по размерам наночастица металла экранирует возбужденную карбонильную группу от атаки объемного амина. Эта особенность реакции в свою очередь может быть использована в органическом синтезе для проведения селективной конденсации с кетонами диаминов, имеющих различные по степени экранированности аминогруппы — реакция пройдет по более доступной для атаки аминогруппе.

Таким образом, разработан удобный препаративный способ конденсации кетонов и аминов в нейтральной среде, протекающий в мяг-

ких условиях и приводящий к образованию кетиминов с высоким выходом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-(Трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденамино)-пропанол-1 (IIIa). В круглодонную колбу, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают смесь 5 г (0,033 моль) адамантана-2, 3 г (0,04 моль) 3-аминопропанола, 15 мл бензола, 0,1 г наночастиц меди и нагревают в течение 20 минут, при этом отгоняется 1,5 мл воды. Затем растворитель и избыток 3-аминопропанола отгоняют, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 200–202 °С/ 30 мм.рт.ст. Получают 3,1 г (0,018 моль, 61 %) 3-(трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденамино)-

пропанола-1. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,34 – 1,96 м (14H, 2-адамантил, CH₂), 2,06 с (1H, 2-адамантил), 2,23 с (1H, 2-адамантил), 2,46–2,60 м (2H, CH₂-N), 3,41 с (1H, OH), 3,57–3,77 м (2H, –CH₂O).

N-Трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденцикло-гексанами́н (IIIб).

С п о с о б 1. Аналогично IIIа, из 2,3 г (0,015 моль) адамантанона-2, 1,5 г (0,015 моль) циклогексиламина, 15 мл бензола, 0,1 г наночастиц меди при кипячении в течение 2 часов и отгонке 0,27 мл воды после выделения получают 3,2 г (0,0136 моль, 91 %) *N*-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденциклогексанамина, т. кип. 165–167 °C/30 мм.рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ , м. д.: 1,17–2,94 м (14H, 2,2-Ad, 10H, циклогексил), 3,14–3,20 м (1H, –CH=N=).

С п о с о б 2. Аналогично IIIа, 2,3 г (0,015 моль) адамантанона-2, 1,5 г (0,015 моль) циклогексиламина, 15 мл бензола и 1 мл коллоидного раствора наночастиц никеля в пропаноле-2 кипятят 2 часа, после выделения получают 3,2 г (0,014 моль, 91 %) 2-адамантилиденциклогексиламина, т. кип. 165–167 °C/30 мм.рт.ст.

N-Трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденанилин (IIIв).

С п о с о б 1. Аналогично IIIа, из 5 г (0,033 моль) адамантанона-2, 1,7 мл (0,04 моль) анилина, 15 мл о-ксилола и 0,1 г наночастиц меди при нагревании в течение 5 часов и отгонке 0,54 мл воды, после выделения получают 2,1 г (0,023 моль, 70 %) *N*-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденанилина, т. кип. 203–204 °C/30 мм.рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ , м. д.: 1,76–1,99 м (12H, 2-адамантил), 2,63 д (2H, Ph, J = 10,2 Гц), 6,52 д (2H, Ph, J = 7,8 Гц), 6,83 т (1H, Ph, J = 14,7 Гц), 7,11 т (2H, Ph, J = 15,6 Гц).

С п о с о б 2. Аналогично IIIа, из 5 г (0,033 моль) адамантанона-2, 1,7 мл (0,04 моль) анилина, 15 мл о-ксилола и 1 мл коллоидного раствора наночастиц никеля в изо-пропаноле при нагревании в течение 5 часов и отгонке 0,54 мл воды, после выделения получают 5,8 г (0,0257 моль, 78 %) *N*-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденанилина, т. кип. 202–204 °C/30 мм.рт.ст.

4-Метокси-*N*-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденанилин (IIIг). Аналогично IIIа, из 5 г (0,033 моль) адамантанона-2, 7,5 мл (0,05 моль) *p*-анизидина, 15 мл бензола, 0,1 г наночастиц меди при кипячении в течение 8 часов и отгонке 0,54 мл воды после выделения получают 8 г (0,03 моль, 91 %) 4-метокси-*N*-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденанилина, т. кип. 210–212 °C/30 мм.рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ , м. д.: 1,69–1,96 м (14H, 2-адамантил), 3,65 с (3H, OCH₃), 6,39 д (2H, Ph, J=15 Гц), 6,65 д (2H, Ph, J=6,9 Гц).

4-Этил-*N*-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденанилин (IIIд). Аналогично IIIа, из смеси 5 г (0,033 моль) адамантанона-2, 7,5 мл (0,062 моль) 4-этиланилина, 15 мл о-ксилола, 0,1 г наночастиц меди. при нагревании в течение 5 часов и отгонке 0,54 мл воды, после выделения получают 6,3 г (0,0247 моль, 75 %) 4-этил-*N*-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденанилина, т. кип. 205–206 °C/30 мм.рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,14 т (3H, CH₃, J=14,7 Гц), 1,66–1,94 м (12H, 2-адамантил), 2,47–2,5 м (2H, –CH₂), 2,58 с (1H, 2-адамантил), 2,65 с (1H, 2-адамантил), 6,44 д (2H, Ph, J=9 Гц), 6,92 д (2H, Ph, J=8,1 Гц).

2-Этил-*N*-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденанилин (IIIе). Аналогично IIIа, из 5 г (0,033 моль) адамантанона-2, 7,5 мл (0,06 моль) 4-этиланилина, 15 мл бензола, 0,1 г наночастиц меди при нагревании в течение 20 часов и отгонке 0,54 мл воды после выделения получают 5,8 г (0,0229 моль, 69,5 %) 2-Этил-*N*-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дец-2-илиденанилина, т. кип. 208–210 °C/30 мм.рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,07 т (3H, CH₃, J=15,3 Гц), 1,71–1,94 м (14H, 2-адамантил), 2,35–2,43 м (2H, CH₂), 6,33 д (1H, Ph, J=7,5 Гц), 6,77 т (1H, Ph, J=14,4 Гц), 6,90 т (1H, Ph, J=15 Гц), 6,98 д (1H, Ph, J=7,8 Гц).

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записаны на приборе «Varian Mercury-300» (рабочая частота – 300 МГц). В качестве растворителя использовался четырехлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мохов, В. М. Гидрирование связи C=N водородом в присутствии коллоидного никеля / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Буй Фук // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 19 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 32–34.
2. Yamada, Y. M. A. A Solid-Phase Self-Organized Catalyst of Nanopalladium with Main-Chain Viologen Polymers: α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols / Y. M. A. Yamada, Y. Uozumi // Org. Lett. – 2006. – V. 8, № 7. – P. 1375–1378.
3. Kogan, V. Carbon-Carbon and Carbon-Nitrogen Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles Derived from a Palladium Substituted Keggin-Type Polyoxometalate / V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Popovitz-Biro, R. Neumann // Org. Lett. 2002. – V. 4, № 20. – P. 3529–3532.
4. Adak, L. Palladium Nanoparticle-Catalyzed C-N Bond Formation. A Highly Regio- and Stereoselective Allylic Amination by Allyl Acetates / L. Adak, K. Chattopadhyay, B. C. Ranu // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74. – P. 3982–3985.
5. Rahimizadeh, M. TiO₂ nanoparticles: an efficient heterogeneous catalyst for synthesis of bis(indolyl)methanes under solvent-free conditions / M. Rahimizadeh, Z. Bakhtiarpoor, H. Eshghi, M. Pordel, G. Rajabzadeh // Monatsh. Chem. – 2009. – V. 140. – P. 1465–1469.

6. Singh, P. Copper Nanoparticles in Ionic Liquid: An Easy and Efficient Catalyst for Selective Carba-Michael Addition Reaction / P. Singh, K. Kumari, A. Katyal, R. Kalra, R. Chandra // *Catal. Lett.* – 2009. – V. 127. – P. 119–125.

7. In Soo Park. Heterogeneous Copper Catalyst for the Cycloaddition of Azides and Alkynes without Additives under Ambient Conditions / In Soo Park, Min Serk Kwon, Youngkwon Kim, Jae Sung Lee, Jaiwook Park // *Org. Lett.* – 2008 – V. 10, № 3. – P. 497–500.

8. Мохов, В. М. Модификация реакции Лейкарта-Валлаха с использованием катализа наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 64–69.

9. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамнтана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Н. А. Танкабекян, О. Ю. Сафронова // *Журнал прикладной химии.* – 2012. – Т. 85, № 9. – С. 1474–1481.

10. Попов, Ю. В. Синтез 2-фениламино-2-цианоадамнтана и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зимица // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 46–49.

REFERENCES

1. Mokhov, V. M. Gidrirovaniye svyazi C=N vodorodom v prisutstvii kolloidnogo nikelya / Mokhov V.M., Popov Yu.V., Chan Buj Fuk // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 19 / VolgGTU.* – Volgograd, 2013. – P. 32–34. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V.11). [in Russian]

2. Yamada, Y. M. A. A Solid-Phase Self-Organized Catalyst of Nanopalladium with Main-Chain Viologen Polymers: α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols / Y. M. A. Yamada, Y. Uozumi // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8, № 7. – P. 1375–1378.

3. Kogan, V. Carbon-Carbon and Carbon-Nitrogen Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles Derived from a Palladium Substituted Keggin-Type Polyoxometalate / V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Popovitz-Biro, R. Neumann // *Org. Lett.* 2002. – V. 4, № 20. – P. 3529–3532.

4. Adak, L. Palladium Nanoparticle-Catalyzed C-N Bond Formation. A Highly Regio- and Stereoselective Allylic Amination by Allyl Acetates / L. Adak, K. Chattopadhyay, B. C. Ranu // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – P. 3982–3985.

5. Rahimizadeh, M. TiO₂ nanoparticles: an efficient heterogeneous catalyst for synthesis of bis(indolyl)methanes under solvent-free conditions / M. Rahimizadeh, Z. Bakhtiarpoor, H. Eshghi, M. Pordel, G. Rajabzadeh // *Monatsh. Chem.* – 2009. – V. 140. – P. 1465–1469.

6. Singh, P. Copper Nanoparticles in Ionic Liquid: An Easy and Efficient Catalyst for Selective Carba-Michael Addition Reaction / P. Singh, K. Kumari, A. Katyal, R. Kalra, R. Chandra // *Catal. Lett.* – 2009. – V. 127. – P. 119–125.

7. In Soo Park. Heterogeneous Copper Catalyst for the Cycloaddition of Azides and Alkynes without Additives under Ambient Conditions / In Soo Park, Min Serk Kwon, Youngkwon Kim, Jae Sung Lee, Jaiwook Park // *Org. Lett.* – 2008 – V. 10, № 3. – P. 497–500.

8. Mokhov, V. M. Modifikatsiya reakcii Lejkarta-Vallaha s ispol'zovaniem kataliza nanochastitsami medi / Mokhov V.M., Popov Yu.V., Chan Than' V'et. // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU.* – Volgograd, 2010. – P. 64–69. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 7). [in Russian]

9. Popov, Yu. V. Synthesis of 2-Amino-2-cyanoadamantane and Its Derivatives / Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, N. A. Tanakabekyan, O. Yu. Safronova // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2012. – V. 85, № 9. – P. 1387–1394.

10. Popov, Yu. V. Sintez 2-fenilamino-2-cianoaadamantana i ego pro-izvodnykh / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, O.Yu. Zimiца // *Izvestiya Volgograd-skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU.* – Volgograd, 2008. – P. 46–49. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 5). [in Russian]

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, I. I. Budko

ABOUT REACTION OF ADAMANTANONE-2 CONDENSATION WITH AMINES
IN PRESENCE OF ULTRADISPERSED METAL PARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered, that primary amines undergo condensation with adamantanone-2 in neutral conditions in presence of nickel or copper nanoparticles, used as catalysts. Found, that in reaction undergoes alkylamines and sterically unhindered aniline homologs. A possible mechanism of catalysis is discussed. The reaction proceeds in mild conditions and may be used, as useful synthetic method of some ketimines preparation.

Keywords: condensation, catalysis, nickel, copper nanoparticles, amines, ketones, ketimines.

УДК 547.599.1/4

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, И. И. Будко

**ПРЯМОЕ АМИДИРОВАНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
ПЕРВИЧНЫМИ И ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ
В ПРИСУТСТВИИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Обнаружена возможность проведения реакции прямого амидирования карбоновых кислот аминами в нейтральных условиях в присутствии в качестве катализатора наночастиц меди. Обсуждается вероятный механизм катализа. Реакция протекает в мягких условиях и может быть использована в качестве удобного синтетического метода получения некоторых амидов кислот.

Ключевые слова: амидирование, катализ, наночастицы меди, амины, карбоновые кислоты, амиды.

Реакция получения амидов карбоновых кислот является одной из распространенных в органическом синтезе. Получение амидов может осуществляться различными способами, наиболее широко применяемый из которых заключается в превращении карбоновой кислоты в хлорангидрид с его дальнейшим взаимодействием с аммиаком или амином [1]. Однако для получения хлорангидридов кислот используются такие соединения, как фосген, хлористый тионил или хлориды фосфора, что наряду со стадийностью синтеза является недостатком данного метода. В связи с этим более перспективным методом получения амидов является прямое амидирование карбоновых кислот, минуя стадию образования хлорангидрида. Известно получение незамещенных амидов карбоновых кислот пиролизом их аммонийных солей [2, 3], однако высокие температуры накладывают ограничения на применение данного метода. Прямое амидирование первичными или вторичными аминами характерно лишь для низших карбоновых кислот. Например, муравьиная кислота при 70 °С и катализе оксидом или хлоридом цинка, а также металлическим индием подвергается амидированию вторичными аминами с выходом 73–99 % [4]. Для катализа амидирования ряда производных бензойной кислоты бензиламином или морфолином в условиях азеотропной отгонки воды применялись гетерополиоксикислоты (8–18 % масс) [5]. Длинноцепочечные карбоновые кислоты и амины образуют амиды при катализе мезопорным силикагелем МСМ-41 (20 % масс) при повышенных температурах [6].

В качестве катализаторов прямого амидирования использовались также триалкоксибораны при микроволновом облучении [7], соли переходных металлов и комплексы циркония

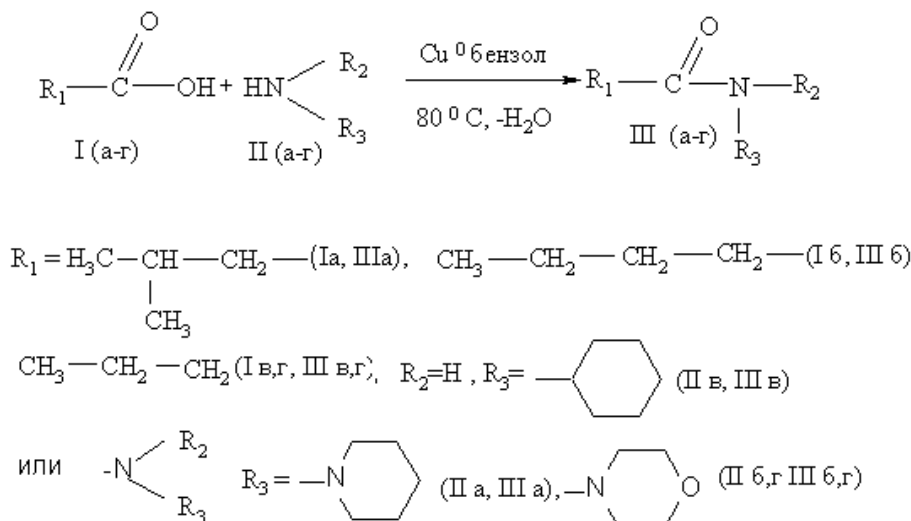
при 110 °С в толуоле [8], борная кислота [9] или арилборные кислоты [10, 11], активированные гранулы окиси алюминия (10 % масс, 140 °С) [12], трифенилстибиноксид совместно с сульфидом фосфора [13], $(F_2SNEt_2)BF_4$ [14], изопророксид титана [15]. В большинстве случаев катализаторами амидирования являются протонные кислоты или кислоты Льюиса. Известно, что для некаталитического синтеза амидов взаимодействием карбоновых кислот с аминами требуется нагрев до температур не ниже 160–180 °С [16]. Отмечается, что недостатком данного метода является невозможность использования в качестве исходных веществ термически нестабильных соединений.

Известно, что наночастицы палладия, нанесенные на полимеры в присутствии гидроксида бария способны катализировать алкилирование кетонов спиртами [17]. Наночастицы палладия катализируют также реакцию алкилирования галогенаренов аминами [18]. Коллоидные частицы никеля и кобальта использованы для алкилирования аминов спиртами [19]. Наночастицы меди ранее были использованы и для проведения в мягких условиях реакции Лейкарта-Валлаха [20], что говорит о перспективности использования меди в качестве катализатора образования связи углерод-азот.

Авторами успешно проведен синтез амидов взаимодействием карбоновых кислот с первичными и вторичными аминами в присутствии нейтрального коллоидного медного катализатора. В качестве исходных карбоновых кислот были использованы масляная, валериановая и изовалериановая кислоты, в качестве исходных аминов – морфолин, пиперидин, циклогексиламин. Реакция амидирования проводилась в среде бензола при 80 °С и мольном соотношении кислота: амин 1:1–1.2 в присут-

ствии наночастиц меди с азеотропной отгонкой реакционной воды. При смешении кислот и аминов наблюдался экзотермический эффект реакции образования солей. Использование эквимольного количества амина или его небольшого избытка гарантировало отсутствие

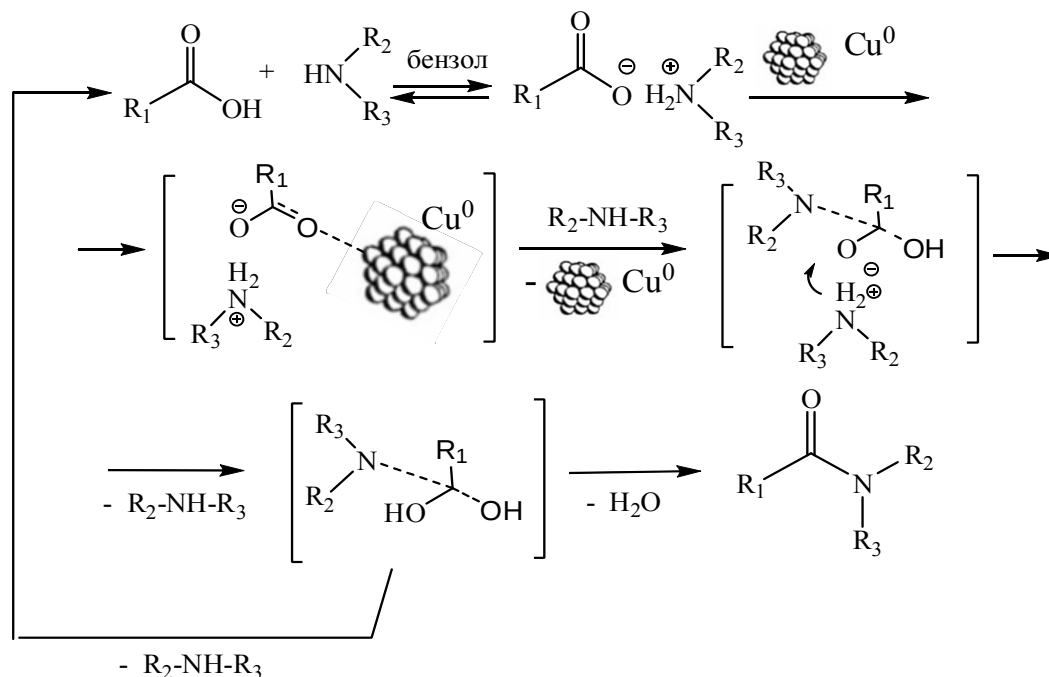
кислотного катализа данной реакции. Найдено, что в данных условиях протекает реакция амидирования кислот с количественным выходом по выделившейся реакционной воде. Выход амидов после выделения перегонкой составлял 78–90 %.



Установлено, что прибавление новых порций катализатора к реакционной смеси ускоряет выделение воды, что подтверждает каталитическое действие коллоидной меди. Обнаружено, что на скорость протекания реакции амидирования оказывает сильное влияние основность использованного амина. Так, реакции с участием пиперидина и циклогексиламина протекают значительно быстрее (2–2,5 часа) по сравнению с морфолином (6–8 часов). Реакция с анилином проходила с конверсией по выделившейся воде 50 % за 10–12 часов. Также влияет строение карбоновой кислоты: кислоты линейного строения достаточно быстро взаимодействуют с пиперидином, в то время как 1-адамантанкарбоновая кислота за 12 часов образует пиперидид с конверсией 40–50 % по выделившейся воде. Состав и строение амидов III (a-r) подтвержден спектроскопией ЯМР¹H.

Образование амидов кислот в нейтральных условиях и при невысокой температуре пред-

ставляет интерес с точки зрения вероятного механизма взаимодействия. Предположительно, механизм катализа реакции амидирования можно объяснить свойствами кристаллических частиц. В частицах, содержащих незначительное число атомов металла (M^0), часть атомов поверхности частицы находится на ребрах или вершинах кристалла и имеет пониженное координационное число. Это приводит к повышенной способности данных центров к координации с полярными группами органических молекул. По предположению авторов, координация катализатора протекает с кислородом карбонильной группы соли кислоты. В ходе исследований обнаружено, что небольшой избыток амина (5–10 мольн. %) ускоряет выделение воды. Это говорит в пользу предположения, что процесс синтеза амида протекает не как дегидратация соли карбоновой кислоты, а как процесс присоединения амина по карбонильной группе данной соли.



Образование координационной связи между металлической медью и кислородом карбонильной или эфирной групп предполагается и в работе [21].

Косвенным подтверждением протекания атаки карбонильной группы амином является прямая зависимость скорости выделения реакционной воды от основности амина. Протеканием данного механизма можно объяснить и невысокую скорость амидирования стерически затрудненных кислот, в частности, 1-адамантанкарбоновой – значительная по размерам наночастица металла не может эффективно координировать со стерически экранированной карбонильной группой аммонийной соли кислоты.

Таким образом, разработан удобный препаративный способ одностадийного получения амидов карбоновых кислот, протекающий в относительно мягких условиях с высоким выходом целевых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Метил-1-(морфолин-4-ил)бутан-1-он (IIIa). В круглодонную колбу, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружают смесь 10 г (0,1 моль) 3-метилбутановой кислоты, 8,7 г (0,1 моль) морфолина, 15 мл бензола, 0,1 г наночастиц меди и нагревают в течение 3 часов, при этом отгоняется 1,8 мл (0,1 моль) воды. Затем отгоняют растворитель остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 120–122 °С/ 30 мм.рт.ст. Получа-

ют 9,3 г (0,056 моль, 60 %) 3-метил-1-(морфолин-4-ил)бутан-1-она. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д.: 0,82–0,9 м (6H, 2CH₃), 2 с (2H, CH₂CO), 3,07 т (2H, (CH₂)₂N, J=9,3 Гц), 3,37 т (2H, (CH₂)₂N, J= 6Гц), 3,5 т (2H,(CH₂)₂O, J=10,8 Гц), 3,75 т (2H,(CH₂)₂O J=9,6 Гц), 2,07–2,21 м (1H, CH).

1-(Пиперидин-1-ил)пентан-1-он (IIIб). Аналогично VIa, из 5 г (0,049 моль) пентановой кислоты, 4 г (0,049 моль) пентаметиленимина, 15 мл бензола, 0,1 г наночастиц меди при кипячении в течение 8 часов и отгонке 0,9 мл воды после выделения получают 6,3 г (0,036 моль, 75 %) 1-(пиперидин-1-ил)пентан-1-она, т. кип. 142–145 °С/ 30 мм.рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д.: 0,87 т (3H, CH₃ J=14,4 Гц), 1,24–1,31 м (2H, CH₂), 1,58 д (2H, CH₂, J=4,2 Гц), 2,15 т (2H,CH₂CO, J=15 Гц), 3,32–3,39 м (4H,(CH₂)₂N Гц), 1,47 т (6H, (CH₂)₃, J=14,1 Гц).

N-Циклогексилбутанамид (IIIв). Аналогично VIa, из 9 г (0,102 моль) бутановой кислоты, 12 мл (0,102 моль) циклогексиламина, 15 мл бензола и 0,1 г наночастиц меди при нагревании в течение 6 часов и отгонке 1,8 мл воды, после выделения получают 15 г (0,088 моль, 88 %) N-циклогексилбутанамид, т. кип. 255–257 °С. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д.: 0,85 т (3H, CH₃ J=7,2 Гц), 0,98–1,39 м (4H, 2CH₂), 1,5–1,67 м (6H, 3CH₂), 1,83 д (2H, CH₂ J=12,9 Гц) 1,94 т (2H, CH₂, J=14,7 Гц), 3,57–3,62 м (1H, CHN), 5,39 \уш. с (1H, NHCO).

1-(Пиперидин-1-ил)бутан-1-он (IIIг). Аналогично VIa, из 10,5 г (0,139 моль) бутановой кислоты, 12 г (0,139 моль) пентаметиленимина,

15 мл бензола, 0,1 г наночастиц меди при кипячении в течение 2 часов и отгонке 2 мл воды после выделения получают 8,5 г (0,8 моль, 95 %) 1-(пиперидин-1-ил)бутан-1-она, т. кип. 158–160 °C/30 мм.рт.ст.

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записаны на приборе «Varian Mercury-300» (рабочая частота – 300 МГц). В качестве растворителя использовался четыреххлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг; пер. с нем. Л. В. Коваленко, А. А. Заликина; под ред. Н. Н. Суворова. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
2. Hofmann, A. W. Ueber die Darstellung der Amide einbasischer Säuren der Aliphatischen Reihe // Chem. Ber. – V. 15. – 1882. – P. 977–984.
3. Noybs, W. A., Goebel W. F.. Catalysis of the formation and hydrolysis of acetamide by acetic acid // J. A.C.S. – V. 44. – № 10. – 1922. – P. 2286–2295.
4. Allen, C. L., Williams J. M. J. Metal-catalysed approaches to amide bond formation // Chem. Soc. Rev. – V. 40. – 2011. – P. 3405–3415.
5. P. S. Chaudhari, S. D. Salim, R. V. Sawant, K. G. Akamanchi. Sulfated tungstate: a new solid heterogeneous catalyst for amide synthesis // Green Chem. – V. 12. – 2010. – P. 1707–1710.
6. K. Komura, Yu. Nakano, M. Koketsu. Mesoporous silica MCM-41 as a highly active, recoverable and reusable catalyst for direct amidation of fatty acids and long-chain amines // Green Chem. – V. 13. – 2011. – P. 828–831.
7. Starkov, P., Sheppard T. D. Borate esters as convenient reagents for direct amidation of carboxylic acids and transamidation of primary amides // Org. Biomol. Chem. – V. 9. – 2011. – P. 1320–1323.
8. C. L. Allen, A. R. Chhatwal, J. M. J. Williams. Direct amide formation from unactivated carboxylic acids and amines // Chem. Commun. – 2012. – 48. – P. 666–668.
9. Ch. Grosjean, J. Parker, C. Thirsk, A. R. Wright. Intensified Azeotropic Distillation: A Strategy for Optimizing Direct Amidation // Org. Process Res. Dev. – V. 16. – 2012. – P. 781–787.
10. Chen Wang, Hai-Zhu Yu, Yao Fu, Qing-Xiang Guob. Mechanism of arylboronic acid-catalyzed amidation reaction between carboxylic acids and amines // Org. Biomol. Chem. – V. 11. – 2013. – P. 2140–2146.
11. N. Gernigon, M. Al-Zoubi Raed, D.G. Hall. Direct Amidation of Carboxylic Acids Catalyzed by ortho-Iodo Arylboronic Acids: Catalyst Optimization, Scope, and Preliminary Mechanistic Study Supporting a Peculiar Halogen Acceleration Effect // J. Org. Chem. – V. 77. – 2012. – P. 8386–8400.
12. S. Ghosh, A. Bhaumik, J. Mondal, A. Mallik, S. Sengupta (Bandyopadhyay), Ch. Mukhopadhyay. Direct amide bond formation from carboxylic acids and amines using activated alumina balls as a new, convenient, clean, reusable and low cost heterogeneous catalyst // Green Chem. – V. 14. – 2012. – P. 3220–3229.
13. N. Ryoki, N. Takahiro, Y. Yasuhiro, M. Haruo. Facile one-pot amidation of carboxylic acids by amines catalyzed by triphenylstibine oxide/tetraphosphorus decasulfide (Ph₃SbO/P₄S₁₀) // J. Org. Chem. – V. 56. – № 12. – 1991. – P. 4076–4078.

14. A. Orliac, P. D. Gomez, A. Bombrun, J. Cossy. Xtal-Fluor-E, an Efficient Coupling Reagent for Amidation of Carboxylic Acids // Org. Lett. – V. 15. – № 4. – 2013. – P. 721–796.

15. H. Lundberg, Tinnis F., H. Adolfsson. Titanium (IV) isopropoxide as an efficient catalyst for direct amidation of non-activated carboxylic acids // Synlett. – V. 23. – № 15. – 2012. – P. 2201–2204.

16. B. S. Jursic, Z. Zdravkovski. A Simple Preparation of Amides from Acids and Amines by Heating of Their Mixture // Synthetic Communications. – V. 23. – № 19. – 1993. – P. 2761–2770.

17. Y. M. A. Yamada, Y. Uozumi. A Solid-Phase Self-Organized Catalyst of Nanopalladium with Main-Chain Viologen Polymers: α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols // Org. Lett. – 2006. – V. 8, № 7. – P. 1375–1378.

18. V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Popovitz-Biro, R. Neumann. Carbon-Carbon and Carbon-Nitrogen Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles Derived from a Palladium Substituted Keggin-Type Polyoxometalate // Org. Lett. – V. 4. – № 20. – 2002. – P. 3529–3532.

19. Понов, Ю. В. Прямое алкилирование аминов спиртами при катализе наночастицами никеля и кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Нгуен Тхи Тху Тхао // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 32–36.

20. Мохов, В. М. Модификация реакции Лейкарта-Валлаха с использованием катализа наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 64–69.

21. Ye-Xiang Xie, Ren-Jie Song, Yu Liu, Yan-Yun Liu, Jian-Nan Xiang, Jin-Heng Li. Copper-Catalyzed α -Aminoxylation of Ketones with 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) // Adv. Synth. Catal. – V. 355. – 2013. – P. 3387–3390.

REFERENCES

1. Vejgand-Hil'getag. Metody eksperimenta v organicheskoj khimii / Vejgand-Hil'getag; transl. L. V. Kovalenko, A. A. Zalikina; pod red. N. N. Suvorova. – M.: Khimiya, 1968. – 944 p.
2. Hofmann A. W. Ueber die Darstellung der Amide einbasischer Säuren der Aliphatischen Reihe // Chem. Ber. – V. 15. – 1882. – P. 977–984.
3. Noybs, W. A., Goebel W. F. Catalysis of the formation and hydrolysis of acetamide by acetic acid / J. A.C.S. – V. 44. – № 10. – 1922. – P. 2286–2295.
4. Allen, C. L., Williams J. M. J. Metal-catalysed approaches to amide bond formation // Chem. Soc. Rev. – V. 40. – 2011. – P. 3405–3415.
5. P. S. Chaudhari, S. D. Salim, R. V. Sawant, K. G. Akamanchi. Sulfated tungstate: a new solid heterogeneous catalyst for amide synthesis // Green Chem. – V. 12. – 2010. – P. 1707–1710.
6. K. Komura, Yu. Nakano, M. Koketsu. Mesoporous silica MCM-41 as a highly active, recoverable and reusable catalyst for direct amidation of fatty acids and long-chain amines // Green Chem. – V. 13. – 2011. – P. 828–831.
7. P. Starkov, T. D. Sheppard. Borate esters as convenient reagents for direct amidation of carboxylic acids and transamidation of primary amides // Org. Biomol. Chem. – V. 9. – 2011. – P. 1320–1323.
8. C. L. Allen, A. R. Chhatwal, J. M. J. Williams. Direct amide formation from unactivated carboxylic acids and amines // Chem. Commun. – 2012. – 48. – P. 666–668.

9. Ch. Grosjean, J. Parker, C. Thirsk, A. R. Wright. Intensified Azeotropic Distillation: A Strategy for Optimizing Direct Amidation // *Org. Process Res. Dev.* – V. 16. – 2012. – P. 781–787.
10. Chen Wang, Hai-Zhu Yu, Yao Fu, Qing-Xiang Guob. Mechanism of arylboronic acid-catalyzed amidation reaction between carboxylic acids and amines // *Org. Biomol. Chem.* – V. 11. – 2013. – P. 2140–2146.
11. N. Gernigon, M. Al-Zoubi Raed, D.G. Hall. Direct Amidation of Carboxylic Acids Catalyzed by ortho-Iodo Arylboronic Acids: Catalyst Optimization, Scope, and Preliminary Mechanistic Study Supporting a Peculiar Halogen Acceleration Effect // *J. Org. Chem.* – V. 77. – 2012. – P. 8386–8400.
12. S. Ghosh, A. Bhaumik, J. Mondal, A. Mallik, S. Sengupta (Bandyopadhyay), Ch. Mukhopadhyay. Direct amide bond formation from carboxylic acids and amines using activated alumina balls as a new, convenient, clean, reusable and low cost heterogeneous catalyst // *Green Chem.* – V. 14. – 2012. – P. 3220–3229.
13. N. Ryoki, N. Takahiro, Y. Yasuhiro, M. Haruo. Facile one-pot amidation of carboxylic acids by amines catalyzed by triphenylstibine oxide/tetraphosphorus decasulfide ($\text{Ph}_3\text{SbO}/\text{P}_4\text{S}_{10}$) // *J. Org. Chem.* – V. 56. – № 12. – 1991. – P. 4076–4078.
14. A. Orliac, P. D. Gomez, A. Bombrun, J. Cossy. Xtal-Fluor-E, an Efficient Coupling Reagent for Amidation of Carboxylic Acids // *Org. Lett.* – V. 15. – № 4. – 2013. – P. 721–726.
15. H. Lundberg, Tinnis F., H. Adolfsson. Titanium (IV) isopropoxide as an efficient catalyst for direct amidation of non-activated carboxylic acids // *Synlett.* – V. 23. – № 15. – 2012. – P. 2201–2204.
16. B. S. Jursic, Z. Zdravkovski. A Simple Preparation of Amides from Acids and Amines by Heating of Their Mixture // *Synthetic Communications.* – V. 23. – № 19. – 1993. – P. 2761–2770.
17. Y. M. A. Yamada, Y. Uozumi. A Solid-Phase Self-Organized Catalyst of Nanopalladium with Main-Chain Viologen Polymers: α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8, № 7. – P. 1375–1378.
18. V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Popovitz-Biro, R. Neumann. Carbon-Carbon and Carbon-Nitrogen Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles Derived from a Palladium Substituted Keggin-Type Polyoxometalate // *Org. Lett.* – V. 4. – № 20. – 2002. – P. 3529–3532.
19. Popov, Yu. V. Pryamoe alkilirovanie aminov spirtami pri katalize nanochastitsami nikelya i kobal'ta / Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nguen Thi Thu Thao // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2(75) / VolGTU.* – Volgograd, 2011. – P. 32–36. (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomeroi i polimernykh materialov». V. 8). [in Russian]
20. Mokhov, V. M. Modifikatsiya reakcii Lejkarta-Vallaha s ispol'-zovaniem kataliza nanochastitsami medi / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Chan Than' V'et // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolGTU.* – Volgograd, 2010. – P. 64–69. (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomeroi i polimernykh materialov»; V. 7). [in Russian]
21. Ye-Xiang Xie, Ren-Jie Song, Yu Liu, Yan-Yun Liu, Jian-Nan Xiang, Jin-Heng Li. Copper-Catalyzed α -Aminoxylation of Ketones with 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) // *Adv. Synth. Catal.* – V. 355. – 2013. – P. 3387–3390.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, I. I. Budko

THE DIRECT AMIDATION OF CARBOXYLIC ACIDS BY PRIMARY AND SECONDARY AMINES IN PRESENCE OF COLLOIDAL COPPER PARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered opportunity of direct carboxylic acids amidation reaction by primary and secondary in neutral conditions in presence of copper nanoparticles, used as catalyst. A possible mechanism of catalysis is discussed. The reaction proceeds in mild conditions and may be used, as useful synthetic method for some carboxylic amides preparation.

Keywords: amidation, catalysis, nickel, copper nanoparticles, amines, carboxylic acids, amides.

УДК 547+544.478(25)

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Бессей Иту Бессей

ГИДРОГЕНОЛИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Гидрирование ацетофенона, бензофенона и антрахинона неожиданно привело к получению не соответствующих спиртов, а к смеси продуктов гидрогенолиза. Обсуждается состав продуктов и возможные пути их образования.

Ключевые слова: гидрирование, наночастицы металлов, гидрогенолиз, кетоны.

Гидрирование карбонильной группы является одним из широко используемых методов получения соединений, содержащих гидро-

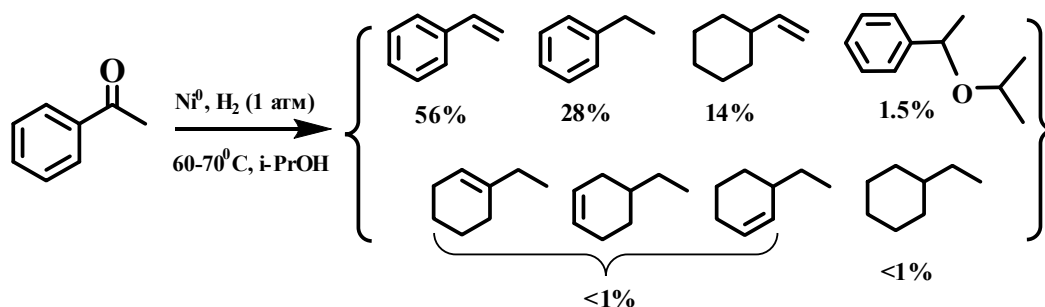
кисильную группу. Известен ряд методов лабораторного и промышленного восстановления карбонильной группы: использование

ком-плексных гидридов металлов [1], водорода в присутствии катализаторов [2], перекрестное гидрирование низшими спиртами [3, 4]. Наиболее технологичны и промышленно применимы методы с использованием газообразного водорода как наиболее дешевого и доступного для промышленного использования. Однако применение водорода требует присутствия катализаторов, процессы, как правило, протекают при повышенных давлениях водорода.

Ранее в качестве катализаторов гидрирования были использованы наночастицы металлов переменной валентности. Показана возможность гидрирования алкенов различного строения [5–7], а также некоторых ароматических соединений [8]. При этом водород вступает в реакцию с алкенами при атмосферном давлении и невысоких температурах. Ранее авторами показано, что альдегиды и кетоны алифатического ряда гидрируются водородом в соответствующие спирты при катализе наночастицами никеля [9]. Изучение направленности гидриро-

вания карбонильной группы ароматических кетонов с использованием высокодисперсных каталитических систем не было изучено и представляется актуальным.

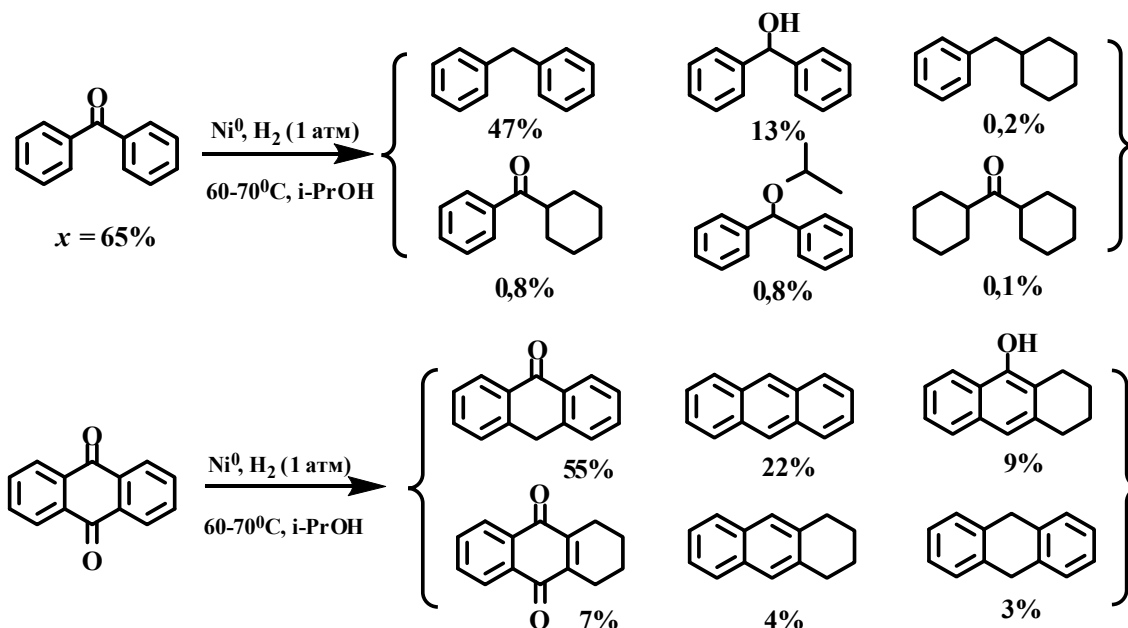
В качестве исходного реагента для гидрирования был выбран ацетофенон. Реакция проводилась в присутствии наночастиц никеля, полученных восстановлением безводного хлорида никеля (II) боргидридом натрия в изопропанол, при температуре 60–70 °С и барботаже водорода через реакционную массу в течение 8 часов. Продукты гидрирования анализировались методом хромато-масс-спектрометрии, полученные соединения идентифицировались по совпадению их масс-спектров с литературными данными. Результаты протекания гидрирования оказались неожиданны. Вместо ожидаемого 1-гидроксиэтилбензола была получена смесь углеводородов, состоящая в основном из стирола (56 %) и этилбензола (28 %). Помимо этого идентифицированы винилциклогексан (14 %), три изомерных этилциклогексена, этилциклогексан.



Таким образом показано, что для ацетофенона характерно протекание не гидрирования, а гидрогенолиза карбонильной связи. Кроме этого найдено, что присутствие реакционной воды снижает активность катализатора к гидрированию кратной углерод-углеродной связи (сохранилось значительное количество стирола), но при этом начинает подвергаться гидрированию ароматическое кольцо (суммарное количество соединений с частично или полностью гидрированным бензольным кольцом достигает 17 %). Известно, что гидрирование ароматических соединений в аналогичных условиях при отсут-

ствии воды не протекает [6]. Этот факт требует дальнейших исследований в свете перспективности нахождения условий протекания гидрирования ароматических соединений в мягких условиях на доступных катализаторах. До сих пор известно лишь о гидрировании бензола водородом при атмосферном давлении и комнатной температуре на наночастицах рутения или родия [10, 11].

Для подтверждения найденных закономерностей авторами в аналогичных условиях проведено гидрирование других ароматических кетонов – бензофенона и антрахинона.



По окончании реакций, отделения катализатора и растворителя реакционные смеси анализировались методом хромато-масс спектрометрии, продукты также идентифицировались по совпадению их масс-спектров с базой данных прибора. Найдено, что и в этих случаях спирты не являются основными продуктами взаимодействия. Продуктом с наибольшим содержанием при гидрировании бензофенона является дифенилметан, причем его количественно позволила выделить индивидуальная фракционная перегонка. Как и при восстановлении ацетофенона, обнаружены продукты частичного гидрирования ароматических колец, а в случае антрахинона – продукт частичного гидрогенолиза – антрон. Любопытен факт преимущественного гидрирования бокового кольца антрахинона, при этом образуется как хинон, так фенол и углеводород. Это может свидетельствовать о независимости маршрутов гидрирования (гидрогенолиза) карбонильной группы и ароматических колец.

Если для гидрирования ацетофенона допустить механизм образования полученной смеси через стадию дегидратации с образованием фенилацетилена, который на 100 % гидрируется в стирол и остальные продукты, то для других субстратов дегидратация, равно как и протекание гидрирования енольной формы, невозможно. Таким образом, механизм образования продуктов проведенных реакций подлежит отдельному изучению. Проведенные реакции интересны не только с теоретической стороны, но после оптимизации условий могут получить

некоторое препаративное значение. Кроме этого интересен факт изменения селективности изучаемой каталитической системы в присутствии воды, что, возможно, позволит создать удобный способ гидрирования ароматических соединений в относительно мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записаны на приборе «Varian Mercury-300» (рабочая частота – 300 МГц). В качестве растворителя использовался четыреххлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС. Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе «Saturn 2100 T/GC3900» («Varian»).

Гидрогенолиз ацетофенона. В плоскодонную колбу, снабженную барботером и обратным холодильником, загружают суспензию 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола, после чего постепенно присыпают 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II), при этом наблюдают образование черного коллоидного раствора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 20 г (0,167 моль) ацетофенона. Реакцию проводят при 60–70 °C в течение 12 часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 1 мл воды для ускорения коагуляции катализатора. Осевший осадок отфильтровывают, отделяют органический слой фильтрата и с использованием дефлегматора отгоняют изопропанол. Остаток перегоняют, получают 14,5 г смеси жидких продуктов гидрогенолиза.

Гидрогенолиз бензофенона. Аналогично, из 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 18,2 г (0,1 моль) бензофенона. Реакцию проводят при 60–70 °С в течение 10 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 13,4 г продуктов гидрогенолиза. Вторичной перегонкой получают 6,7 г (0,04 моль, 40 %) дифенилметана, жидкость, кристаллизующаяся при стоянии, т. кип. 260–265 °С (лит. т. кип. 262–264 °С, т. пл. 22–24 °С [8]).

Гидрогенолиз антрахинона. Аналогично, из 0,5 г (0,014 моль) боргидрида натрия в 20 мл изопропанола и 0,9 г (0,007 моль) безводного хлорида никеля (II) получают коллоидный раствор катализатора. После этого включают барботаж водорода и добавляют 10,4 г (0,05 моль) антрахинона. Реакцию проводят при 60–70 °С в течение 10 часов. По окончании реакции и аналогичного выделения получают 8,1 г продуктов гидрогенолиза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Seyden-Penne, J. Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis / J. Seyden-Penne. – Second Edition. New York: WILEY-VCH. – 1997. – 224 p.
2. Besson, M. Diastereoselective catalytic hydrogenation on heterogeneous metal Catalysts / M. Besson, C. Pinel // Topics in Catalysis. – 1998. – V. 5. – P. 25–38.
3. Alonso, F. Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // Acc. Chem. Res. 2011. – V. 44, № 5. – P. 379–391.
4. Wang, Chao. Broader, Greener, and More Efficient: Recent Advances in Asymmetric Transfer Hydrogenation / Chao Wang, Xiaofeng Wu, Jianliang Xiao // Chem. Asian J. – 2008. – № 3. – P. 1750–1770.
5. Мохов, В. М. Изучение гидрирования алкенов на наночастицах никеля в изопропанол при атмосферном давлении водорода / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков, Чан Буй Фук // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 10). – С. 84–91.
6. Мохов, В. М. Гидрирование непредельных соединений водородом при катализе ультрадисперсными частицами металлов / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 38–43.
7. Попов, Ю. В. Жидкофазное гидрирование енаминов при катализе мелкодисперсным никелем и атмосферном давлении водорода / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Чан Буй Фук // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 60–62.
8. Попов, Ю. В. Гидрирование ароматических соединений при катализе коллоидными частицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 35–37.
9. Мохов, В. М. Гидрирование карбонильных соединений при катализе коллоидными частицами никеля и атмосферном давлении водорода / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Бессей Иту Бессей // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 10). – С. 91–94.
10. Rhodium Nanoparticles Supported on Carbon Nanofibers as an Arene Hydrogenation Catalyst Highly Tolerant to a Coexisting Epoxido Group / Yukihiro Motoyama, Mikihiro Takasaki, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida, Hideo Nagashima // Org. Lett. – 2009. – V. 11, № 21. – P. 5042–5045.
11. Chemically modified cyclodextrins as supramolecular tools to generate carbon-supported ruthenium nanoparticles: An application towards gas phase hydrogenation / F. Wyrwalski, B. Leger, C. Lancelot, A. Roucoux, E. Monflier, A. Ponchel // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 391. – P. 334–341.

REFERENCES

1. Seyden-Penne, J. Reductions by the Alumino- and Borohydrides in Organic Synthesis / J. Seyden-Penne. – Second Edition. New York: WILEY-VCH. – 1997. – 224 p.
2. Besson, M. Diastereoselective catalytic hydrogenation on heterogeneous metal Catalysts / M. Besson, C. Pinel // Topics in Catalysis. – 1998. – V. 5. – P. 25–38.
3. Alonso, F. Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions / F. Alonso, P. Riente, M. Yus // Acc. Chem. Res. – 2011. – V. 44, № 5. – P. 379–391.
4. Wang, Chao. Broader, Greener, and More Efficient: Recent Advances in Asymmetric Transfer Hydrogenation / Chao Wang, Xiaofeng Wu, Jianliang Xiao // Chem. Asian J. – 2008. – № 3. – P. 1750–1770.
5. Mokhov, V. M. Izuchenie gidrirovaniya alkenov na nanochastitsakh nikelya v izopropanole pri atmosfernom davlenii vodoroda / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Nebykov D. N., Chan Bui Fuk // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. науч. тр. № 4 / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – P. 84–91. – (Ser. "Khimiya i tehnologiya èlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov"; V. 10). [in Russian]
6. Mokhov, V. M. Gidrirovaniye nepredel'nykh soedinenij vodorodom pri katalize ul'tradispersnymi chastitsami metallov / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Nebykov D. N. // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. науч. тр. № 5 / VolgGTU. – Volgograd, 2012. – P. 38–43. – (Ser. «Khimiya i tehnologiya èlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 9). [in Russian]
7. Popov, Yu. V. Zhidkofaznoye gidrirovaniye enaminov pri katalize melkodispersnym nikel'm i atmosfernom davlenii vodoroda / Popov Yu. V., Mokhov V. M., Chan Bui Fuk // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. науч. тр. № 5 / VolgGTU. – Volgograd, 2012. – P. 60–62. – (Ser. «Khimiya i tehnologiya èlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 9). [in Russian]

8. *Popov, Yu. V.* Gidrirovanie aromatičeskikh soedinenij pri katalize kolloidnymi častitsami metallov / Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N. // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. tr. № 5 / VolgGTU. – Volgograd, 2012. – P. 35–37. – (Ser. «Khimiya i tekhnologiya èlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; V. 9). [in Russian]

9. *Mokhov, V. M.* Gidrirovanie karbonil'nyh soedinenij pri katalize kolloidnymi častitsami nikelya i atmosferyom davlenii vodoroda / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Bessey I. V. // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. tr. № 4 / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – P. 91–94. (Ser. "Khimiya i tekhnologiya èlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov"; V. 10). [in Russian]

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, Bessey I. V.

HYDROGENOLYSIS OF AROMATIC KETONES IN PRESENCE OF ULTRADISPERSED NICKEL PARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract: The hydrogenation of acetophenone, benzophenone and anthraquinone surprisingly gives not corresponding alcohols, but a number of deoxygenated products. The consistence of products obtained and possible mechanism of their foundation is discussed.

Keywords: hydrogenation, metal nanoparticles, deoxygenation, ketones.

УДК 547.599.1/4

В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков

ГИДРИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Найдено, что ненасыщенные карбоновые кислоты гидрируются гидразингидратом в водной фазе в присутствии наночастиц никеля, используемых в качестве катализатора. Показано, что в реакцию вступают кислоты различного строения: разветвленные, с сопряженной и изолированной связью C=C, *транс*-ориентированные. Реакция протекает в одном реакторе в мягких условиях и может быть использована в качестве удобного синтетического метода гидрирования непредельных карбоновых кислот.

Ключевые слова: гидрирование, катализ, наночастицы никеля, карбоновые кислоты.

Гидрирование кратных углерод-углеродных связей является одной из основных реакций в современной химии. Важно отметить, что данный процесс осуществляется преимущественно по методу гетерогенно-каталитического гидрирования, в котором используются катализаторы на основе металлов группы палладия и платины [1]. Более широко используется сравнительно доступный никелевый катализатор, но для его использования нужны повышенные температуры и давление. Для гидрирования в мягких условиях применяют родий, рутений, платину и палладий [2].

В настоящее время большое внимание уделяют применению катализаторов в виде наночастиц или их коллоидных растворов, что открывает множество новых возможностей в области химического синтеза [3, 4]. Публикуется множество работ по разработке методов гидрирования органических субстратов в присутствии наночастиц металлов. В частности, было проведено восстановление ряда нитроаренов

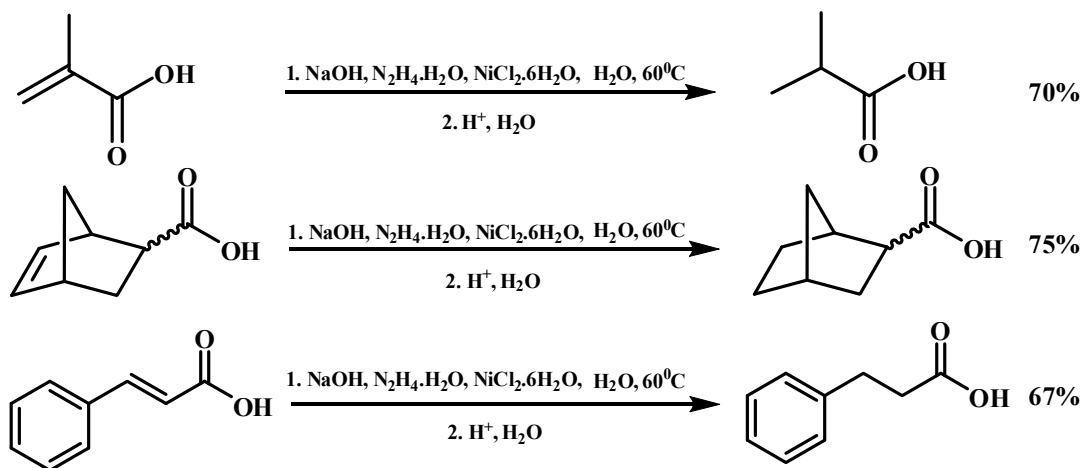
с использованием наночастиц никеля, кобальта и железа [5]. Для восстановления стирола и его производных на наночастицах никеля используют температуру до 130 °C и давление порядка 30 бар [6] или 35 °C и давление 2 атм [7]. Гидрирование некоторых непредельных соединений и нитроаренов осуществлено также над наночастицами палладия при атмосферном давлении водорода [8], при этом наночастицы палладия синтезированы восстановлением хлорида палладия (II) боргидридом натрия.

Ранее [9] сообщалось об успешном проведении гидрирования ряда ненасыщенных соединений гидразингидратом в присутствии наночастиц металлов в качестве катализатора. Однако использование в качестве субстрата веществ, содержащих реакционно-способные по отношению к гидразину или катализатору функциональные группы, затруднительно. Это, в частности, относится к ненасыщенным карбоновым кислотам, которые могут образовывать гидразиды и соли металлов в условиях гидрирования.

Таким образом, целью исследования являлась разработка способа гидрирования ненасыщенной связи в непредельных карбоновых кислотах различного строения в мягких условиях на доступном катализаторе.

Авторами показано, что ненасыщенная связь в карбоновых кислотах может быть восстановлена, если в реакцию вводить соли данных кислот и реакцию проводить не в спиртовом, а в водном

растворе. Это значительно удешевляет и упрощает синтез и выделение продуктов реакции. В качестве исходных алкенкарбоновых кислот были использованы метакриловая, *транс*-коричная и норборн-5-ен-2-карбоновая кислоты. Выбор обусловлен различием в строении данных соединений, наличием некоторых стерических затруднений или *транс*-изомерии, влияющей на реакционную способность олефинов к гидрированию.



Синтез проводился в одном реакционном объеме при последовательном добавлении реагентов. Сначала готовится водный раствор гидроксида натрия с таким расчетом, чтобы этого количества хватило для образования соли кислоты и получения катализатора. Затем прибавляется гидрируемая карбоновая кислота и при $50\text{--}70^\circ\text{C}$ гидразингидрат, количество которого также рассчитывается как для получения катализатора, так и для восстановления непредельной связи. После этого прибавляется водный раствор нитрата или хлорида никеля (II) и при $60\text{--}70^\circ\text{C}$ происходит образование черного коллоидного раствора катализатора и начинается процесс гидрирования соли ненасыщенной кислоты. Реакция завершается через 2–4 часа, после чего продукт выделяют подкислением реакционной массы водным раствором серной кислоты. При этом большая часть частиц никелевого катализатора растворяется в кислом растворе, не растворившаяся часть легко отфильтровывается. После охлаждения реакционной смеси выделившуюся насыщенную кислоту или отфильтровывают, или экстрагируют из водного раствора и очищают перегонкой при атмосферном давлении или в вакууме. Выход продуктов гидрирования после выделения составляет 65–75 %.

Найдено, что на выход продуктов реакции мало влияет положение кратной связи в молекуле субстрата, показано, что *транс*-изомерия субстрата и наличие заместителей у связи $\text{C}=\text{C}$ не препятствует протеканию реакции.

Состав и строение продуктов гидрирования подтвержден спектроскопией ЯМР¹H, свойства известных соединений соответствуют литературным данным.

Таким образом, разработан новый препаративный способ гидрирования ненасыщенной углерод-углеродной связи в соединениях, содержащих карбоксильную группу, протекающий в водной среде с применением доступных солей никеля и приводящий к образованию насыщенных кислот с высоким выходом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Карбоксинорборнан. 20 г (0,145 моль) 5-карбоксинорборн-2-ена растворяют в растворе 8 г (0,2 моль) гидроксида натрия, 50 мл воды и 25 г (0,5 моль) гидразингидрата и нагревают до 60°C , после чего порциями прибавляют раствор 4 г (0,017 моль) гексагидрата хлорида никеля (II) в 15 мл воды. Образующийся черный раствор выдерживают при 60°C и перемешивании 4 часа, после чего реакционную смесь охлаждают, прибавляют раствор 24,5 г (0,25 моль)

серной кислоты в 25 мл воды. После растворения никелевого катализатора и осаждения продукта его экстрагируют диэтиловым эфиром, из органического слоя отгоняют растворитель, остаток перегоняют, получают 15,2 г (0,109 моль, 75 %) 2-карбоксинорборнана, бесцв. крист., т. пл. 60 °С, т. кип. 147–149 °С/20 мм рт. ст. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,09–1,80 м (8H, 4CH₂); 2,21 м (1H, CH), 2,53 с (1H, CH); 2,71 м (1H, CHCO), 12,20 с (1H, COOH).

3-Фенилпропионовая (гидрокориичная) кислота. Аналогично вышеописанной методике, из 14,8 г (0,1 моль) *транс*-коричной кислоты, 6 г (0,15 моль) гидроксида натрия, 18 г (0,36 моль) гидразингидрата и 3 г (0,013 моль) гексагидрата хлорида никеля (II) в 60 мл воды после выделения получают 10 г (0,067 моль, 67 %) фенилпропионовой кислоты, бесцв. крист., т. пл. 49 °С, т. кип. 279–281 °С (лит. т. пл. 48,6 °С, т. кип. 279,6 °С [10]).

Изомасляная кислота. Аналогично вышеописанной методике, из 20 г (0,233 моль) гидроксида натрия, 25 г (0,5 моль) гидразингидрата и 3 г (0,013 моль) гексагидрата хлорида никеля (II) в 60 мл воды после выделения получают 14,2 г (0,161 моль, 70 %) изомасляной кислоты, бесцв. жидкость, т. кип. 152–155 °С, n_D^{20} 1,3933 (лит. т. кип. 154,4 °С, n_D^{20} 1,3930 [10]).

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записаны на приборе «Varian Mercury-300» (рабочая частота – 300 МГц). В качестве растворителя использовался четыреххлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Augustine, R. L. Catalytic Hydrogenation / Augustine R. L. – New York: Marcel Dekker. – 1965. – Chapt. 4.
2. Rylander, P. N. Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals / Rylander P. N. – New York: Academic Press. – 1967. – Chapt. 84.
3. Мохов, В. М. Модификация реакции Лейкарта-Валлаха с использованием катализа наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 64–69.
4. Попов, Ю. В. Прямое алкилирование аминов спиртами при катализе наночастицами никеля и кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Нгуен Тхи Тху Тхао // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 32–36.
5. Мохов, В. М. О восстановлении нитроароматических соединений гидразингидратом при катализе наночастицами металлов переменной валентности / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия Волгоград : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 69–72.
6. Nanosized bimetallic Ni-Sn and Ni-Zr catalysts prepared by SOMC/M route. Characterization and catalytic properties in styrene selective hydrogenation / L. Deghedi, J.-M. Basset, J.-P. Candy, J.-A. Dalmon, A.-C. Dubreuil, L. Fischer // Chemical Engineering Transactions. – 2009. – V. 17. – P. 31–36.
7. Formation, nature of activity, and hydrogenation catalysis by nickel bis(acetylacetonate)-lithium tetrahydroaluminate systems / L. B. Belykh, Yu. Yu. Titova, A. V. Rokhin, F. K. Schmidt // Inorganic Synthesis And Industrial Inorganic Chemistry. – 2010. – Vol. 83, № 11. – P. 1778–1786.
8. Hemantha, H. P. Poly(vinyl)chloride supported palladium nanoparticles: catalyst for rapid hydrogenation reactions / H. P. Hemantha, V. V. Sureshbabu // Org. Biomol. Chem. – 2011. – № 9. – P. 2597–2601.
9. Попов, Ю. В. Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 39–43.
10. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. – 2006–2007.

REFERENCES

1. Augustine, R. L. Catalytic Hydrogenation / Augustine R. L. – New York: Marcel Dekker. – 1965. – Chapt. 4.
2. Rylander, P. N. Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals / Rylander P. N. – New York: Academic Press. – 1967. – Chapt. 84.
3. Mokhov, V. M. Modifikacija reakcii Lejkarta-Vallaxa s ispolq-zovaniem kataliza nanochasticami medi / Mokhov V.M., Popov Yu.V., Chan Than V'et. // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – S. 64–69. – (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i po-limernyx materialov»; vyp. 7). [in Russian]
4. Popov, Yu.V. Pryamoe alkilirovanie aminov spirtami pri katalize nanochasticami nikelja i kobal'ta / Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nguen Thi Thu Thao // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo texnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2011. – S. 32–36. – (Ser. «Khimija i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 8). [in Russian]
5. Mokhov, V.M. O vosstanovlenii nitroaromaticheskix soedinenij gid-razingidratom pri katalize nanochasticami metallov peremennoj valentnosti / Mokhov V.M., Popov Yu.V., Chan Txan' V'et. // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – S. 69–72. – (Ser. «khimija i tekhnologiya ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»; vyp. 7). [in Russian]
6. Nanosized bimetallic Ni-Sn and Ni-Zr catalysts prepared by SOMC/M route. Characterization and catalytic properties in styrene selective hydrogenation / L. Deghedi, J.-M. Basset, J.-P. Candy, J.-A. Dalmon, A.-C. Dubreuil, L. Fischer // Chemical Engineering Transactions. – 2009. – V.17. – R. 31–36.

7. Formation, nature of activity, and hydrogenation catalysis by nickel bis(acetylacetonate)–lithium tetrahydroaluminate systems / L. B. Belykh, Yu. Yu. Titova, A. V. Rokhin, F. K. Schmidt // *Inorganic Synthesis And Industrial Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 83, № 11. – R. 1778–1786.

8. Hemantha, H. P. Poly(vinyl)chloride supported palladium nanoparticles: catalyst for rapid hydrogenation reactions / H. P. Hemantha, V. V. Sureshbabu // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – № 9. – R. 2597–2601.

9. Popov, Yu. V. Gidrirovaniye nekotorykh nepredelqnykh soedinenij pri katalize nanochasticami metallov / Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N. // *Izvestiya Volgograd-skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mez-hvuz. sb. nauch. st. № 2* / VolgGTU. – Volgograd, 2011. – S. 39–43. – (Ser. «Khimija i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»; vyp. 8). [in Russian]

10. Alfa Aesar. Research Chemicals, Metals and Materials. – 2006–2007.

V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, D. N. Nebykov

HYDROGENATION OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS

Volgograd State Technical University

Abstract. Discovered, that unsaturated carboxylic acids can be hydrogenated in aqueous phase by hydrazine hydrate and nickel nanoparticles, used as catalyst. It is shown, that this reaction undergoes acids of different structures: branched, conjugated, polycyclic with isolated C=C bond, *trans*-oriented. The reaction proceeds “one” pot in mild conditions and may be used, as useful synthetic method of unsaturated carboxylic acids hydrogenation.

Keywords: hydrogenation, catalysis, nickel nanoparticles, carboxylic acids.

УДК 615.21

А. К. Брель, С. В. Лусина, Ю. Н. Будаева, Н. В. Родина, С. С. Попов

НАТРИЕВЫЕ И ЛИТИЕВЫЕ СОЛИ ГИДРОКСИБЕНЗАМИДОВ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

ГБОУ ВПО «Волгоградский государственный медицинский университет
Министерства здравоохранения Российской Федерации»

E-mail: svlisina@gmail.com

Целью работы было получение водорастворимых натриевых и литиевых солей *N*-гидроксibenзоил производных глицина и морфолина и выявление у них новых неописанных видов фармакологической активности.

Ключевые слова: гидроксibenзойные кислоты, глицин, морфолин, психотропная активность, острая токсичность

Производные гидроксibenзойных кислот – одна из самых старых и широко известных групп фармакологических соединений, которые не только полностью сохранили свое значение как лекарственные средства, но благодаря систематическому изучению особенностей их действия все шире используются в практической медицине и являются перспективными в плане получения новых соединений – перспективных лекарственных препаратов с широким диапазоном терапевтического действия и низкой токсичностью. Так, диапазон применения производных 2-гидроксibenзойной кислоты (салицилаты), особенно ацетилсалициловой кислоты, огромен. Сами по себе либо в сочетании с другими средствами они широко используются в целях лечения и профилактики при разнообразных болезненных процессах. В медицинской практике среди используемых салициламидов известны такие, как салициламид, который назначают внутри в качестве болеутоляющего

и жаропонижающего средства; оксафенамид – усиливает образование и выделение желчи, оказывает спазмолитическое действие и снимает или уменьшает спазмы желчевыводящих путей; тиаприд и султоприд, оказывающие антидофаминергическое действие, применяют наружно в качестве обезболивающих и противовоспалительных средств [1]. Салицилморфолид (*N*-салицилоилморфолин) обладает противовоспалительным действием [2], однако в медицинской практике не применяется. Наряду с перечисленными терапевтическими эффектами, которые проявляются практически во всех физиологических системах организма, салициловая кислота и ее производные оказывают также нейротропное воздействие [3]. Производные 3-гидроксibenзойной кислоты являются активаторами глюкокиназы, что приводит к понижению концентрации глюкозы в крови и увеличению печеночного захвата глюкозы из крови [4], а также входят в состав препаратов, ингибирующих ВИЧ-

протеазу [5]. Производные 4-гидроксibenзойной кислоты обладают антимикробным действием, также была доказана противоопухолевая активность ее производных [6]. Производные 4-гидроксibenзойной кислоты с гетероциклическими соединениями и их соли применяются в качестве препаратов, способствующих выведению мочевой кислоты из организма [7]. Такие препараты, как проксиметакаин (2-(диэтиламино)этиловый эфир 3-амино-4-пропоксибензойной кислоты) – используется в медицинской практике как местно-анестезирующее [8], нифуроксазид (гидразид [(5-нитро-2-фуранил)метил]-4-гидроксibenзойной кислоты) – антибактериальное средство – блокирует дегидрогеназы и угнетает дыхательные цепи, цикл трикарбоновых кислот и ряд других биохимических процессов в микробной клетке, разрушают микробную стенку или цитоплазматическую мембрану, снижают продукцию токсинов микроорганизмами [1].

Проведенные экспериментальные исследования вскрыли до этого неизвестные стороны действия натриевых и литиевых гидроксibenзамидов на основе аминокислот и морфолина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 2- и 4-гидроксibenзамиды получали взаимодействием хлорангидридов 2- и 4-гидроксibenзойных кислот с глицином и формалином в условиях щелочного катализа. Структура 2- и 4-гидроксibenзамидов подтверждена методом ЯМР ^1H -спектроскопии и соответствует литературным данным [9].

Синтез динатриевой соли N-(2-гидроксibenзоил)глицина (N-салицилоилглицина). Смесь

12,60 г (0,2 моль) NaOC_2H_5 , 100 мл C_6H_6 , 19,50 г (0,1 моль) $2\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и перемешивают 30 мин при температуре бани 100°C с защитой от влаги и углекислого газа. После охлаждения продукт отделяют фильтрованием, промывают 10 %-ным спиртовым раствором NaOH и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы. Выход – 23,42 г (98 %). Т. пл. = 325°C (разл.).

Синтез натриевой соли N-(2-гидроксibenзоил)морфолина (N-салицилоилморфолина). Получена аналогично динатриевой соли N-(2-гидроксibenзоил)глицина, исходя из 6,80 г (0,1 моль) NaOC_2H_5 , 100 мл C_6H_6 , 20,70 г (0,1 моль) N-(2-гидроксibenзоил)морфолина. Выход – 22,44 г (98 %). Т. пл. = 338°C (разл.).

Синтез дилитиевой соли N-(2-гидроксibenзоил)глицина. Получена аналогично динатриевой соли N-(2-гидроксibenзоил)глицина исходя из 4,80 г (0,2 моль) LiOH , 100 мл C_6H_6 , 19,50 г (0,1 моль) $2\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, при нагревании в течение 60 минут. После охлаждения продукт отделяют фильтрованием, промывают небольшим количеством бензола и сушат. Выход – 20,08 г (97 %). Т. пл. = $205\text{--}207^\circ\text{C}$.

Синтез литиевой соли N-(2-гидроксibenзоил)морфолина. Получена аналогично дилитиевой соли N-(2-гидроксibenзоил)глицина исходя из 2,40 г (0,1 моль) LiOH , 100 мл C_6H_6 , 20,70 г (0,1 моль) N-(2-гидроксibenзоил)морфолина. Выход – 20,87 г (98 %). Т. пл. = $217\text{--}219^\circ\text{C}$.

Состав и строение натриевых солей подтверждено данными элементного анализа, представленными в таблице.

Данные элементного анализа

Название соли	Формула	Вычислено, %	Найдено, %
Динатриевая соль N-(2-гидроксibenзоил)глицина	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NNa}_2\text{O}_4$	C 45.20 H 2.95 N 5.86, Na 19.23	C 45.19, H 2.94 N 5.85 Na 19.21
Натриевая соль N-(2-гидроксibenзоил)морфолина	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NNaO}_3$	C 57.64 H 5.28 N 6.11 Na 10.03	C 57.58 H 5.27 N 6.09 Na 10.02
Дилитиевая соль N-(2-гидроксibenзоил)глицина	$\text{C}_9\text{H}_7\text{Li}_2\text{NO}_4$	C 52.21 H 3.41 N 6.77 Li 6.71	C 52.20 H 3.40 N 6.76, Li 6.70
Литиевая соль N-(2-гидроксibenзоил)морфолина	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{LiNO}_3$	C 61.98 H 5.67 N 6.57 Li 3.26	C 61.92 H 5.66 N 6.56 Li 3.25

В настоящей работе было проведено изучение спектра психотропной активности *N*-(гидроксibenзоил)глицинов и *N*-(гидроксibenзоил)-морфолинов в виде водорастворимых натриевых и литиевых солей с использованием следующих моделей фармакологического скрининга: «открытое поле»; приподнятый «плюс-лабиринт»; метод условной реакции пассивного избегания с отрицательным подкреплением (УРПИ); тест «принудительного» плавания Порсольта; измерение порога вокализации при постепенном увеличении напряжения переменного тока до возникновения электрошокового раздражения и вокализации [10, 11]. Результаты скрининга биологической активности солей показали, что литиевая соль *N*-салицилоилглицина [12] обладает антидепрессивной и антиамнестической активностью, литиевая соль *N*-салицилоилморфолина [13] – антиамнестической активностью, литиевые соли *N*-(4-гидроксibenзоил)-глицина и *N*-(4-гидроксibenзоил)-морфолина – психостимулирующей активностью, натриевые соли *N*-салицилоилглицина и *N*-салицилоилморфолина – антиамнестической активностью, натриевые соли *N*-(4-гидроксibenзоил)глицина и *N*-(4-гидроксibenзоил)-морфолина психотропного действия не проявляли. Исследование острой токсичности производных оксibenзойных кислот показало, что полученные соединения можно отнести к группе умеренно токсичных веществ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Машковский, М. Д. Лекарственные средства: пособие для врачей в 2 т. Т. 1–2 / М. Д. Машковский. – М.: Новая волна, 2002.
2. Брель, А. К. Синтез и психотропная активность некоторых солей салициломорфолида / А. К. Брель, С. В. Лисина, Ю. Н. Саломатина, Д. Г. Ковалев // Химико-фармацевтический журнал. – 2013. – Т. 47, № 10. – С. 16–18.
3. Коренюк, И. И. Влияние салициловой кислоты и ее солей на электрическую активность нейронов виноградной улитки / И. И. Коренюк, Д. Р. Хусаинов, В. Ф. Шульгин // Нейрофизиология. – 2005. – Т. 37, № 2. – С. 142–150.
4. Пат. US 7294740, C07C 51/16; C07D 215/44; C07C 205/00; C07C 231/12; C07C 233/54; C07D 215/54; C07D 215/56. Process for the synthesis of N-acyl-2-amino-4-alkoxy-5-nitrobenzoic acids / Duncan S.M. [et al.]; Wyeth. Madison. – 2007.
5. Пат. US 6407285, C07C 65/03. Intermediates for making HIV-protease inhibitors and methods for method for making HIV-protease inhibitors / Deason M. E., Whitten K. R.; Agouron Pharmaceuticals Inc. ,La Jolla, CA. – 2002.
6. Пат. US 5153353, A61K 31/19; A61K 31/235; A61P 3/06; C07C 51/353; C07C 65/21; C07C 65/24; C07C 69/92; C07D 317/24; C07D 319/00. p-Oxybenzoic acid derivatives, process for the preparation thereof and use thereof as drug / Friedemann R. [et al.]; Klinge Pharma GmbH, Munich. – 1992.
7. Пат. US 8367843, A61K 31/428; C07D 277/62. Phenol derivative / Kobashi S. [et al.]; Fuji Yakuhin Co., Ltd. Japan. – 2013.
8. Регистр лекарственных средств России РЛС Энциклопедия лекарств: 18-й вып. / Гл. ред. Г. Л. Вышковский. – М.: РЛС-МЕДИА, 2009. – С. 681.
9. Брель, А. К. Синтез и психотропная активность солей *N*-(4-гидроксibenзоил)глицина и *N*-(4-ацетоксibenзоил)глицина / А. К. Брель, С. В. Лисина, Ю. Н. Будаева, Н. В. Родина // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10. – С. 1963–1967.
10. Брель, А. К. Амиды салициловой кислоты и их соли как потенциальные психотропные средства / А. К. Брель, С. В. Лисина, Ю. Н. Саломатина // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 5. – С. 55–59.
11. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. – М.: Медицина, 2005. – 832 с., ил.
12. Пат. 2495867 РФ, МПК C07C 235/52, A61P 25/00 Дилитиевая соль *N*-салицилоилглицина, обладающая ноотропной активностью / А. К. Брель, С. В. Лисина, Ю. Н. Саломатина [и др.]. – Заявл. 11.07.2012; опублик. 20.10.2013, Бюл. № 29.
13. Пат. 2495032 РФ, МПК C07D 295/192, A61K 31/5375 Водорастворимое производное салициломорфолида, обладающее ноотропной активностью в сочетании с антидепрессивным действием / А. К. Брель, С. В. Лисина, Ю. Н. Саломатина [и др.]. – Заявл. 26.06.2012; опублик. 10.10.2013, Бюл. № 28.

REFERENCES

1. Lekarstvennye sredstva: Posobie dlja vrachej v 2 t. T. 1–2 / M. D. Mashkovskij. – M.: Novaja volna. – 2002. [in Russian]
2. Sintez i psixotropnaja aktivnostq nekotoryx solej salicilmorfolida/ A. K. Brelq, S. V. Lisina, Ju. N. Salomatina, D. G. Kovalev//Ximiko-farmaceuticheskij zhurnal. – 2013. – T. 47, № 10. – S. 16–18. [in Russian]
3. Vlijanie salicilovoj kisloty i ee solej na ehlektricheskiju aktiv-nostq neyronov vinogradnoj ulitki / I. I. Korenjuk, D. R. Xusainov, V. F. Shulqgin // Nejrofiziologija.– 2005. – T. 37, № 2. – S. 142–150. [in Russian]
4. Pat. US 7294740, C07C 51/16; C07D 215/44; C07C 205/00; C07C 231/12; C07C 233/54; C07D 215/54; C07D 215/56. Process for the synthesis of N-acyl-2-amino-4-alkoxy-5-nitrobenzoic acids / Duncan S.M. [et al.]; Wyeth. Madison. – 2007.
5. Pat. US 6407285, C07C 65/03. Intermediates for making HIV-protease inhibitors and methods for method for making HIV-protease inhibitors / Deason M. E., Whitten K. R.; Agouron Pharmaceuticals Inc. ,La Jolla, CA. – 2002.
6. Pat. US 5153353, A61K 31/19; A61K 31/235; A61P 3/06; C07C 51/353; C07C 65/21; C07C 65/24; C07C 69/92; C07D 317/24; C07D 319/00. p-Oxybenzoic acid derivatives, process for the preparation thereof and use thereof as drug / Friedemann R. [et al.]; Klinge Pharma GmbH, Munich. – 1992.
7. Pat. US 8367843, A61K 31/428; C07D 277/62. Phenol derivative / Kobashi S. [et al.]; Fuji Yakuhin Co., Ltd. Japan. – 2013.
8. Registr lekarstvennyx sredstv Rossii RLS Ehnciklopedija le-karstv: 18-yj vyp./Gl. red. G.L. Vyshkovskij. – M.: RLS-MEDIA, 2009. – S. 681. [in Russian]
9. Sintez i psixotropnaja aktivnostq solej N-(4-gidroksi-benzoil)glicina i N-(4-acetoksibenzoil)glicina/ A. K. Brel,

S. V. Lisina, Ju. N. Budaeva, N. V. Rodina//Fundamentalnye issledovaniya. – 2013. – № 10. – S. 1963–1967. [in Russian]

10. Amidy salicilovoj kisloty i ix soli kak potencialnye psixo-tropnye sredstva/ A. K. Brel, S. V. Lisina, Ju. N. Salomatina //Butlerovskie soobwenija. – 2012. – T.30, #5. – S. 55–59. [in Russian]

11. Rukovodstvo po ehksperimentalnomu (doklinicheskomu) izucheniju novyx farmakologicheskix vewestv. – M.: Medicina, 2005. – 832 s., il. [in Russian]

12. Pat. 2495867 RF, MPK S07S 235/52, A61R 25/00

Dilitievaja solq N-saliciloilglicina, obladajuwaja nootropnoj aktivnostqju/A. K. Brel, S. V. Lisina, Ju. N. Salomatina [i dr.]. – Zajavl. 11.07.2012; opubl. 20.10.2013, Bjul. №29. [in Russian]

13. Pat. 2495032 RF, MPK S07D 295/192, A61K 31/5375 Vodorastvorimoe proizvodnoe salicilmorfolida, obladajuwee nootropnoj aktivnostqju v sochetanii s antidepressivnym dejstviem/ A. K. Brel, S. V. Lisina, Ju. N. Salomatina [i dr.]. – Zajavl. 26.06.2012; opubl. 10.10.2013, Bjul. № 28. [in Russian]

A. K. Brel, S. V. Lisina, Yu. N. Budaeva, N. V. Rodina, S.S. Popov
SODIUM AND LITHIUM SALTS OF HYDROXYBENZAMIDES
AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

Volgograd State Medical University

Abstract. The aim of these investigations was preparation of water soluble sodium and lithium salts of N-hydroxybenzoyl derivatives based on glycine and morpholine and evaluation of novel pharmacological activity.

Keywords: hydroxybenzoic acids, glycine, morpholine, psychotropic activity, acute toxicity.

УДК 678.049.4

Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, В. Н. Борщева, А. О. Панов
ОКИСЛЕНИЕ 1-ХЛОРГЕКСАДЕКАНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА
В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: ylzotov@mail.ru

Статья посвящена изучению процесса окисления 1-хлоргексадекана воздухом в присутствии стеарата кобальта. Найдена оптимальная концентрация катализатора стеарата кобальта для эффективного окисления 1-хлоргексадекана. Показано отличие окисления 1-хлоргексадекана от окисления хлорпарафина ХП-30 и его схожесть с окислением парафинов.

Ключевые слова: окисление 1-хлоргексадекана, стеарат кобальта, окисление хлорпарафина ХП-30.

Практический интерес представляет окисление промышленных хлорпарафинов воздухом, особенно хлорпарафина ХП-30. Это связано с возможностью расширения области его применения за счет окислительной модификации, что повышает его пластифицирующие свойства в полимерных композициях в результате образования значительных количеств сложных эфиров, высших хлорированных кислот и высших хлорированных спиртов. Как известно, сложные эфиры являются первичными пластификаторами.

Кроме того, полученные оксидаты хлорпарафина ХП-30, представляющие собой смесь непрореагировавшего хлорпарафина (порядка 50 масс. %), сложных эфиров, высших хлорированных кислот и некоторого количества нейтральных кислородсодержащих соединений [1], являются полупродуктом для получения новых

эффективных пластифицирующих и стабилизирующих добавок для полимеров. Использование этих добавок позволяет снизить стоимость и уменьшить токсичность пластификаторов для переработки ПВХ за счет уменьшения доли фталатных пластификаторов в пластифицирующей части рецептуры. Этим обусловлена актуальность изучения закономерностей окисления хлорированных углеводов.

Замечено, что окисление хлорпарафина ХП-30, представляющего собой смесь хлорированных углеводов состава C₁₄-C₁₇ с разным количеством и положением атома хлора, значительно отличается от окисления соответствующих парафинов (смеси углеводов, которые являются сырьем для получения хлорпарафинов). Это проявляется и в различном характере накопления кислот и, по-видимому, различной схеме окисления, и в различном характере функционирования катализатора стеарата кобальта в результате присутствия связанного хлора [2].

В связи с этим возникает вопрос о влиянии атома хлора в молекуле хлорированного пара-

* Работа выполнена при поддержке гранта восьмого вузовского конкурса для молодых ученых ВолГТУ (приказ № 603 от 30.12.2013 г.).

финового углеводорода на закономерности его окисления воздухом, что кроме практической значимости по совершенствованию процесса окисления хлорпарафинов представляет также и теоретический интерес, поскольку в литературе не описано окисление индивидуальных высших хлорированных углеводородов.

Промышленные хлорпарафины являются смесью высших хлорированных углеводородов непостоянного состава, поэтому на их примере невозможно проанализировать влияние хлора на процесс окисления высших хлорированных углеводородов. Целесообразно изучать влияние хлора на процесс окисления хлоралканов на примере индивидуальных высших хлорированных углеводородов, начиная с монохлорированных и в дальнейшем изменяя количество и положение атомов хлора.

В данной работе приводятся результаты изучения процесса окисления высших хлорированных углеводородов на примере 1-хлоргексадекана. Выбор его обусловлен тем, что его можно выделить как один из компонентов промышленного хлорпарафина ХП-30 по длине углеводородной цепи и количеству хлора [3]. 1-хлоргексадекан является доступным объектом исследования.

В качестве катализатора выбран стеарат кобальта, поскольку он является наиболее эффективным из изученных в процессе окисления хлорпарафинов [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление 1-хлоргексадекана проводили в стеклянном реакторе барботажного типа объемом 150 мл с соотношением длины к диаметру 10:1. Воздух с расходом 10 л/мин на кг суб-

страта подается через барботер, снабженный перегородкой из пористого стекла (пористость 160 мкм). Эти условия позволяют преодолеть диффузионное торможение и вести процесс в кинетической области. В качестве катализатора использовался стеарат кобальта, который готовили по известной методике [6]. Температура первые 2 часа поддерживалась 120 °С, затем 105 °С.

Контролировали процесс окисления определением кислотного числа [7]. Для определения хлористого водорода в отходящих газах их пропускали через щелочную ловушку и далее определяли количество хлорид-ионов в растворе из щелочной ловушки методом аргентометрии [8]. Полученный раствор титровали 0,1 н раствором нитрата серебра. Точку конца титрования определяли потенциометрически.

Содержание непредельных соединений в продуктах окисления определяли по йодному числу методом Вобурна [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным параметром для контроля процесса окисления выбрано изменение кислотного числа во времени, поскольку образование кислот является ключевым для дальнейшего получения добавок для переработки полимеров. Для изучения влияния концентрации стеарата кобальта на скорость образования кислот проведена серия опытов с варьированием концентрации катализатора 0,1–0,8 масс. % в пересчете на кобальт.

Из приведенных графиков видно, что при увеличении концентрации катализатора от 0,1 до 0,3 % кобальта скорость образования кислот увеличивается (рис. 1).

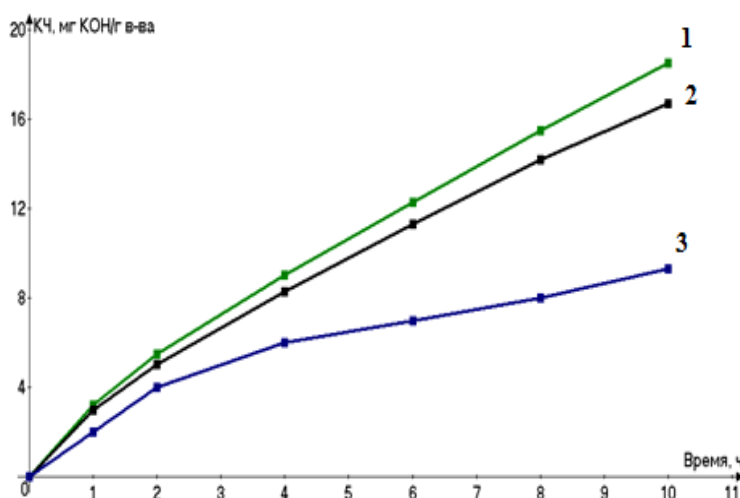


Рис. 1. Окисление 1-хлоргексадекана воздухом в присутствии стеарата кобальта различной концентрации: 1 – 0,3 % Co; 2 – 0,2 % Co; 3 – 0,1 % Co

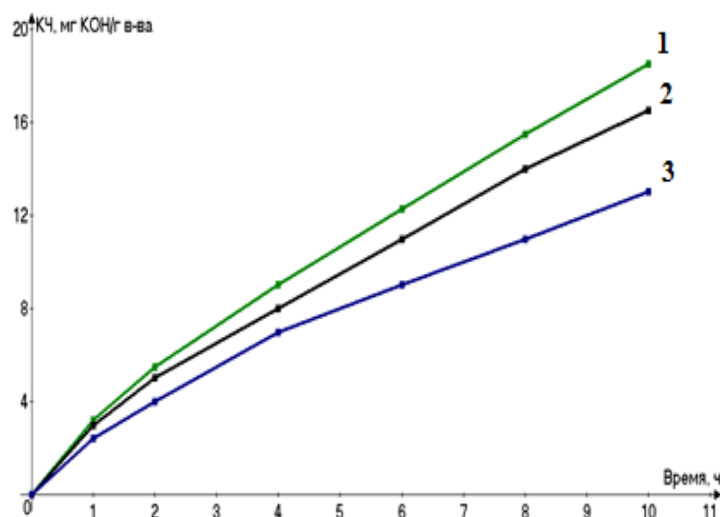


Рис. 2. Окисление 1-хлоргексадекана воздухом в присутствии стеарата кобальта различной концентрации: 1 – 0,3 % Co; 2 – 0,5 % Co; 3 – 0,8 % Co

При дальнейшем увеличении концентрации катализатора от 0,3 до 0,8 % (в пересчете на кобальт) скорость образования кислот заметно снижается (рис. 2).

Аналогичное явление описано в литературе при окислении парафина в присутствии марганцевого [10] катализатора. Авторами изучено окисление парафина в присутствии кобальтового катализатора (рис. 3).

В данных опытах наблюдается значительное уменьшение скорости образования кислот при увеличении концентрации катализатора, что можно объяснить ингибирующим действием катализатора, проявляющимся в обрыве цепей реакции радикального окисления на двухвалентных солях кобальта.

При окислении 1-хлоргексадекана наблюдаются аналогичные зависимости (рис. 1 и 2).

В изученных условиях эффективной концентрацией катализатора стеарата кобальта является 3,2 масс. % стеарата кобальта в расчете на загружаемый 1-хлоргексадекан (0,3 масс. % в пересчете на кобальт).

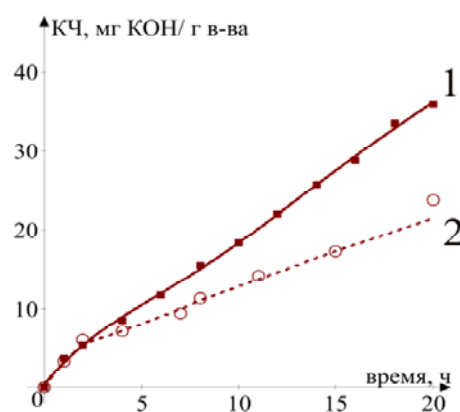


Рис. 3. Окисление фракции парафина $C_{14}-C_{17}$ воздухом в присутствии стеарата кобальта различной концентрации: 1 – парафин, 0,2 масс. % Co; 2 – парафин, 0,8 масс. % Co

По характеру кривых накопления кислотного числа при окислении высших парафинов окисление 1-хлоргексадекана схоже с окислением парафинов и резко отличается от окисления хлорпарафина ХП-30, что видно на следующих графиках (рис. 4).

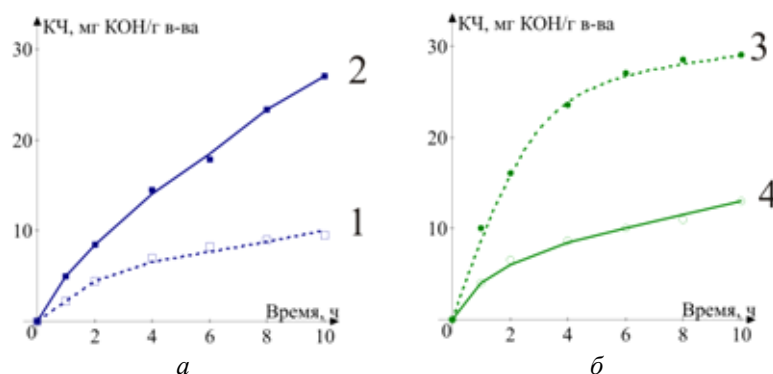


Рис. 4. Окисление хлорпарафина ХП-30 (а) и 1-хлоргексадекана (б) воздухом в присутствии стеарата кобальта: 1 – ХП-30, 0,2 % Co; 2 – ХП-30, 0,8 % Co; 3 – 1-хлоргексадекан, 0,2 % Co; 4 – 1-хлоргексадекан, 0,8 % Co

Анализ полученной в процессе окисления реакционной смеси встречает ряд трудностей ввиду ее многокомпонентности, высокой молекулярной массы, термической нестабильности, сложности проведения приборных анализов и ряда других причин. В связи с этим напрямую невозможно определить, по какому атому углерода преимущественно протекает окисление.

Преимущественное направление окисления косвенно можно установить, оценивая соотношение хлорированных и нехлорированных продуктов окисления 1-хлоргексадекана. Поскольку в молекуле 1-хлоргексадекана один атом хлора, то окисление по любому атому углерода, не связанному с хлором, дает хлорированные кислоты. Если окисление затрагивает атом углерода, соединенный с хлором, в процессе окисления должен выделяться хлористый водород и образуются нехлорированные продукты окисления.

Причинами выделения хлористого водорода в процессе окисления могут быть также дегидрохлорирование молекулы 1-хлоргексадекана (ввиду термической нестабильности хлорированных углеводородов).

Установлено, что в процессе окисления 1-хлоргексадекана за 20 ч реакционная масса теряет 1,5 % хлора.

Анализ оксидата 1-хлоргексадекана показал отсутствие непредельных соединений в значимых количествах, что позволяет не рассматривать реакцию дегидрохлорирования как источник хлористого водорода в отходящих газах окисления.

Таким образом, исключая дегидрохлорирование, можно сделать вывод, что выделение хлористого водорода осуществляется за счет протекания реакции окисления по атому углерода, связанному с хлором. Из расчетов по выделившемуся хлористому водороду на эту реакцию расходуется 10–12 % масс. 1-хлоргексадекана.

Следовательно, преимущественное окисление (более 88 %) 1-хлоргексадекана, предположительно, протекает по атомам углерода, не связанным с хлором.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Зотов, Ю. Л.* Функционально-групповой состав продуктов окисления промышленных хлорпарафинов воздухом в присутствии стеарата кобальта / Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, К. В. Сидоров // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Се-

рия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 7). – С. 150–154.

2. *Зотов, Ю. Л.* Схема превращения и кинетическая модель процесса жидкофазного окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом в присутствии кобальтсодержащего катализатора / Ю. Л. Зотов, В. М. Волчков, Н. А. Бутакова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). – С. 73–77.

3. *Но, Б. И.* Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. XIV. Изучение процесса окисления хлорпарафина ХП-30 / Б. И. Но, Ю. Л. Зотов, А. В. Гора // Пластические массы. – 2003. – № 6. – С. 34–35.

4. Пат. 2312098 РФ, МПК С 07 С 53/19, С 07 С 51/215, С 07 С 51/225. Способ получения высших жирных хлорированных кислот / Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, О. В. Корольков, Н. П. Данилов; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет». – №2006133678/04(036622); заявл. 20.09.06; опубл. 10.12.07, Бюл. № 34.

5. *Зотов, Ю. Л.* Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. XXII. Окисление промышленных хлорпарафинов в присутствии кобальтсодержащих катализаторов / Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова // Пластические массы. – 2010. – № 5. – С. 32–33.

6. Органикум : в 2 ч. / ред. колл.: Г. Беккер [и др.]; пер. на рус. яз. – М.: Мир, 1979.

7. ГОСТ 22386-77. Кислоты и спирты жирные синтетические. Метод определения кислотного числа. – М.: Государственный комитет стандартов Совета министров СССР, 1978. – 10 с.

8. *Крешков, А. П.* Основы аналитической химии. В 3 т. / А. П. Крешков. – М.: Издательство «Химия», 1971.

9. *Берлин, А. Я.* Техника лабораторной работы в органической химии / А. Я. Берлин. – М.: Госхимиздат, 1963. – 372 с.

10. *Эмануэль, Н. И.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. И. Эмануэль. – М.: Наука, 1965. – 362 с.

REFERENCES

1. *Zotov, Y. L.* Funkcional'no-gruppovoj sostav produktov oksilenija promyshlennyh hlorparafinov vozduhom v prisutstvii stearata koba'l'ta / Y. L. Zotov, N. A. Butakova, K. V. Sidorov // Izvestija VolgGTU. Serija «Himija i tehnologija jelementorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov» : mezhvuz. sb. nauch. st. / GOU VPO «Volgogradskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet». – Volgograd, 2010. – Vyp. 7. – № 2. – S. 150–154. [in Russian]

2. Shema prevrashhenija i kineticheskaja model' processa zhidkofaznogo oksilenija hlorparafina HP-30 vozduhom v prisutstvii koba'l'tsoderzhashhego katalizatora / Y. L. Zotov, V. M. Volchikov, N. A. Butakova [i dr.] // Izvestija VolgGTU. Serija «Himija i tehnologija jelementorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov» : mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / GOU VPO «Volgogradskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet». – Volgograd, 2011. – Vyp. 8. – S. 73–77. [in Russian]

3. *No, B. I.* Mnogofunkcional'naja kompozicija «SINSTAD» dlja polimerov. XIV. Izuchenie processa oksilenija hlorparafina HP-30 / B. I. No, Y. L. Zotov, A. V. Gora // Plasticheskie massy. – № 6. – 2003. – S. 34–35. [in Russian]

4. Pat. 2312098 RF, MPK S 07 S 53/19, S 07 S 51/215, S 07 S 51/225. Sposob poluchenija vysshih zhirnyh hloriro-

vannyh kislot / Y. L. Zotov, N. A. Butakova, O. V. Korolkov, N. P. Danilov; zajavitel' i patentoobladatel' GOU VPO «Volgogradskij gosudarstvennyj tehnikeskij universitet». – №2006133678/04(036622); zajavl. 20.09.06; opubl. 10.12.07, Bjul. № 34. [in Russian]

5. Zotov, Y. L. Mnogofunkcional'nye kompozicii «SINSTAD» dlja polimerov. XXII. Okislenie promyshlennyh hlорoparafinov v prisutstvii kobal'tsoderzhashhih katalizatorov / Y. L. Zotov, N. A. Butakova // Plasticheskie massy. – 2010. – № 5. – S. 32–33. [in Russian]

6. Organikum : v 2 ch. / red. kol.: G. Bekker [i dr.] . – Per-evod na rus. jaz. – M.: Mir, 1979. [in Russian]

7. GOST 22386-77. Kisloty i spirty zhirnye sinteticheskie. Metod opredelenija kislotnogo chisla. – M.: Gosudarstvennyj komitet standartov soveta ministrov SSSR, 1978. – 10 s. [in Russian]

8. Kreshkov, A. P. Osnovy analiticheskoj himii. V 3 t. / A. P. Kreshkov. – M.: izdatel'stvo «Himija», 1971. [in Russian]

9. Berlin, A. Y. Tehnika laboratornoj raboty v organicheskoj himii / A. Y. Berlin. – M.: Goshimizdat, 1963. – 372 s. [in Russian]

10. Emanuel, N. M. Cepnye reakcii okislenija uglevodov v zhidkoj faze / N. M. Emanuel. – M.: Nauka, 1965. – 362 s. [in Russian]

Y. L. Zotov, N. A. Butakova, V. N. Borscheva, A. O. Panov

1-CHLOROHEXADECANE OXIDATION WITH OXYGEN OF AIR IN THE PRESENCE OF COBALT STEARATE

Volgograd State Technical University

Abstract. Article is devoted studying of process 1-chlorohexadecane oxidation by air at presence cobalt stearate. The optimum concentration of the catalyst cobalt stearate for effective 1-chlorohexadecane oxidation is found. Sharp difference of 1-chlorohexadecane oxidation from chloroparaffin CHP-30 oxidation and its similarity with paraffin oxidation is shown.

Keywords: 1-chlorohexadecane oxidation, cobalt stearate, chloroparaffin CHP-30 oxidation.

УДК 547.426 + 547.915.5

Г. А. Савин, Е. Г. Савина

2-ГИДРОКСИМЕТИЛ-2-ОКТИЛ-1,3-ПРОПАНДИОЛ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ АНАЛОГОВ ТИОНФОСФОЛИПИДОВ

Волгоградский государственный социально-педагогический университет

E-mail: gasavin@mail.ru

Осуществлен синтез новых, неизвестных ранее аналогов тионфосфолипидов на основе 2-гидроксиметил-2-октил-1,3-пропандиола (триметилоннана). Изучен процесс фосфорилирования изопропилиденового производного триола алифатическими и циклическими соединениями трехвалентного фосфора. Исследованы реакции прямого ацилирования фосфоацеталей защищенного полиола хлорангидридом стеариновой кислоты.

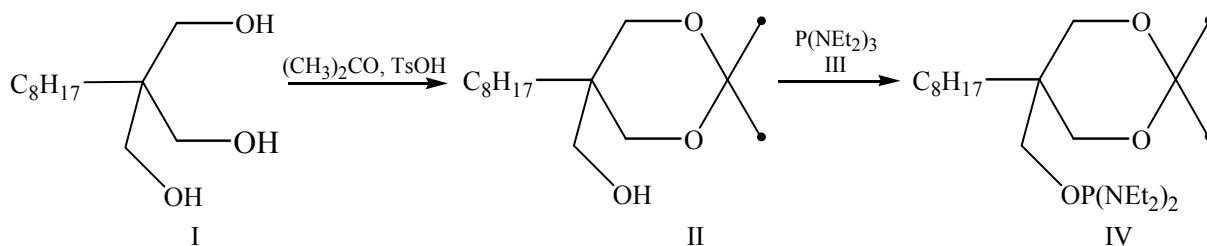
Ключевые слова: 2-гидроксиметил-2-октил-1,3-пропандиол, триметилоннан, фосфиты, амидофосфиты, фосфолипиды, тиоаналоги фосфолипидов, фосфатидные кислоты.

Липиды – важные природные вещества, которые являются структурными компонентами органоидов живой клетки. Поэтому исследователи всегда испытывали огромный интерес к синтезу этих веществ для изучения их биологических функций. Следует отметить, что в последние годы был получен целый ряд новых липидных аналогов, значительно отличающихся от природных многими структурными особенностями. Например, были получены фосфолипиды катионного типа, содержащие сильно разветвленные жирнокислотные фрагменты [1]. Кроме того, осуществлен синтез липидов на основе циклических многоатомных спиртов [2], углеводов [3]. Заслуживают внимания также липидные аналоги, содержащие в своем составе металлоцены [4]. Подобные структуры важны

для изучения влияния жирнокислотных фрагментов на процессы самоорганизации липидов [5], для исследования особенностей функционирования липолитических ферментов [6], а также для решения комплексных вопросов энзимологии и мембранологии [7].

Данная работа служит продолжением ранее начатых исследований по синтезу аналогов фосфолипидов на основе высокосимметричных полиолов – триметилалканов [8–31] и посвящена получению новых, неизвестных ранее аналогов тионфосфолипидов на основе 2-гидроксиметил-2-октил-1,3-пропандиола (триметилоннана).

В качестве исходного вещества использовали легкодоступное изопропилиденовое производное (II), которое получали взаимодействием триола (I) с ацетоном в кислой среде.

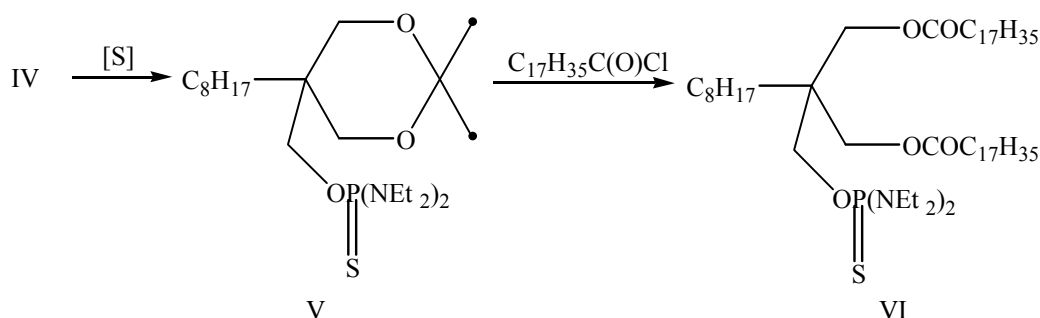


Реакции проводили в избытке ацетона, при комнатной температуре, в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты, за 8–12 ч. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ. Ацеталь (II) очищали перегонкой в вакууме (1 мм рт. ст.). Выход его составлял 65 %.

Изопропилиденовое производное (II) далее вводили в реакцию фосфорилирования с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты (III) [31],

в результате чего получали диамидофосфит (IV). Фосфорилирование ацетала (II) проводили при 90–100 °С с отгонкой выделяющегося диэтиламида в слабом вакууме (380 мм рт. ст.). Образование фосфита (IV) контролировали с помощью метода ЯМР ³¹P-спектроскопии.

Затем фосфит (IV) без выделения и предварительной очистки обработкой серой переводили в тионфосфат (V) [32].

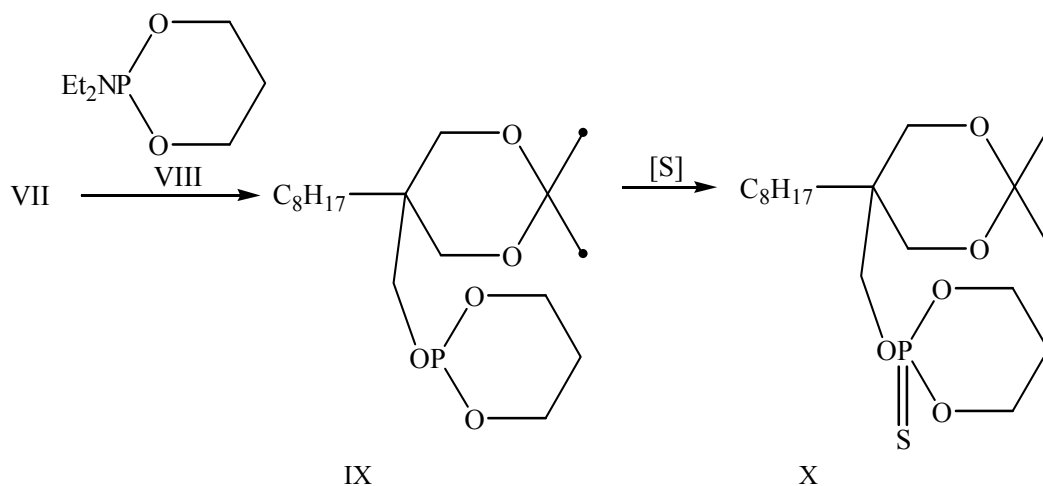


Реакции сульфуризации осуществляли в растворе безводного бензола при 20 °С за 8–12 ч. Тионфосфат (V) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход соединения (V) составлял 57 %.

На заключительном этапе работы тионфосфоацеталь (V) подвергали реакции прямого ацилирования хлорангидридом стеариновой кислоты по методике [33] и получали диацилпроиз-

водное (VI). Реакции проводили в безводном хлороформе при комнатной температуре за 8–12 ч. Продукт (VI) очищали колоночной хроматографией, элюент – бензол. Выход соединения (VI) достигал 47 %.

Другим направлением работы явилось изучение фосфорилирования изопропилиденового производного (II) пропилендиамидофосфитом (VIII).



лонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход 0,53 г (57 %); n_D^{20} 1,4886; R_f 0,58 (бензол – диоксан, 10:1). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0,84 т (3H, $CH_3(CH_2)_7C$), 1,05 т (12H, CH_3CH_2N), 1,21 м (14H, $CH_3(CH_2)_7$), 1,25 с, 1,28 с (6H, CH_3C), 3,01 кв [8H, CH_3CH_2N , $^3J(HP)$ 12,1 Гц], 3,47 д д (4H, $CCCH_2OC$), 3,83 д [2H, CH_2OP , $^3J(HP)$ 4,96 Гц]. Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м. д.): 79,0 с. Найдено, %: С 59,40; Н 10,68; N 5,99; Р 6,68. $C_{23}H_{49}N_2O_3PS$. Вычислено, %: С 59,45; Н 10,63; N 6,03; Р 6,67.

Бис(диэтиламидо)тионфосфат 2,2-ди(стеарилоксиметил)дека-нола-1 (VI). В 20 мл сухого хлороформа растворяли 0,53 г тионфосфата (V), 0,69 г стеарилохлорида, добавляли 0,005 г безводного хлорида цинка и выдерживали 8 ч при комнатной температуре. Затем смесь фильтровали, упаривали, а дистеариолтионфосфат (VI) выделяли на колонке с силикагелем, элюируя продукт бензолом. Выход 0,51 г (47 %); т. пл. 46–48 °С; R_f 0,36 (гексан – диоксан, 10:1). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0,85 т (9H, $CH_3(CH_2)_{14}$, $CH_3(CH_2)_7C$), 1,05 т (12H, CH_3CH_2N), 1,20 м [70H, $CH_3(CH_2)_{14}$, $CH_3(CH_2)_7C$], 1,53 м (4H, $OSCH_2CH_2$), 2,20 т (4H, $OSCH_2CH_2$), 3,01 м [8H, CH_3CH_2N , $^3J(HP)$ 12,7 Гц], 3,50 д [2H, CH_2OP , $^3J(HP)$ 4,95 Гц], 3,85 с (4H, $CCCH_2OCO$) Спектр ЯМР ^{31}P аналогичен спектру соединения (V). Найдено, %: С 70,21; Н 11,84; N 2,97; Р 3,28. $C_{56}H_{113}N_2O_5PS$. Вычислено, %: С 70,24; Н 11,89; N 2,93; Р 3,23.

2-[5'(5'-Нонил-2',2'-диметил-1',3'-диоксан)ил]-оксиметил-1,3,2-диоксафосфоринан (IX). К 1,3 г ацетала (II) добавляли 1 г амидофосфита (VIII) (мольное соотношение 1:1). Смесь нагревали 2 ч при 90–100 °С в слабом вакууме водоструйного насоса. R_f 0,75 (бензол – диоксан, 3:1). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м. д.): 130,5 с.

2-[5'(5'-Нонил-2',2'-диметил-1',3'-диоксан)ил]-оксиметил-2-тион-1,3,2-диоксафосфоринан (X). К 2,02 г неочищенного фосфита (IX) в 20 мл безводного бензола добавляли 0,19 г серы. Смесь оставляли на 10–12 ч при 18–20 °С. Затем бензол отгоняли, а тионфосфат (X) выделяли на колонке с оксидом алюминия, элюируя продукт бензолом. Выход 1,4 г (65 %); n_D^{20} 1,4822; R_f 0,65 (бензол – диоксан, 5:1), 0,55 (бензол – диоксан, 10:1). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0,62 м, 1,38 м (2H, $POCH_2CH_2CH_2O$), 0,84 т (3H, $CH_3(CH_2)_7C$), 1,21 м (14H, $CH_3(CH_2)_7$), 1,25 с, 1,28 с (6H, CH_3C), 3,47 д д (4H, $CCCH_2OC$), 3,74 м (4H, $POCH_2CH_2CH_2O$), 4,3 д [2H, CH_2OP , $^3J(HP)$ 4,86

Гц]. Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м. д.): 63 с. Найдено, %: С 54,75; Н 8,99; Р 7,87. $C_{18}H_{35}O_5PS$. Вычислено, %: С 54,80; Н 8,94; Р 7,85.

2-[2'-Нонил-2',2'-бис(стеарилоксиметил)]-оксиметил-2-тион-1,3,2-диоксафосфоринан (XI). В 20 мл сухого хлороформа растворяли 1,4 г тионфосфата (X), 2,15 г стеарилохлорида, добавляли 0,005 г безводного хлорида цинка и выдерживали 8 ч при комнатной температуре. Затем смесь фильтровали, упаривали, а дистеариолтионфосфат (XI) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход 1,43 г (45 %); т. пл. 31–33 °С; R_f 0,31 (гексан – диоксан, 10:1). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0,85 т (9H, $CH_3(CH_2)_{14}$, $CH_3(CH_2)_7C$), 1,20 м [70H, $CH_3(CH_2)_{14}$, $CH_3(CH_2)_7C$], 1,53 м (4H, $OSCH_2CH_2$), 1,78 м, 2,22 м (2H, $POCH_2CH_2CH_2O$), 2,20 т (4H, $OSCH_2CH_2$), 3,50 д [2H, CH_2OP , $^3J(HP)$ 4,95 Гц], 3,85 с (4H, $CCCH_2OCO$), 3,74 м (4H, $POCH_2CH_2CH_2O$), 4,35 д [2H, CH_2OP , $^3J(HP)$ 5,36 Гц]. Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м. д.): 62,0 с. Найдено, %: С 71,350; Н 11,59; Р 3,69. $C_{51}H_{99}O_7PS$. Вычислено, %: С 71,53; Н 11,65; Р 3,62.

Калиевая соль [2-Нонил-2,2-бис(стеарилоксиметил)]оксиметил-стеарилоксипропилтионфосфатидной кислоты (XII). К 1,3 г диацилпроизводного (XI) прибавляли 0,48 г стеарата калия и нагревали в запаянной ампуле 12 ч при 120 °С. Выход 0,71 г (40 %); т. пл. 48–50 °С; R_f 0,0 (гексан – диоксан, 10:1). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0,83 т (12H, $CH_3(CH_2)_{14}$, $CH_3(CH_2)_7C$), 1,20 м [98H, $CH_3(CH_2)_{14}$, $CH_3(CH_2)_7C$], 1,52 м (6H, $OSCH_2CH_2$), 1,92 м (2H, $OSCH_2CH_2CH_2OP$), 2,20 т (4H, $OSCH_2CH_2$), 3,92 м (4H, CH_2OP), 4,16 м (6H, $OSCH_2C$, $OSCH_2CH_2CH_2OP$). Спектр ЯМР ^{31}P (C_6H_6 , δ , м. д.): 56 с. Найдено, %: С 68,31; Н 11,19; Р 2,51. $C_{69}H_{134}KO_9PS$. Вычислено, %: С 68,49; Н 11,16; Р 2,56.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Opstad, C. L., Sliwka H.R., Partali V., Elgsaeter A., Leopold P., Jubeli E., Khaligue N.A., Raju L., Pungente M.D. Synthesis self-assembling and gene delivery potential of a novel highly unsaturated, conjugated cationic phospholipids. // Chemistry and Physics of Lipids. – 2013. – Vol. 170. – № 1. – P. 65-73.
2. Ratnayaka, S. N., Elandaloussi E.H., Korth B.D., Bates R.B., Pyun J., Hall H.K., Saavedra S.S. Studies of mixed liposomes with novel sorbyl functionalized head group lipids // Chemistry and Physics of Lipids. – 2012. – Vol. – 165. – № 8. – P. 809-817.
3. Hird, G. S., McIntosh T.J., Ribeiro A.A., Grinstaff M.W. Synthesis and characterization of carbohydrate-based phospholipids // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – № 21. – P. 5983-5992.

4. *Correia-Ledo, D., Arnold A.A., Manzeroll J.* Synthesis of redox active ferrocene-modified phospholipids by transphosphatidyltransfer reaction and chronoamperometry study of the corresponding redox sensitive liposome. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – № 43. – P. 15120–15123.
5. *Semenova, A. A.* The role of chain rigidity in lipid self-association: comparative study of dihexanoyl- and disorbyl-phosphatidylcholines / *A. A. Semenova, A. O. Chugunov, P. V. Dubovskii, V. V. Chupin, P. E. Volinsky, I. A. Boldyrev* // *Chemistry and Physics of Lipids.* – 2012. – Vol. 165. – № 4. – P. 382–386.
6. *Ibarguren, M., Sot J., Montes L.R., Vasil A.I., Vasil M.L., Goni F.M., Alonso A.* Recruitment of a phospholipase C/sphingomyelinase into non-lamella lipid droplets during hydrolysis of lipid bilayers // *Chemistry and Physics of Lipids.* – 2013. – Vol. 166. – № 1. – P. 12–17.
7. *Gunkel, G., Huck T.S.,* Cooperative adsorption of lipoprotein phospholipids, triglycerides, and cholesteryl esters are a key factor in nonspecific adsorption from blood plasma to antifouling polymer surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 18. – P. 7047–7052.
8. *Савин, Г. А.* 2-Гептил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол в синтезе новых аналогов фосфатидных кислот / *Г. А. Савин, Е. Г. Савина* // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 19(122) / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 11). – С. 49–53.
9. *Савин, Г. А.* Синтез фосфолипидов на основе 2-гидроксиметил-2-пропил-1,3-пропандиола / *Г. А. Савин, Е. А. Камнева, Э. Е. Нифантьев* // *Журнал органической химии.* – СПб.: Наука, 2003. – Т. 39. – Вып. 7. – С. 1113–1114.
10. *Савин, Г. А.* Фосфоацетали триметиллолпентана в синтезе липидов / *Г. А. Савин, О. М. Куцемако, Э. Е. Нифантьев* // *Журнал общей химии.* – СПб.: Наука, 2003. – Т. 73. – Вып. 12. – С. 2054–2055.
11. *Савин, Г. А.* Триметиллолбутан в синтезе аналогов фосфатидных кислот / *Г. А. Савин* // *Наука и образование – 2004: материалы Междунар. научно-технич. конф. (Мурманск, 7–15 апреля 2004 г.): В 6 ч.* – Мурманск: МГТУ, 2004. – Ч. 4. – С. 154–158.
12. *Савин, Г. А.* Фосфолипиды на основе триметиллолалканов / *Г. А. Савин* // *Тез. докл. Междунар. конф. «Химия, структура и функция биомолекул».* Минск, 28–30 июня 2004 // *Известия НАН Беларуси. Серия химических наук.* – Минск, 2004. – № 2. – С. 98.
13. *Савин, Г. А.* Методы фосфорилирования в синтезе неглицириновых полиольных фосфолипидов / *Г. А. Савин* // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 1). – С. 23–34.
14. *Савин, Г. А.* Триметиллолпентан в синтезе аналогов фосфатидных кислот / *Г. А. Савин, О. М. Куцемако* // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 1). – С. 89–92.
15. *Савин, Г. А.* Синтез аналогов фосфатидных кислот на основе 1,1,1-трис(гидроксиметил)бутана / *Г. А. Савин, Е. А. Камнева* // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 1). – С. 92–94.
16. *Савин, Г. А.* 4-Алкил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиолы в синтезе фосфолипидов / *Г. А. Савин, О. М. Куцемако* // *Журнал органической химии.* – СПб.: Наука, 2004. – Т. 40. – Вып. 8. – С. 1259–1260.
17. *Савин, Г. А.* Синтез тио- и селеноаналогов фосфолипидов на основе 2-бутил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиола / *Г. А. Савин, О. М. Куцемако* // *Биоорганическая химия.* – М.: Наука, 2005. – Т. 31. – № 4. – С. 414–419.
18. *Savin, G. A.* The Synthesis of Thio- and Selenoanalogues of Phospholipids on the Basis of 2-Butyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propanediol / *G. A. Savin, O. M. Kutsemako* // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry.* – 2005. – Vol. 31. – № 4. – P. 372–377.
19. *Савин, Г. А.* 2-Гидроксиметил-2-пропил-1,3-пропандиол в синтезе фосфолипидов / *Г. А. Савин, Е. А. Камнева* // *Журнал органической химии.* – СПб.: Наука, 2005. – Т. 41. – Вып. 7. – С. 983–987.
20. *Савин, Г. А.* Синтез аналогов фосфатидных кислот на основе триметиллолэтана / *Г. А. Савин, Е. А. Камнева* // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1(10) / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 2). – С. 30–31.
21. *Савин, Г. А.* Триметиллолпентан в синтезе фосфолипидов / *Г. А. Савин* // *Вестник ВолгГАСУ. Серия: Естественные науки.* – Волгоград: ВолгГАСУ, 2005. – Вып. 4(14). – С. 69–73.
22. *Савин, Г. А.* Фосфитная защита в синтезе липидов. / *Г. А. Савин* // *Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: материалы IV Всерос. научной интернет-конференции.* – Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 2006. С. 36–37. – Режим доступа: <http://www.conf.rusoil.net/organic.html>.
23. *Савин, Г. А.* Триметиллолалканы в синтезе аналогов фосфатидных кислот / *Г. А. Савин* // *Материалы Междунар. научно-технич. конф. «Наука и образование – 2006».* Мурманск, 4–12 апреля 2006 г. – Мурманск: МГТУ, 2006. – С. 480–483.
24. *Савин, Г. А.* Синтез аналогов фосфолипидов на основе высших триметиллолалканов / *Г. А. Савин* // *Материалы Междунар. научно-технич. конф. «Наука и образование – 2006».* Мурманск, 4–12 апреля 2006 г. – Мурманск: МГТУ, 2006. – С. 484–486.
25. *Савин, Г. А.* 2-Алкил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиолы в синтезе фосфолипидов / *Г. А. Савин* // *Междунар. конф. по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности», посвященная 145-летию теории строения органических соединений А. М. Бутлерова и 100-летию памяти о Ф. Ф. Бейльштейне, Санкт-Петербург, 26–29 июня 2006 г.* – СПб., 2006 г. – Abstract 2-09. – С. 111–112.
26. *Савин, Г. А.* Триметиллолалканы в синтезе аналогов фосфолипидов ацетального типа / *Г. А. Савин* // *Материалы IV Междунар. научной конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий».* – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – Т. 1. – С. 305.
27. *Савин, Г. А.* Синтез этирилофосфолипидов ацетального типа / *Г. А. Савин* // *Биоорганическая химия.* – М.: Наука, 2006. – Т. 32. – № 5. – С. 559–560.
28. *Savin, G. A.* Synthesis of Ethiriolephospholipids of Acetal Type / *G. A. Savin* // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry.* – 2006. – Vol. 32. – № 5. – P. 504–505.
29. *Савин, Г. А.* 2,2,5,5-Тетра(гидроксиметил)циклопентанон в синтезе тио- и селенофосфолипидов / *Г. А. Савин* // *Биоорганическая химия.* – М.: Наука, 2006. – Т. 32. – № 5. – С. 546–550.
30. *Савин, Г. А.* Синтез метрилофосфолипидов ацетального и фосфоциклического типов / *Г. А. Савин* // *Биоорганическая химия.* – М.: Наука, 2008. – Т. 34. – № 6. – С. 822–826.

31. Savin, G. A. Synthesis of Acetal and Phosphocyclic Methiolipids / G. A. Savin // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2008. – Vol. 34. – № 6. – P. 739–742.

32. Предводителей, Д. А. Фосфолипиды на основе три- и тетраметилалканов. Синтез пентаэритритофосфолипидов / Д. А. Предводителей, Г. А. Савин, Э. Е. Нифантьев // Журн. общ. хим. – 1992. – Т. 62. – Вып. 11. – С. 2445–2455.

33. Нифантьев, Э. Е. Ацилирование ацеталей и родственных геминальных систем. Использование этой реакции в синтезе фосфолипидов / Э. Е. Нифантьев, Д. А. Предводителей // Усп. хим. – 1997. – Т. 66. – Вып. 1. – С. 47–56.

REFERENCES

1. Opstad, C.L., Sliwka H.R., Partali V., Elgsaeter A., Leopold P., Jubeli E., Khaligue N.A., Raju L., Pungente M.D. Synthesis self-assembling and gene delivery potential of a novel highly unsaturated, conjugated cationic phospholipids. // Chemistry and Physics of Lipids. – 2013. – Vol. 170. – № 1. – P. 65–73.

2. Ratnayaka, S.N., Elandalousi E.H., Korth B.D., Bates R.B., Pyun J., Hall H.K., Saavedra S.S. Studies of mixed liposomes with novel sorbyl functionalized head group lipids. // Chemistry and Physics of Lipids. – 2012. – Vol. 165. – № 8. – P. 809–817.

3. Hird, G.S., McIntosh T.J., Ribeiro A.A., Grinstaff M.W. Synthesis and characterization of carbohydrate-based phospholipids. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – № 21. – P. 5983–5992.

4. Correia-Ledo, D., Arnold A.A., Manzeroll J. Synthesis of redox active ferrocene-modified phospholipids by transphosphatidyl reaction and chronoamperometry study of the corresponding redox sensitive liposome. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – № 43. – P. 15120–15123.

5. Semenova, A.A., Chugunov A.O., Dubovskii P.V., Chupin V.V., Volinsky P.E., Boldyrev I.A. The role of chain rigidity in lipid self-association: comparative study of dihexanoyl- and disorbyl-phosphatidylcholines // Chemistry and Physics of Lipids. – 2012. – Vol. 165. – № 4. – P. 382–386.

6. Ibarguren, M., Sot J., Montes L.R., Vasil A.I., Vasil M.L., Goni F.M., Alonso A. Recruitment of a phospholipase C/sphingomyelinase into non-lamella lipid droplets during hydrolysis of lipid bilayers. // Chemistry and Physics of Lipids. – 2013. – Vol. 166. – № 1. – P. 12–17.

7. Gunkel, G., Huck T.S., Cooperative adsorption of lipoprotein phospholipids, triglycerides, and cholesterol esters are a key factor in nonspecific adsorption from blood plasma to antifouling polymer surfaces. // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135. – № 18. – P. 7047–7052.

8. Savin, G.A., Savina E.G. 2-Geptil-2-gidroksimetil-1,3-propandiol v sinteze novyx analogov fosfatidnyx kislot. // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – Т. 11. – № 19(122). – С. 49–53. [in Russian]

9. Savin, G. A., Kamneva E. A., Nifantqev Eh. E. Sintez fosfolipidov na osnove 2-gidroksimetil-2-propil-1,3-propandiola. // Zhurnal organicheskoy ximii. – SPb.: Nauka, 2003. – Т. 39. – Вып. 7. – С. 1113–1114. [in Russian]

10. Savin, G. A., Kucemako O. M., Nifantqev Eh. E. Fosfoacetalni trimetilolpentana v sinteze lipidov. // Zhurnal obvej ximii. – SPb.: Nauka, 2003. – Т. 73. – Вып. 12. – С. 2054–2055. [in Russian]

11. Savin, G. A. Trimetilolbutan v sinteze analogov fosfatidnyx kislot. / Nauka i obrazovanie – 2004: Materialy mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii (Murmansk, 7–15 aprlja 2004 g.): V 6 ch. – Murmansk: MGTU, 2004. – Ch. 4. – С. 154–158. [in Russian]

12. Savin, G. A. Fosfolipidy na osnove trimetilolalkanov. / Tez. dokl. Mezhdunar. konf. «Ximija, struktura i funkcija biomolekul». Minsk, 28–30 ijunja 2004. – Minsk: Izvestija NAN Belarusi. Serija ximicheskix nauk. – 2004. – № 2. – S. 98. [in Russian]

13. Savin, G. A. Metody fosforilirovanija v sinteze neglicerinovyx poliolnyx fosfolipidov. // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2004. – Вып. 1. – № 2. – С. 23–34. [in Russian]

14. Savin, G. A., Kucemako O. M. Trimetilolpentan v sinteze analogov fosfatidnyx kislot. // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2004. – Вып. 1. – № 2. – С. 89–92. [in Russian]

15. Savin, G. A., Kamneva E. A. Sintez analogov fosfatidnyx kislot na osnove 1,1,1-tris(gidroksimetil)butana. // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2004. – Вып. 1. – № 2. – С. 92–94. [in Russian]

16. Savin, G. A., Kucemako O. M. 4-Alkil-2-gidroksimetil-1,3-propandiol v sinteze fosfolipidov. // Zhurnal organicheskoy ximii. – SPb.: Nauka, 2004. – Т. 40. – Вып. 8. – S. 1259–1260. [in Russian]

17. Savin, G. A., Kucemako O.M. Sintez tio- i selenoanalogov fosfolipidov na osnove 2-butil-2-gidroksimetil-1,3-propandiola. // Bioorganicheskaja ximija. – M.: Nauka, 2005. – Т. 31. – № 4. – С. 414–419. [in Russian]

18. Savin, G.A., Kutsemako O.M. The Synthesis of Thio- and Selenoanalogues of Phospholipids on the Basis of 2-Butyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propanediol. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 31. – № 4. – P. 372–377.

19. Savin, G.A., Kamneva E.A. 2-Gidroksimetil-2-propil-1,3-propandiol v sinteze fosfolipidov. // Zhurnal organicheskoy ximii. – SPb.: Nauka, 2005. – Т. 41. – Вып. 7. – С. 983–987. [in Russian]

20. Savin, G.A., Kamneva E.A. Sintez analogov fosfatidnyx kislot na osnove trimetilehtana. // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2005. – Вып. 2. – № 1(10). – С. 30–31. [in Russian]

21. Savin, G.A. Trimetilolgeptan v sinteze fosfolipidov. // Vestnik VolgGASU. Serija: Estestvennye nauki. – Volgograd: VolGASU, 2005. – Вып. 4(14). – С. 69–73. [in Russian]

22. Savin, G.A. Fosfitnaja zavita v sinteze lipidov. / Integracija nauki i vysshego obrazovanija v oblasti bio- i organicheskoy ximii i biotexnologii: Materialy IV Vserossijskoj nauchnoj INTERNET-konferencii. – Ufa: Gosudarstvennoe izdatelstvo nauchno-tekhnicheskoy literatury «Reaktiv», 2006. – S. 36–37. (<http://www.conf.rusoil.net/organic.html>). [in Russian]

23. Savin, G.A. Trimetilolalkany v sinteze analogov fosfatidnyx kislot. / Materialy mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii «Nauka i obrazovanie – 2006». Murmansk, MGTU (4–12 aprlja 2006 g.) – ehlektron. tekst podg. FGOUVPO «MGTU». – С. 480–483. [in Russian]

24. Savin, G.A. Sintez analogov fosfolipidov na osnove vyssix trimetilolalkanov. / Materialy mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii «Nauka i obrazovanie – 2006». Murmansk, MGTU (4–12 aprlja 2006 g.) – ehlektron. tekst podg. FGOUVPO «MGTU». – С. 484–486. [in Russian]

25. Savin, G.A. 2-Alkil-2-gidroksimetil-1,3-propandiol v sinteze fosfolipidov. // Mezhdunarodnaja konferencija po orga-

nicheskoy khimii «Organicheskaya khimija ot Butlerova i Bejlshtejna do sovremennosti», posvjawennaja 145-letiju teorii stroenija organicheskix soedinenij A.M. Butlerova i 100-letiju pamjati o F.F. Bejlshtejne. Materialy konferencii 26-29 ijunya 2006 g. – SPb.: 2006 g. Abstract 2–09. – S. 111–112. [in Russian]

26. Savin, G. A. Trimetilolalkany v sinteze analogov fosfolipidov acetalnogo tipa. // Materialy IV Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Ximija, ximicheskaja texnologija i biotexnologija na rubezhe tysjacheletij». – Tomsk: izd-vo TPU, 2006. – T. 1. – S. 305. [in Russian]

27. Savin, G. A. Sintez ehtriolofosfolipidov acetalnogo tipa. // Bioorganicheskaja khimija. – M.: Nauka, 2006. – T. 32. – № 5. – S. 559–560. [in Russian]

28. Savin, G. A. Synthesis of Ethriolophospholipids of Acetal Type. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 32. – № 5. – P. 504–505.

29. Savin, G. A. 2,2,5,5-Tetra(gidroksimetil)ciklopentanon v sinteze tio- i selenofosfolipidov. // Bioorganicheskaja khimija. – M.: Nauka, 2006. – T. 32. – № 5. – S. 546–550. [in Russian]

30. Savin, G. A. Sintez metriolofosfolipidov acetalnogo i fosfociklicheskogo tipov. // Bioorganicheskaja khimija. – M.: Nauka, 2008. – T. 34. – № 6. – S. 822–826. [in Russian]

31. Savin, G. A. Synthesis of Acetal and Phosphocyclic Methriolipids. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2008. – Vol. 34. – № 6. – P. 739–742.

32. Predvoditelev, D. A., Savin G.A., Nifantqev Eh.E. Fosfolipidy na osnove tri- i tetrametilolalkanov. Sintez pentahritritofosfolipidov. // Zhurn. obw. xim. – 1992. – T. 62. – Vyp. 11. – S. 2445–2455. [in Russian]

33. Nifantqev, Eh. E., Predvoditelev D. A. Acilirovanie acetalej i rodstvennyx geminalnyx sistem. Ispolzovanie eh-toj reakcii v sinteze fosfolipidov. // Usp. Xim. – 1997. – T. 66. – Vyp. 1. – S. 47–56. [in Russian]

G. A. Savin, E. G. Savina

2-HYDROXYMETHYL-2-OCTYL-1,3-PROPANEDIOL IN THE SYNTHESIS OF NEW ANALOGES OF THIONPHOSPHOLIPIDS

State Socio-Pedagogical University, Volgograd

Abstract. Previously unknown analogs of thionphospholipids on the basis of 2-hydroxymethyl-2-octyl-1,3-propanediol (trimethylolnonane) were obtained. In these synthesis phosphor(III) compounds (hexaethyltrisamidophosphite and propyleneamidophosphite) were used as phosphorylated reagents. At the final stage phosphoacetals of 2-hydroxymethyl-2-octyl-1,3-propanediol were direct acylated by stearoyl chloride. New analogs of thionphospholipids have some structural features of molecules and can be valuable synthetic intermediates in various biophysical researches.

Keywords: 2-hydroxymethyl-2-octyl-1,3-propanediol, trimethylolnonane, phosphites, amidophosphites, phospholipids, thiophospholipids, phosphatidic acids.

УДК 54 (64 + 14):539,2

Ю. С. Должиков, Е. Н. Свежинцев, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОФОТОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ CF_2Cl_2

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: Chapurkin@vstu.ru

Проведено исследование многофотонно-возбужденных молекул CF_2Cl_2 . Показано, что в процессе возбуждения формируется существенно неравновесное энергетическое распределение молекул. Определены физические параметры, характеризующие это распределение, такие как доля возбужденных молекул и их средний уровень возбуждения.

Ключевые слова: лазер, многофотонно-возбужденные молекулы, ИК, распределение молекул.

Квантовые генераторы когерентного оптического излучения привели к созданию новой области науки – лазерной спектроскопии, лежащей на стыке квантовой электроники, оптической спектроскопии и аналитической лазерной химии. Актуальность и практическая ценность спектроскопии обусловлена вопросами возбуждения молекул и их физико-химических свойств [1–10], а также взаимодействием лазерного излучения с неметаллическими поверхностями и поверхностями полимерных композиций [11, 12, 15].

Инфракрасная спектроскопия колебательно-вращательных переходов молекул является хорошо разработанной областью молекулярной и оптической физики [1, 2, 13, 14]. Используя представления квантовой механики, достигнуто понимание закономерностей колебательно-вращательных спектров поглощения молекул на квантовых переходах из основного или низлежащих колебательных состояний.

При многофотонном возбуждении (МФВ) молекул особый интерес представляет знание вида формируемого энергетического колебатель-

тельного распределения энергии. Распределение характеризуется физическими параметрами, часто используемый – среднее число поглощенных молекулой ИК фотонов $\bar{n} = \bar{E}/h\Omega$ [1], где $\bar{E}$ – средняя поглощенная молекулой энергия, $h\Omega$ – энергия поглощенных квантов. При умеренных плотностях энергии возбуждающего излучения [1–7, 16, 17] экспериментально показано, что функция колебательного энергетического распределения может иметь двугорбую структуру и состоит из нижнего «холодного» и верхнего «горячего» ансамблей. Удобными параметрами, характеризующими такое распределение, являются фактор q – доля сильно возбужденных молекул [1] и средний уровень возбуждения молекул $\bar{E}_q$, который можно определить как $\bar{E}_q = \bar{E}/q$.

Исследования внутримолекулярного распределения колебательной энергии дает информацию о возможности селективного возбуждения выделенной колебательной связи. Кроме того, возможно исследование колебательно-возбужденных молекул, в частности, их диссоциации и кинетики распада. Знание колебательного энергетического распределения важно для таких практических применений, как лазерное разделение изотопов, лазерный химический синтез.

Настоящая работа посвящена определению параметров колебательного энергетического распределения ИК МФВ молекул на основе метода комбинационного рассеяния (КР) света.

1. Метод и экспериментальная установка

Для изучения процесса ИК МФ возбуждения энергия в молекулу вводится через одну из ИК-активных мод. При этом в результате релаксационных процессов (это может быть как внутримолекулярная, не связанная со взаимодействиями частиц (бесстолкновительная), так и вызванная столкновениями) энергия ИК-активной моды обычно перераспределяется в другие моды молекулы. Антистоксов сигнал КР в зондируемой моде появится только при возбуждении этой моды. Изменяя задержку τ между возбуждающим и зондирующим излучениями, можно исследовать динамику релаксации поглощенной энергии.

Интегральный сигнал от частот фундаментальных переходов имеет простой физический смысл. Интенсивность антистоксова и стоксового сигналов от i -той моды пропорциональна

соответственно

$$I_i^{AS} = A \cdot \bar{n}_i, \quad (1)$$

$$I_i^S = B(1 + \bar{n}_i), \quad (2)$$

где $\bar{n}_i = \bar{E}_i / h\nu_i$.

Константы A и B зависят от сечения КР, интенсивности зондирующего излучения и других параметров и могут быть определены. Следовательно, метод КР-зондирования на частотах фундаментальных переходов позволяет проводить измерения абсолютного значения энергии, находящейся в моде. Существенным является то, что выражения (1) и (2) выполняются для произвольной функции распределения.

Экспериментальная установка подробно описана в работах [1, 2]. Возбуждение молекул осуществлялось излучением импульсного ТЕА СО₂-лазера (ТЕА – лазеры с поперечным возбуждением при атмосферном давлении). Длительность импульса по полувысоте была $\tau_{\text{СО}_2} = 25 \div 30$ нс. Для КР-зондирования использовалась вторая гармоника Nd:YAG- лазера и составляла $\tau = 8$ нс, энергия в импульсе достигала 40 мДж. Задержку между импульсами двух лазеров плавно меняли.

Для регистрации сигнала применялась система счета фотонов, а также использовалась многоканальная система. Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре исследуемого газа.

2. Экспериментальное определение доли возбужденных молекул и их среднего уровня возбуждения

Молекула CF₂Cl₂ имеет две характеристические частоты в ИК-спектре: ν_1 (1100 см⁻¹) и ν_8 (931 см⁻¹). Эти частоты попадают в область генерации СО₂-лазера.

Основные параметры колебательного энергетического распределения определялись при возбуждении моды ν_1 излучением СО₂-лазера, настроенного на линию 9R(30) ($\Omega = 1084,6$ см⁻¹), а также на моде ν_8 , настроенного на линию 10P(34) ($\Omega = 931$ см⁻¹).

С целью правильной интерпретации экспериментальных измерений необходимо было исключить роль столкновений. Для этого, как и с молекулой HCF₂Cl [17, 18], проводились измерения мгновенного антистоксова интегрального сигнала КР в моде ν_2 от давления CF₂Cl₂ при двух различных плотностях энергии СО₂-лазера при накачивании моды ν_1 . Зависи-

мость мгновенного сигнала в моде ν_2 от давления газа показала (рис. 1), что она линейна до давления 1,5 торр. При большем давлении повышается вклад столкновений и наблюдается нелинейная зависимость I^{AS} сигнала от давления. Таким образом, для исключения влияния столкновений минимальная задержка между возбуждающим и зондирующим импульсами $\tau_3 \leq 20$ нс при комнатной температуре и максимальном давлении $P=0,75$ торр ($P \cdot \tau_d = 15$ нс·торр).

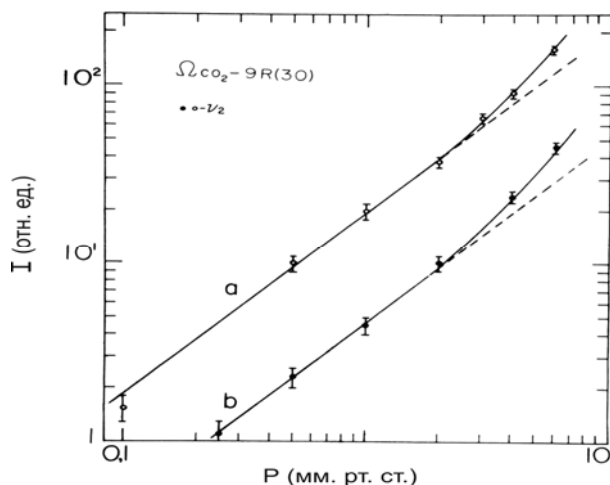


Рис. 1. Зависимость «мгновенного» антистоксова интегрального сигнала КР для моды ν_2 от давления CF_2Cl_2 : а – $\Phi = 1$ Дж/см², б – $\Phi = 0,2$ Дж/см². Накачиваемая мода – ν_1

При возбуждении молекулы CF_2Cl_2 через моды ν_1 , а также ν_8 было проведено антистоксова зондирование 6 мод. При этом происходит возбуждение всех мод, о чем свидетельствует наблюдение сигнала КР во всех зондируемых колебаниях, даже при минимальных задержках между возбуждающим и зондирующим импульсами в условиях, когда столкновениями можно пренебречь. Столкновения между молекулами после возбуждения приводят к изменению энергии в модах (рис. 2 и рис. 3).

Ответ на вопрос, чем обусловлено наблюдаемое перераспределение энергии при переходе к равновесию в молекуле CF_2Cl_2 , дает сравнение экспериментальных результатов по зондированию мод ν_1 и ν_8 .

На основании рассмотренных экспериментальных результатов видно, что после завершения действия возбуждающего излучения образуются два ансамбля молекул. Один из них состоит из колебательно сильно возбужденных молекул – их долю обозначают q и среднюю энергию $\bar{E}_q$. Для определения их среднего уровня возбуждения $\bar{E}_q$ необходимо знать вели-

чину q , которая определялась из спектров КР, зарегистрированных в стоксовой области. Непосредственно измерялась доля невозбужденных $(1-q)$ молекул, для этого спектральный интервал интегрирования при измерении стоксова сигнала КР выбирался таким образом, чтобы в него не попадал сигнал от возбужденных молекул, спектр которых из-за ангармонизма смещается в красную область.

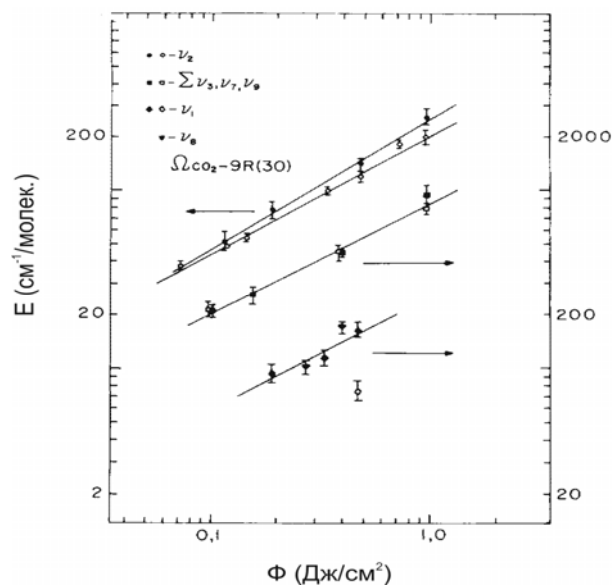


Рис. 2. Зависимости средних энергий E_i в модах ν_1 , ν_2 , ν_8 , а также суммарных энергий в модах ν_3 , ν_7 и ν_9 от плотности Φ импульса CO_2 -лазера. Накачиваемая мода а – ν_1 (темные символы – $\tau_d \leq 20$ нс, светлые – $\tau_d = 4$ мс). Молекула CF_2Cl_2

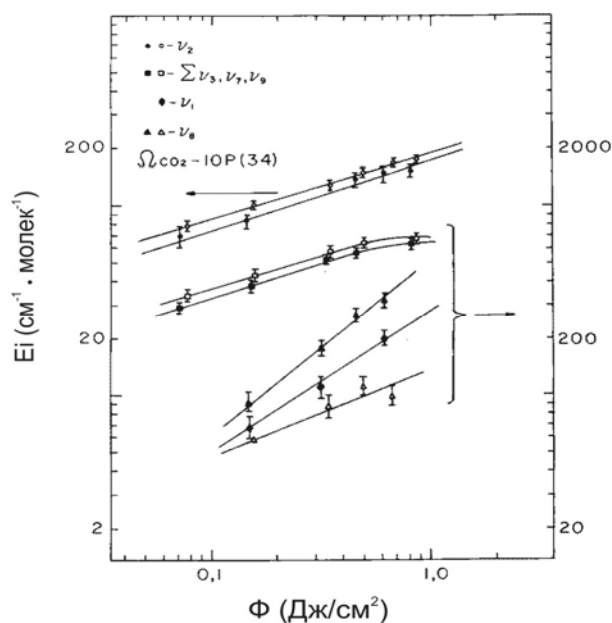


Рис. 3. Зависимости средних энергий E_i в модах ν_1 , ν_2 , ν_8 , а также суммарных энергий ν_3 , ν_7 и ν_9 от плотности Φ импульса CO_2 -лазера. Накачиваемая мода – ν_8 (темные символы – $\tau_d \leq 20$ нс, светлые – $\tau_d = 4$ мкс). Молекула CF_2Cl_2

Так как для молекул CF_2Cl_2 сигнал КР наблюдается от всех мод, можно предположить, что для высоко возбужденного ансамбля имеет место равновесное распределение энергии. Другой ансамбль состоит из молекул, которые не вступили во взаимодействие с излучением, их доля $1-q$ и при температуре T_0 , равной комнатной. Величина мгновенного значения средней энергии молекулы $\bar{E}$ представлена на рис. 4. Она определялась экспериментально из значений конечной равновесной температуры (рис. 5), которая в свою очередь рассчитывалась из значений средних энергий в модах, измеренных в условиях колебательного равновесия ($p \cdot \tau_d = 3,0$ мкс·торр, $\tau_d = 4$ мкс).

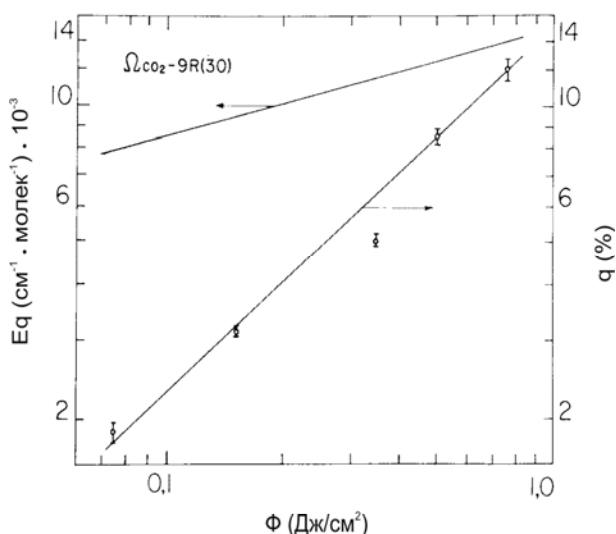


Рис. 4. Зависимость доли возбужденных молекул q и их средней энергии E_q от плотности энергии CO_2 -лазера. Молекула CF_2Cl_2 . Накачиваемая мода ν_1

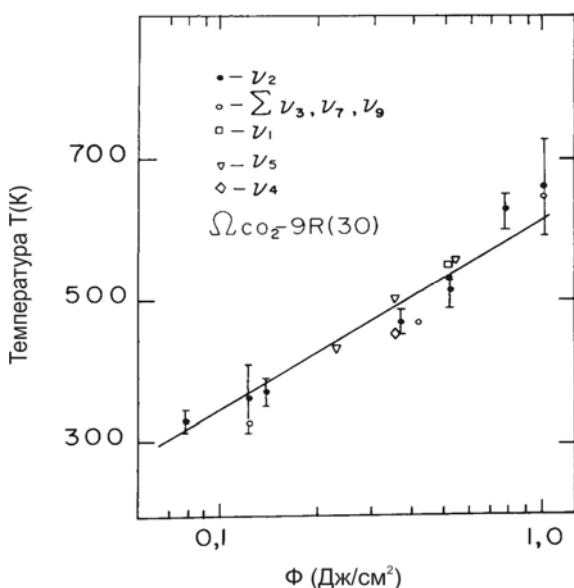


Рис. 5. Зависимость температуры в различных модах молекулы CF_2Cl_2 в зависимости от плотности Φ импульса CO_2 -лазера при $\tau_d = 4$ мкс. Накачиваемая мода ν_1

На рис. 6 представлена зависимость доли возбужденных молекул q от плотности энергии возбуждающего импульса Φ_{CO_2} , а также зависимость среднего уровня возбуждения $\bar{E}q$ от Φ_{CO_2} .

Видно, что при уменьшении плотности энергии возбуждающего излучения снижается как доля возбужденных молекул, так и их средний уровень возбуждения. Значение достигает минимального значения 7800 см^{-1} при $\Phi_{\text{CO}_2} = 0,075 \text{ Дж/см}^2$.

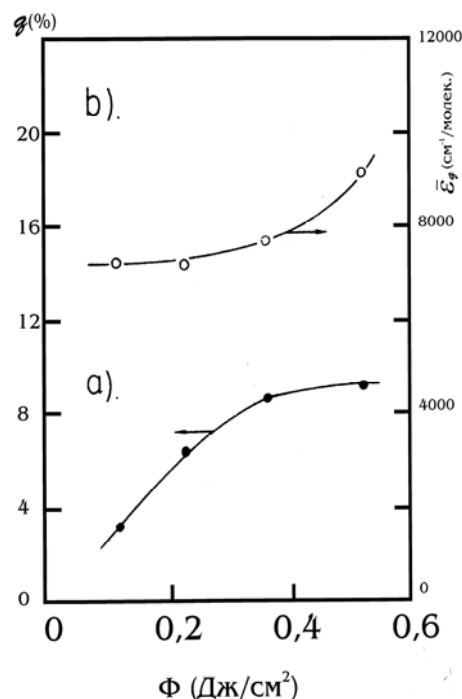


Рис. 6. Зависимость доли возбужденных молекул q и их средней энергии $\bar{E}q$ от плотности энергии Φ импульса CO_2 -лазера. Молекула CF_2Cl_2

Выводы

Исследовано межмолекулярное распределение колебательной энергии при ИК МФ возбуждений молекулы CF_2Cl_2 и показано что формируется существенно неравновесное распределение молекул, функция колебательного энергетического распределения имеет двугорбую структуру и состоит из сильно возбужденного и нижнего ансамблей.

Исследовано внутримолекулярное распределение молекул. Выяснено, что для верхнего ансамбля молекул энергия равновесно распределена по всем нормальным колебаниям. Показано наличие энергетической границы перемешивания мод и определено ее значение, которое совпадает при возбуждении колебаний ν_1 и ν_8 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Bagrashvili, V. N., Dolzhikov V.S., Letokhov V.S., Makarov A.A., Malyavkin L.P., Ryabov E.A., Silkis E.G., Vainer Yu.G.* Observation of Nonequilibrium Vibrational Distribution in Infrared Multiphoton Excitation of Molecules by Raman Spectroscopy // *Opt.Lett.*, 1981. – V. 6. – P. 148–150.
2. *Должиков, В. С.* Intramolecular and intermolecular redistribution of vibrational energy in MP IR excitation: CF₂HCl molecule / В. С. Должиков, Ю. С. Должиков, В. С. Летохов, А. А. Макаров, А. Л. Малиновский, Е. А. Рябов // *Chemical Physics*. – 1986. – Vol. 102, № 1–2. – С. 155–163. – Англ.
3. *Должиков, В. С.* Raman probing of overtone and combination bands to study the vibrational energy distribution produced by multiple-photon excitation / Ю. С. Должиков, В. С. Летохов, А. А. Макаров, А. Л. Малиновский, Е. А. Рябов // *Chemical Physics Letters*. – 1986. – Vol. 124, № 4. – С. 304–308. – Англ.
4. *Должиков, Ю. С.* Inter- and Intramolecular Vibrational Distribution in IR Multiple Photon Excitation: CF₂Cl₂ Molecule / Ю. С. Должиков, А. Л. Малиновский, Е. А. Рябов // *Laser Chem.* – 1988. – Vol. 8. – С. 81–96. – Англ.
5. *Малиновский, А. Л.* Dynamics of intramolecular vibrational redistribution in propargylchloride molecule studied by time-resolved Raman spectroscopy / А. Л. Малиновский, Ю. С. Должиков, А. А. Макаров, N.-D.D. Ogurok, Е. А. Рябов // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – №419. – С. 511–516.
6. *Должиков, Ю. С.* Dynamics of molecules excited by infrared laser radiation / Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин // *Russian Physics Journal*. – 2011. – Vol. 53, № 12 (May). – С. 1229–1234. – Англ.
7. *Должиков, Ю. С.* Investigation of multiphoton-excited molecules by the method of Raman scattering spectroscopy at an overtone and compound vibrational frequencies / Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин // *Russian Physics Journal*. – 2012. – Vol. 54, № 10 (March). – С. 1076–1081. – Англ.
8. *Должиков, Ю. С.* Меж- и внутримолекулярное распределение колебательной энергии при ИК многофотонном возбуждении. Молекула CF₃Br / Ю. С. Должиков, В. С. Летохов, А. А. Макаров, А. Л. Малиновский, Е. А. Рябов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1986. – Т. 90, вып. 6. – С. 1982–1994.
9. *Должиков, В. С.* Резонансная двухфотонная спектроскопия колебательных переходов молекул при четырехволновом смещении частот / В. С. Должиков, Ю. С. Должиков, А. А. Макаров, В. Г. Мовшев, Е. А. Рябов // *Квантовая электроника*. – 1986. – Т. 13, № 5. – С. 887–899.
10. *Должиков, Ю. С.* Внутримолекулярная колебательная динамика в многоатомных молекулах, возбужденных ИК лазерным излучением / Ю. С. Должиков, А. А. Макаров, А. Л. Малиновский, Е. А. Рябов // *Изв. АН СССР. Серия физическая*. – 1989. – Т. 53, № 6. – С. 1055–1060.
11. *Чапуркин, В. В.* Синтез и применение фторпероксидных инициаторов для получения полимерных пленок с улучшенными свойствами / В. В. Чапуркин, А. И. Рахимов, Ю. С. Должиков, Н. В. Блинцова // *Журнал органической химии*. – 1994. – № 8. – С. 1248–1250.
12. *Чапуркин, В. В.* Термические и атермические превращения фторкаучука СКФ-32 под воздействием излучения лазера / В. В. Чапуркин, Ю. С. Должиков, О. Н. Кутыга, С. В. Чапуркин // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. – 2009. – Т. 52, вып. 4. – С. 71–74.
13. *Должиков, Ю. С.* Динамика возбуждения молекул лазерным инфракрасным излучением / Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин // *Известия вузов. Физика*. – 2010. – № 12. – С. 9–12.
14. *Должиков, Ю. С.* Исследование многофотонно-возбужденных молекул методом спектроскопии комбинационного рассеяния на частотах обертонов и составных колебаний / Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин // *Известия вузов. Физика*. – 2011. – № 10. – С. 21–25.
15. *Должиков, Ю. С.* Изучение особенностей воздействия лазерного ИК-излучения на температуропроводность полимерных композиций на основе силоксанового каучука / Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, А. И. Рахимов, В. И. Шаповалов, С. В. Чапуркин // *Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолГГТУ*. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 114–117.
16. *Должиков, Ю. С.* Динамика перераспределения колебательной энергии внутри изолированной многоатомной молекулы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин, В. И. Шаповалов // *Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГГТУ*. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 33–35.
17. *Должиков, Ю. С.* Исследование межмолекулярного распределения колебательной энергии CF₂Cl₂ методом спектроскопии комбинационного рассеяния / Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин, Е. Н. Свежинцев // *Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолГГТУ*. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 43–46.
18. *Должиков, Ю. С.* Исследование многофотонно-возбужденных молекул CF₂HCl и CF₃Br методом спектроскопии комбинационного рассеяния / Ю. С. Должиков, В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин, Е. Н. Свежинцев // *Известия ВолГГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолГГТУ*. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 46–51.

REFERENCES

1. *Bagrashvili, V.N., Dolzhikov V.S., Letokhov V.S., Makarov A.A., Malyavkin L.P., Ryabov E.A., Silkis E.G., Vainer Yu.G.* Observation of Nonequilibrium Vibrational Distribution in Infrared Multiphoton Excitation of Molecules by Raman Spectroscopy // *Opt.Lett.* – 1981. – V. 6. – P. 148–150.
2. Intramolecular and intermolecular redistribution of vibrational energy in MP IR excitation: CF₂HCl molecule / V.S. Dolzhikov, Ju.S. Dolzhikov, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, A.L. Malinovskij, E.A. Rjabov // *Chemical Physics*. – 1986. – Vol. 102, № 1–2. – С. 155–163. – Angl.
3. Raman probing of overtone and combination bands to study the vibrational energy distribution produced by multiple-photon excitation / Ju.S. Dolzhikov, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, A.L. Malinovskij, E.A. Rjabov // *Chemical Physics Letters*. – 1986. – Vol. 124, № 4. – С. 304–308. – Angl.
4. *Dolzhikov, Ju.S.* Inter- and Intramolecular Vibrational Distribution in IR Multiple Photon Excitation: CF₂Cl₂ Molecule / Ju.S. Dolzhikov, A.L. Malinovskij, E.A. Rjabov // *Laser Chem.* – 1988. – Vol. 8. – С. 81–96. – Angl.

5. Dynamics of intramolecular vibrational redistribution in propargylchloride molecule studied by time-resolved Raman spectroscopy / A.L. Malinovskij, Ju.S. Dolzhikov, A.I. Makarov, N.-D.D. Ogurok, E.A. Rjabov // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – № 419. – С. 511–516.
6. Dolzhikov, Ju.S. Dynamics of molecules excited by infrared laser radiation / Ju.S. Dolzhikov, V.V. Chapurkin, S.V. Chapurkin // *Russian Physics Journal*. – 2011. – Vol. 53, No. 12 (May). – С. 1229–1234. – Angl.
7. Dolzhikov, Ju.S. Investigation of multiphoton-excited molecules by the method of Raman scattering spectroscopy at an overtone and compound vibrational frequencies / Ju.S. Dolzhikov, V.V. Chapurkin, S.V. Chapurkin // *Russian Physics Journal*. – 2012. – Vol. 54, № 10 (March). – С. 1076–1081. – Angl.
8. Mez- i vnutrimolekuljarnoe raspredelenie kolebatel'noj ehnergii pri IK mnogofotonnom возбуждении. Molekula CF(3)Br / Ju.S. Dolzhikov, V.S. Letoxov, A.A. Makarov, A.L. Malinovskij, E.A. Rjabov // *Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoj fiziki*. – 1986. – T. 90, vyp. 6. – С. 1982–1994. [in Russian]
9. Rezonansnaja dvuxfotonnaja spektroskopija kolebatel'nyx perexodov molekul pri chetyrjoxvolnovom smeshenii chastot / V.S. Dolzhikov, Ju.S. Dolzhikov, A.A. Makarov, V.G. Movshev, E.A. Rjabov // *Kvantovaja ehlektronika*. – 1986. – T. 13, № 5. – С. 887–899. [in Russian]
10. Vnutrimolekuljarnaja kolebatel'naja dinamika v mnogoatomnyx molekulax, возбужденных ИК лазерным излучением / Ju.S. Dolzhikov, A.A. Makarov, A.L. Malinovskij, E.A. Rjabov // *Izv. AN SSSR. Serija fizicheskaja*. – 1989. – T. 53, № 6. – С. 1055–1060. [in Russian]
11. Sintez i primenenie fluorperoksidnyx iniciatorov dlja poluchenija polimernyx plenok s uluchshennymi svojstvami / V.V. Chapurkin, A.I. Raximov, Ju.S. Dolzhikov, N.V. Blincova // *Zhurnal organicheskoj himii*. – 1994. – № 8. – С. 1248–1250. [in Russian]
12. Termicheskie i atermicheskie prevrascenija ftorkauchuka SKF-32 pod vozdejstviem izlucheniya lazera / V.V. Chapurkin, Ju.S. Dolzhikov, O.N. Kutyga, S.V. Chapurkin // *Izv. vuzov. Ximija i ximicheskaja texnologija*. – 2009. – T. 52, vyp. 4. – С. 71–74. [in Russian]
13. Dolzhikov, Ju.S. Dinamika возбуждения молекул лазерным инфракрасным излучением / Ju.S. Dolzhikov, V.V. Chapurkin, S.V. Chapurkin // *Izvestija vuzov. Fizika*. – 2010. – № 12. – С. 9–12. [in Russian]
14. Dolzhikov, Ju.S. Issledovanie mnogofotonno-возбужденных молекул методом спектроскопии комбинационного рассеяния на частотах обертонov i sostavnyx kolebanij / Ju.S. Dolzhikov, V.V. Chapurkin, S.V. Chapurkin // *Izvestija vuzov. Fizika*. – 2011. – № 10. – С. 21–25. [in Russian]
15. Izuchenie osobennostej vozdejstviya lazernogo ИК-излучения на температуропроводность полимерных композиций на основе силиканового каучука / Ju.S. Dolzhikov, V.V. Chapurkin, A.I. Raximov, V.I. Shapovalov, S.V. Chapurkin // *Izv. VolgGTU. Serija «Ximija i texnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»*. Vyp. 5: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2008. – № 1. – С. 114–117. [in Russian]
16. Dinamika pereraspredelenija kolebatel'noj ehnergii vnutri izolirovannoj mnogoatomnoj molekuly metodom spektroskopii kombinacionnogo rassejanija sveta / Ju.S. Dolzhikov, V.V. Chapurkin, S.V. Chapurkin, V.I. Shapovalov // *Izvestija VolgGTU. Serija «Ximija i texnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»*. Vyp. 7 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – № 2. – С. 33–35. [in Russian]
17. Issledovanie mezhmolekuljarnogo raspredelenija kolebatel'noj ehnergii CF(2)Cl(2) metodom spektroskopii kombinacionnogo rassejanija / Ju.S. Dolzhikov, V.V. Chapurkin, S.V. Chapurkin, E.N. Svezhincev // *Izv. VolgGTU. Serija «Ximija i texnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»*. Vyp. 8 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2011. – № 2. – С. 43–46. [in Russian]
18. Issledovanie mnogofotonno-возбужденных молекул CF(2)HCl i CF(3)Br metodom spektroskopii kombinacionnogo rassejanija / Ju.S. Dolzhikov, V.V. Chapurkin, S.V. Chapurkin, E.N. Svezhincev // *Izv. VolgGTU. Serija «Ximija i texnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov»*. Vyp. 9 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2012. – № 5. – С. 46–51. [in Russian]

Yu. S. Dolzhikov, E. N. Cvezhinzev, V. V. Chapurkin, S. V. Chapurkin

RESEARCHING OF MULTI-PHOTON ACTIVATED MOLECULES CF₂Cl₂

Volgograd State Technical University

Abstract. Our research of multi-photon excited CF₂Cl₂ molecules by the Raman Scattering Method has demonstrated that the process of the activation of molecules forms the substantial unbalanced energetic distribution of molecules. Some physics parameters which characterize that distribution including the proportion of activated molecules and the middle-level of the activation of molecules have been established as well.

Keywords: laser, multiphoton excited molecules, IR, distribution of molecules.

УДК 547.391+661.729

А. И. Рахимов, О. С. Богданова

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОГО ТЕРМОЛИЗА ЭФИРОВ
2-[(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ)ЭТОКСИ]МЕТАНОЛА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

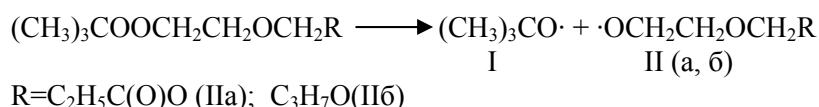
Идентифицированы продукты термоллиза 2-[(*трет*-бутилперокси)этокси]метил пропаноата и *трет*-бутил (пропоксиметокси)этил пероксида и показаны наиболее вероятные пути превращения образующихся радикалов. Это позволяет предложить изученные пероксиды в качестве инициаторов – модификаторов полимерных систем.

Ключевые слова: пероксидные ацеталь-ациалали, *трет*-бутил 2-(хлорметокси)этил пероксид, продукты термического разложения.

Ранее сообщалось о синтезе пероксидных ацеталь-ациалалей на основе *трет*-бутил 2-(хлорметокси)этил пероксида и особенностях их термического разложения [1, 2]. С целью определения механизма термораспада, а также структуры и реакционной способности образующихся радикалов, изучены продукты термического разложения (см. таблицу) насыщенных аналогов синтезированных ранее пероксидных моно-

меров: 2-[(*трет*-бутилперокси)этокси]метил пропаноата (А) и *трет*-бутил (пропоксиметокси)этил пероксида (Б) в кумоле при 140 °С в отсутствии кислорода воздуха.

Найденные продукты совместно с данными кинетики термического разложения [2] подтверждают, что распад исследуемых пероксидов начинается с гомолиза пероксидной связи, в результате чего возникают два свободных радикала:

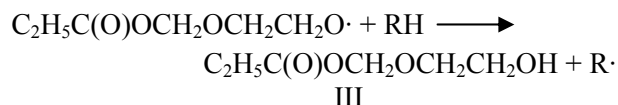


Продукты термического разложения пероксида А в кумоле при 140 °С, начальная концентрация пероксида – 0,04 моль/л

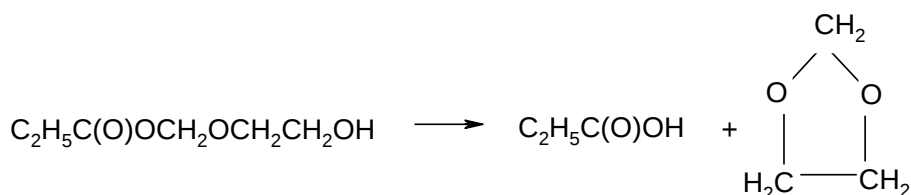
Продукты распада	Количество моль/моль пероксида
<i>трет</i> -Бутанол	0,85
Ацетон	0,01
Метан	0,11
Дикумил	0,58
Формальдегид	0,29
2-Гидроксиэтил пропаноат	0,32
Пропановая кислота	0,25
1,3-Диоксолан	0,26
Двуокись углерода	0,015
Этан	0,008
Этилен	0,002
Высококипящий остаток неустановленного состава (г на 1г исходного пероксида)	0,25

Большая часть *трет*-бутоксидных радикалов, отрывая атом водорода от растворителя, образует *трет*-бутанол, 10–11 % радикалов I распадается на ацетон и метильные радикалы, идентифицируемые в виде метана.

Основной реакцией алкоксирадикала IIa в соответствии с найденными продуктами следует считать отрыв водорода от молекулы растворителя:

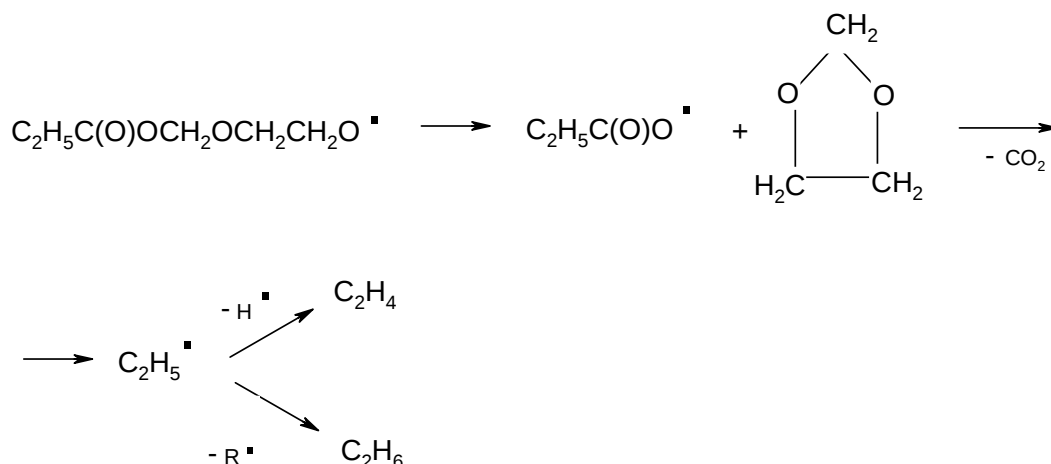


Образующийся спирт III подвергается различным превращениям, о чем свидетельствуют найденные продукты. Наличие пропановой кислоты и 1,3-диоксалана позволяет предполагать возможность протекания реакции внутримолекулярного гидролиза, сопровождающегося циклизацией:



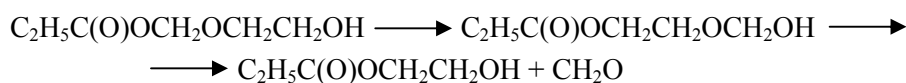
Подобные реакции известны для моноэфиров диэтиленгликоля [3]. Небольшое количество (1,5%) алкоксирадикалов Па подвергается внутримолекулярной циклизации непосредственно в клетке растворителя с образованием

пропаноилокси-радикалов, которые легко декарбоксилируются. Об этом свидетельствуют небольшие количества углекислого газа, этана и этилена, найденные в продуктах термического разложения:



Около 30 % образующегося спирта III, по-видимому, подвергается внутримолекулярной переэтерификации, к которой склонны сложные эфиры гликолей. При этом образуется тер-

мически неустойчивый полуацеталь, разлагающийся с образованием формальдегида и моноэфира этиленгликоля:



Высококипящий остаток, представляющий собой продукты дальнейших превращений образующихся соединений, дает недостающее количество радикала Па. Замена сложноэфирной группы на простую эфирную ($\text{R}=\text{Пб}$) не изменяет механизма разложения полученных пероксидов. Для пероксида Б найдено (моль/моль пероксида): трет-бутанол 0,90; ацетон 0,09; метан – 0,10; дикумил – 0,44.

В ИК-спектре реакционной смеси после термического разложения имеются полосы с частотами в области 1708 см^{-1} и 1785 см^{-1} , отнесенными к продуктам кислотного характера, в области 1730 см^{-1} – 1740 см^{-1} , говорящие о наличии сложноэфирных групп, в области $3570\text{--}3580\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о присутствии спирта, не связанного водородными связями. В спектре имеются полосы в областях 1065 см^{-1} , 1095 см^{-1} и 1135 см^{-1} , характерные для поглощения С-О алициклических эфиров, и группа из пяти полос в области $1035\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, отвечающих за поглощение группы С-О-С-О-С циклических ацеталей и кеталей [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение продуктов термического разложения проводили ампульным методом с освобождением от растворенного воздуха многократным замораживанием и оттаиванием в вакууме. Запаянные ампулы выдерживали в ультратермостате при 140°C , в течение 10 периодов полураспада пероксидов (20 часов).

Газообразные продукты реакционной смеси анализировались на хроматографе «Цвет-104», колонка из нержавеющей стали $300 \times 0,4\text{ см}$, сорбент – активированный уголь АГ-3. Температурный режим – 220°C , газ-носитель – гелий ($p=25\text{ кгс/см}^2$). Качественный состав газов определяли сравнением времен удержания чистых образцов и компонентов реакционной смеси, количество определяли методом простой нормировки [6]. Качественный и количественный состав газовой фазы определяли также масс-спектрометрически на приборе «МИ-130» с энергией ионизирующих электронов 70 ЭВ, температура камеры ионизации – 20°C , ток эмиссии – 1,5 ма. Жидкие продукты реакционной смеси (ацетон, трет-бутанол, пропановая ки-

слота, 2-гидроксиэтил пропаноат) идентифицировали и количественно определяли на хроматографе «Цвет-212», колонка – 300х0,3 см, сорбент – 15 % реоплекс-400 на хроматоне N-AW (зерном 0,20–0,25 мм), детектор по теплопроводности. Температура колонки – 75–150 °С, детектора – 140–200 °С, испарителя – 200–250 °С. Газ-носитель – гелий со скоростью 18 см³/мин, скорость движения диаграмм – 600 мм/час. Для определения 1-изопропил-4-(4-изопропилфенил)-бензола использовали хроматограф «Цвет-129», колонка из нержавеющей стали 100х0,3 см, сорбент – 15 % реоплекс-400 на хроматоне N-AW (зерном 0,20–0,25 мм). Температура колонки – 170 °С, детектора – 250 °С, испарителя – 300 °С. Газ-носитель – гелий со скоростью 30 см³/мин, скорость движения диаграммной ленты – 600 мм/час. Идентификацию жидких продуктов проводили методом «свидетелей» путем сравнения времен удержания чистых образцов, их эталонов в кумоле и компонентов реакционной смеси. Количественные измерения проводили методом внутреннего стандарта [6].

Таким образом, идентифицированные продукты термоллиза 2-[(*трет*-бутилперокси)этокси]метил пропаноата и *трет*-бутил (пропокси-метокси)этил пероксида позволяют предложить изученные пероксиды в качестве инициаторов – модификаторов полимерных систем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Синтез акрилатов и метакрилатов на основе трет-бутилперокси- α -хлоралкоксиэтанов / А. И. Рахимов, О. С. Богданова // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – Вып. 11. – С. 1927.
2. Рахимов, А. И. Особенности термического разложения акрилатов и метакрилатов, полученных на основе трет-бутилперокси- α -хлоралкоксиэтанов / А. И. Рахимов, О. С. Богданова // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – Вып. 5. – С. 807.
3. Дымент, О. Н. Гликоли и другие производные оксид этилена и пропилена / О. Н. Дымент, К. С. Казанский, А. И. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 373 с.
4. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
5. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
6. Вяхирев, Д. А. Руководство по газовой хроматографии / Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушунова. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.

REFERENCES

1. Rakhimov, A. I., Bogdanova O.S. Synthesis of acrylates and methacrylates based on tert-butylperoxy- α -chloroalkoxyethanes // Russian journal of general chemistry 2011. – 81. – V. 11. – P. 2379–2380.
2. Rakhimov, A. I., Bogdanova O.S. Features of thermal decomposition of acrylates and methacrylates based on tert-butylperoxy- α -chloroalkoxyethanes // Russian journal of general chemistry. – 2013. – 83. – V. 5. – P. 943–944.
3. Dymont, O. N., Kazanskij K.S., Miroshnikov A.I. Gli-koli i drugie proizvodnye oksid ehtilena i propilena. – M.: Ximija, 1976. – 373 s. [in Russian]
4. Silqverstejn, R., Bassler G., Morril T. Spektrometricheskaja identifikacija organicheskix soedinenij. – M.: Mir, 1977. – 592 s.
5. Nakanisi, K. Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskix so-edinenij. – M.: Mir, 1965. – 216 s.
6. Vjaxirev, D. A., Shushunova A.F. Rukovodstvo po gazovoj xromatografii. – M.: Vysshaja shkola, 1975. – 302s. [in Russian]

A. I. Rakhimov, O. S. Bogdanova

ESPECIALLY OF RADICALIC THERMOLYSIS OF ETHERS 2-[(TRET-BUTYLPEROXY)ETOXY]METHANOL

Volgograd State Technical University

Abstract. Indification of thermolysis products by 2-[(tret-butylperoxy)etoxy]methyl propyonata and tret-butyl(propoxymetoxy)ethyl peroxides, and show more probably ways for reactions formation radicals. This is proposes for studied peroxides as initiators-modification of polymer systems.

Keywords: peroxide acetale-acilalies, tret-butyl 2-(chloromethoxy) ethyl peroxide, thermolysis products.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183.2.678

Н. К. Данг, М. В. Анишкова, М. А. Ваниев, И. А. Новаков

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОДИОКСИДА ТИТАНА НА ПРОЦЕСС ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vaniev@vstu.ru

Впервые установлено, что в присутствии наноразмерных частиц диоксида титана фотополимеризация метакрилатных мономеров характеризуется более высокой скоростью и глубиной превращения, что связано со способностью таких частиц под действием квантов света выступать в качестве полупроводникового катализатора и проявлять фотокаталитическую активность.

Ключевые слова: нанодиоксид титана, метакрилатные мономеры, фотополимеризация, дифференциально-сканирующая калориметрия.

Анализ литературных источников показывает, что по причине высокой фотоактивности нанодиоксид титана (НДТ) все больше используется в качестве катализатора химических превращений, индуцированных действием УФ-света. Частицы НДТ обладают разнообразными специфическими свойствами, такими как фотоактивность, высокая реакционная способность [1, 2], антибактериальные и другие свойства [2–5]. В области полимерного материаловедения влияние НДТ наиболее исследовано в процессах фотодеструкции термопластов [6–9].

Известно также [10], что частицы анатазной формы НДТ в присутствии кислорода и под действием УФ-излучения при поглощении кванта света, достаточного для генерации электронов и дырок, способны вступать в реакцию с мономером, образуя радикалы, которые иницируют процесс полимеризации. Таким образом, НДТ является участником синтеза полимерного композиционного материала, если процесс реализуется в условиях фотохимического иницирования полимеризации ненасыщенных соединений. Однако данный аспект освещен лишь для фотополимеризации водных растворов метилметакрилата [11], а особенности фотополимеризации других виниловых мо-

номеров в присутствии НДТ практически не изучены. Целью настоящей работы является исследование влияния частиц НДТ на процесс фотополимеризации метакрилатных мономеров, их комбинации с метакриловым олигомером, а также полимеризационноспособных композиций в виде каучук-метакрилатных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали НДТ (анатазная форма) производства «Alfa Aesar» с размером частиц 15 нм и удельной поверхностью 240 м²/г по БЭТ. Поверхностную модификацию частиц НДТ проводили их обработкой 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом в среде аммиака и этилового спирта [12].

В качестве метакрилатных мономеров использовали метилметакрилат (ММА) и бензилметакрилат (БзМА) производства «АРКЕМА ФРАНС» и «Alfa Aesar» соответственно, а также диметакрилат полиэтиленгликоля («Sartomer») с молекулярной массой ПЭГ-звена, равной 400 (ДМА ПЭГ(400)), а также метилметакрилатные растворы ненасыщенного полиуретанового каучука торговой марки «Urepan» (компания «Rhein Chemie»). Обозначенный полиуретан является продуктом взаимодействия сложного полиэфира с 4,4-диизоцианатдифенилметаном и моноаллиловым эфиром глицерина. Фотоинициаторами служили 2,2-диметок-

* Исследования проводились при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/16 (НИР № 1949), а также государственно-го научного гранта Волгоградской области за 2013 год.

си-1,2-дифенилэтанон (КВ-1) и 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон (KL-200).

Частицы НДТ гомогенизировали в метакрилатных мономерах приложением ультразвукового поля посредством использования устройства «Vibracell Ultrasonic Processor» при мощности 100 Вт и частоте колебаний 20 кГц. Фотоинициированную полимеризацию осуществляли под действием полного спектра облучателя ДРТ-400, а также в условиях солнечного облучения. Энергетическая освещенность зоны нахождения образцов в случае ДРТ составляла: 1,1 Вт/м² в области длин волн 315–400 нм и 0,75 Вт/м² в области 280–315 нм. При солнечном воздействии она колебалась в пределах 1,1–1,5 Вт/м² (диапазон волн 315–400 нм) и 0,14–0,16 Вт/м² (диапазон 280 – 315 нм). Кинетика фотополимеризации исследовалась с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (калориметр теплового потока «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix®» с фотоприставкой «Omniscure»).

Все измерения проводили в стандартных алюминиевых тиглях в атмосфере аргона. Интенсивность освещения – 0,5 Вт/см².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В связи с ограниченностью литературных данных о влиянии наночастиц диоксида титана на кинетику блочной фотополимеризации виниловых мономеров, с одной стороны, и с учетом доказанной фотокаталитической активности таких частиц – с другой, возникает вопрос: способен ли НДТ инициировать процесс самостоятельно (без фотоинициирующего агента) и/или его частицы могут проявлять свойства фотосенсибилизатора.

Проверка такого рода была осуществлена авторами посредством дифференциальной сканирующей калориметрии на примере смеси БзМА:ДМА ПЭГ(400). Полученные результаты представлены на рис. 1.

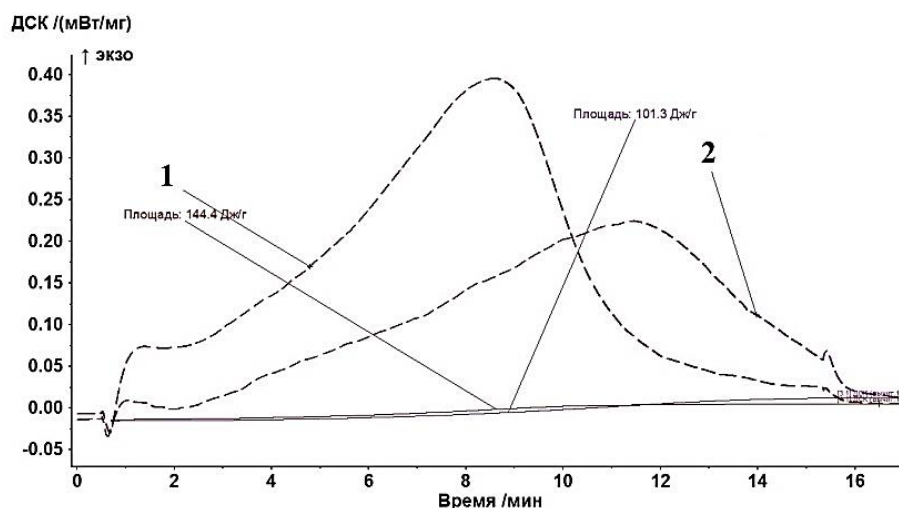


Рис. 1. Кривые ДСК процесса фотополимеризации смеси БзМА:ДМА ПЭГ(400), не содержащей фотоинициатора. Соотношение компонентов 1:1. Содержание НДТ, масс. %: 1 – 0,05; 2 – 0,25

Из данных ДСК отчасти следует ответ на вопрос, обозначенный выше. Можно видеть, что без фотоинициатора и в присутствии НДТ облучение исследуемого объекта сопровождается регистрацией теплового потока. Очевидно, он вызван полимеризационными превращениями в системе, поскольку при контрольном облучении тигля с образцом без НДТ и без фотоинициатора по истечении 16 минут экзотермический эффект не фиксировался. Вместе с тем следует говорить о сравнительно низкой скорости процесса и о не высокой конверсии кратных связей. Об этом свидетельствуют, во-первых, углы наклона началь-

ных участков кривых; во-вторых, относительно большие временные промежутки достижения температурных максимумов; в-третьих, небольшие (144,4 и 101,3 Дж/г при содержании НДТ 0,05 и 0,25 %, соответственно) значения теплового эффекта, зафиксированные в условиях проведенного эксперимента.

Обращает на себя внимание не совсем ожидаемое явление, заключающееся в том, что фотополимеризующая композиция с малым содержанием НДТ (0,05 масс.%, кривая 1) по сравнению с объектом, в котором концентрация частиц в пять раз выше (кривая 2), полимеризу-

ется активнее, так как в последнем случае тепловыделение больше почти в полтора раза.

Дальнейшие исследования были направлены на установление влияния НДТ на УФ-полимеризацию композиций, содержащих фотоини-

циатор. В частности, рис. 2 иллюстрирует особенности такого влияния на примере БзМА и его комбинации с ДМА ПЭГ(400) при использовании 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропано-на в качестве фотоинициатора.

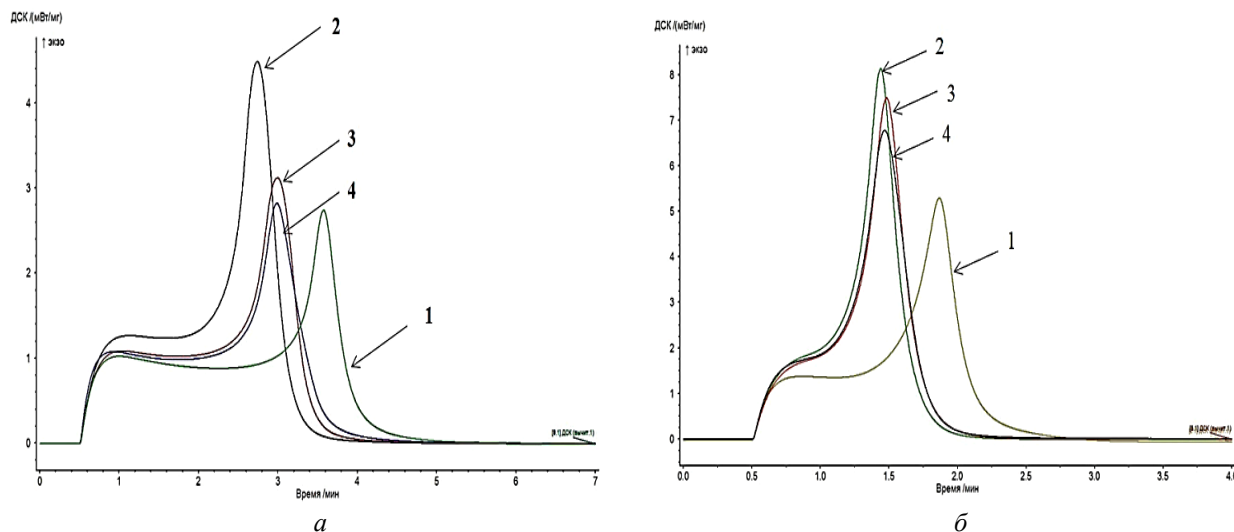


Рис. 2. Кривые ДСК процесса фотополимеризации БзМА (а) и комбинации БзМА с ДМА ПЭГ(400) в соотношении 1:1 (б) в зависимости от содержания НДТ, масс. %:
1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,25. [KL-200] = 1 %

Экспериментальные значения теплового эффекта реакции фотополимеризации смеси БзМА с ДМА ПЭГ(400) представлены в таблице.

Значения теплового эффекта в зависимости от содержания НДТ

Состав в соответствии с рис. 2, б	Содержание НДТ, масс. %	Тепловой эффект, Дж/г
1	Без НДТ	204,8
2	0,05	220,7
3	0,1	220,1
4	0,25	217,4

Характер графических зависимостей рис. 2 и рис. 3 свидетельствует в пользу того, что по сравнению с фотополимеризацией композиций без НДТ (кривые 1 на рис. 2 и 3), в композициях с добавками НДТ (кривые 2, 3 и 4 на рис. 2, а также кривые 2 и 3 на рис. 3) наблюдается значительное увеличение скорости процесса. Анализируя максимумы пиков, можно прийти к выводу, что в проведенных условиях эксперимента, фотополимеризующиеся системы с малыми добавками НДТ (0,05 и 0,1 масс. %) отличаются наибольшим тепловым эффектом (см. таблицу).

Очевидно, это связано с более высокой конверсией кратных связей компонентов фотополимеризующейся композиции.

Для практического применения метакрилатов, модифицированных НДТ, важное значение имеет возможность полимеризации в условиях естественной инсоляции. Эффективность действия НДТ была оценена посредством определения молекулярной массы вискозиметрическим методом. Для этого использовали модельную систему в виде 10 % раствора полиметилметакрилата в ММА, содержащего гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон в качестве фотоинициатора. Составы подвергали дискретному солнечному облучению с отбором проб для определения ММ. Полученные результаты представлены на рис. 4. Как видно, значения молекулярной массы образца, содержащего НДТ, за одинаковые промежутки солнечного облучения выше. По истечении 30 минут зависимости выходят на максимум. При этом ММ материала, получаемого в присутствии НДТ, в 1,5 раз больше (кривая 2). Данное обстоятельство также свидетельствует в пользу более высокой конверсии метакрилатного мономера.

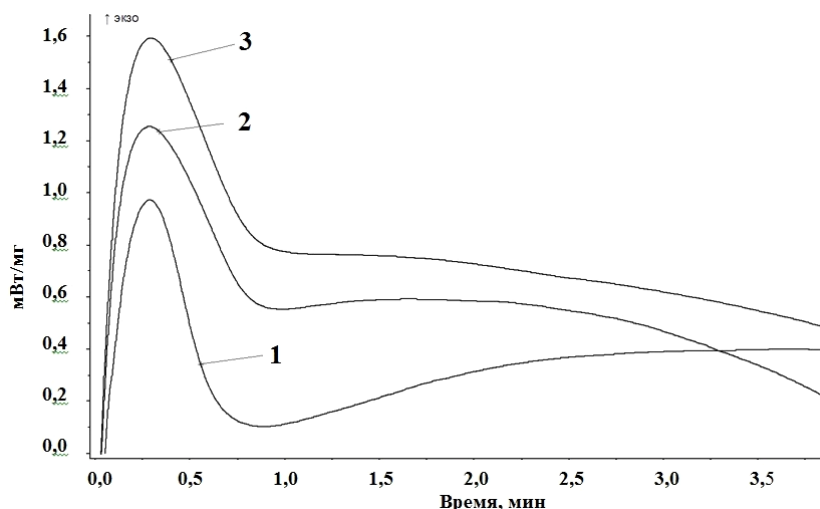


Рис. 3. Кривые ДСК процесса фотополимеризации 30 % раствора Угерап в ММА при содержании добавки НДТ, масс. %:
1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,25. [КВ-1] = 2 %

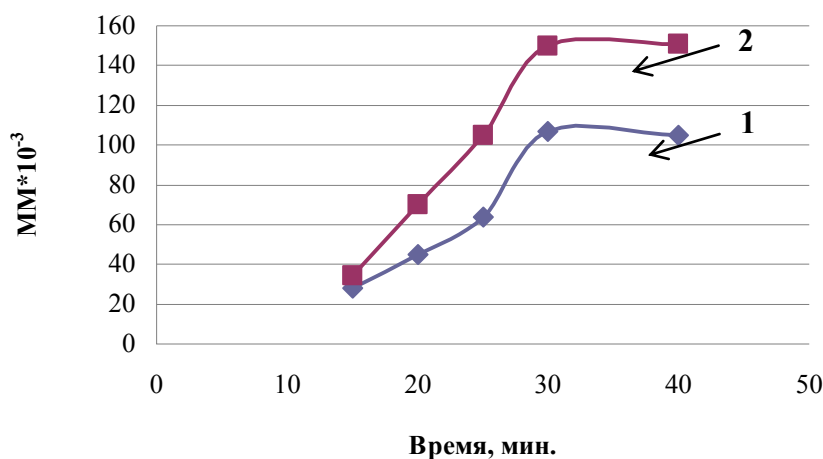


Рис. 4. Изменение молекулярной массы образцов в зависимости от времени солнечного облучения и содержания НДТ, масс. %:
1 – 0; 2 – 0,2. Фотополимеризующая композиция на основе 10 % раствора ПММА в ММА. [KL-200] = 3 %

Таким образом, в результате проведенной работы авторами впервые установлено, что в присутствии частиц НДТ фотополимеризация метакрилатных мономеров характеризуется большей глубиной превращения, сокращением времени до начала роста температуры, а также времени, при котором имеет место максимальное тепловыделение. Очевидно, это связано со способностью таких частиц под действием ультрафиолетового света выступать в качестве полупроводникового катализатора. Кроме того, предполагается, что в комбинации с фотоинициатором НДТ проявляет фотосенсибилизирующую способность. Дальнейшая детализация выявленного эффекта, с точки зрения фотохимии, требует

дополнительных исследований и является предметом отдельного сообщения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mancini, L. H. Nanocomposites: Preparation, properties and performance. - New York : Nova science publishers, Inc., 2009. - 272 с.
2. Clean by light irradiation: Practical applications of supported TiO_2 / V. Augugliaro, V. Loddo, M. Pagliaro, G. Palmisano, L. Palmisano. - Cambridge, UK.: RSC Publishing, 2010. - 282 с.
3. Chen, Y. Antimicrobial polyurethane synthetic leather coating with In-situ generated nano- TiO_2 / L. Yan, R. Wang, H. Fan, Q. Zhang// Fibers and polymers. - 2010. - Vol. 11. - № 5. - С. 689–694.
4. Chung, C. J. An antimicrobial TiO_2 coating for reducing hospital-acquired infection/ Lin H.I., Tsou H.K., Shi Z. Y., He J.L. // Journal of biomedical materials research Part B:

Applied biomaterials. – 2008. – Vol. 85B. – Issue 1. – C. 220–224.

5. Deng, H. Low temperature preparation of nanoTiO₂ and its application as antibacterial agents/ K. Cheuk, W.N. Zheng, C. Wen, C.F. Xiao // Trans. Nonferrosmet. Soc. China. – 2007. – №17. – C. 700–703.

6. Kim, S. H. Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂nanohybridAs an eco-friendly alternative to the current waste landfill And dioxin-emitting incineration of post-use PVC //Polymer. – 2006. – № 47. – C. 3005–3016.

7. Zang, L. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with modifiedNano- TiO₂ catalyst/ Wang S., Fa W., Hu Y., Tian L., Deng K. // Polymer. – 2006. – № 47. – C. 8155–8162.

8. Li Sh. Degradation of polyethylene plastic with polypyrrole/TiO₂nanocomposite as photocatalyst/ Xu Sh., He L., Xu F., Wang Y., Zhang L. // Polymer-plastics technology and engineering. – 2010. – Vol. 49. – № 4. – C. 400–406.

9. Sirisaksoontorn, W. Photodegradation of phenanthrene by N-doped TiO₂ photocatalyst// Journal of Environmental Science and Health Part A. – 2009. – № 44. – P. 841–846.

10. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis// Journal of photo chemistry and photobiology. Part C: Photochemistryreviews 1. – 2000. – P. 1–21.

11. Dong, C. The photopolymerization and characterization of methyl methacrylate initiated by nanosized titanium dioxide// journal of macromolecular science Part A—Pure and applied chemistry. – 2004. – Vol. A41. – № 5. – P. 547–563.

12. Новаков, И. А. О стабилизации и методах модификации наноразмерных частиц, используемых для создания полимер-неорганических нанокомпозитов / И. А. Новаков, Н. К. Данг, М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко// Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013, № 2. – C. 281–289.

REFERENCES

1. Mancini, L. H. Nanocomposites: Preparation, properties and performance. – New York : Nova science publishers, Inc., 2009. – 272 с.

2. Clean by light irradiation: Practical applications of supported TiO₂/ Augugliaro V., Loddo V., Pagliaro M., Pal-

misano G., Palmisano L. – Cambridge, UK.: RSC Publishing, 2010. – 282 с.

3. Chen, Y. Antimicrobial polyurethane synthetic leather coating with In-situ generated nano- TiO₂/ Yan L., Wang R., Fan H., Zhang Q. // Fibers and polymers. – 2010. – Vol. 11. – № 5. – C. 689–694.

4. Chung, C. J. An antimicrobial TiO₂ coating for reducing hospital-acquired infection/ Lin H.I., Tsou H.K., Shi Z. Y., He J.L. // Journal of biomedical materials research Part B: Applied biomaterials. – 2008. – V. 85B. – Issue 1. – C. 220–224.

5. Deng, H. Low temperature preparation of nanoTiO₂ and its application as antibacterial agents/ Cheuk K., Zheng W.N., Wen C., Xiao C.F. // Trans. Nonferrosmet. Soc. China. – 2007. – № 17. – C. 700–703.

6. Kim, S. H. Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂nanohybridAs an eco-friendly alternative to the current waste landfill And dioxin-emitting incineration of post-use PVC // Polymer. – 2006. – № 47. – C. 3005–3016.

7. Zang, L. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene with modifiedNano- TiO₂ catalyst/ Wang S., Fa W., Hu Y., Tian L., Deng K. // Polymer. – 2006. – № 47. – C. 8155–8162.

8. Li Sh. Degradation of polyethylene plastic with polypyrrole/TiO₂nanocomposite as photocatalyst/ Xu Sh., He L., Xu F., Wang Y., Zhang L. // Polymer-plastics technology and engineering. – 2010. – Vol. 49. – № 4. – C. 400–406.

9. Sirisaksoontorn, W. Photodegradation of phenanthrene by N-doped TiO₂ photocatalyst // Journal of Environmental Science and Health Part A. – 2009. – № 44. – C. 841–846.

10. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis// Journal of photo chemistry and photobiology. Part C: Photochemistryreviews 1. – 2000. – C. 1–21.

11. Dong, C. The photopolymerization and characterization of methyl methacrylate initiated by nanosized titanium dioxide // journal of macromolecular science Part A—Pure and applied chemistry. – 2004. – Vol. A41. – № 5. – C. 547–563.

12. Novakov, I. A. On the stabilization and methods for modification of nanosize particles used for the preparation of polymer-inorganic nanocomposites / I. A. Novakov, N. K. Dang, M. A. Vaniev, N. V. Sidorenko // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – V. 62. – Issue 2. – P. 276–284.

N. C. Dang, M. V. Anshakova, M. A. Vaniev, I. A. Novakov

THE INFLUENCE OF NANO-TITANIUM DIOXIDE ON PROCESS PHOTOPOLYMERIZATION METHACRYLATES

Volgograd State Technical University

Abstract. In the presence of titanium dioxide nano-size particles, photopolymerization of the methacrylate monomers has a higher rate and conversion level, which is associated with the semiconduction and photocatalytic properties of these particles under UV-light.

Keywords: nano-titanium dioxide, methacrylate monomers, photopolymerization, differential scanning calorimetry.

УДК 541.183.2.678

*Н. К. Данг, М. В. Анишкова, М. А. Ваниев, И. А. Новаков***ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ
ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ НАНОДИОКСИД ТИТАНА*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: vaniev@vstu.ru

Впервые установлено, что гидрофобная поверхность сополимеров бензилметакрилата с диметакрилатом пропиленгликоля в присутствии частиц нанодиоксида титана способна обратимо приобретать гидрофильные свойства под действием УФ-света. После «темнового» периода поверхность вновь становится гидрофобной. Выявленный эффект важен для покрытий с регулируемой под действием света гидрофильностью, а также обладающих самоочищающимися свойствами.

Ключевые слова: нанодиоксид титана, полимерные нанокомпозиты, фотополимеризация, гидрофильность.

Известно, что одним из наиболее эффективных фотокатализаторов является диоксид титана [1]. Частицы нанодиоксида титана (НДТ) под воздействием квантов света с длиной волны $\lambda < 390$ нм и энергией порядка 3,2 эВ способны выступать в качестве полупроводникового катализатора. Как показано в работах [2–5], одним из интересных эффектов является то, что материалы, на поверхность которых нанесены частицы НДТ, могут характеризоваться явлением супергидрофильности в условиях УФ-облучения. Это обуславливает целесообразность применения НДТ в качестве предмета исследования.

Наиболее известная технология основана на методе распыления и формирования на различных поверхностях оксидных пленок монокристаллического TiO_2 , в частности, распыление металлических мишеней в плазме аргона и кислорода [2]. Следует отметить, что реализация данной технологии требует специальных условий и оборудования. Информация, касающаяся проявления эффекта гидрофильности в полимерах и сополимерах, полученных фотополимеризацией метакрилатных мономеров, содержащих частицы НДТ, в научно-технических источниках отсутствует.

Вышеизложенное предопределило необходимость проведения данной работы, цель которой состоит в исследовании особенностей проявления эффекта фотоиндуцированной гидрофильности полиметакрилатами, содержащими нанодиоксид титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Частицы НДТ имели размер 15 нм и удельную поверхность $240 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ. В основе фотополимеризующихся композиций (ФПК) использовали смесь бензилметакрилата (БзМА) производства «AlfaAesar» с диметакрилатом полиэтиленгликоля («Sartomer») с молекулярной массой ПЭГ-звена, равной 400 (ДМА ПЭГ(400)), взятых в массовом соотношении 1:1. Использовали частицы НДТ, подвергнутые модификации 3-триметоксисилил-пропилметакрилатом по ранее отработанной методике [6]. Фотоинициатором служил 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон (KL-200). Модифицированные частицы НДТ гомогенизировали в метакрилатных мономеров приложением ультразвукового поля посредством использования устройства «Vibracell Ultrasonic Processor» при мощности 100 Вт и частоте колебаний 20 кГц. Далее осуществляли фотополимеризацию ФПК под действием полного спектра облучателя ДРТ-400. Энергетическая освещенность зоны нахождения образцов в случае ДРТ составляла: $1,1 \text{ Вт}/\text{м}^2$ в области длин волн 315–400 нм и $0,75 \text{ Вт}/\text{м}^2$ в области 280–315 нм. Определение контактного угла смачивания поверхности образцов водой осуществляли методом Юнга-Лапласа на приборе фирмы «DataPhysics».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с [1], схематичное объяснение эффекта гидрофильности НДТ представлено на рис. 1. При УФ-воздействии на частицах НДТ образуются электроны и дырки и в итоге – кислородные вакансии. Молекулы воды могут занимать эти кислородные вакансии, образуя адсорбированные гидроксильные группы, в результате чего поверхность материала становится гидрофильной. Процесс обратим.

* Исследования проводились при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/16 (НИР № 1949), а также государственного научного гранта Волгоградской области за 2013 год.

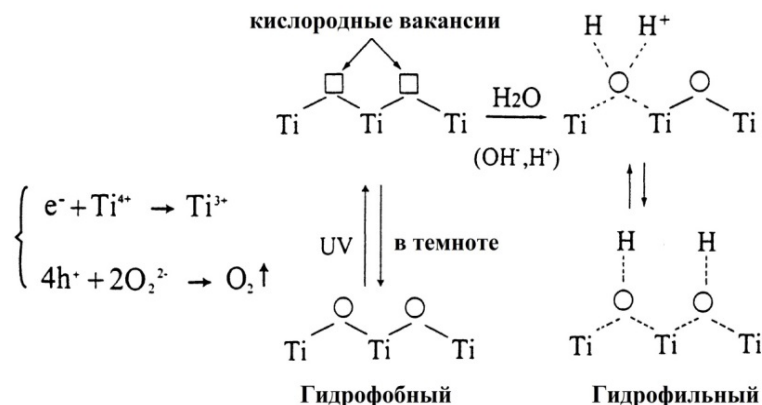


Рис. 1. Схема, описывающая эффект фотоиндуцированной гидрофильности поверхности материала [1]

В результате проведенных исследований авторами установлено, что поверхность сополимеров, полученных фотополимеризацией смеси БЗМА и ДМА ПЭГ(400), содержащей моди-

фицированные 3-триметоксисилил-пропилметакрилатом частицы НДТ, обладает гидрофильностью. В пользу этого свидетельствуют фотографии рис. 2 и данные таблицы.

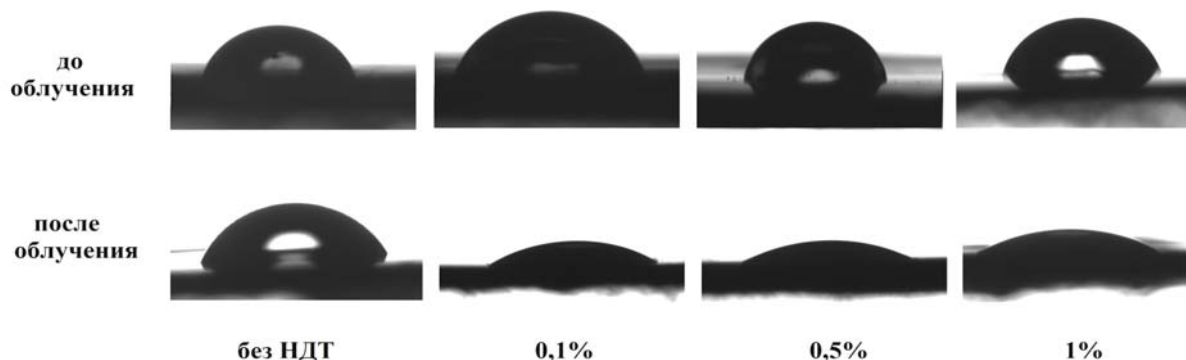


Рис. 2. Фотографии профиля капли воды на поверхности образцов сополимеров до (верхний ряд) и после (нижний ряд) УФ-облучения в зависимости от содержания НДТ. Время облучения – 3 часа

Среднее значение контактного угла смачивания поверхности сополимеров БЗМА с ДМА ПЭГ(400) водой до и после 3 часов УФ-облучения

Содержание НДТ, вес. %	Среднее значение контактного угла смачивания, градус	
	до облучения	после 3 часов облучения
0	70±1	70±1
0,1	78±2	20±1
0,25	82±2	18±2
0,5	83±2	22±1
1	83±1	24±1

Анализ фотографий показывает, что профиль капли воды на поверхности образцов, не подвергнутых предварительному облучению, не зависит от содержания НДТ (см. верхний ряд). Если поверхность сополимера была облучена в течение 3 часов, то профиль нанесенных

после этого капля воды уже резко меняется. В большей или меньшей степени это характерно для всех материалов в присутствии НДТ (нижний ряд).

Как следует из численных значений таблицы, все образцы с НДТ, не подвергнутые УФ-облучению, характеризуются определенным увеличением значения угла смачивания по мере повышения концентрации частиц. Другими словами, имеет место незначительное повышение гидрофобности. Поверхность всех образцов, содержащих НДТ и подвергнутых УФ-облучению источником ДРТ-400 в течение трех часов, характеризуется углом смачивания около 20°. Таким образом, по сравнению с сополимерами без НДТ, угол смачивания уменьшается примерно в четыре раза. Это свидетельствует в пользу того, что поверхность образцов становится гидрофильной.

Главный выявленный эффект демонстриру-

ет рис. 3, на котором показано влияние времени УФ-облучения на изменение контактного угла

смачивания поверхности образца, содержащего 0,5 % НДТ.

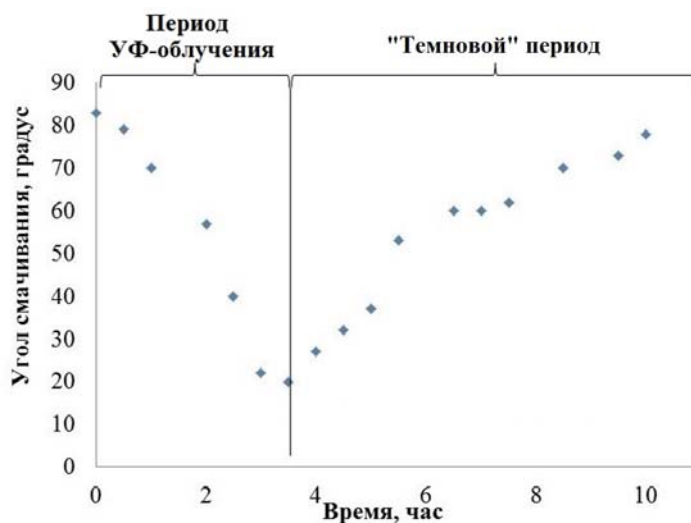


Рис. 3. Изменение значения контактного угла смачивания поверхности образца на основе БЗМА и ДМА ПЭГ(400) (50/50), модифицированного 0,5 % НДТ

Анализ изменения экспериментальных значений (рис. 3) показывает, что если поверхность образца дозированно облучать светом в течение определенного времени, затем нанести на нее каплю воды и измерять контактный угол смачивания, то за период 3–3,5 часа угол смачивания водой уменьшается практически в четыре раза и достигает минимальной величины 20° (левая часть рис. 3). Следовательно, поверхность образца приобретает гидрофильные свойства. После прекращения облучения (период «темнового отдыха») имеет место возрастание значений и через 6–7 часов поверхность вновь приобретает первоначальные гидрофобные свойства.

Таким образом, авторами впервые установлено, что поверхность сополимеров, полученных фотополимеризацией смеси бензилметакрилата и диметакрилата полиэтиленгликоля в присутствии модифицированных 3-триметоксисилил-пропилметакрилатом наночастиц диоксида титана, характеризуется фотоиндуцированной гидрофильностью. Это предопределяет перспективы практического применения ФПК такого состава для формирования покрытий с регулируемой под действием света гидрофильностью, а также обладающих противотуманными и самоочищающимися свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis// Journal of photo chemistry and photobiology. Part C: Photochem. 1. – 2000. – С. 1–21.

2. Рудакова, А. В. Эффект фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности оксидов металлов/ А. В. Рудакова [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10 (ч. 9). – С. 1959–1962.
3. Wang, R. Light-induced amphiphilic surfaces/ R. Wang [et al.] // Nature. – 1997. – Vol. 388 – № 6641. – P. 431–432.
4. Wang, R. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces/ R. Wang [et al.] // Adv. Mater. – 1998. – Vol. 10. – P. 135–138.
5. Sakai, N. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surfaces by the reciprocal of contact angle/ Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – № 4. – P. 1028–1035.
6. Новаков, И. А. О стабилизации и методах модификации наноразмерных частиц, используемых для создания полимер-неорганических нанокомпозитов/ И. А. Новаков, Н. К. Данг, М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 2. – С. 281–289.

REFERENCES

1. Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis// Journal of photo chemistry and photobiology. Part C: Photochem. 1. – 2000. – С. 1–21.
2. Rudakova, A. V. Ehffekt fotoinducirovannoj supergidrofilnosti poverxnosti oksidov metallov/ A.V. Rudakova [i dr.] // Fundamentalnye issledovaniya. – 2013. – № 10 (chast 9). – S. 1959–1962. [in Russian]
3. Wang, R. Light-induced amphiphilic surfaces/ R. Wang [et al.]// Nature. – 1997. – Vol. 388. – № 6641. – P. 431–432.
4. Wang, R. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces/ R. Wang [et al.]// Adv. Mater. – 1998. – Vol. 10. – P. 135–138.
5. Sakai, N. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surfaces

by the reciprocal of contact angle / Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – № 4. – P. 1028–1035.

6. Novakov, I. A. On the stabilization and methods for

modification of nanosize particles used for the preparation of polymer-inorganic nanocomposites / I. A. Novakov, N. K. Dang, M. A. Vaniev, N. V. Sidorenko // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – V. 62. – Issue 2. – P. 276–284.

N. C. Dang, M. V. Anshakova, M. A. Vaniev, I. A. Novakov

FEATURES EFFECT UV-INDUCED HYDROPHILIC CONVERSION OF POLYMETHACRYLATE-SURFACE CONTAINING NANOPARTICLES TITANIUM DIOXIDE

Volgograd State Technical University

Abstract. It is shown that the copolymer (benzylmethacrylate with dimethacrylate propyleneglycol) with hydrophobic surface containing nanoparticles titanium dioxide has reversible hydrophilic properties under UV-light. The surface after “dark” period becomes hydrophobic again. Discovered effect is important to coats with UV-induced hydrophilic conversion and self-cleaning properties.

Keywords: nano-titanium dioxide, polymer nanocomposites, photopolymerization, hydrophilicity.

УДК 547.99: 678.094.3

Н. В. Грачева, В. Ф. Желтобрюхов, А. Б. Голованчиков

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕЛАНИНОВ ГРИБА *INONOTUS OBLIQUUS* (ЧАГА)

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: gracheva.tasha@yandex.ru

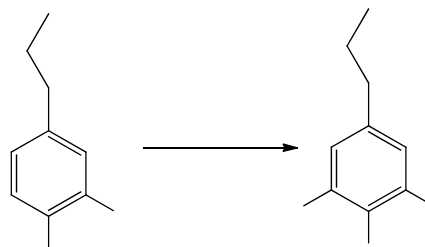
В работе установлено, что химическая модификация природных полимеров меланинов гриба *Inonotus obliquus* (чага) методом окислительного гидроксирования по Эльбсу приводит к увеличению содержания фенольных гидроксильных групп и повышению антиоксидантных свойств.

Ключевые слова: меланины, модификация, окислительное гидроксирование.

Меланины – группа темноокрашенных природных конденсированных полимеров фенольной природы, для которых характерно наличие высокостабильных парамагнитных центров, разнообразие функциональных групп, а также система сопряженных связей в молекулах [1, 2]. Уникальным свойством этих биополимеров является устойчивое свободно-радикальное состояние [2]. В зависимости от условий мономеры меланиновых пигментов способны находиться в виде феноксильных или семихинонных радикалов. Вступая в окислительные реакции, эти природные полимеры действуют не только в восстановленной гидрохинонной форме фенолов, но и как система полифенолхинон, в которой в качестве обязательного промежуточного продукта присутствует радикал-семихинон [2]. Компоненты этой системы определяют проявление меланинами антиокислительных свойств, что делает возможным их применение как в медицине, так и в химической промышленности [3–5]. В работах по изучению антиоксидантных свойств природных полимеров выявлено, что антиоксидантная активность имеет положительную зависимость от

содержания фенольных гидроксильных групп [3]. Следовательно, для повышения антиоксидантной активности меланинов необходимо повысить в нем содержание свободных фенольных гидроксильных групп.

Меланины гриба *Inonotus obliquus* (чага) широко используются в качестве основы для разработки антиоксидантов (АО). Наличие в структуре этих меланиновых полимеров ароматических ядер со свободным пятым положением при неэтерифицированном фенольном гидроксиле [6] определяет возможные направления химической модификации, одним из которых является получение двухатомных фенолов из одноатомных методом окислительного гидроксирования по Эльбсу [7]:



Цель работы – изучение влияния окислительного гидроксилирования меланинов гриба *Inonotus obliquus* (чага) на содержание фенольных гидроксильных групп и антиоксидантную активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов использовали меланины гриба *Inonotus obliquus* (чага), выделенные из сырья фирм ОАО «Красногорсклессредства» (010111, 2011 г.; 201113, 2013 г.) и ООО «Лек С+» (010611ББ, 2011 г.). Меланины осаждали подкислением 25 %-м раствором соляной кислоты до pH 1-2 экстракта, полученного методом двухступенчатого настаивания при 70 °C и соотношении сырьё-экстрагент 1:10. После фильтрования и высушивания меланины последовательно исчерпывающе экстрагировали хлороформом, этилацетатом и бутанолом, снова сушили и далее использовали в эксперименте.

Химическую модификацию полимерных пигментов осуществляли в щелочной среде водным раствором персульфата калия. Навеску меланина растворяли в 10 %-м растворе гидроксида натрия и прибавляли при интенсивном перемешивании насыщенный раствор персульфата калия. Процесс окислительного гидроксилирования проводили при различных соотношениях окисляющего реагента к меланину в течение 1 часа при температуре 25 °C. По истечении времени меланины осаждали соляной кислотой.

Исследования исходных и модифицированных образцов методом элементного анализа проводили на автоматическом анализаторе «СЕ 1106» (Италия). Первичные данные элементного анализа обрабатывали согласно методике, описанной в литературе, с учетом содержания зольности и гигроскопической влаги в образце. Кислород рассчитывали по разности беззольной безводной массы и суммы С, Н, N.

ИК-Фурье спектроскопическое исследование меланинов выполняли в таблетках KBr на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700 FT-IR» (США) в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹.

Определение общей кислотности и содержания карбоксильных групп проводили методами Са-ацетатного и баритового потенциометрического титрования. Содержание гидроксильных фенольных групп находили по разности общей кислотности и содержанию карбоксильных групп. Антиоксидантную активность меланинов определяли по способности ингибировать реакцию окисления бензидина пероксидазой хрена. Пероксидазу хрена выделяли согласно методике [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окисление фенолов персульфатом калия обычно приводит к введению второй гидроксильной группы в ароматическое кольцо [7].

Анализ данных элементного состава меланинов выявил, что все образцы характеризуются близкими значениями содержания элементов (табл. 1). При этом наблюдается тенденция к снижению содержания углерода и водорода и увеличению кислорода в модифицированных меланинах с увеличением окислителя в реакционной смеси. Установлено, что увеличение доли персульфата калия в реакционной смеси приводит к увеличению мольных отношений О/С. Это свидетельствует о более глубоком окислении полимера и увеличении кислородсодержащих функциональных групп в структуре. Мольные отношения Н/С, характеризующие отношение алифатических и ароматических фрагментов, в исследуемых образцах близки. Это позволило предположить отсутствие существенных структурных изменений в ароматическом каркасе меланинов.

Таблица 1

Элементный состав и мольные отношения Н/С и О/С меланинов

Меланины	Доля персульфата калия, г/г меланинов	Содержание элементов, % масс.				Мольные отношения атомов*	
		С	Н	N	О	Н/С	О/С
М0	0	53,64±1,04	4,22±0,22	0,29±0,05	41,85	0,94	0,59
М1	0,2	52,97±0,55	4,15±0,22	0,29±0,05	42,54	0,94	0,60
М2	0,4	52,68±0,80	4,08±0,28	0,32±0,05	42,92	0,93	0,61
М3	0,6	52,34±0,90	4,10±0,26	0,30±0,05	43,26	0,94	0,62
М4	0,8	50,88±0,95	3,98±0,22	0,32±0,05	44,82	0,94	0,66
М5	1,0	49,98±0,75	3,98±0,36	0,30±0,05	45,74	0,96	0,69
М6	1,2	49,84±0,75	3,88±0,26	0,29±0,05	45,98	0,95	0,69

Примечание. * Отношение числа молей двух сравниваемых элементов. Число молей элемента определяют как частное деления процентного содержания данного элемента (% масс.) на его атомную массу.

Исследование исходных и гидроксильрованных меланинов (M0 и M4, M6) методом ИК-Фурье спектроскопии выявило, что все образцы характеризуются близким набором полос поглощения, характерным для соединений полифенольного типа (рис. 1): при длинах волн 3300–3500 см^{-1} (гидроксилсодержащие структуры); 1670–1710 см^{-1} (карбонилсодержащие структуры); 1590–1600, 1500–1510, 1400–1420, 700–900 см^{-1} (ароматические структуры); 1140–1250, 1310–

1410 см^{-1} (структуры C-OH фенолов, а также C-O эфиров); 1120–1150, 1000–1030 см^{-1} (C-OH спиртовых групп, полисахаридов) [9].

Отличаются спектры интенсивностью полос поглощения и некоторым их смещением. Для гидроксильрованных меланинов наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения в области карбонильного углерода и фенольной гидроксильной группы.

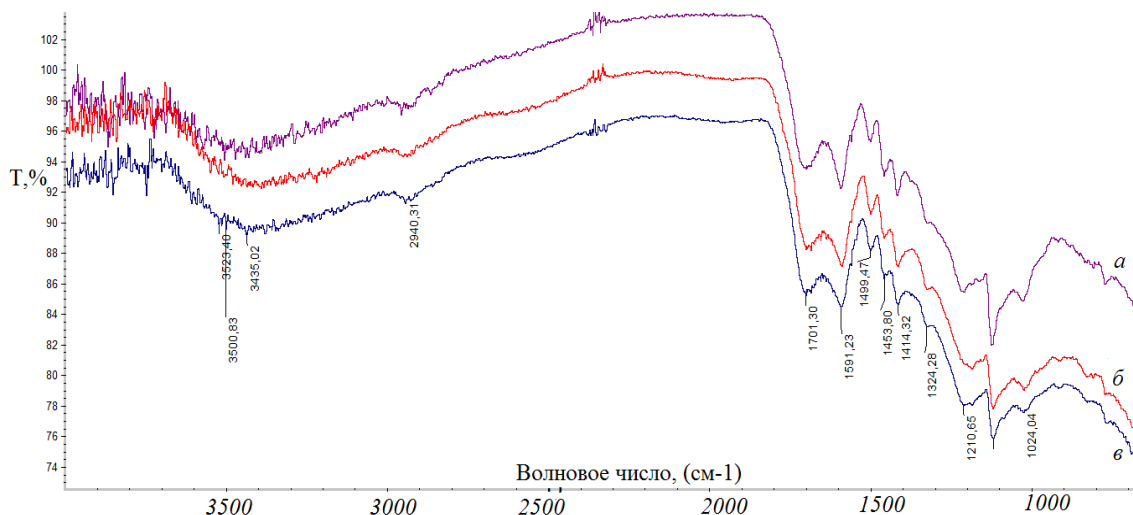


Рис. 1. ИК-Фурье спектры исходных и модифицированных меланинов:
а – исходные меланины M0; б – модифицированные меланины M6; в – модифицированные меланины M4

Определение карбоксильной, фенольной и общей кислотности исходных и модифицированных меланинов установило, что при гидроксильровании увеличивается содержание кислородных функциональных групп (табл. 2).

Таблица 2

Содержание сильнокислотных, слабокислотных и общее содержание кислотных групп в меланинах (%)

Меланины	Общая кислотность, %	Содержание карбоксильных групп, %	Содержание фенольных групп, %
M0	10,57±0,48	4,65±0,23	5,92
M1	11,24±0,44	4,68±0,35	6,56
M2	11,85±0,50	4,68±0,25	7,17
M3	12,36±0,44	4,74±0,29	7,62
M4	12,80±0,54	4,95±0,35	7,85
M5	12,44±0,40	4,90±0,40	7,54
M6	11,87±0,50	4,93±0,34	6,94

Содержание карбоксильных групп практически не изменяется, а фенольных с увеличени-

ем доли персульфата калия в реакционной смеси сначала возрастает, а затем снижается. Выявленная закономерность обусловлена тем, что при избытке окислителя образующиеся двухатомные фенолы подвергаются дальнейшему окислению с образованием хинонов или с разрушением ароматического кольца [7]. При этом оптимальное количество окислителя при гидроксильровании по Эльбсу определяется прежде всего содержанием в структуре ароматических ядер свободных пара- и ортоположений, по которым протекает реакция, при неэтерифицированном фенольном гидроксиле [7].

На основании полученных результатов установлено, что введение в реакционную смесь персульфата калия в количестве 0,75–0,80 долей от массы меланинов обуславливает увеличение содержания фенольных гидроксильных групп на 25–30 % (см. табл. 2). Это позволяет сделать вывод об эффективности модификации меланинов методом персульфатного окислительного гидроксильрования с целью увеличения содержания фенольных гидроксильных групп.

Исследование влияния введения меланинов в реакцию окисления бензидина пероксидазой хрена показало, что исходные и модифициро-

ванные образцы проявляют антиоксидантные свойства (рис. 2).

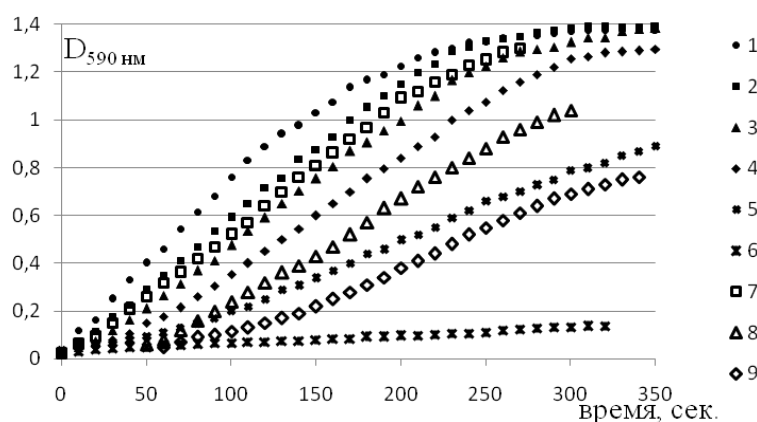


Рис. 2. Кинетические кривые образования продуктов окисления бензидина пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена:
1 – без введения меланина; 2–6 – при введении МО (концентрация 0,005 мг/мл, 0,044 мг/мл, 0,075 мг/мл, 0,085 мг/мл, 0,5 мг/мл); 7–9 – при введении М4 (концентрация 0,005 мг/мл, 0,044 мг/мл, 0,075 мг/мл)

Анализ кинетических кривых накопления продуктов реакции определил, что в присутствии меланинов образование продуктов имеет период индукции. При этом с увеличением концентрации меланинов период индукции возрастает (рис. 3). Установлено, что введение в реакционную смесь модифицированных меланинов М4 обуславливает большую продолжительность периода индукции.

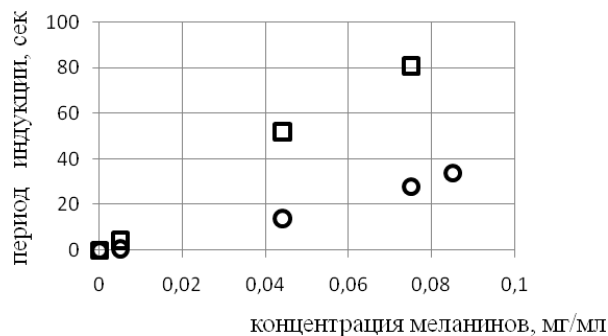


Рис. 3. Зависимость периода индукции в накоплении продукта окисления бензидина от концентрации меланина

Расчет значения активности пероксидазы хрена [8] в отсутствии и присутствии меланинов установил: при концентрации 0,051 мг/мл МО и 0,046 мг/мл М4 в реакционной смеси активность пероксидазы уменьшается в два раза (табл. 3).

Определено, что при этих концентрациях коэффициент ингибирования для меланинов М4 увеличивается более чем в три раза. Это свидетельствует о большей антиоксидантной активности модифицированных меланинов.

Таблица 3

Антиоксидантная активность меланинов

Меланины	Концентрация меланинов, при которой активность пероксидазы хрена снижается на 50% C_{50} , мг/мл	Период индукции Δt , сек.	Коэффициент ингибирования, $f^* \times 10^{-3}$, моль/мг
МО	0,051	19	0,49
М4	0,046	60	1,65

Примечание. * – количество радикалов, уловленных 1 мг меланинов

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности усиления фенольной функции меланинов гриба *Inonotus obliquus* и увеличении их антиоксидантной активности путем модификации методом окислительного гидроксирования по Эльбсу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бриттон, Г. Биохимия природных пигментов / Г. Бриттон. – М.: Мир, 1986. – 422 с.
2. Соловьев, В. А. Применение метода парамагнитного резонанса для изучения чаги и продуктов метаболизма некоторых других дереворазрушающих грибов / В. А. Соловьев, А. М. Кутневич // Высшие грибы и их физиологически активные соединения. – Л., 1973. – С. 35–39.
3. Прида, А. И. Природные антиоксиданты полифенольной природы (Антирадикальные свойства и перспективы использования) / А. И. Прида, Р. И. Иванова // Пищевые ингредиенты. Сырье и добавки. – 2004. – № 2. – С. 76–78.
4. Yong, Cui. Antioxidant effect of *Inonotus obliquus*/ Cui Yong, Kim Dong- Seok, Park Kyoung-Chan // J. of Ethnopharmacology. – 2005. – Vol. 96. – Issues 1–2. – P. 79–85.
5. Новаков, И. А. Оценка стабилизирующего действия терпенофенольных соединений в процессе старения поли-

изопренового каучука SKI-3 / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 133–136.

6. Ловягина, Е. В. Изучение продуктов гидролиза действующего начала чаги методами распределительной хроматографии / Е. В. Ловягина, А. Н. Шиврина, Е. Г. Платонова // Биохимия. – 1958. – Т. 23. – Вып. 1. – С. 41–46.

7. Хейнс, А. Методы окисления органических соединений: Алканы, алкены, алкины и арены / А. Хейнс; пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 400 с.

8. Методы определения редокс-статуса культивируемых клеток растений: учебно-методическое пособие / сост.: Г. В. Сибгатуллина [и др.]; Казанский (Приволжский) Федеральный университет. – Казань, 2011. – 61 с.

9. Казичина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казичина, Н. Б. Куплетская. – М.: Химия, 1971. – 264 с.

REFERENCES

1. Britton, G. Bioximija prirodnih pigmentov. – М.: Mir, 1986. – 422 s.

2. Solovqev, V. A. Primenenie metoda paramagnitnogo rezonansa dlja izuchenija chagi i produktov metabolizma nekotoryx drugix derevorazrushajuwix gribov / V.A. Solovqev, A.M. Kutnevich //Vysshie griby i ix fiziologicheski aktivnye

soedinenija. – L., 1973. – S. 35–39. [in Russian]

3. Prida, A. I. Prirodnye antioksidanty polifenolnoj prirody (Antiradikalnye svoystva i perspektivy ispolzovaniya) / A.I. Prida, R.I. Ivanova // Piwevyie ingridienty. Syrqe i dobavki. – 2004. – № 2. – S. 76–78. [in Russian]

4. Yong, Cui. Antioxidant effect of Inonotus obliquus / Cui Yong, Kim Dong-Seok, Park Kyoung-Chan // J. of Ethnopharmacology. – 2005. – Vol. 96. – Issues 1-2. – P. 79–85.

5. Ocenka stabilizirujuwego dejstvija terpenofenolnyx soedinenij v processe starenija poliizoprenovogo kauchuka SKI-3 / I. A. Novakov [i dr.] // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – S. 133–136. – (Ser. «Ximija i texnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx mate-rialov»; vyp. 7). [in Russian]

6. Lovjagina, E. V. Izuchenie produktov gidroliza dejstvujuwego nachala chagi metodami raspredelitelnoj xromatografii / E. V. Lovjagina, A.N. Shivrina, E.G. Platonova // Bioximija. – 1958. – Т. 23. – Vyp. 1. – S. 41–46. [in Russian]

7. Xejns, A. Metody okislenija organicheskix soedinenij: Alkany, alkeny, alkiny i areny: Per. s angl. – М.: Mir, 1988. – 400s. [in Russian]

8. Metody opredelenija redoks-statusa kulqtiviruemyx kletok rastenij: uchebno-metodicheskoe posobie / Sost.: Sibgattullina G.V. [i dr.]; Kazanskij (Privolzhskij) Federalnyj universitet. – Kazanq, 2011. – 61 s. [in Russian]

9. Kazicina, L. A. Primenenie UF-, IK- i JAMR-spektroskopii v organicheskox ximii/ L.A. Kazicina, N.B. Kupletskaja. – М.: Ximija, 1971. – 264 s. [in Russian]

N. V. Gracheva, V. F. Zheltobryukhov, A. B. Golovanchikov

CHEMICAL MODIFICATION OF NATURAL POLYMERS OF MELANIN MUSHROOM INONOTUS OBLIQUUS (CHAGA)

Volgograd State Technical University

Abstract. The paper found that the chemical modification of natural polymers melanin mushroom Inonotus obliquus (Chaga) by oxidative hydroxylation by Elbs leads to an increase of phenolic hydroxyl groups and to an increase of antioxidant properties.

Keywords: melanin, modification, oxidative hydroxylation

УДК 678.073/074

А. Н. Гайдадин, Я. В. Зарудный, В. А. Навроцкий

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: lit@vstu.ru

В работе показано влияние дисперсных углеродных наполнителей на реологические и деформационно-прочностные характеристики смесевых термоэластопластов. Установлено, что изменение комплекса физико-механических показателей определяется термопластичной фазой. Аномалия вязкости, возникающая в системах с содержанием свыше дисперсного наполнителя более 30 масс.ч., зависит от природы и механизма взаимодействия компонентов полимерной композиции.

Ключевые слова: смесевые термоэластопласты, углеродные наполнители, вязкость полимерных композиций.

Улучшение технических и эксплуатационных показателей композиций на основе смесей полимеров достигается за счет применения функ-

циональных ингредиентов, ориентированных на регулирование конкретной группы свойств. Как правило, в качестве таких ингредиентов используют наполнители, пластифицирующие добавки, сшивающие и стабилизирующие системы [1]. Для динамических термоэластопла-

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14. В 37.21.0798).

стов (ДТЭП), являющихся типичными представителями полимерных смесей, подобный подход также позволяет регулировать уровень показателей. При формировании рецептур ДТЭП обычно уделяется особое внимание выбору вулканизирующей системы [2], рассматриваются возможности использования пластифицирующих добавок, но почти не учитывается вклад наполнителей в регулирование технологических и деформационно-прочностных показателей композиции. При этом в практике рецептуростроения наполнители, особенно высокодисперсные углеродные, считаются существенным регулятором свойств полимерной композиции. Эффективность применения углеродных наполнителей в составе ДТЭП можно проиллюстрировать немногочисленными публикациями [3–5]. В частности, в работе [3] показана возможность улучшения характеристик композитов в результате локализации наноразмерного углеродного наполнителя на межфазной границе полимерных составляющих. Особенность локализации наполнителей в межфазной области на примере технического углерода установлена и в работе [4]. В этом случае за счет диффузии наполнителя из объема полимерных фаз к межфазной границе удалось создать композиты, обладающие повышенной электропроводностью. В работе [5] регулирование специальных тепло- и электропроводящих свойств термоэластопластов также было достигнуто за счет углеродных наполнителей. Критерием оценки полимерной смеси были выбраны как значения параметров тепло- и электропроводности, так и характеристики смачивания наполнителей расплавом полимеров.

К сожалению, за пределами внимания авторов [3–5] остались технологические характеристики, влияние активных наполнителей на деформационно-прочностные свойства, эластичность и твердость композиций.

Таким образом, целью работы является оценка влияния углеродных наполнителей на технологические и технические свойства термоэластопластов на основе этиленпропиленового каучука и полиэтилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерных составляющих термоэластопластов использовались ПЭВД марки 10803-020 (ГОСТ 16837-77) и этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-50 (ТУ 2294-022-05766801-2002).

В роли углеродных наполнителей применялись графит марки ГЛ-1 (ГОСТ 5279-74) и тех-

нический углерод марки П-805Э (ТУ 2166-002-00149682-2003).

В составе вулканизирующей системы для этиленпропиленового каучука использованы сера молотая техническая (ГОСТ 127-76), тиурам Д (ГОСТ 740-76), каптакс (ГОСТ 739-74), оксид цинка (ГОСТ 202-84). Содержание ингредиентов на 100 масс. ч. каучука: сера – 2,5 масс.ч., тиурам – 1 масс.ч., каптакс – 0,5 масс.ч., оксид цинка – 5 масс.ч.

Термоэластопласты изготавливались в высокоскоростном резиносмесителе типа «Брабендер» в течение 13 мин при температуре 150 °С и скорости вращения роторов 65 об/мин. Количество каждого полимера в композиции варьировалось от 30 до 70 масс. %. В нагретую камеру резиносмесителя загружали термопласт, перемешивали в течение 4 минут. В расплав термопласта вводили каучук и дополнительно перемешивали в течение 4 минут до получения однородной массы. Впоследствии вводили наполнитель, финишное смешение (третья стадия смешения) составляло 5 минут. Готовый композит выгружали из камеры смесителя, пластицировали на лабораторных вальцах, охлаждали и гранулировали.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на аппарате ИИРТ-5М, диаметр капилляра 2,015 мм при температуре 150 °С и нагрузках в интервале от 7,5 до 17,5 кг.

Образцы для механических испытаний готовили на литьевой машине «HAITIAN Mars» модели MA-900, оснащенной четырьмя зонами обогрева, с объемом впрыска 121–188 см³ и усилием смыкания 900 кН, при температуре 155 ± 5 °С и давлении впрыска 80 МПа.

Деформационно-прочностные показатели определяли по ГОСТ-270-75, твердость композиций определяли по ГОСТ 263-75.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние ингредиентов, в том числе и углеродных наполнителей, можно оценить по изменению свойств композиции [6]. Особенностью полимерных смесей, как обоснованно показано в [7], является проявление эффектов синергизма или антагонизма ингредиентов в композиции. Это приводит к отклонению свойств композиции от правила аддитивного воздействия ингредиентов. В случае термоэластопластов, являющихся типичными представителями полимерных смесей, свойства каждой из поли-

мерных фаз могут существенно отличаться от свойств готового композита [8]. Поэтому целесообразна оценка влияния каждого из углеродных наполнителей как на каучук или термопласт, так и на их смесь.

Изменение деформационно-прочностных показателей полиэтилена с увеличением содержания в нем как графита, так и технического углерода, соответствует принятым представлениям [9] о влиянии наполнителей на кристаллические термопласты. Так, увеличение концентрации графита до 60 масс. ч. приводит к снижению прочности от 13,6 МПа (ненаполненный полиэтилен) до 11,85 МПа. Использование технического углерода в этих же концентрациях снижает прочность композиции до 9,42 МПа. Полученные показатели позволяют утверждать, что различия во влиянии наполнителей проявляются незначительно, а снижение прочности и относительного удлинения связано с формированием независимой фазы наполнителя и, как следствие, повышением неоднородности матрицы композита. Выбранные углеродные наполнители не оказывают существенного влияния и на твердость композиции.

Влияние наполнителей на эластомерную составляющую оценивали на вулканизованных смесях с использованием стандартной вулканизирующей системы [10]. В результате показано, что применение технического углерода приводит к росту прочности от 4,36 МПа (ненаполненный вулканизат) до 9,6 МПа (содержание наполнителя 60 масс. ч.). Использование графита в той же концентрации снижает прочность вулканизатов до 2,37 МПа. Полученная закономерность наблюдается и для относительного удлинения. Различия во влиянии технического углерода и графита на деформационно-прочностные показатели связаны с дисперсностью наполнителей и полностью соответствуют теории наполнения аморфных каучуков [10]. Значения твердости наполненных вулканизатов меняются в зависимости от типа и концентрации наполнителей. Твердость достигает 65 усл. ед. по Шор А при 60 масс. ч. технического углерода и 72 усл. ед. по Шор А при 60 масс. ч. графита. Меньшая твердость наполненных вулканизатов (твердость наполненного полиэтилена – 96 усл. ед. по Шор А) и повышение прочности с использованием технического углерода позволяют предположить улучшение свойств термоэластопластов за счет эластомерной составляющей (фазы).

В дальнейших исследованиях соотношения полиэтилен – каучук варьировались на уровнях 30–70, 50–50 и 70–30 массовых частей полимеров в композите. В каждую смесь вводили графит или технический углерод в количестве 30 и 60 масс. ч. на 100 масс. ч. полимеров. К сожалению, в результате проведенных исследований гипотеза об усилении ТЭП за счет активных наполнителей не подтвердилась. Ни одна из полученных композиций не достигла уровня полиэтилена (13,6 МПа). Максимальное значение прочности соответствовало 8,5 МПа для материала, содержащего 70 масс. ч. полиэтилена и 30 масс. ч. каучука при любом из исследуемых наполнителей. Увеличение содержания эластомерной составляющей привело к снижению прочности композиций для выбранных наполнителей. Подобная закономерность наблюдалась и для относительного удлинения, уровень которого (140 % для полиолефина) удалось превзойти незначительно (170 % для композиции каучука 70 масс.ч. и 30 масс. ч. полиэтилена). Существенного снижения твердости для всех исследуемых наполненных композиций также не наблюдалось. В результате следует предположить, что использование углеродных наполнителей, столь эффективных для аморфных каучуков, не приводит к повышению прочностных показателей термоэластопластов. Роль силового каркаса в матрице выполняет только термопласт, уменьшение содержания которого приводит к снижению прочностных показателей.

Реологические характеристики полимерных смесей определяли в общепринятых соотношениях «напряжение сдвига – вязкость» [11], формирующих линейную зависимость в логарифмических координатах. Для расчета параметров вязкости из значений ПТР использовался известный алгоритм [12]. Зависимости « $\lg \eta - \lg \tau$ » для наполненных смесей полиэтилена линейны, причем с увеличением содержания наполнителя растет вязкость композиции, особенно в присутствии технического углерода. Подобная закономерность характерна и для композиций, включающих полиэтилен и каучук. Неожиданным фактом является степень влияния ингредиента. Так, для композиции ПЭ – Гл-1, ПЭ – ТУ, ПЭ – СКЭПТ значения вязкости очень близки при концентрации второго компонента до 30 масс. ч. Это позволяет предположить, что вклад низкомолекулярной (технический углерод) и высокомолекулярной (каучук) добавки

в изменение вязкости до указанной концентрации не зависит от ее природы. Результаты изменения вязкости композиций, включающих одновременно ПЭ – СКЭПТ – углеродный наполнитель, подтверждают высказанное предположение. Более интересным и неожиданным является поведение высоконаполненных композитов. Как видно из рис. 1, с увеличением содержания каучука в термоэластопласте до 70 % существенно изменяется вязкость композиции. Это может быть связано только с формированием в матрице ТЭП высоконаполненного саже-каучукового геля, в значительной степени снижающего реологические характеристики материала. Влияние природы наполнителя хорошо заметно из рис. 2. Так, графит, который плохо совместим с ПЭ, приводит к появлению «эффекта проскальзывания» композитов (кривая 2), содержащих графит и ПЭ. В случае увеличения содержания СКЭПТ, хорошо совместимого с графитом, в термоэластопласте формируется наполненная эластомерная фаза. В результате, как и в случае с техническим углеродом (рис. 1), наполнитель играет роль загустителя композита.

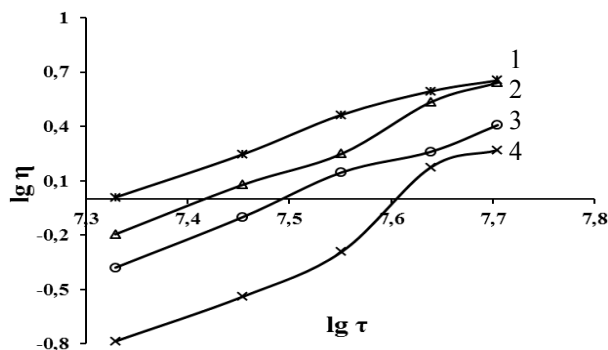


Рис. 1. Реологические свойства композиций с ТУ П805Э (60 масс. ч. на 100 ТЭП). Соотношение ПЭ – СКЭПТ, %: 1 – 100–0; 2 – 30–70; 3 – 50–50; 4 – 30–70

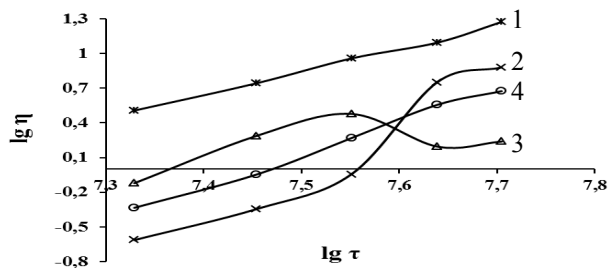


Рис. 2. Реологические свойства композиций с графитом Гл-1 (60 масс. ч. на 100 ТЭП). Соотношение ПЭ – СКЭПТ, %: 1 – 100–0; 2 – 30–70; 3 – 50–50; 4 – 30–70

Таким образом, в результате проделанной работы оценено влияние наполнителей на свойства термоэластопластов. Показано, что деформационно-прочностные показатели зависят от содержания термопласта, формирующего силовой каркас ТЭП. Роста показателей с использованием углеродных наполнителей не происходит. Наполнитель, плохо смачиваемый с полимерной составляющей (графит – полиэтилен) играет роль смазки и приводит к возникновению «эффекта проскальзывания» при течении термоэластопластов. Увеличение наполнителя содержанием, совместимым с одним из полимеров (каучук – технический углерод), приводит к формированию высоконаполненной фазы и резкому снижению вязкости композита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Холден, Д. Термоэластопласты / Д. Холден, Х. Р. Крихельдорф, Р. П. Куирк; пер. с англ. под ред. Б. Л. Смирнова. – 3-е изд. – СПб.: Профессия, 2011. – 720 с.
2. Гугуева, Т. А. Влияние вулканизирующей системы на свойства термопластичных эластомеров на основе композиции этилен-пропиленового каучука и полиэтилена / Т. А. Гугуева, А. А. Канаузова, С. В. Резниченко // Каучук и резина. – 1998. – № 4. – С. 7–11.
3. Baudouin, A.-Ch. Interface localization of carbon nanotubes in blends of two copolymers / A.-Ch. Baudouin, Ch. Bailly, J. Devaux // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – № 95. – P. 389–398.
4. Заикин, А. Е. Изучение условий перераспределения частиц технического углерода из объема на межфазную поверхность в гетерогенных смесях полимеров / А. Е. Заикин, Р. Р. Каримов, В. П. Архиреев // Коллоидный журнал. – 2001. – Т. 63, № 1. – С. 57–63.
5. Sumita, M. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black / M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa // Polymer Bulletin. – 1991. – № 25. – P. 265–271.
6. Пол, Д. Р. Полимерные смеси / Д. Р. Пол, К. Б. Банкел. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.
7. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров: конспект лекций / В. Н. Кулезнев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.
8. Гайдадин, А. Н. Анализ методик расчета кинетических параметров термодеструкции для термоэластопластов на основе полиолефинов / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, Я. В. Зарудный // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 8 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 106–109.
9. Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
10. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. С. Дика; пер. с англ. под ред. В. А. Шершнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
11. Вольфсон, С. И. Реологические и молекулярные характеристики эластомерных композиций / С. И. Вольфсон. – Казань: КНИТУ, 2009. – 200 с.
12. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.

REFERENCES

1. Holden, G. Elastomers, thermoplastic // Encyclopedia of polymer science and technology. 12 volumes / 3rd edition. Ed. by. H.F.
2. Guevea, T. A. Effect of vulcanizing system on the properties of thermoplastic elastomers based on the composition of ethylene-propylene rubber and polyethylene / T. A. Guevea A.A. Kanauzova, SV Reznichenko // Rubber and rubber. – 1998. – № 4. – P. 7–11.
3. Baudouin, A-Ch. Interface localization of carbon nanotubes in blends of two copolymers / A-Ch. Baudouin, Ch. Bailly, J. Devaux // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – № 95. – P. 389–398.
4. Zaikin, A. E., Karimov RR, Arkhireev VP. A study of the redistribution conditionsof carbon black particles from the bulk to the interface in heterogeneouspolymer blends //Colloid Journal 2001. – V. 63, № 1. – P. 57–63.
5. Sumita, M. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black / M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa // Polymer Bulletin. – 1991. – № 25. – P. 265–271.
6. Paul, D. R., Bucknall C.B. (Ed.) Polymer Blends (Vol. 2) John Wiley. – New York. – 2000. – 570 p.
7. Kuleznev, V. N. Smesi i splavy polimerov: konspektlekcii / V. N. Kuleznev. – SPb.: Nauchnye osnovyi tekhnologii, 2013. – 216s. [in Russian]
8. Gaidadin, A. N. Analiz metodikra scheta kineticheskikh parametrov termodestrukcii dlja termoeplastoplastov na osnove poliolefinov / A.N.Gaidadin, I.P.Petryuk, Y.V.Zarudnii // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texnicheskogo universiteta (Ser. «Ximija I texnologija ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyxmaterialov». Vyp. 8). – VolgGTU. – Volgograd, 2011. – № 8. – S. 106–109. Gaidadin, A. N. [in Russian]
9. Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svoystva, texnologija / M. L. Kerber, V. M. Vinogradov, G. S. Golovkini dr.; pod. red. A. A. Berlina. – SPb.: Professija, 2008. – 560 s. [in Russian]
10. Texnologija reziny: Recepturostroenie I ispytaniya / pod. red. Dzh. S. Dika; per. s angl.pod red. Shershneva V. A. – SPb.:Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010. – 620 s. [in Russian]
11. Volfson, S. I. Reologicheskie i molekulyarnie karakteristiki ehlastomernix kompozicii / S. I. Volfson. – Kazan: KNITU, 2009. – 200 s. [in Russian]
12. Malkin, A. Ja. Diffuzija i vjazkost polimerov. Metodi izmerenija / A. Ja. Malkin, A. E. Chalyx. – M: Ximija, 1979. – 304 s. [in Russian]

A. N. Gaidadin, Y. V. Zarudnii, V. A. Navrotsky

INFLUENCE OF CARBON FILLERS ON THE RHEOLOGICAL AND DEFORMATION PROPERTIES OF TPE MATERIAL

Volgograd State Technical University

Abstract. The paper shows the effect of dispersed carbon fillers on the rheological deformation and strength characteristics of TPE. Found that the change of the complex of physico – mechanical properties of the thermoplastic phase is determined. Viscosity anomaly occurring in systems with particulate content in excess of 30 parts by weight of a filler depends on the nature and mechanism of the interaction of components of the polymer composition

Keywords: thermoplastic elastomers (TPE), carbon fillers, viscosity of polymer compositions.

УДК 678

С. В. Кудашев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ-ТЕЛОМЕРОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Изучена модификация пленок полиэтилентерефталата полифторированными спиртами-теломерами. Методами рентгенодифракционного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК Фурье-спектроскопии установлено повышение степени кристалличности сложного полиэфира. Показан термостабилизирующий эффект от введения модификатора.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полифторированные спирты, полимерные пленки, модификация.

Развитие современной техники невозможно без создания полимерных материалов с улучшенными и новыми свойствами. Применение пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) для про-

изводства материалов широкого профиля использования (упаковка, электротехника и электроника, газоразделительные и трековые мембраны) требует универсальных способов его стабилизации, что не достигается в настоящее время существующими поверхностными или объемными методами модификации органическими и минеральными структурами [1–4]. Поли- и перфторированные соединения для этих

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Министерства образования и науки Российской Федерации на 2009–2013 гг. (соглашение № 14.В37.21.1201).

целей представляют несомненный интерес, поскольку позволяют добиваться существенного улучшения ряда свойств (термо-, свето-, износостойкость, гидролитическая устойчивость) гетероцепных полимеров уже при малом их содержании ($10^{-3} \div 5$ % масс.) [5–8]. В то же время использование фторированных спиртов в синтезе модифицированного ПЭТФ приводит к тому, что они плохо этерифицируются кислотами, что затрудняет целенаправленное промышленное получение полиэфира, обладающего улучшенным комплексом свойств [9].

Цель работы – изучение особенностей стабилизации ПЭТФ под влиянием полифторированных спиртов для получения полиэфира с улучшенной термической и термоокислительной устойчивостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сложного полиэфира использовали пленки ПЭТФ производства ООО «Благовещенский пластик» толщиной 280 мкм (ТУ 2246-011-41249757-2011). Для модификации сложного полиэфира применяли полифторированные спирты-теломеры производства ОАО «Гало-Полимер» (ТУ 2412-001-23184793-99): 1,1,3-тригидроперфторпропанол-1 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ПФС1), 1,1,5-тригидроперфторпентанол-1 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ПФС2), 1,1,7-тригидроперфторгептанол-1 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ПФС3) и 1,1,9-тригидроперфторнонанол-1 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (ПФС4).

Поверхностную модификацию пленок 5 % масс. ПФС осуществляли раствором методом с использованием этанола при 40 °С в течение 2 ч. Далее модифицированную пленку сушили при 40 °С под вакуумом. Технологически обработка ПЭТФ спиртами-теломерами может быть осуществлена в реакционной ванне как по периодической, так и по непрерывной схеме с последующей ректификацией отработанного раствора модификатора в этаноле и подачей их вновь (при соответствующем укреплении до заданной концентрации) в основной цикл.

Для оценки устойчивости ПЭТФ-образцов к термической и термоокислительной деструкции применяли дериватограф «Q-1500D» (МОМ, Венгрия).

Структурно-морфологические особенности модифицированной ПЭТФ-пленки изучали методами рентгеновской дифрактометрии (автоматизированный дифрактометр ДРОН-3, излучение CuK_α ($\lambda = 1,5418$ Å), Ni-фильтр), сканирующей электронной микроскопии в сочетании

с микрорентгеноспектральным анализом (микроскоп «Versa 3D DualBeam»), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, калориметр «Mettler Toledo STARE SW 9.01»), атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопии (микроскоп «Solver PRO» с кремниевыми зондами жесткостью 40 Н/м и радиусом кривизны иглы 10 нм), ИК Фурье-спектроскопии (спектрофотометр «Nicolet-6700») и ИК Фурье-спектроскопии с многократно нарушенным полным внутренним отражением (МНПВО, спектрофотометр «Perkin-Elmer»).

Навеска образцов для снятия кривых термогравиметрии и ДСК составляла 16–20 мг, скорость подъема температуры – 10 °С·мин⁻¹. Обработка экспериментальных дифрактограмм проводилась с помощью программы Fit2D. За конечную величину степени кристалличности брали среднее арифметическое не менее трех измерений. Определение размеров кристаллитов осуществлялось с применением метода Шеррера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом рентгенодифракционного анализа установлено, что введение ПФС приводит к заметному повышению степени кристалличности ПЭТФ (идентифицируются известные структуры триклинной сингонии) и соответствующего размера кристаллитов в кристаллографических направлениях 100 и 010 (табл. 1).

Таблица 1

Данные рентгеновской дифракции ПЭТФ, модифицированного ПФС

Модификатор	Степень кристалличности, %	Размеры кристаллита (Å), рассчитанные по одному порядку	
		рефлекс 100 ($2\theta = 25,4^\circ$)	рефлекс 010 ($2\theta = 17,0^\circ$)
ПФС1	43	47	70
ПФС2	48	65	78
ПФС3	46	61	75
ПФС4	32	43	60

Примечание. У исходного ПЭТФ степень кристалличности составила 17 %.

Особенностью дифрактограмм модифицированного ПЭТФ является наличие рефлекса $2\theta = 29,7^\circ$, который отсутствует в образцах исходного полиэфира. Так, максимальная его интегральная интенсивность наблюдается у образцов с ПФС1 и ПФС2, в то время как у образца ПЭТФ-ПФС4 он фактически отсутствует. По видимому, данные изменения связаны с осо-

бенностями введения модификатора, что выражается в формировании областей с высокой степенью геометрической упорядоченности преимущественно в поверхностных горизонтах.

Степень кристалличности в объеме образца ПЭТФ-ПФС1, рассчитанная по данным ИК Фурье-спектроскопии с использованием полос поглощения группы $-\text{CH}_2-$ (ножничные колебания: гош $1452,7 \text{ см}^{-1}$; транс $1471,0 \text{ см}^{-1}$), составила 44 %, а с использованием полос валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ (гош $1042,3 \text{ см}^{-1}$; транс $973,6 \text{ см}^{-1}$) – 42 %. Анализ ИК Фурье-спектров пропускания МНПВО (глубина анализируемого слоя составляла $\approx 0,5 \text{ мкм}$) того же образца и тех же полос поглощения дает степень кристаллич-

ности 58 % и 55 % соответственно. Таким образом, в пленках ПЭТФ структура полимера на поверхности существенно отличается от его структуры в объеме. Следовательно, пленки ПЭТФ, модифицированные ПФС, имеют структуру типа «ядро – оболочка», что должно оказывать существенное влияние на термическую устойчивость сложного полиэфира.

Данные ДСК показывают, что существенного изменения температур фазовых переходов (точнее их максимумов) при введении ПФС в полиэфир не наблюдается, однако анализ интервалов плавления и стеклования ПЭТФ указывает на их сдвиг в область более низких температур (табл. 2).

Таблица 2

Результаты ДСК исследований ПЭТФ-пленок

Модификатор	Степень кристалличности, %	Температура стеклования, °C		Температура плавления, °C	
		интервал	максимум	интервал	максимум
-	16	71,4–96,8	81	207,2–290,0	248
ПФС1	40	53,8–95,6	81	197,4–270,0	247
ПФС2	46	47,9–94,1	82	192,3–274,8	248
ПФС3	45	62,7–93,8	81	190,6–293,4	247
ПФС4	36	67,4–96,0	83	200,1–287,8	248

Такой результат обусловлен совокупным влиянием ПФС на надмолекулярную структуру полиэфира, заключающимся в изменении сегментальной гибкости и подвижности кинетических элементов, степени кристалличности и ориентации структурных элементов (гликоль-

ных и ароматических) в пространстве.

Сопоставление данных термической стабильности исходного и модифицированного ПЭТФ позволило установить, что происходит сдвиг максимума основного разложения в область более высоких температур (табл. 3).

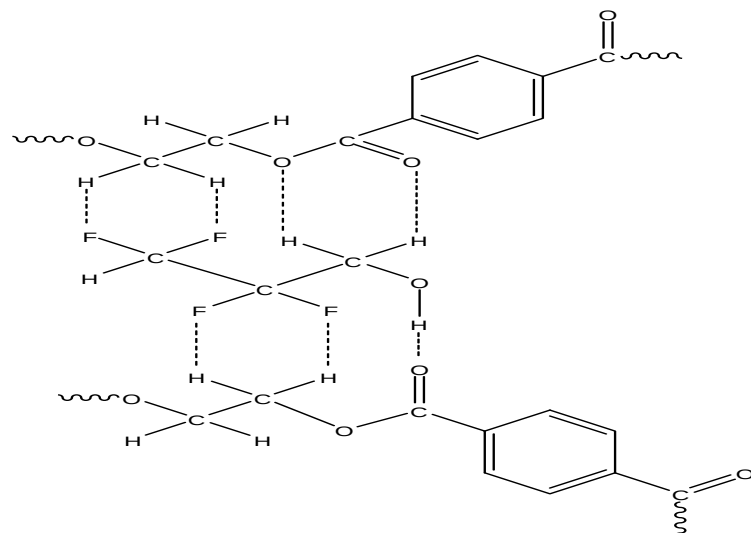
Таблица 3

Термическая стабильность ПЭТФ-пленок

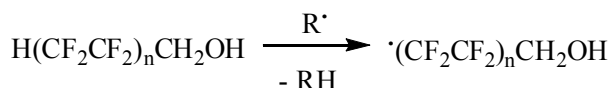
Модификатор	Температурные интервалы основного разложения, °C	
	в среде аргона	в воздушной среде
–	362–478 (максимум 436)	325–417 (максимум 376)
ПФС1	368–480 (максимум 440)	345–421 (максимум 375)
ПФС2	366–485 (максимум 437)	332–441 (максимум 383)
ПФС3	365–481 (максимум 439)	334–409 (максимум 362)
ПФС4	364–483 (максимум 441)	288–410 (максимум 375)

Модифицирование сетки водородных связей молекулами ПФС способствует улучшению

показателей термостабильности ПЭТФ, затрудняя диффузию летучих продуктов разложения:



Кроме того, образующиеся из ПФС электрофильные полифторированные радикалы



отличаются от нефторированных аналогов тем, что сохраняется тетраэдрическая конфигурация, и они реагируют с макрорадикалами, обра-

зующимися при термическом распаде макромолекулярных цепей.

Анализ микрофотографий указывает на существенное влияние химического строения модификатора (длины перфторуглеродной цепи) на процесс реорганизации надмолекулярной структуры ПЭТФ и тип формирующихся микро- и наноструктур, включающих бахромчатые фибриллы, складчатые ламели и меандровые структуры (рис. 1).

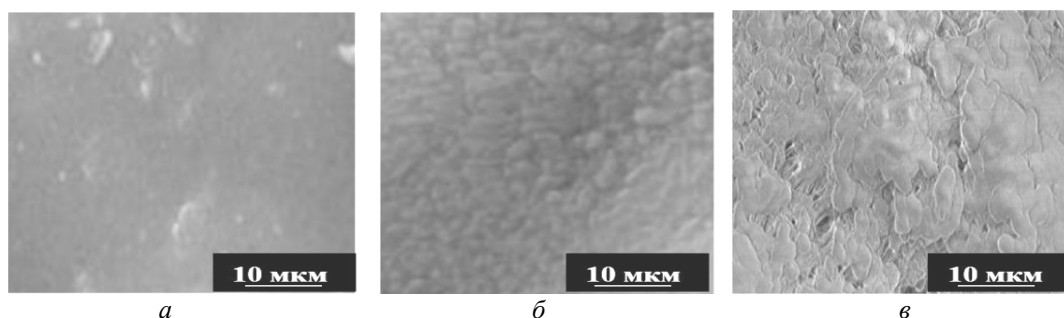


Рис. 1. Микроструктура исходного (а), модифицированного ПФС1 (б) и ПФС2 (в) ПЭТФ

Микрофотографии поверхности пленок ПЭТФ, модифицированных ПФС и подвергнутых тепловому старению в воздушной среде, характеризуются существенным уменьшением доли трещин, выступов и бороздок (рис. 2). Как видно, высокий уровень одно-

родности поверхности наблюдается в случае использования в качестве модификатора ПФС2, нежели ПФС4, что связано с большей степенью структурного совершенства надмолекулярной структуры ПЭТФ и уменьшением ее дефектности.

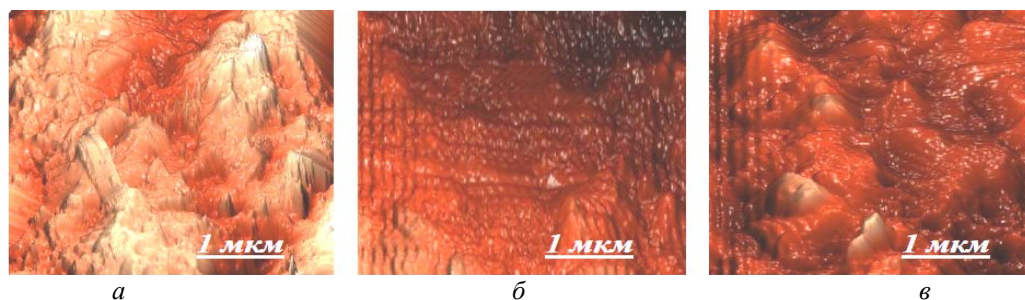


Рис. 2. Микрофотографии поверхности ПЭТФ пленок после их экспозиции при 60 °С в течение 48 ч в воздушной среде: а – ПЭТФ; б – ПЭТФ-ПФС2; в – ПЭТФ-ПФС4

Проведенный микрорентгеноспектральный анализ пленок позволил установить, что в поверхностном слое глубиной ~ 1 мкм содержится порядка 1,1–1,4 % масс. модификатора. Такой результат свидетельствует о хорошей проникающей способности ПФС в сложный полиэфир. Элементный анализ модифицированного полиэфира после его экспозиции при 60 °С в течение 48 ч в воздушной среде указывает на некоторое снижение концентрации ПФС до 0,8–1,0 % масс. Учитывая частично-кристаллический характер ПЭТФ, следует ожидать, что модифицированию подвергаются преимущественно менее упорядоченные и дефектные участки, характеризующиеся структурной неоднородностью аморфной фазы и различной плотностью упаковки (возрастание степени структурного совершенства, то есть повышение плотности упаковки субмолекулярных образований, происходит за счет залечивания микродефектов надмолекулярной структуры ПЭТФ под влиянием вводимого ПФС).

Таким образом, проведенные исследования показали, что модификация пленок полиэтилентерефталата полифторированными спиртами приводит к повышению термической и термоокислительной стабильности сложного полиэфира за счет структурной реорганизации его надмолекулярной структуры под влиянием вводимых модификаторов, обусловленной увеличением размеров кристаллитов и образованием более плотноупакованной структуры, а также уменьшением дефектности поверхности пленки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кудашев, С. В. Модификация полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Б. В. Табаев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, К. Р. Шевченко, В. М. Дронова, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 10). – С. 130–139.
2. Кудашев, С. В. Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на свойства пленок полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Б. В. Табаев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко, О. А. Барковская // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 11. – С. 1860–1866.
3. Кудашев, С. В. Утилизация и вторичная переработка карбо- и гетероцепных полимеров: учеб. пособие / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов; ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 43 с.
4. Кудашев, С. В. Синтез и свойства полифторалкоксидов сурьмы (III) / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Б. В. Табаев, В. Ф. Желтобрюхов, Т. И. Даниленко, В. М. Дронова, К. Р. Шевченко, О. А. Барковская // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, вып. 2. – С. 326–328.
5. Пат. 2494121 РФ, МПК C08J7/12, C08G63/02, C08G63/91. Способ модификации поверхности гранулята полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов, О. А. Барковская, К. Р. Шевченко, В. С. Авилова; ВолгГТУ. – 2013.
6. Пат. 2495885 РФ, МПК C08G63/91, C08G63/88, C08G63/183, C08J7/12, C08F8/00. Способ модификации поверхности гранулята полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, П. А. Матыцын, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов, И. А. Новаков; ВолгГТУ. – 2013.
7. Кудашев, С. В. Модификация лавсановых нитей 1,1,5-тригидроперфторпентанол-1 / С. В. Кудашев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, О. О. Тужиков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 19 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 81–85.
8. Кудашев, С. В. Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на структуру и свойства пленок полиэтилентерефталата / С. В. Кудашев, У. Р. Урманцев, Б. В. Табаев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 19 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 11). – С. 86–90.
9. Рахимова, Н. А. Особенности реакции фталевого ангидрида с полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, вып. 7. – С. 1181–1186.

REFERENCES

1. Kudashev, S. V. Modifikacija poliehtilentereftalata ftorsoderzhawimi uretanami / S. V. Kudashev, U. R. Urmancev, B. V. Tabaev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov, K. R. Shevchenko, V. M. Dronova, O. A. Barkovskaja // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. № 4 / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – S. 130–139. (Ser. Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov. Vyp. 10). [in Russian]
2. S. V. Kudashev, U. R. Urmantsev, B. V. Tabaev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko, O. A. Barkovskaya Effect of 1,1,3-trihydroperfluoro-1-propanol on the properties of poly(ethylene terephthalate) films // Russian Journal of Applied Chemistry June 2013, Volume 86, Issue 6, pp 914–919.
3. Kudashev, S. V. Utilizacija i vtorichnaja pererabotka karbo- i getero-cepnyx polimerov: ucheb. posobie / S. V. Kudashev, V. F. Zheltobryukhov; VolgGTU. – Volgograd, 2013. – 43 s. [in Russian]
4. Kudashev, S. V. Preparation and properties of antimony(III) polyfluoroalkoxides / S. V. Kudashev, U. R. Urmantsev, B. V. Tabaev, V. F. Zheltobryukhov, T. I. Danilenko, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko, O. A. Barkovskaya // Russian Journal of General Chemistry February 2014. – Volume 84, Issue 2. – P. 313–314.
5. Pat. 2494121 RF, MPK C08J7/12, C08G63/02, C08G63/91. Sposob modifikacii poverxnosti granuljata poliehtilentereftalata / S. V. Kudashev, N. A. Raximova, V. F. Zheltobryukhov, O. A. Barkovskaja, K. R. Shevchenko, V. S. Avilova; VolgGTU. – 2013. [in Russian]
6. Pat. 2495885 RF, MPK C08G63/91, C08G63/88, C08G63/183, C08J7/12, C08F8/00. Sposob modifikacii poverxnosti granuljata poli-ehtilentereftalata / S. V. Kudashev, U. R. Urmancev, P. A. Matycyn, N. A. Raximova, V. F. Zheltobryukhov, I. A. Novakov; VolgGTU. – 2013. [in Russian]

7. Kudashev, S. V. Modifikacija lavsanovykh nitej 1,1,5-trigidroperftorpentanolom-1 / S. V. Kudashev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. № 19 / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – S. 81–85. (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomero i polimernyx materialov». Vyp. 11). [in Russian]

8. Kudashev, S. V. Vlijanie 1,1,3-trigidroperftorpropanola-1 na strukturu i svoystva plenok poliehtilentereftalata / S. V. Ku-

dashev, U. R. Urmancev, B. V. Tabaev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. № 19 / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – S. 86–90. (Ser. «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomero i polimernyx materialov». Vyp. 11). [in Russian]

9. Rakhimova, N. A. Features of reactions of phthalic anhydride with polyfluorinated alcohols / Rakhimova N. A., Kudashev S. V. // Russian Journal of General Chemistry. – V. 81, Issue 7. – July 2011. – P. 1529–1534.

S. V. Kudashev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov

MODIFYING INFLUENCE POLYFLUORINATED TELOMERIC ALCOHOL ON THE THERMAL STABILITY FILM POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Volgograd State Technical University

Abstract. Studied the modification of polyethylene terephthalate films polyfluorinated alcohols. Methods of X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry and FTIR spectroscopy, increasing the degree of crystallinity of the polyester. Shows a heat stabilizing effect of the introduction of the modifier.

Keywords: polyethylene terephthalate, polyfluorinated alcohols, polymer film, modification.

УДК 678.5(076)

В. Ю. Чухланов, С. С. Криушенко, Н. В. Чухланова

ПОЛИМЕР-ПОЛИОЛЬНЫЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНом

Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых

E-mail: sergey.kriushenko@yandex.ru

Рассмотрена возможность модификации эластичного пенополиуретана на основе полимер-полиола тетраэтоксисиланом. Представлены методики получения образцов пенополиуретана, а также физико-механических испытаний, приведены свойства полученных образцов. Определена оптимальная концентрация модифицирующей добавки для эластичных ППУ.

Ключевые слова: эластичные пенополиуретаны, тетраэтоксисилан, модификация, эксплуатационные свойства.

Введение

Одной из важных задач, стоящих перед химической промышленностью, является создание новых материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами (прочность, стабильность, упругость, износостойкость и другие) и снижение негативного антропогенного влияния на окружающую среду за счет рационального использования сырьевых и природных ресурсов [1, 2]. Решению в значительной степени способствует использование синтетических полимеров и особенно полиуретанов (ПУ) и пенополиуретанов (ППУ) в качестве теплоизоляционных, звуко- и виброгасящих, а также конструкционных материалов [3, 4]. Их применение в строительстве жилых, общественных и сельскохозяйственных зданий позволяет повысить степень индустриализации работ, уменьшить потребность в других строительных материалах, снизить массу конструкций, обеспечить поддержание заданных парамет-

метров микроклимата и снизить расходы энергии на отопление здания. Требования к таким материалам ежегодно повышаются: они должны быть легкими и в то же время прочными, обладать определенным значением упругости, твердости, комфортности, прочности на разрыв и т. д. Использование эластичных пенополиуретанов (ЭлППУ) с повышенными прочностными свойствами находит все больше и больше применений в строительстве, транспортной и мебельной промышленности, поскольку они характеризуются малой плотностью (легкостью), достаточными прочностью на разрыв и упругостью при сжатии. Важной особенностью ППУ является их способность к модификации, что позволяет проводить новые исследования в области улучшения морфологических и физико-механических свойств.

Авторами статьи рассматривалась возможность модификации ЭлППУ на основе полимер-полиола тетраэтоксисиланом для повыше-

ния его эксплуатационных свойств (жесткости, упругости и др.).

Анализ литературных данных показал, что для изменения свойств ППУ вводят различные модифицирующие добавки [5–8]. Так, для повышения жесткости пен в полиэфирный компонент вводят полимер-полиол (дисперсия сополимера стирола с простым полиэфиром, содержащая твердые частички полимера размерами порядка 1 мкм и менее) [9]; для улучшения морфологических характеристик добавляют различные поверхностно активные вещества [10]; для снижения горючести – минеральные и галагенорганические антипирены [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования были использованы следующие материалы:

а) компонент А (полиэфирный) представляет собой гомогенную смесь простого полиэфира, полимер-полиола и активаторной смеси. В его состав входят: Лапрол с молекулярной массой 3000–5000, полимер-полиол (сополимер стирола с акрилонитрилом в простом полиэфире, с содержанием твердой фазы 40 %), кремнийорганическое ПАВ, оловоорганический катализатор, третичный амин (триэтилендиамин), вода. Отдельно приготовленную активаторную смесь (аминный катализатор, ПАВ, вода) добавляют к полиэфирной части (с добавкой оловоорганического катализатора) непосредственно перед вспениванием;

б) компонент Б (изоцианатный) – ТДИ 80/20 (смесь изомерных форм 2,4-толуилنديизоцианата и 2,6-толуилنديизоцианата в соотношении 80/20);

в) тетраэтоксисилан (ТЭОС, тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты) ТУ 6-09-11-2153-94 – кремнийорганический олигомер.

ТЭОС был выбран в связи с тем, что обладает рядом полезных свойств и довольно широко применяется в различных отраслях промышленности. Весьма ценным его свойством является способность образовывать надмолекулярную силикатную сетку [7]. Положительный эффект модификации ППУ-систем кремнийорганическими соединениями ранее был доказан авторами [12].

Образцы ППУ готовили путем смешивания толуилنديизоцианата (ТДИ) и трехфункционального полиэфирного компонента (простой полиэфир, полимер-полиол), содержащего активаторную смесь и модифицирующий агент

ТЭОС, на быстроходной мешалке (2200 оборотов/минуту). Заливку производили в металлические формы из оцинкованной стали (размером 140×140×140 мм), вымощенные термобумагой. После вызревания пены (не менее чем через 48 часов) из блоков эластичного ППУ были вырезаны образцы для проведения физико-механических испытаний и выдержаны в климатической камере в стандартной атмосфере 23/50 (температура 23 °С и влажность 50 %) в течение 24 часов.

Количество добавляемой модифицирующей добавки представлено в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры приготовления образцов

№ рецептуры	Компонент А, м. ч.	Активирующая смесь, м.ч.	ТЭОС, м.ч.	Компонент Б, м.ч.
1	100	5,0	–	50
2	100	5,0	0,2	50
3	100	5,0	0,4	50
4	100	5,0	0,5	50
5	100	5,0	0,6	50
6	100	5,0	0,8	50

С полученными образцами были проведены следующие физико-механическим испытания:

- определение кажущейся плотности;
- напряжение при сжатии при 40 %-ной деформации;
- эластичность по отскоку;
- условная прочность и относительное удлинение при разрыве;
- остаточная деформация при статическом сжатии.

Макроструктуру пен изучали под микроскопом при двукратном увеличении.

Для определения остаточной деформации материала при статическом сжатии (по ГОСТ 18268-72) использовали две гладкие металлические пластины, расположенные параллельно, которые соединялись между собой шестью зажимами; расстояние между плитами регулировалось с помощью набора шайб с фиксированной высотой. Предварительно измеренные образцы (размерами 50×50×25 мм) зажимали в металлической струбине до высоты 12,5 мм (для этого испытания предварительно кондиционировать образцы в климатической камере не нужно). Таким образом, обеспечивалось стати-

ческое сжатие материала на 50 % (направление сжатия должно совпадать с направлением роста пены). Сжатые образцы помещали в термощкаф с температурой +70 °С и выдерживали 22 часа. Затем ППУ был извлечен из струбцин и оставлен на 30 минут на деревянной поверхности в климатической камере для релаксации. По истечении указанного времени высота образцов была зафиксирована.

Условную прочность при разрыве и относительное удлинение материала определяли, согласно ГОСТ 15873-70, на лопатках толщиной 10–15 мм.

Определение кажущейся плотности, согласно ГОСТ 409-77, проводилось на образцах размерами 100×100×50 мм. Для более точной оценки объема образца ЭлППУ его размеры измеряли сканированием всех граней и обработкой данных с помощью программного обеспечения «SVolume 1.0».

Суть метода испытания на сжатие при 40 %-ной деформации (CV_{40}) заключается в автоматической записи гистерезисной петли образца при постоянной скорости циклического сжатия и регистрации значения напряжения при 40 %-ной деформации по четвертой петле. Направление сжатия при этом должно совпадать с направлением роста пены. Одновременно можно получить также значения коэффициента упругости (K_v) и комфортности материала (SAG). Испытания проводили на испытательной машине «Instron».

Суть метода ЭПО (эластичности по отскоку) в фиксировании высоты отскока металлического шарика определенного размера и массы от эластичного материала (размерами 100×100×50 мм), который расположен у основания стеклянной трубки с делениями.

Потерю высоты при статическом сжатии также измеряют на образцах размерами 100×100×50 мм (после испытания ЭПО). Их зажи-

мают между металлическими пластинами (как при испытании на остаточную деформацию) на 75 % от высоты образца и помещают на семь суток в климатическую камеру, затем высвобождают из зажимов и оставляют на 24 часа релаксировать при тех же условиях. После измерения высоты образцов повторно проводят циклическое сжатие.

Макроструктуру пенополиуретана изучали под микроскопом МТД-10 с помощью объектива с двукратным увеличением. Для получения фотографий макроструктуры использовали цифровую фотокамеру «Olimpus» и программное обеспечение «ImageScope 1.0». Средний размер ячеек обсчитывали методом хорд [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из предыдущих работ [14], авторами было сделано предположение, что введение ТЭОС в ППУ придаст получаемому изделию ряд полезных свойств, таких как: увеличение однородности ячеек (способствует к получению более равномерной макроструктуры пены), увеличение жесткости материала. Превышение количества ТЭОС в компоненте А свыше 1 м.ч. приводит к пластифицирующему эффекту – размягчению материала, так как ТЭОС является еще и поверхностно-активным веществом (Si-ПАВ). Уменьшение количества полиэфира приводит к снижению прочностных характеристик пенопласта. Оптимальным соотношением компонентов композиции, при котором достигаются оптимальные эксплуатационные свойства, является содержание ТЭОС – 0,2–0,6 м.ч. на 100 м.ч. полиэфира.

В данной работе определяли оптимальное количество модифицирующей добавки ТЭОС и изучали физико-механические и структурные свойства полученного модифицированного продукта. Основные характеристики процесса вспенивания приведены в табл. 2.

Таблица 2

Внешний вид блочного ППУ при вводе ТЭОС

№ рецептуры	Компонент А, м.ч.	Активирующая смесь, м.ч.	ТЭОС, масс.ч.	Компонент Б, м.ч.	Время старта, с	Время подъема, с	Вздох	Внешний вид
1	100	5,0	-	50	13	100	Хороший	Хороший, пена отвердилась
2	100	5,0	0,2	50	14	90	Резкий	Хороший, пена отвердилась
3	100	5,0	0,4	50	14	90	Сильный	Небольшая усадка, образец немного недоотвержден, липкий

Окончание табл. 2

№ рецептуры	Компонент А, м. ч.	Активирующая смесь, м.ч.	ТЭОС, масс.ч.	Компонент Б, м.ч.	Время старта, с	Время подъема, с	Вздох	Внешний вид
4	100	5,0	0,5	50	12	80	Очень сильный	Усадка после вздоха, образец недоотвержден, липкий
5	100	5,0	0,6	50	13	85	Сильный	Усадка после вздоха, образец недоотвержден, мягкий
6	100	5,0	0,8	50	13	80	Очень сильный	Наибольшая усадка после вздоха, образец недоотвержден

Введение уже 0,2 частей ТЭОС приводит к изменению внешнего вида блока ППУ – наблюдается более резкий, чем у контрольного образца, вздох, а также уменьшается время подъема блока пены. При повышении вводимого количества ТЭОС наблюдается более резкий скачок объема вспенивающейся композиции,

чем у предыдущих образцов.

На рис. 1 представлены фотографии макроструктуры ППУ, сделанные с помощью фотокамеры «Olimpus» на микроскопе МБС-10 при двукратном увеличении объектива и общем увеличении 50.

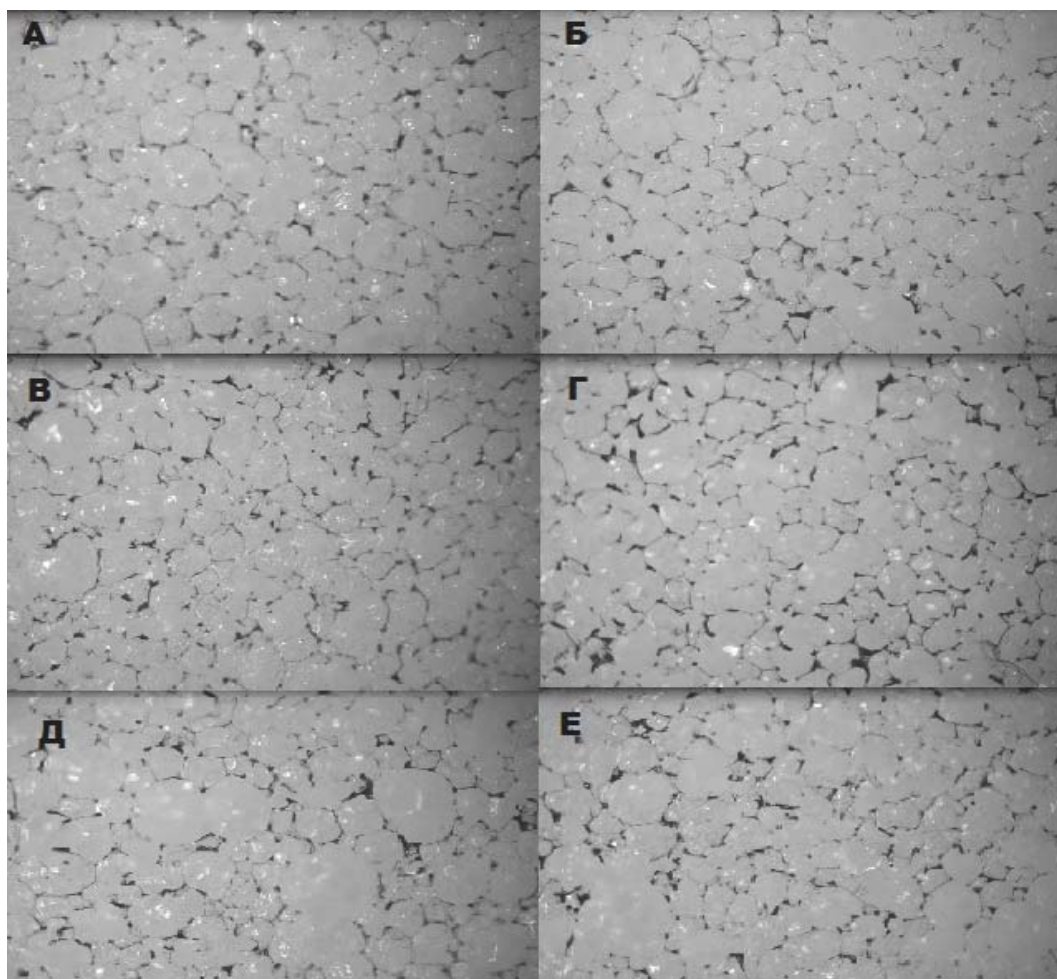


Рис. 1. Морфологическая структура пенополиуретана, модифицированного тетраэтоксисилоном: А – стандартный образец (без ТЭОС). Средний размер ячеек 0,477 мм; Б – 0,2 м.ч. ТЭОС. Средний размер ячеек 0,442 мм; В – 0,4 м.ч. ТЭОС. Средний размер ячеек 0,434 мм; Г – 0,5 м.ч. ТЭОС. Средний размер ячеек 0,403 мм; Д – 0,6 м.ч. ТЭОС. Средний размер ячеек 0,392мм; Е – 0,8 м.ч. ТЭОС. Средний размер ячеек 0,375 мм

Как видно из рисунка, а также из вычисленного (методом хорд) среднего размера ячеек, при добавлении ТЭОС в рецептуру ППУ уменьшается их размер. Это должно снизить

воздухопроницаемость материала и повысить прочность при сжатии.

Результаты физико-механических испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты физико-механических испытаний ППУ

Номер образца	ТЭОС, м.ч.	Кажущаяся плотность, кг/м ³	CV ₄₀ , кПа	K _y	SAG	ЭПО, %	Условная прочность при разрыве, кПа	Относительное удлинение, %	Остаточная деформация при 50 %-ом сжатии, %
1	0	26,428	7,196	37,89	2,20	31,5	129,2	101,2	5,22
2	0,2	29,699	7,705	46,51	2,25	37,8	147,0	99,5	21,53
3	0,4	31,023	7,799	49,26	2,26	39,0	171,5	118,1	20,80
4	0,5	32,079	7,841	50,14	2,28	40,0	183,4	109,5	22,05
5	0,6	32,904	7,890	49,79	2,31	39,3	164,7	101,1	23,60
6	0,8	35,054	7,895	50,91	2,44	37,9	156,2	84,8	25,90

Как видно из данных, приведенных в таблице, при добавке ТЭОС в рецептуру увеличи-

вается плотность ППУ (характер зависимости отражен на рис. 2), зависимость линейна.

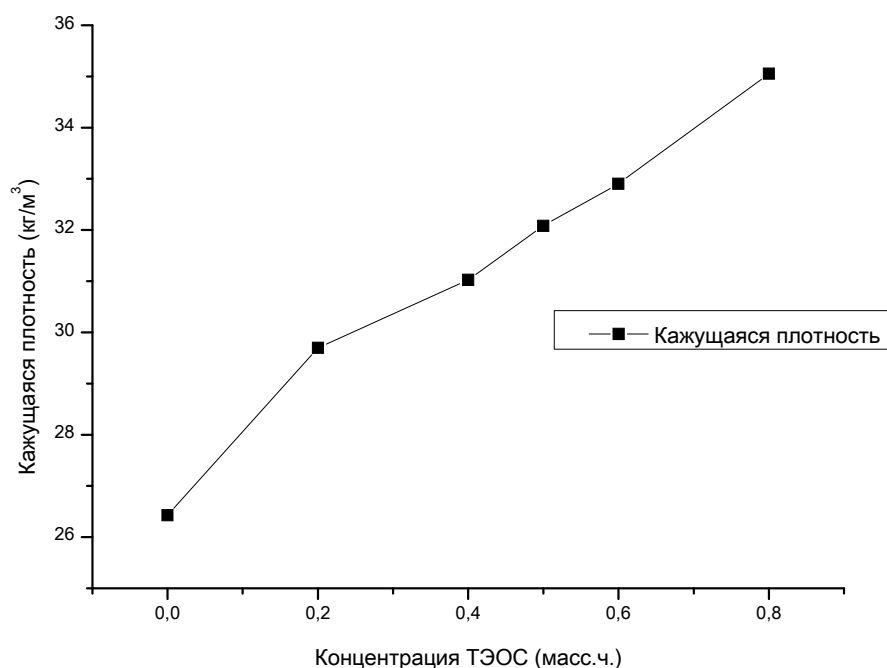


Рис. 2. Зависимость плотности ППУ от количества ТЭОС

Такое увеличение кажущейся плотности можно объяснить исходя из процесса вспенивания образцов. При вводе 0,4 масс. части ТЭОС наблюдали усадку образца после вздоха. С увеличением концентрации ТЭОС увеличивается усадка образца.

Вместе с тем увеличивается напряжение при

циклическом сжатии, а также повышается коэффициент упругости пены (рис. 3). Как видно из представленного графика, ввод уже 0,2 м.ч. ТЭОС приводит к резкому повышению показателей напряжения при сжатии и упругости материала. Далее при увеличении концентрации ТЭОС наблюдается постепенное повышение показателей.

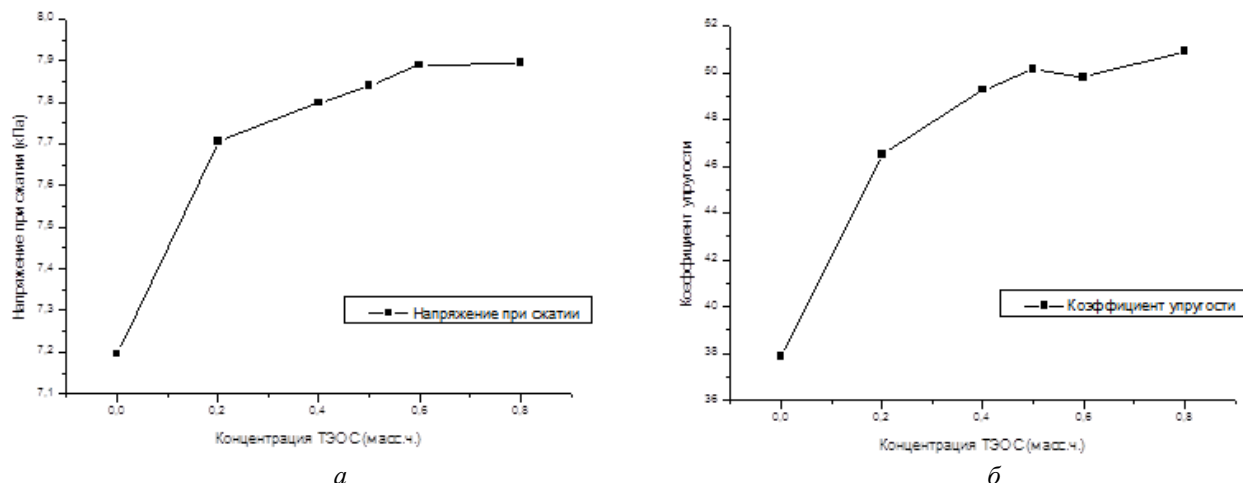


Рис. 3. Зависимость напряжения при сжатии ППУ (а) и коэффициента упругости (б) от количества ТЭОС

Несмотря на повышение упругости материала, наблюдается также и возрастание его эластичности. Отмечен резкий рост показателя при введении уже 0,2 м.ч. ТЭОС, а также постепенное увеличение значения эластичности при повышении его концентрации. Одна-

ко зависимость не линейна и максимум эластичности достигается при концентрации 0,5 м.ч. При концентрации ТЭОС более 0,5 м.ч. эластичность материала снижается (рис. 4), что может быть вызвано повышенной жесткостью ППУ.

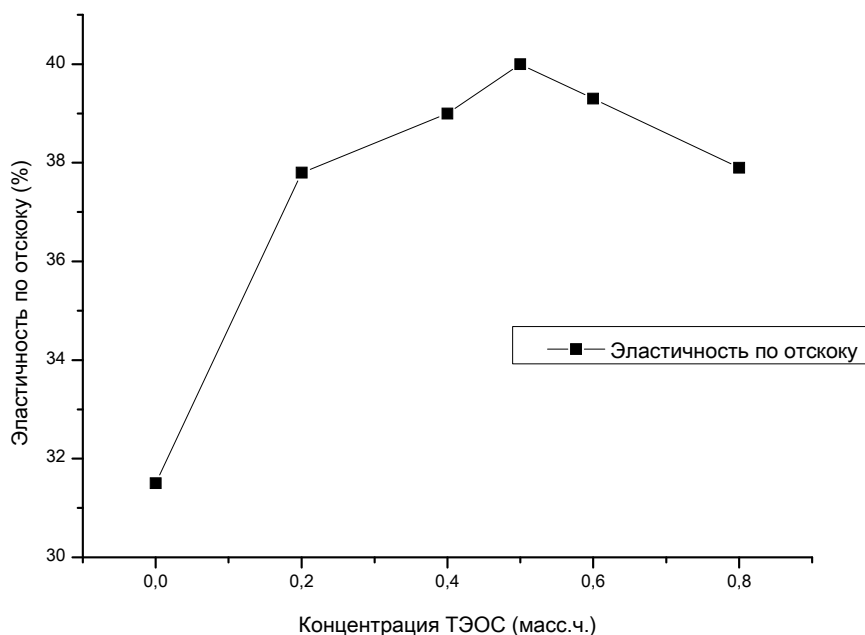


Рис. 4. Зависимость эластичности по отскоку от количества ТЭОС

На рис. 5 показаны зависимости прочности на разрыв и относительного удлинения. Показатель прочности на разрыв имеет линейный участок с повышением показателя в интервале концентраций 0–0,5 м.ч., что может подтверждать предположение о возможности ТЭОС образовывать надмолекулярные сетки; это также объясняет повышение относительного удлинения ППУ при растяжении в этом диапазо-

не содержания добавки. Однако при концентрации модифицирующей добавки 0,4–0,5 м.ч. происходит резкое снижение этих показателей, что говорит об увеличении напряжений внутри структуры ППУ и недостаточной прочности материала. Как видно из представленного графика, оптимальной концентрацией ТЭОС для улучшения этих двух показателей является 0,4 м.ч.

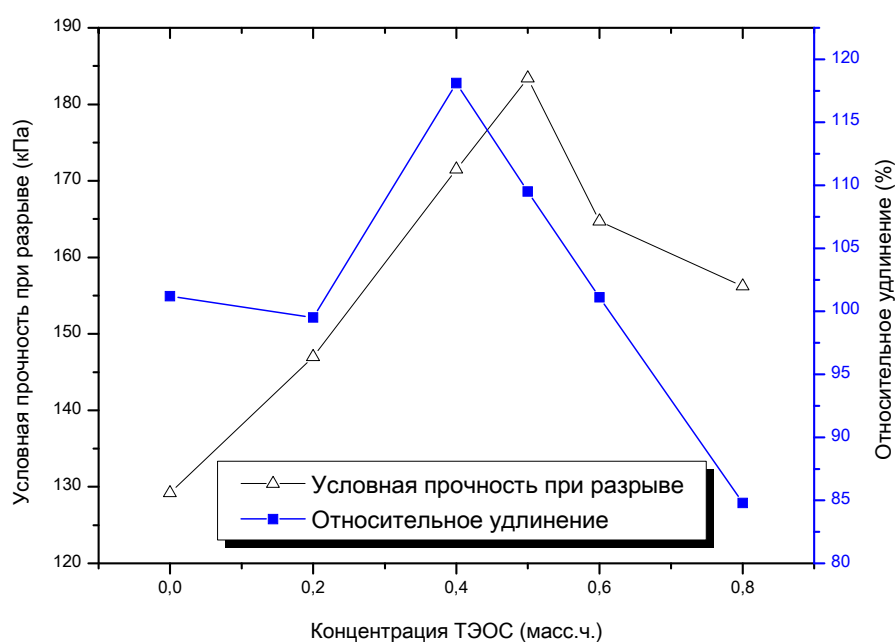


Рис. 5. Зависимость условной прочности при разрыве и относительного удлинения при растяжении от концентрации ТЭОС

Для определения долговечности модифицированного ЭлППУ его подвергали статическому сжатию в течение 7 суток и измеряли потерю высоты материала. При повышении содержания ТЭОС увеличивается потеря высоты образцами ППУ, что является нежелательным. Также эти материалы снова испытывали на сжатие при 40 %-ной деформации. Результаты отображены в табл. 4 и на рис. 6 и 7. Как видно из рис. 7 характер зависимости напряжения при сжатии от концентрации сохраняется и после статического сжатия.

Интересным оказался тот факт, что, несмотря на большую деформацию модифици-

рованного ППУ при статическом сжатии в течение 7 суток (см. табл. 3), существенно увеличился фактор комфортности материала. Поскольку SAG-фактор является отношением нагрузки при 65 %-ной деформации к нагрузке при 25 %-ной деформации, и, по сути, характеризует способность пены сопротивляться разным степеням нагрузки, то можно говорить о том, что в результате проведенной модификации, после длительного статического сжатия авторы получили подтверждение того, что новый продукт можно использовать на протяжении длительного срока с сохранением упругости.

Таблица 4

Результаты физико-механических испытаний образцов после статического сжатия 7 суток

Номер образца	ТЭОС, м.ч.	Кажущаяся плотность, кг/м ³	CV ₄₀ , кПа	K _y	SAG	Потеря высоты, %
1	0	26,428	4,978	36,27	1,94	2,6
2	0,2	29,699	5,559	39,72	2,20	6,5
3	0,4	31,023	5,720	42,40	2,37	7,5
4	0,5	32,079	5,764	43,06	3,48	22,6
5	0,6	32,904	5,862	41,46	2,89	11,0
6	0,8	35,054	6,246	45,11	2,80	12,0

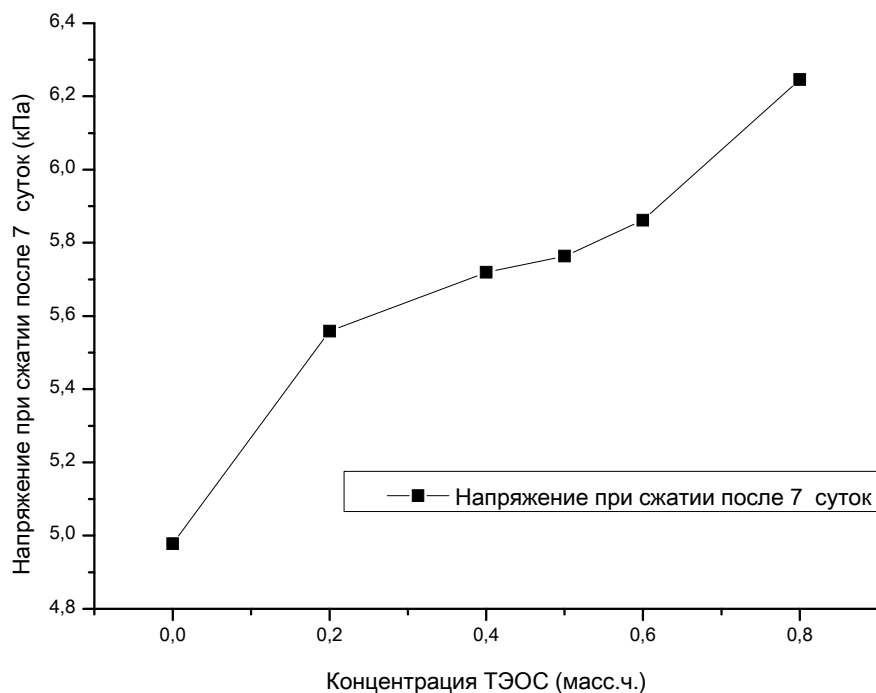


Рис. 6. Зависимость напряжения при сжатии при 40 %-ной деформации от концентрации ТЭОС (после статического сжатия 7 суток)

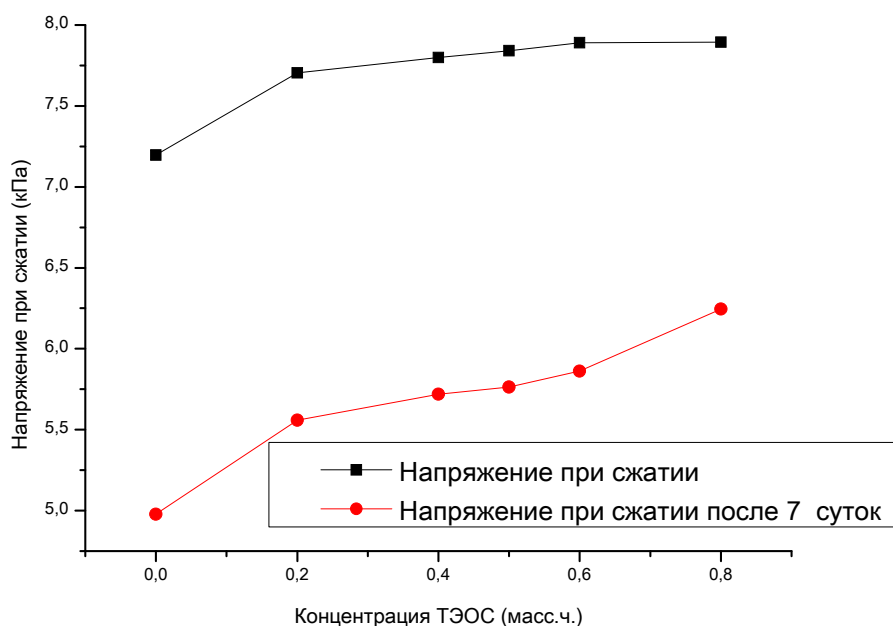


Рис. 7. Изменение напряжения при сжатии при 40 %-ной деформации до и после статического сжатия в течение 7 суток

Выводы

В работе показана возможность модифицирования тетраэтоксисиланом эластичных ППУ-систем на основе полимер-полиолов.

Определен характер влияния ТЭОС на морфологические и физико-механические свойства ЭлППУ (уменьшение размеров ячеек и большая однородность структуры, увеличение показате-

ля напряжения при сжатии при 40 %-ной деформации, увеличение коэффициента упругости, увеличение фактора комфортности материала после длительного статического сжатия, повышение остаточной деформации).

Определена оптимальная концентрация ТЭОС для улучшения прочности на разрыв и относительного удлинения (0,4 м.ч. ТЭОС на

100 м.ч. компонента А) и для улучшения эластичности по отскоку (0,5 м.ч. ТЭОС на 100 м.ч. компонента А) ЭлППУ.

Таким образом, введение ТЭОС в рецептуру ЭлППУ приводит к улучшению ряда морфологических и физико-механических свойств, что позволяет более широко использовать их в областях, где необходимы легкие, упругие, эластичные и прочные материалы: автомобильная, мебельная промышленность и др.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Roux, J. D. Recent Developments in HCFC-141b Technology for Rigid PU Foams presentation of Zero ODP Blowing Agents / J.D. Roux, A. Albouy, D. Mouton // Intern. conf. UTECH-96 – Netherlands, Hungue 1996. – Paper 54. – P. 18.
2. Eaves, D. Polymer Foams – Trends in use and Technology / D. Eaves // Rapra technology. – London, 2001. – P. 146.
3. Zimmerman, R. L. Comparison of Basic Physical Properties of Foams Prepared with Fugitive and Non Fugitive Amine Catalysts / Zimmerman R.L., Grigsby R.A., Felber G., Humbert H.H. // Intern. conf. UTECH Europe 2000. – Netherlands, Hungue 2000. – P. 150.
4. Malwitz, N. Amine catalysis of the aryl isocyanate reaction / N. Malwitz, J.E. Kresta // Jorنال of Cellular Plastics. – 1988. – Vol. 24. – P. 495–523.
5. Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш; пер. с англ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
6. Ulig, K. Discovering polyurethanes / Konrad Uhlig. – Carl Hanser Verlag. – Munich, 1999.
7. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксанта; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
8. Woods, G. Flexible Polyurethane Foams. Chemistry and Technology / G. Woods. – London: Applied Science Publishers, Ltd, 1982. – 336 p.
9. Пат. 2385886 РФ, МПК С 08 G 65/329 (2006.01) Способ получения полиольной композиции и полиольная композиция / Е. А. Антипова, И. И. Потапочкина, В. С. Лебедев. – Заявл. 08.07.2008; опубл. 10.04.2010.
10. Дячук, О. А. Твердофазная люминесценция олигоциклических ароматических углеводородов в условиях адсорбционного модифицирования целлюлозы: дис. канд. хим. наук : 02.00.04 / О. А. Дячук. – Саратов, 2006. – 150 с. – Защищена 26.12.2006.
11. Берлин, А. А. Горение полимеров и полимерных материалов / А. А. Берлин // Соровский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57–63.
12. Чухланов, В. Ю. Пенопласты на основе жесткого полиуретана, модифицированного полиметилфенилсилоксаном / В. Ю. Чухланов, А. В. Синявин, Е. С. Ильина // Химическая технология. – 2012. – № 1. – С. 31–34.
13. Бахвалов, Н. С. Численные методы / Н. С. Бахвалов, Н. П. Жидков, Г. М. Кобельков. – М.: Бином, 2003. – 632 с.
14. Криюшенко, С. С. Изучение влияния тетраэтоксисилана и полиметилфенилсилоксана на эластичные пенополиуретаны / С. С. Криюшенко, В. Ю. Чухланов. // Научное пространство Европы 2013: МНПК – Польша, 2013. – Volume 30. – С. 48–51.

REFERENCES

1. Roux, J. D. Recent Developments in HCFC-141b Technology for Rigid PU Foams presentation of Zero ODP Blowing Agents / J.D. Roux, A. Albouy, D. Mouton // Intern. conf. UTECH-96 – Netherlands, Hungue 1996. – Paper 54. – P. 18.
2. Eaves, D. Polymer Foams – Trends in use and Technology / D. Eaves // Rapra technology. – London, 2001. – P. 146.
3. Zimmerman, R. L. Comparison of Basic Physical Properties of Foams Prepared with Fugitive and Non Fugitive Amine Catalysts / Zimmerman R.L., Grigsby R.A., Felber G., Humbert H.H. // Intern. conf. UTECH Europe 2000. – Netherlands, Hungue 2000. – P. 150.
4. Malwitz, N. Amine catalysis of the aryl isocyanate reaction / N. Malwitz, J.E. Kresta // Jorنال of Cellular Plastics. – 1988. – Vol. 24. – P. 495–523.
5. Saunders, Dzh. X. Ximija poliuretanov (perevod s anglijskogo) / Dzh. X. Saunders, K. K. Frish. – M.: Ximija, 1968. – 470 s.
6. Ulig, K. Discovering polyurethanes / Konrad Uhlig. – Carl Hanser Verlag. –Munich, 1999.
7. Funkcionalnye napolniteli dlja plastmass. / pod red. M. Ksantosa. Per. s angl. pod red. Kulezneva V.N. – Spb.: Nauchnye osnovy i texnologii, 2010. – 462 s. [in Russian]
8. Woods, G. Flexible Polyurethane Foams. Chemistry and Technology / G. Woods. – London: Applied Science Publishers, Ltd, 1982. – 336 p.
9. Pat. 2385886 RF, MPK C 08 G 65/329 (2006.01) Spособ poluchenija poliolnoj kompozicii i poliolnaja kompozicija / E.A. Antipova, I.I. Potapochkina, V.S. Lebedev. – Zayavl. 08.07.2008; opubl. 10.04.2010. [in Russian]
10. Djachuk, O. A. Tverdogfaznaja luminescencija oligociklicheskich aromaticeskich uglevodorodov v uslovijax adsorbcionnogo modifirovanija celljulozy: dis. kand. xim. nauk: 02.00.04 : zawiwena 26.12.2006 / O.A. Djachuk. – Saratov, 2006. – 150 s. [in Russian]
11. Berlin, A. A. Gorenje polimerov i polimernyx materialov / A. A. Berlin // Sorojskij obrazovatel'nyj zhurnal. – 1996. – № 9. – S. 57–63. [in Russian]
12. Chukhlanov, V. Ju. Penoplasty na osnove zhestkogo poliuretana, mo-difirovannogo polimetilfenilsiloksanom / V.Ju. Chuxlanov, A.V. Sinjavina, E.S. Ilqina // Ximicheskaja texnologija. – 2012. – № 1. – S. 31–34. [in Russian]
13. Baxvalov, N. S. Chislennye metody / N.S. Baxvalov, N.P. Zhidkov, G.M. Kobelqkov – M.: Binom, 2003. – 632 s.
14. Kriushenko, S. S. Izuchenie vlijaniya tetraetoksilana i polime-tilfenilsiloksana na ehlastichnye penopolioletany / S.S. Kriushenko, V.Ju. Chukhlanov. // Nauchnoe prostranstvo Evropy 2013: MNPK – Polqsha, 2013. – V. 30. – S. 48–51. [in Russian]

V. Chukhlanov, S. Kriushenko, N. Chukhlanova

POLYMER-MODIFIED FLEXIBLE POLYURETHANE POLYOL TETRAETHOXYSILANE

Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs

Abstract. The possibility of modification of flexible polyurethane-based polymer polyol tetraethoxysilane. Presents the procedure for obtaining samples of foam, as well as physical and mechanical tests are given properties of the obtained samples. The optimum concentration of the modifying agent for flexible polyurethane foams.

Keywords: Flexible polyurethane foams, tetraethoxysilane, modification, operating properties.

УДК 691.175.664

А. И. Рахимов^{}, М. П. Ганицев^{**}, В. П. Медведев^{*}***ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ СО СТИРОЛОМ****^{*}Волгоградский государственный технический университет****^{**}ГП «Институт химических проблем экологии»**

E-mail: organic@vstu.ru

Показана возможность получения строительных покрытий на основе сополимеров бутадиеновых каучуков со стиролом в среде пластификаторов уретанообразования. С применением наполнителя, который повышает механические показатели, такие как прочность на разрыв, твердость и относительное удлинение.

Ключевые слова: бутадиеновый каучук, стирол, ИК-спектр, пластификатор, композиция для покрытия, наполнитель.

В настоящее время в строительстве жилых и спортивных помещений широко используются полимерные покрытия. Зачастую производство данных покрытий связано с использованием дорогостоящих катализаторов полимеризации, а также с процессами отмычки, осушки полимеризата и утилизации (переработки) получаемой в результате стойкой водной эмульсии. Еще одной проблемой является необходимость применения чистых мономеров и специфических пластификаторов при создании композиций для покрытий.

Ранее авторами были получены композиционные материалы на основе сополимеров бутадиеновых каучуков со стиролом и дициклопентадиеном в среде передатчика цепи – толуола в присутствии оксипероксида. Оксипероксиды были использованы в качестве инициаторов сополимеризации непредельных соединений, содержащихся в жидких продуктах пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания 130–190 °С [1]. Также показана возможность со-полимеризации каучука с индивидуальными мономерами (стирол, дициклопентадиен) в присутствии перекисных инициаторов [2–6]. Однако существенным минусом проведения сополимеризации в толуоле является необходимость выделения сополимера из раствора. Выделение проводили вакуумной перегонкой, что усложняет процесс и повышает стоимость конечного продукта. В связи с этим была предложена возможность проведения сополимеризации в среде пластификатора, который является неотъемлемой частью композиций для покрытий на стадии их промышленной переработки [7, 8]. В качестве пластификатора были использованы масломягчитель «нетоксол» [9], хлорпарафин марки ХП-470 [10] и дибутилфталат [11].

В продолжение исследований рассмотрено получение уретановых композиций с использованием сополимеров бутадиеновых каучуков со стиролом в среде пластификаторов и применением наполнителей, увеличивающих механические свойства покрытий. Поэтому для повышения уровня прочностных свойств, прежде всего прочности покрытия, были созданы композиции с простейшим наиболее доступным наполнителем – мелом.

В исходных бутадиеновых каучуках марок «ПДИ-1К», «Krasol LBN 3000», «Nisso PB G 3000» основным компонентом, участвующим в процессах сополимеризации, является полибутадиеновые фрагменты.

В ИК-спектрах указанного олигомера присутствуют полосы поглощения, соответствующие 1,4-цис-конфигурации (720 см⁻¹), 1,4-транс-конфигурации (958 см⁻¹) и 1,2-конфигурации (928 и 996 см⁻¹). 1,2-конфигурация характеризуется также наличием интенсивной полосы поглощения 3100 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям СН-группы в пространственно доступном СН₂=СН фрагменте [12, 13].

Кроме того, в ИК-спектре присутствует широкая сильная полоса поглощения валентных колебаний НО-группы (3328 см⁻¹). В последующем концевые НО-группы были использованы в реакциях с полиизоцианатами.

В качестве контролируемых полос поглощения в процессе сополимеризации бутадиеновых олигомеров выбраны полосы поглощения, ответственные за валентные колебания СН-группы в СН₂=СН фрагменте (3100 см⁻¹), и 1,2-конфигурация, которая, как показано авторами, обладает большей реакционной способностью в связи с пространственной доступностью СН₂-группы двойной связи к атаке свободными радикалами, участвующими в процессе прививки [14, 15].

Сополимеризацию проводили с различными соотношениями каучук – стирол, в течение 2 часов при 120 °С, инициируя процесс перекисью дитретбутила или гидроперекисью третбутила.

В результате сополимеризации происходит значительное уменьшение интенсивности контролируемой полосы поглощения 3100 см⁻¹, от-

вечающей за пространственно доступный фрагмент, участвующий в прививке.

Полученные гидроксилсодержащие сополимеры использованы в рецептурах резинотехнических изделий путем реакции концевых гидроксильных групп с полиизоцианатом [16, 17]. Результаты испытания полученных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и свойства композиций

Наименование компонентов и показателей	Состав, масс.ч и свойства								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Каучук «ПДИ-1К»									100
Продукт сополимеризации каучука со стиролом, состава:	200	210	270	230	210	270	190	220	
1) ПДИ-1К	100	100	100	100	100	100	100	100	
2) стирол	20	30	50	50	30	50	30	30	
3) масло нетоксол	80	80					60	90	80
4) хлорпарафин марки ХП-470			120		80	120			
5) дибутилфталат				80					
Мел	190	200	210	190	250	250	150	200	190
Глицерин	3	3	3	3	4	2	3	3	2
Полиизоцианат	21	21	21	21	26	17	21	30	17
Дибутилдилауринат олова	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	0,1	0,01	0,01	0,1
Условная прочность при разрыве, кгс/см ²	14	16	18	15	20	14	17	14	8
Относительное удлинение, %	120	110	120	110	120	110	130	120	80
Твердость по Шору А, усл.ед.	56	61	64	60	65	58	63	65	37

Примечание. В качестве инициатора в примерах 1, 2, 8 – дилаурилпероксид, в остальных примерах – дитретбутилпероксид

По данным таблицы видно, что наилучшие показатели имеет образец 5, в котором использован сополимер с 30 масс.ч. стирола и максимальным количеством наполнителя (мела) – 250 масс.ч. Это можно объяснить оптимальным содержанием пластификатора (ХП-470) и, следовательно, удобной вязкостью для создания наполненной композиции. Образец 6, в котором использован сополимер с 50 масс.ч. стирола, имел значительно большую вязкость, поэтому для введения 250 масс.ч. мела потребовалось добавление 120 масс.ч. пластификатора (ХП-470), что и привело к снижению физико-механических характеристик [18].

Подобные исследования были проведены и с другими бутадиеновыми каучуками, такими как «Krasol LBH 3000» и «Nisso G 3000».

В отличие от «ПДИ-1К» «LBH 3000» являет-

ся полимером, состоящим только из бутадиеновых звеньев, 60–70 % которых находятся в 1,2-конфигурации. Они наиболее активно участвуют в процессе сополимеризации, так как пространственно доступны для атаки свободными радикалами. Однако экспериментально была установлена невозможность сополимеризации более 50 масс.ч. стирола со 100 масс.ч. каучука.

Из данных табл. 2 видно что, физико-механические показатели образцов покрытий 2–8 зависят от содержания стирола (образцы 2 и 4), от количества и природы пластификатора (образцы 3, 5 и 7), от количества наполнителя (образцы 4 и 6) в меньшей мере, чем от совокупности этих факторов. Следует отметить, что условная прочность при разрыве почти вдвое превосходит эталон (образец 9) практически у всех образцов [19].

Таблица 2

Состав и свойства композиций

Наименование компонентов и показателей	Состав, масс.ч и свойства								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Каучук «Nisso PB G3000»									100
Продукт сополимеризации каучука со стиролом, состава:	200	190	230	280	230	230	190	210	
1) «Krasol LBH-3000»	100	100	100	100	100	100	100	100	
2) стирол	20	30	50	60	50	50	50	30	
3) масло нетоксол	80	60				80	60		80
4) хлорпарафин марки ХП-470			80	120					
5) дибутилфталат					80			80	
Мел	200	200	200	250	200	130	150	190	190
Глицерин	3	3	3	2	3	4	3	3	2
Полиизоцианат	21	21	21	17	21	26	21	21	17
Дибутилдилауринат олова	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	0,01	0,01
Условная прочность при разрыве, кгс/см ²	14	19	25	20	23	20	21	18	10
Относительное удлинение, %	120	100	110	120	120	110	110	120	100
Твердость по Шору А, усл.ед.	59	65	65	61	63	62	63	60	40

Примечание. В качестве инициатора в примерах 1, 2, 8 – дилаурилпероксид, в остальных примерах – дитретбутилпероксид

Гидроксилсодержащий бутадиеновый низкомолекулярный каучук марки «NISSO PB G3000» имеет молекулярную массу 2600–3200, содержание гидроксильных групп 0,88–0,94 % масс., содержание 1,2-звеньев min 90 %. Его высокая функциональность позволяет вводить в сополимер более 50 масс.ч. стирола без полу-

чения осадка (как на каучуках «ПДИ-1К» и «LBH 3000»), однако это нецелесообразно ввиду резкого понижения механических показателей, получаемых на его основе покрытий. Результаты испытания образцов покрытий с использованием сополимеров «G 3000» со стиролом приведены в табл. 3 [20].

Таблица 3

Состав и свойства композиций

Наименование компонентов и показателей	Состав, масс.ч и свойства								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Каучук «Nisso PB G3000»									100
Продукт сополимеризации каучука со стиролом, состава:	200	190	230	270	230	230	250	210	
1) «Nisso PB G3000»	100	100	100	100	100	100	100	100	
2) стирол	20	30	50	50	50	50	50	30	
3) масло нетоксол	80	60				80		80	110
4) хлорпарафин марки ХП-470				120	80		80		
5) дибутилфталат			80						
Мел	200	210	250	250	150	120	200	200	190
Глицерин	3	2	3	3	4	2	3	3	2
Полиизоцианат	21	17	21	21	26	17	21	21	17
Дибутилдилауринат олова	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	0,01	0,01	0,01
Условная прочность при разрыве, кгс/см ²	17	23	20	16	22	20	26	19	12
Относительное удлинение, %	110	120	105	120	110	100	110	110	100
Твердость по Шору А, усл.ед.	66	64	65	58	64	62	62	65	42

Примечание. В качестве инициатора в примерах 1, 2, 8 – дилаурилпероксид, в остальных примерах – дитретбутилпероксид

Таким образом, использование сополимеров бутадиеновых каучуков со стиролом, полученных в среде пластификаторов в присутствии перекисных инициаторов с добавлением на следующей стадии наполнителя (даже в минимальном количестве), приводит к получению покрытий с лучшими физико-механическими показателями по сравнению с исходными каучуками.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бондалетов, О. В. Сополимеризация жидких продуктов пиролиза и акриловых мономеров / О. В. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, И. В. Тюменцева, В. Г. Бондалетов, В. М. Сутягин // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 24–28.
2. Рахимов, А. И. Сополимеры стирола с дициклопентадиеном и гидроксилсодержащим низкомолекулярным бутадиеновым каучуком. Синтез и свойства / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, Н. А. Рахимова, В. П. Медведев, М. А. Марышева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 95–97.
3. Способ получения нефтеполимерных смол : пат. 2451694 Российская Федерация: МПК C08F240/00 / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, В. Ф. Желтобрюхов ; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. – № 2011123930/04 ; заявл. 10.06.2011 ; опубл. 27.05.2012. – 4 с.
4. Способ получения модифицированных нефтеполимерных смол : пат. 2454434 Российская Федерация: МПК C08F240/00 / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, В. Ф. Желтобрюхов ; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. – № 2011123938 ; заявл. 10.06.2011 ; опубл. 27.06.2012. – 5 с.
5. Композиция для покрытий : пат. 2470970 Российская Федерация: МПК C09D109/00, C09D175/14 / Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, В. Ф. Желтобрюхов, А. Ю. Марышев ; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. – № 2011128997/05 ; заявл. 12.07.2011 ; опубл. 27.12.2012. – 4 с.
6. Композиция для покрытий : пат. 2470972 Российская Федерация: МПК C09D109/00, C09D175/14 / Н. А. Рахимова, М. А. Марышева, А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, В. Ф. Желтобрюхов, А. Ю. Марышев ; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. – № 2011123924/05 ; заявл. 10.06.2011 ; опубл. 27.12.2012. – 5 с.
7. Рахимов, А. И. Строительные покрытия на основе сополимеров бутадиен-изопренового каучука со стиролом и отходами оливкового масла / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, Д. В. Азаров // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 10). – С. 102–105.
8. Композиция для покрытий : пат. 2494130 Российская Федерация: МПК C09D109/00, C09D175/14 / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, О. А. Родионова, М. Ю. Белянская ; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. – № 2012124185/05 ; заявл. 09.06.2012 ; опубл. 27.09.2013. – 4 с.
9. Масло-мягчитель для резиновой промышленности – Нетоксол. Технические условия : ТУ 38.101999-84. – Введ. 1985-01-02. – М., 1985 – 4 с.
10. Парафин хлорированный ХП 470. Технические условия : ТУ 2493-339-05763458-2003. – М., 2003. – 6 с.
11. Пластификаторы Технические условия : ГОСТ 8728-88. – Введ. 1990-01-01. – М., 1989. – 12 с.
12. Field, J. E. Effect of Polymerization Temperature on Properties and Structure of Polydienes / J. E. Field, D. E. Wodford, S. D. Gehman. – 1946. – V. 17. – P. 386.
13. Treumann, W. B. Infrared spectroscopy / W. B. Treumann, F. T. Wall // J. analyt. chem. – 1949. – V. 21. – P. 1161.
14. Рахимов, А. И. ИК-спектральный анализ сополимеров бутадиен-изопренового олигомера ПДИ-1К со стиролом / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(95) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 117–120.
15. Рахимов, А. И. Композиции на основе арилированного гидроксилсодержащего бутадиен-изопренового олигомера ПДИ-1К / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, М. А. Марышева, О. А. Родионова, М. Ю. Белянская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5(95) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 114–117.
16. Рахимов, А. И. Окислительная деструкция полипропилена в ароматических углеводородах / А. И. Рахимов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 92–94.
17. Рахимов, А. И. Особенности формирования композиционных материалов на основе окисленного полипропилена и полиизоцианата / Н. А. Рахимова [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 88–91.
18. Композиция для покрытий : пат. 2493187 Российская Федерация: МПК C09D109/00, C09D175/14 / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, В. П. Тихомиров ; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. – № 2012124183/05 ; заявл. 09.06.2012 ; опубл. 20.09.2013. – 5 с.
19. Композиция для покрытий : пат. 2494132 Российская Федерация: МПК C09D109/00, C09D175/14 / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов ; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. – № 2012124186/05 ; заявл. 09.06.2012 ; опубл. 27.09.2013. – 5 с.
20. Композиция для покрытий : пат. 2503698 Российская Федерация: МПК C09D109/00, C09D175/14 / А. И. Рахимов, М. П. Ганицев, В. П. Медведев, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов ; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. – № 2012124181/05 ; заявл. 09.06.2012 ; опубл. 10.01.2014 – 5 с.

REFERENCES

1. Bondaletov, O. V. Sopolimerizaciya zhidkix produktov piroliza i akrilovyx monomerov. / O.V. Bondaletov, L.I. Bondaletova, I.V. Tyumenceva, V.G. Bondaletov, V.M. Sutyagin // Polzunovskij vestnik. – 2009. – № 3. – S. 24–28. [in Russian]
2. Rakhimov, A. I. Sopolimery stirola s diciklopentadienom i gidroksilsoderzhashhim nizkomolekulyarnym butadienovym kauchukom. Sintez i svoystva. / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitceva, N.A. Rakhimova, V.P. Medvedev, M.A. Marysheva //

Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta. – 2011. – T. 2. – № 8. – S. 95–97. [in Russian]

3. Pat. 2451694 Rossiya. MPK C08F 240/00. Sposob polucheniya neftepolimernyx smol / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, N.A. Rakhimova, M.A. Marysheva, V.F. Zheltobryuhov. / Zayavleno 10.06.2011; Opubl. 27.05.2012. [in Russian]

4. Pat. 2454434 Rossiya. MPK C08F 240/00. Sposob polucheniya modifitsirovannykh neftepolimernyx smol / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, N.A. Rakhimova, M.A. Marysheva, V.F. Zheltobryuhov / Zayavleno 10.06.2011; Opubl. 27.06.2012. [in Russian]

5. Pat. 2470970 Rossiya. MPK C09D 109/00, C09D 175/14. Kompozitsii dlya pokrytij / N.A. Rakhimova, M.A. Marysheva, A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, V.P. Medvedev, V.F. Zheltobryuhov, A.Yu. Maryshev / Zayavleno 12.07.2011; Opubl. 27.12.2012. [in Russian]

6. Pat. 2470972 Rossiya. MPK C09D 109/00, C09D 175/14. Kompozitsii dlya pokrytij / N.A. Rakhimova, M.A. Marysheva, A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, V.P. Medvedev, V.F. Zheltobryuhov, A.Yu. Maryshev / Zayavleno 10.06.2011; Opubl. 27.12.2012. [in Russian]

7. Rakhimov, A. I. Stroitelnye pokrytiya na osnove sopolimerov butadien-izoprenovogo kauchuka so stirodom i otkodami olivkovogo masla. / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, V.P. Medvedev, D.V. Azarov // Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta. – 2013. – T. 10. – № 4. – S. 102–105. [in Russian]

8. Pat. 2494130 Rossiya. MPK C09D 109/00, C09D 175/14. Kompozitsii dlya pokrytij / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, V.P. Medvedev, O.A. Rodionova, M.Yu. Belyanskaya / Zayavleno 09.06.2012; Opubl. 27.09.2013. [in Russian]

9. TU 38.101999-84. Maslo-myagchitel «Netoksol». [in Russian]

10. TU 6-01-16-90. Hlorparafin XP-470A. [in Russian]

11. GOST 8728-88. Plastifikatory. Tekhnicheskie usloviya. [in Russian]

12. Field J. E., Woodford D. E., Gehman S. D. Effect of Polymerization Temperature on Properties and Structure of Polydienes. – 1946. – V. 17. – P. 386.

13. Treumann, W. B., Wall F. T. Infrared spectroscopy // J. analyt. chem. – 1949. – V. 21. – P. 1161.

14. Rakhimov, A. I. IK-spektralnyy analiz sopolimerizatsii butadien-izoprenovogo oligomera PDI-1K so stirodom. / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, N.A. Rakhimova, V.F. Zheltobryuhov. / Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta. – 2012. – № 5. – Vyp. 9. – S. 117–120. [in Russian]

15. Rakhimov, A. I. Kompozitsii na osnove arilirovannogo gidroksilsoderzhashhego butadien-izoprenovogo oligomera PDI-1K. / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, V.P. Medvedev, M.A. Marysheva, O.A. Rodionova, M.Yu. Belyanskaya // Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta. – 2012. – № 5. – Vyp. 9. – S. 114–117.

16. Okislitel'naya destruktivnaya polipropilena v aromatischeskix uglevodorodax / A.I. Rakhimov [i dr.] // Izvestiya VolgGTU. Seriya «Ximiya i tekhnologiya elementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov». Vyp. 8: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2011. – № 2. – S. 92–94. [in Russian]

17. Osobennosti formirovaniya kompozitsionnykh materialov na osnove okslennogo polipropilena i poliizocianata / N.A. Rakhimova [i dr.] // Izvestiya VolgGTU. Seriya «Ximiya i tekhnologiya elementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov». Vyp. 8: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2011. – № 2. – S. 88–91.

18. Pat. 2493187 Rossiya. MPK C09D 109/00, C09D 175/14. Kompozitsii dlya pokrytij / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, V.P. Medvedev, V.P. Tixomirov / Zayavleno 09.06.2012; Opubl. 20.09.2013. [in Russian]

19. Pat. 2494132 Rossiya. MPK C09D 109/00, C09D 175/14. Kompozitsii dlya pokrytij / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, V.P. Medvedev, N.A. Rakhimova, V.F. Zheltobryuhov / Zayavleno 09.06.2012; Opubl. 27.09.2013. [in Russian]

20. Pat. 2503698 Rossiya. MPK C09D 109/00, C09D 175/14. Kompozitsii dlya pokrytij / A.I. Rakhimov, M.P. Ganitcev, V.P. Medvedev, N.A. Rakhimova, V.F. Zheltobryuhov / Zayavleno 09.06.2012; Opubl. 10.01.2014. [in Russian]

A. I. Rakhimov, M. P. Ganitsev**, V. P. Medvedev**

ADVANCED ARCHITECTURAL COATINGS BASED ON A COPOLYMER OF BUTADIENE RUBBER WITH STYRENE

**Volgograd State Technical University*

***Institute of Chemical Problems of Ecology*

Abstract. The possibility of obtaining architectural coatings based on copolymers with styrene butadiene rubbers in the medium plasticizers urethane. Using a filler which enhances the mechanical properties such as tensile strength, hardness and elongation.

Keywords: butadiene rubber, styrene, IR spectrum, plasticizer, coating composition, filler.

УДК 620.22;691

*В. С. Авилова, Э. В. Петросян, А. Ю. Марышев, Н. А. Рахимова, А. И. Рахимов***МОДИФИКАЦИЯ ОКИСЛЕННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА
ПОЛИФТОРАЛКИЛХЛОРСУЛЬФИТОМ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: organic@vstu.ru

Проведена модификация изотактического полипропилена (ПП) полифторалкилхлорсульфитом. ИК-Фурье спектральным методом проанализирована структура модифицированного ПП. Установлено, что модифицированный ПП обладает на 20 % большей гидрофобностью, чем немодифицированный.

Ключевые слова: полипропилен, полифторалкилхлорсульфит, ИК-Фурье-спектры, полосы поглощения, краевой угол смачивания.

Благодаря уникальному комплексу физико-механических свойств, полипропилен (ПП) является одним из наиболее широко применяемых полимеров. За последние пять лет выпуск полипропилена в России удвоился, потребление выросло в 1,7 раза, доля отечественной продукции на рынке достигла 75 %. Несмотря на растущее внутреннее производство, объемы импортных поставок ПП не сокращаются, так как отечественные марки не вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым производителями различных товаров и изделий.

Одним из направлений модификации полимеров является использование незначительных количеств поли- и перфторированных соединений, что позволяет существенно улучшить гидролитическую устойчивость, свето-, термо-, износостойкость и другие полезные свойства полимерных материалов благодаря уникальной природе поли- и перфторированных соединений. В связи с этим изучение закономерностей модификации ПП полифторированными соединениями является актуальной задачей.

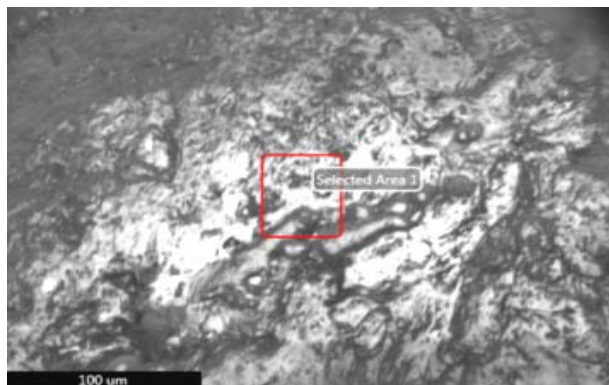
Ранее был изобретен способ гидрофобизации поверхности полимерных материалов перфтор-2,4-диметил-3-этил-3-пентильным радикалом [1]. Данный способ включает модификацию полипропилена перфтор-2,4-диметил-3-этил-3-пентильным радикалом в перфтордекалине.

Ранее показано, что жидкофазное окисление изотактического полипропилена (изотак-ПП) в ароматических углеводородах сопровождается деструкцией макромолекулы и образованием функциональных групп (обнаружены гидроксильные и карбоксильные группы) [2].

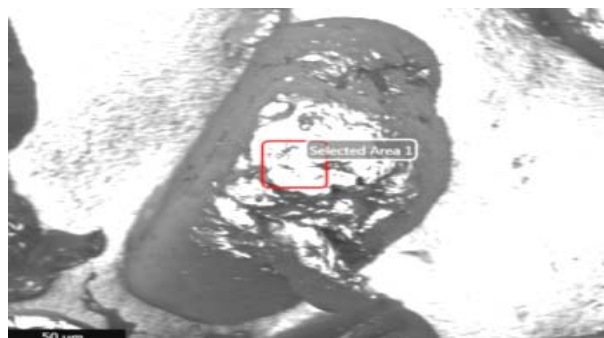
Авторами по ранее разработанному методу для карбоксил и гидроксилсодержащих соединений [3, 4] проведена обработка функционально-замещенного изотак-ПП (НООС-ПП-ОН) октафторпентилхлорсульфитом.

Содержание фтора в полифторалкилированном полимере (ПФАлк-ПП) определено методом сжигания вещества с последующим потенциометрическим титрованием с использованием фторсеребрянного электрода и равно 15 %. Анализ ИК-Фурье-спектров исходного окисленного ПП и ПФАлк-ПП показывает, что полоса поглощения в области 1708 см^{-1} (валентные колебания карбонильной группы) в изотак-ПП смещается в образце ПФАлк-ПП в область больших волновых чисел ($\nu=1713\text{ см}^{-1}$). Кроме того, появилась в образце ПФАлк-ПП новая полоса поглощения около 1218 см^{-1} , возникновение которой обычно связывают с колебаниями группы С-О-С – простых эфиров (результат взаимодействия НО-групп с полифторалкилхлорсульфитом). В то же время, как показывает сравнение Фурье-спектров исходного (изотак-ПП) и полифторалкилированного (ПФАлк), практически исчезает поглощение в области валентных колебаний НО-группы (область $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$). Это объяснимо участием этих групп в процессе полифторалкилирования.

Структурные особенности ПФАлк-ПП изучены методом электронной микроскопии. Как видно из сравнения фотографий поверхности окисленного изотак-ПП и полифторалкилированного ПФАлк-ПП, значительно меняется характер поверхности частиц (см. рисунок). Неоднородность частиц в образце исходного изотак-ПП, разнообразие их форм переходит в более однородную сферическую структуру с размерами 100 нм. Это объясняется тем, что в исходном изотак-ПП имеет место ассоциативное взаимодействие полярных НО- и НООС-групп. В полифторалкилированном ПФАлк-ПП такие межмолекулярные взаимодействия отсутствуют и частицы приобретают однородную сферическую структуру.



а



б

Микрофотографии модифицированного (а) и немодифицированного полипропилена (б)

Полифторалкилхлорсульфит реагирует с ОН-группами окисленного полипропилена, в результате образуются эфирные связи. В структурные элементы цепи встраиваются октафторпентильные группы, под их действием происходит гидрофобизация поверхности ПП.

Краевой угол смачивания для воды после обработки составил 97°. До обработки краевой угол смачивания для воды составлял 77°.

Таким образом, полифторалкилирование окисленного изотактического полипропилена по НООС- и НО- группам оказывает влияние на структуру поверхности, способствует образованию сферической формы частиц и повышает краевой угол смачивания поверхности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патент RU2303609. C08J7/12. Способ модификации поверхности полимеров. – Оpubл. 27.07.2007
2. Рахимов, А. И. Окислительная деструкция полипропилена в ароматических углеводородах / А. И. Рахимов, А. Ю. Марышев, Н. А. Рахимова, М. А. Марышева,

В. Ф. Желтобрюхов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 8 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – С. 92–94.

3. Рахимов, А. И. Features of the Reaction of Polyfluoroalkyl Chlorosulfites with Allyl Alcohol / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Фторные заметки (Fluorine notes). – 2011. – № 3.

4. Рахимов, А. И. Синтез и свойства полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Соединения фтора. Химия, технология, применение: сборник научных трудов (юбилейный выпуск) // Прикладная химия. – 2009. – С. 314–321.

REFERENCES

1. Patent RU2303609. C08J7/12. Sposob modifikacii poverhnosti polimerov. opubl. 27.07.2007 [in Russian]
2. Okislitel'naja destrukcija polipropilena v aromaticeskix uglevodorodah. A.I.Rahimov, A.Ju.Maryshev, N.A.Rahimova, M.A.Marysheva, V.F.Zheltobruohov. Izvestija VolgGTU, 2011, 8, 92–94. [in Russian]
3. Features of the Reaction of Polyfluoroalkyl Chlorosulfites with Allyl Alcohol / A.I. Rahimov, A. V. Miroshnichenko // Ftornye zametki (Fluorine notes). – 2011. – № 3.
4. Sintez i svojstva polifloralkilhlorsul'fitov / A.I. Rakhimov, O.V. Vostrikova // Soedinenija flora. Himija, tehnologija, primenenie: sbornik nauchnyh trudov (jubilejnyj vypusk) // Prikladnaja himija. – 2009. – S. 314–321. [in Russian]

V. S. Avilova, E. V. Petrosyn, A. J. Maryshev, N. A. Rakhimova, A. I. Rakhimov

MODIFICATION OF OXIDIZED ISOTACTIC POLYPROPYLENE BY POLYFLUOROALKYLCHLOROSULPHITES

Volgograd State Technical University

Abstract. Modification of isotactic polypropylene (PP) by polyfluoroalkylchlorosulfite was done. The structure of modified PP was analyzed by FT-IR spectroscopic method. It has been established that the modified PP has a 20 % more hydrophobic than unmodified.

Keywords: polypropylene, polyfluoroalkylchlorosulfite, FT-IR specters, absorption bands, the contact angle.

УДК 678.675:546.18

И. А. Хардина, Т. П. Алейникова, О. И. Тужиков

МОДИФИКАЦИЯ N-ХЛОРПОЛИКАПРОАМИДА ТРИБУТИЛФОСФИТОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

Найдены условия фосфорилирования N-хлор-2-оксоазепана и N-хлорполикапроамидного волокна трибутилфосфитом. Реакция сопровождается побочным процессом окисления трибутилфосфита. Фосфорилированное поликапроамидное волокно является более термостойким, чем исходное N-хлорированное.

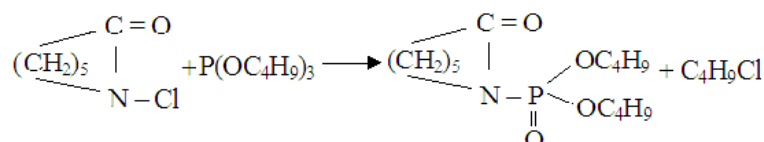
Ключевые слова: N-хлор-2-оксоазепан, N-хлорполикапроамидное волокно, поликапроамид, трибутилфосфит, фосфорилирование, фосфорилированное поликапроамидное волокно.

Одним из старейших многотоннажных производств синтетических волокон является производство поликапроамидных волокон, обладающих ценным комплексом свойств: высокой прочностью, устойчивостью к истиранию и сопротивлением к ударным нагрузкам. При этом они характеризуются горючестью и сравнительно низкой термостойкостью. В литературе описаны способы химической и физической модификации поликапроамидных (ПКА) волокон, позволяющие придавать им ионообменные, огнезащитные и адгезионные свойства [1, 2]. Описанный способ модификации [1] характеризуется многостадийностью и трудоемкостью. При пропитке ПКА волокон огнезащитными составами на основе фосфорборсодержащего олигомера [2] получают волокна, теряющие пропиточный состав при выдерживании в воде.

Известно [3–6], что взаимодействие триалкилфосфитов с N-галогенамидами (N-бромсукцинимид, N-хлормочевина) протекает по схеме реакции Арбузова с образованием фосфоамидов и соответствующих галогеналкилов.

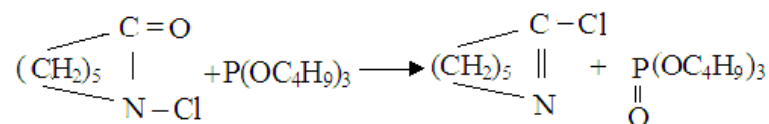
Целью данной работы являлось изучение возможности модификации N-хлорПКА волокон трибутилфосфитом. N-ХлорПКА волокна были получены ранее по реакции ПКА волокон с водным раствором гипохлорита натрия с конверсией N-H групп в макромолекуле 62–66 % и содержанием активного хлора 15–16 % [7–10].

Возможность фосфорилирования N-хлорПКА изучалась на модельном соединении – N-хлор-2-оксоазепане. В качестве фосфорилирующего агента использовали трибутилфосфит:



Реакция проводилась при комнатной температуре в среде хлороформа в токе инертного газа при эквимольном соотношении реагентов. Смешение реагентов сопровождалось разогревом на 3–4 °С. В продуктах реакции методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), ИК-спектроскопии и элементным анализом были идентифицированы N-(О,О-дибутилфосфоно)-

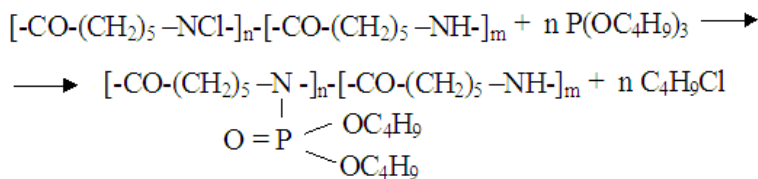
2-оксоазепан (I), трибутилфосфат (II) и имидоилхлорид 2-оксоазепана (III). Выход (I) составил 75 %. Образование побочных продуктов (II, III), по-видимому, объясняется способностью N-хлорзамещенных вторичных амидов окислять P^{+3} фосфорорганических соединений до P^{+5} , превращаясь в имидоилхлориды [6, 11]:



Продукты (I–III) разделяли с помощью колоночной хроматографии. Полученный продукт (I) – маслянистая жидкость, растворимая в гексане, толуоле, изопропанол и нерастворимая в воде. В ИК-спектре (I) содержатся полосы поглощения P-N связи при 962 см^{-1} , интенсивные

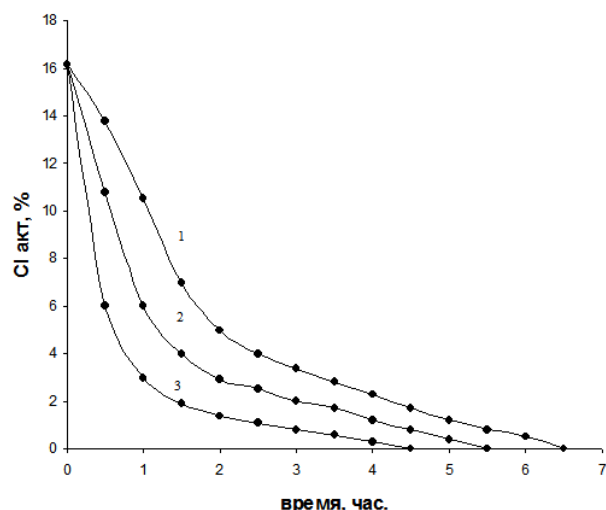
полосы поглощения валентных колебаний P-O-C связи при 1028 см^{-1} , P=O связи при 1188 см^{-1} , C-N связи при 1250 см^{-1} и C=O связи при 1736 см^{-1} .

Далее была исследована возможность фосфорилирования трибутилфосфитом N-хлорПКА волокна, содержащего 16 % активного хлора:



Модификацию проводили при температурах 60–80 °С в среде толуола в токе инертного газа при мольном соотношении звеньев N-хлор-ПКА в волокне и трибутилфосфита 1:1. Контроль за ходом модификации проводили определением содержания активного хлора в волокне, P^{+3} в реакционной массе и фосфора в фосфорилированном волокне. Об окончании реакции судили по отсутствию активного хлора и P^{+3} . Определение фосфора в модифицированном волокне проводили методом «мокрого сжигания» с последующей обработкой молибдатом аммония, восстанавливающим раствором и фотометрическим измерением оптической плотности восстановленной формы образующейся фосфорномолибденовой гетерополиокислоты [12].

Изменение содержания активного хлора в N-хлорПКА волокне в ходе реакции при температурах 60–80 °С представлено на рисунке. Как следует из приведенных данных, конверсия N–Cl групп через 1 час фосфорилирования составила 35 % при 60 °С, 63 % при 70 °С и 81 % при 80 °С, через 2 часа взаимодействия – 69 %, 82 % и 91 % соответственно. Полная конверсия N–Cl групп в зависимости от температуры реакции достигалась за 4,5–6,5 часа.



Изменение содержания активного хлора в N-хлорПКА волокне в ходе реакции при температурах 60–80 °С

Зависимость степени фосфорилирования от температуры реакции N-хлорПКА волокна с трибутилфосфитом представлена в таблице. Как

следует из данных таблицы, степень фосфорилирования зависела от температуры и достигала наибольшего значения 29,6 % при 80 °С. Заниженное содержание фосфора в макромолекуле, по-видимому, связано с протеканием побочной реакции окисления трибутилфосфита, как это показано на модельной реакции N-хлор-2-оксоазепана с трибутилфосфитом. Более высокие температуры модификации приводили к увеличению доли побочной реакции и, соответственно, к снижению содержания фосфора в волокне. Использование избытка трибутилфосфита также не приводило к увеличению содержания фосфора.

Эффективность реакции фосфорилирования N-хлорПКА волокна трибутилфосфитом

Температура, °С	Содержание фосфора в волокне, %	Степень фосфорилирования, %
60	1,65	24,4
70	1,8	26,7
80	2,0	29,6

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что наибольшее количество фосфора 2,0 % может быть введено в макромолекулу волокна при эквимольном соотношении звеньев N-хлорПКА в волокне и трибутилфосфита и температуре реакции 80 °С.

Полученные фосфорилированные ПКА волокна затухают после удаления источника открытого пламени. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) изучена термоокислительная деструкция фосфорилированного волокна. По данным ТГА, фосфорилированный ПКА (2 % фосфора) более термостоек, чем N-хлорПКА. Так, T_{10} и T_{50} фосфорилированного волокна составляли 345 ° и 430 °С соответственно по сравнению с 310° и 410 °С для N-хлорПКА волокна [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержание активного хлора в N-хлорПКА и P^{+3} в реакционной массе в ходе модификации определяли йодометрическим анализом [13]. Точность определения – 1,5–2,0 %. В реакции фосфорилирования использовали N-хлорПКА

волокно, содержащее 16,0 % активного хлора (66,4 % от теории из расчета на звено N-хлор-ПКА).

Степень фосфорилирования ПКА волокна рассчитывали соотношением экспериментально найденного содержания фосфора к теоретическому содержанию фосфора в волокне. Теоретическое содержание фосфора (6,75 %) рассчитывали, исходя из полной конверсии N-хлорированного звена волокна в фосфорсодержащее звено.

Фотометрическое определение фосфора в восстановленной фосфорномолибденовой гетерополиокислоте проводили на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 М при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной слоя, поглощающего свет, 10 мм.

N-Хлор-2-оксоазепан синтезировали по методике [14], содержание активного хлора – 23,6 % (98 % от теории).

ИК-спектры поглощения (I–III) сняты на спектрофотометре «Spesord M 82» в вазелиновом масле. ТГА фосфорилированного ПКА волокна проводили на дериватографе «Paulik Paulik Erdey» при нагреве образца от 20 до 600 °C со скоростью 10 град/мин.

Разделение продуктов реакции N-хлор-2-оксоазепана с трибутилфосфитом проводили на колонке диаметром 15 мм, заполненной силикагелем марки «Silicagel L 40/100 μ » или КСК (размер частиц 0,1 мм). ТСХ проводили на пластине «Silufol UV–254», элюент – хлористый метилен-гексан-изопропанол, 3:4:3, проявитель – пары йода.

Синтез N-(O,O-дибутилфосфоно)-2-оксоазепана (I). В реактор с мешалкой, термометром, капельной воронкой и барботером поместили раствор 5 г (0,034 моль) N-хлор-2-оксоазепана в 10 мл хлороформа и при перемешивании в токе азота добавили раствор 8,5 г (0,034 моль) трибутилфосфита в 15 мл хлороформа. Реакционную массу перемешивали в токе азота при комнатной температуре в течение 1 часа. После этого отогнали хлористый бутыл и хлороформ в вакууме. Получили 11,1 г маслянистого продукта, хроматографическим разделением на колонке выделено 7,8 г (I) и 2,8 г (II, III). Выход (I) 75 %, n_D^{20} 1,4678, R_f 0,1. Найдено, %: N 4,47; P 10,02. $C_{14}H_{28}NO_4P$. Вычислено, %: N 4,59; P 10,16.

Трибутилфосфат (II), R_f 0,45, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1100 (P–O–C), 1270 (P=O), 1324, 1444, 2936, 3024 (CH_2 , CH_3).

Имидоилхлорид (III), R_f 0,63, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 724 (C–Cl), 1636 (C=N), 1332, 1392, 2872, 2920 (CH_2).

Модификация N-хлорПКА волокна. В реактор с термометром и барботером поместили раствор 3,7 г (0,0148 моль) трибутилфосфита в 90 мл толуола, 3,0 г N-хлорПКА волокна с содержанием активного хлора 16,0 % (0,0148 мол-экв N-хлорПКА) и проводили модификацию при 80 °C в токе азота в течение 4,5 часа. После этого волокно выдерживали в толуоле в течение 24 часов, промывали ацетоном и сушили. Получили 3,05 г модифицированного волокна, содержащего 2,0 % фосфора (29,6 % от теории).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лавникова, И. В. Получение ионообменного волокна путем полимераналогичных превращений в привитых цепях поликапроамид – полиглицидилметакрилат / И. В. Лавникова, В. Ф. Желтобрюхов // Журнал прикладной химии. – 2001. – Вып. 12. – С. 2062–2064.
2. Кейбал, Н. А. Полиамидные волокна с улучшенным комплексом свойств / Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов, Д. Г. Гоношилов // Химические волокна. – 2009. – № 3. – С. 34–35.
3. Wiesboeck, R. A. The Reaction of Chlorourea with Tertiary Phosphite Esters and Triphenylphosphine / R. A. Wiesboeck // J. Org. Chem. – 1965. – V. 30. – № 9. – P. 3161–3163.
4. Кирби, А. Органическая химия фосфора / А. Кирби, С. Уоррен. – М.: Мир, 1971. – 408 с.
5. Нифантьев, Э. Е. N-Галогенамиды в фосфорорганическом синтезе / Э. Е. Нифантьев [и др.] // Журнал общей химии. – 1999. – Вып. 3. – Т. 69. – С. 383–389.
6. Общая органическая химия. В 12 т. / под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. – М.: Химия, 1983. – Т. 4. – С. 475–477, 686–709.
7. Хардина, И. А. Синтез N-хлорполикапроамида / И. А. Хардина, Т. П. Алейникова // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 10). – С. 106–109.
8. Хардина, И. А. N-Хлорирование поликапроамида / И. А. Хардина, Т. П. Алейникова // Теоретические и прикладные аспекты химической науки, товарной экспертизы и образования: матер. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 75-летию со дня рожд. В. Н. Николаева, 25–26 апр. 2013 г. / ФГБОУ ВПО «Чувашский гос. ун-т им. И. Н. Ульянова», Хим.-фармацевт. фак-т, Чувашское регион. отд. РХО им. Д. И. Менделеева. – Чебоксары, 2013. – С. 177–179.
9. Алейникова З. С. Исследование процесса N-хлорирования поликапроамида / З. С. Алейникова, И. А. Хардина, Т. П. Алейникова // Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы: тез. докл. Междунар. науч. конф. и IX Всерос. олимпиады молодых ученых. – Санкт-Петербург, 12–16 мая 2013 г. – СПб., 2013. – С. 94.
10. Хардина, И. А. N-хлорирование поликапроамидных нитей и их использование в резиновых смесях /

И. А. Хардина, Т. П. Алейникова // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: докл. Междунар. конф. «Композит – 2013», 25–27 июня 2013 г. / Саратовский гос. техн. ун-т. – Саратов, 2013. – С. 279–280.

11. Митин, Ю. В. Реакция N-замещенных N-хлораминов с фосфитами / Ю. В. Митин, Г. П. Власов // Проблемы органического синтеза: сб. ст. – М. – Л.: Наука, 1965. – С. 297–301.

12. Федоров, А. А. Аналитическая химия фосфора / А. А. Федоров, Ф. В. Черняховская, А. С. Вернидуб, М. П. Ананьевская, В. П. Замаев. – М.: Наука, 1974. – 220 с.

13. Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия: в 2 кн. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – 480 с.

14. Хардина, И. А. Взаимодействие N-хлоркапролактама с 2-метилбутеном-2 / И. А. Хардина, О. И. Тужиков, Н. И. Харченко. – М., 1997. – 8 с. – Деп. в ВИНТИ 29.12.97, № 3812-B97.

REFERENCES

1. Lavnikova, I. V. Radical Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate and polycapraamide fiber / I. V. Lavnikova, V.F. Zheltobryukhov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – № 4. – P. 678–680.

2. Keibal, N. A. Polyamide Fibres with Improved Properties / N. A. Keibal, S. N. Bondarenko, V. F. Kablov, D. G. Gonoshilov // Fibre Chemistry. – 2009. – V. 41. – № 3. – P. 186–188.

3. Wiesboeck, R. A. The Reaction of Chlorourea with Tertiary Phosphite Esters and Triphenylphosphine / R. A. Wiesboeck // J. Org. Chem. – 1965. – V. 30. – № 9. – P. 3161–3163.

4. Kirby, A. Organic chemistry of phosphorus / A. Kirby, C. Warren. – M: Mir, 1971. – 408 p.

5. Nifant'ev, E. E. N-Halamides in Organophosphorus Synthesis / E. E. Nifant'ev et al. // Russian Journal of General Chemistry. – 1999. – V. 69. – № 3. – P. 372–377.

6. General Organic Chemistry / edited by D. Barton, U. D. Ollis. In 12 v. V. 4. – M.: Khimiya, 1983. – P. 475–477, 686–709.

7. Khardina, I. A. Sintez N-khlropolikaproamida / I. A. Khardina, T. P. Aleynikova // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. № 4 / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – S. 106–109. (Ser. «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskih monomerov i polimernykh materialov». Vyp. 10). [in Russian]

8. Khardina, I. A. N-Khlorigirovanie polikaproamida / I. A. Khardina, T. P. Aleynikova // Teoreticheskie i prikladnye aspekty khimicheskoy nauki, tovarnoj ehkspertizy i obrazovaniya: mater. mezhdunar. nauch.-prakt. konf., posvyasch. 75-letiyu so dnya rozhd. V. N. Nikolaeva, 25-26 apr. 2013 g. / FGBOU VPO «CHuvashskij gos. un-t im. I. N. Ul'yanova», Khim.-farmatsevt. fak-t, Chu-vashskoe region. otd. RKHO im. D. I. Mendeleeva. – Cheboksary, 2013. – S. 177–179. [in Russian]

9. Aleynikova, Z. S. Issledovanie protsessa N-khlorigirovaniya polikaproamida / Z. S. Aleynikova, I. A. Khardina, T. P. Aleynikova // Nanostrukturnye, voloknistye i kompozitsionnye materialy: tez. dokl. mezhdunar. nauch. konf. i IX vseros. olimpiady molodykh uchenykh. – Sankt – Peterburg, 12 – 16 maya 2013 g. – S. 94. [in Russian]

10. Khardina, I. A. N-Khlorigirovanie polikaproamidnykh nitej i ikh is-pol'zovanie v rezinovykh smesyakh / I. A. Khardina, T. P. Aleynikova // Per-spektivnye polimernye kompozitsionnye materialy. Al'ternativnye tekhnologii. Pererabotka. Primenenie. Ekologiya: dokl. mezhdunar. konf. "Kompozit – 2013", 25-27 iyunya 2013 g. / Saratovskij gos. tekhn. un-t. – Saratov, 2013. – S. 279–280. [in Russian]

11. Mitin, Yu. V. Reaktsiya N-zameshennykh N-khloramidov s fosfitami / Yu. V. Mitin, G. P. Vlasov // Problemy organicheskogo sinteza: sb. st. – M. – L.: Nauka, 1965. – S. 297–301. [in Russian]

12. Analiticheskaya himiya fosfora / A. A. Fedorov, F. V. Chernjahovskaja, A. S. Vernidub, M. P. Anan'evskaja, V. P. Zamaraev. – M.: Nauka, 1974. – 220 s. [in Russian]

13. Pilipenko, A. T. Analiticheskaya khimiya: v 2 kn. Kn. 1 / A. T. Pilipenko, I. V. Pyatnitskij. – M.: Khimiya, 1990. – 480 s. [in Russian]

14. Khardina, I. A. Vzaimodejstvie N-khlorkaprolaktama s 2-metilbutenom-2 / I. A. Khardina, O. I. Tuzhikov, N. I. Kharchenko. – M., 1997. – 8 s. – Dep. v VINITI 29.12.97, № 3812-V97. [in Russian]

I. A. Khardina, T. P. Aleynikova, O. I. Tuzhikov

MODIFICATION OF N-CHLOROPOLYCAPROAMIDE WITH TRIBUTHYLPHOSPHITE

Volgograd State Technical University

Abstract. The conditions of phosphorylation of N-chloro-2-oxoazepane and N-chloropolycapraamide fiber with tributylphosphite are found. The reaction is accompanied with the by-process of oxidation of tributylphosphite. Phosphorylated polycapraamide fiber is more thermoresistant than the starting N-chlorinated.

Keywords: N-chloro-2-oxoazepane, N-chloropolycapraamide fiber, polycapraamide, tributylphosphite, phosphorylation, phosphorylated polycapraamide fiber.

УДК 541.183.12

*М. С. Игнатова, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков***ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ
В ПРОЦЕССАХ ФЛОКУЛЯЦИИ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ КАОЛИНА*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: s_dryabina@vstu.ru

Исследованы особенности флокулирующей активности полиэлектролитов катионной и анионной природы при совместном присутствии в условиях водной дисперсии каолина. Установлено, что флокуляция дисперсии каолина при последовательных режимах введения анионного и катионного полиэлектролитов сопровождается повышением скорости седиментации и формированием более плотных флоккул по сравнению с использованием индивидуальных полиэлектролитов и композиций катионных ПЭ. Эффект повышения плотности флоккул, по-видимому, связан с формированием полиэлектролитного комплекса на поверхности коллоидных частиц.

Ключевые слова: анионный и катионный полиэлектролиты, флокуляция, плотность флоккул, полиэлектролитный комплекс

В последнее время большой ассортимент реагентов в области регулирования устойчивости дисперсий [1–7] расширяется благодаря применению в качестве флокулянтов композиций противоположно заряженных полиэлектролитов [8–12]. Однако, несмотря на накопленный объем знаний об особенностях взаимодействия комплементарных молекул в растворе, представления о процессах, происходящих в полимерсодержащих дисперсных системах, механизмах флокуляции, еще не приобрели систематический характер. Поэтому актуальным с научной и практической точек зрения, является изучение агрегирующей способности полиэлектролитов анионного и катионного типов в процессах флокуляции глинистых суспензий, а также возможности формирования полиэлектролитно-

го комплекса не только в растворе, но и на поверхности частиц дисперсной фазы.

Целью данного исследования является изучение особенностей флокуляции водной дисперсии каолина при введении противоположно заряженных полиэлектролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны поликатион поли-N, N, N, N – триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфат (К) и полианион поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота (А) как полиэлектролиты, обладающие высокой молекулярной массой, высокой плотностью заряда, и способные хорошо адсорбироваться на различных поверхностях (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика полиэлектролитов

ПЭ	Формула	ММ, 10 ⁶	N, мэкв/г	[η], дл/г (в 2N NaCl)
К	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}[\text{CH}_2\text{---C}]_n\text{---} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N}^+\text{---} \text{O}^-\text{SO}_2\text{O---CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	4,37*	3,86	2,54
А	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_m\text{---} \\ \\ \text{O}=\text{C---NH---C---CH}_2\text{---SO}_2\text{O}^-\text{H}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,84**	4,8	2,54

Примечание. * – определена по уравнению Марка-Куна-Хаувинка с $K = 4,4 \cdot 10^{-5}$, $a = 0,72$

** – определена методом светорассеяния (на фотометре широкоугольного рассеяния света PhotoCor).

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.B37.21.0798).

Полиэлектролиты были синтезированы радикальной полимеризацией соответствующих мономеров ($C = 2$ моль/л) в водном растворе при температуре $20 \pm 0,5$ °C в атмосфере аргона с использованием инициатора трет.-бутилпероксипропанола-2 (10^{-3} моль/л). Полученные полимеры диализовали и высушивали лиофильно.

Характеристическую вязкость растворов индивидуальных полиэлектролитов $[\eta]$ измеряли в 2,0 N растворе NaCl методом капиллярной вискозиметрии в вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0,54 мм при 30 °C.

Формирование комплекса, полученного смешением растворов указанных полиэлектролитов, определяли по изменению оптической плотности D методом турбидиметрического титрования при длине волны $\lambda=490$ нм на спектрофотометре «UNICO 1201» («United Products&Instruments Inc.», США). В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Состав ПЭК характеризовали параметром Z , представляющим собой отношение мольной концентрации компонента, присутствующего в недостатке, к мольной концентрации компонента, присутствующего в избытке: $Z=[A]/[K]$.

При изучении флокуляции исследовались индивидуальные полимеры А и К, полиэлектролитные комплексы различных составов и последовательный режим введения флокулянтов А+К и К+А в соотношениях, соответствующих образованию еще водорастворимого ПЭК. При последовательном режиме введения второй полиэлектролит добавлялся через одну минуту после перемешивания суспензии с порцией первого полиэлектролита. Суммарная концентрация флокулянтов во всех случаях составляла 1 мг/л [3].

В качестве модельной системы была выбрана водная суспензия каолина, поверхность частиц которого преимущественно отрицательного заряда (марки КСД со средним размером частиц 18 мкм, величиной электрокинетического потенциала $\xi = -9,4$ мВ и концентрацией дисперсной фазы 0,8 масс %).

Флокуляционную активность оценивали методами турбидиметрии и оптической микроскопии. Кинетику осаждения дисперсий изучали турбидиметрическим методом на спектрофотометре «UNICO 1201» при $\lambda=490$ нм против дистиллированной воды. Скорость седимента-

ции определяли по кинетическим кривым изменения оптической плотности D и рассчитывали по наклону начального прямолинейного участка кривых как $V_s = \left(-\frac{dD}{dt} \right)_{\tau \rightarrow 0}$.

Методом оптической микроскопии (ОМ) с использованием цифрового микроскопического комплекса на основе микроскопа МБС-10 определяли основные гранулометрические характеристики [12]:

– средние размеры частиц – R_n , R_s , R_m – среднечисленный, среднеповерхностный и среднемассовый радиусы,

– степень агрегации частиц как отношение среднеповерхностного радиуса флоккул в присутствии флокулянта R_s и в их отсутствии R_s^0

$$\alpha_s = \frac{R_s}{R_s^0}, \quad (1)$$

– коэффициент полидисперсности системы

$$k_p = \frac{R_n}{R_m}, \quad (2)$$

– плотность образующихся флоккул

$$\rho_F = \frac{9 \cdot \eta \cdot V_s}{2 \cdot g \cdot R_s^2 \cdot \psi^2} + \rho_0, \quad (3)$$

где ρ_0 и η – плотность и вязкость дисперсионной среды; g – ускорение свободного падения; ψ – фактор формы флоккул,

$$\psi = \frac{R_m^2}{R_s^2}. \quad (4)$$

Величину ζ -потенциала частиц каолина в присутствии полиэлектролитов измеряли с прибора «Photocor Compact – Z» при 25 °C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании флокуляции в присутствии индивидуальных полиэлектролитов были получены концентрационные зависимости скорости осаждения суспензии (рис. 1). При достижении концентрации 1 мг/л наблюдается максимальное значение скорости седиментации суспензии, а при дальнейшем увеличении концентрации флокулянта скорость осаждения несколько снижается и остается неизменной до 10 мг/л, что свидетельствует о некотором стабилизирующем эффекте.

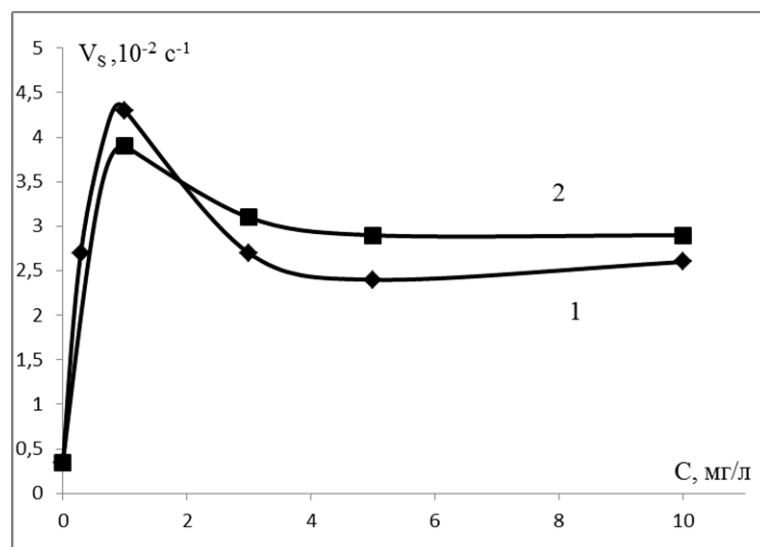


Рис. 1. Зависимость начальной скорости седиментации суспензии каолина в присутствии индивидуальных полиэлектролитов от концентрации:
1 – А; 2 – К

При последовательном введении противоположно заряженных полиэлектролитов были изучены зависимости начальной скорости седиментации суспензии каолина, степени агрегации и плотности флоккул от соотношения противоположно

заряженных полиэлектролитов Z. При этом было изучено два режима последовательного введения – А+К и К+А. Как видно на рис. 2, с увеличением Z наблюдается повышение скорости седиментации при режиме К+А.

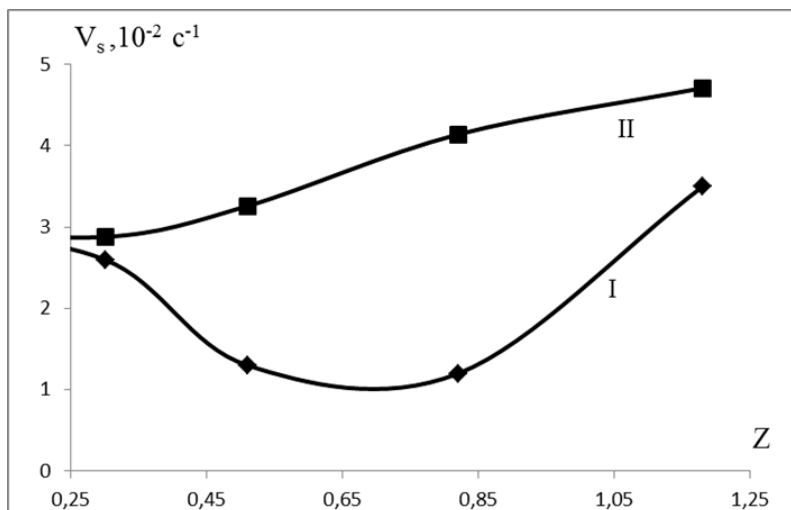


Рис. 2. Зависимость начальной скорости седиментации суспензии каолина при последовательном введении полиэлектролитов от соотношения компонентов Z. Последовательность введения:
I – А+К; II – К+А (C=1 мг/л)

При обратном режиме введения флокулянтов скорость седиментации увеличивается при приближении к стехиометрическому соотношению реагентов. При этом степень агрегации для обоих режимов введения постепенно воз-

растает (рис. 3), но при стехиометрическом соотношении компонентов в системе заметно уменьшается, что в совокупности с возрастанием скорости отражается на увеличении относительной плотности флоккул (рис. 4).

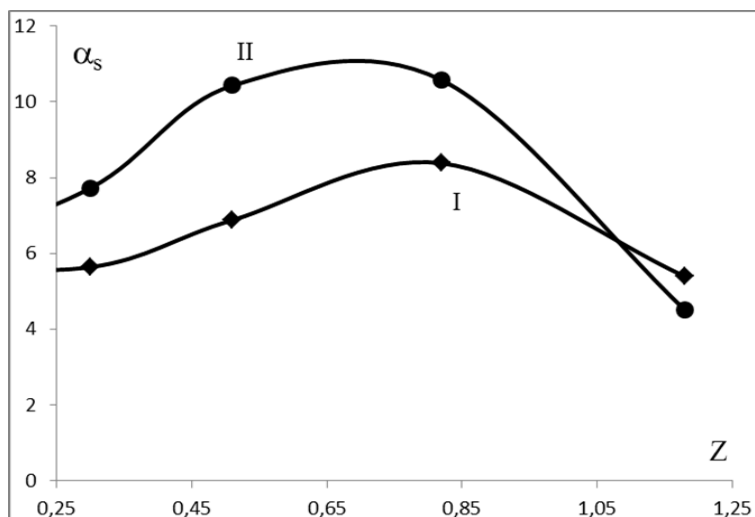


Рис. 3. Зависимость степени агрегации суспензии каолина при последовательном введении полиэлектролитов от соотношения компонентов Z. Последовательность введения:
I – A+K; II – K+A (C=1 мг/л)

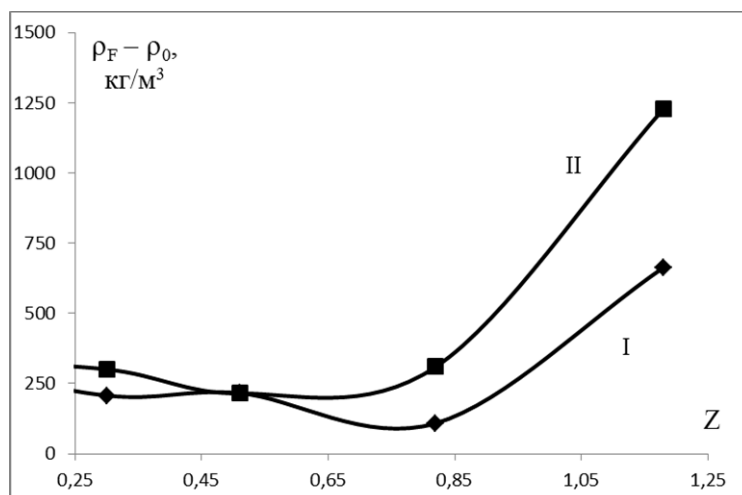


Рис. 4. Зависимость плотности флоккул суспензии каолина при последовательном введении полиэлектролитов от соотношения компонентов Z. Последовательность введения:
I – A+K; II – K+A (C=1 мг/л)

В табл. 2 приведены параметры флокуляции для различных режимов введения при увеличении Z, а также для индивидуальных ПЭ и ПЭК на их основе и композиций катионных полиэлектролитов. Как видно, в условиях каолиновой суспензии значительно изменяется полидисперсность системы (уменьшается коэффициент k_p), увеличиваются размеры флоккул (R_s) и повышается степень агрегации (α_s) при введении противоположно заряженных ПЭ по сравнению с индивидуальными ПЭ, и эти параметры сопоставимы при использовании композиции двух катионных ПЭ.

Таблица 2
Основные гранулометрические характеристики водной дисперсии каолина

Флокулирующая система, C=1 мг/л	Суспензия каолина 0,8%				
	R_s , мкм	α_s	k_p	$\rho_F - \rho_0$, кг/м ³	D_{30}
–	17	1	0,48	–	0,543
A	88	5	0,39	–	0,059
K	96	6	0,23	115	0,024
A+K*	120	7	0,42	217	0,032
K+A*	180	10	0,19	216	0,033
A–K (ИПК)*	120	8	0,17	173	0,036
K_1+K_2	110–120	5–7	0,2–0,3	140–230	0,04–0,09

Примечание. * – для комплексов и режимов последовательного введения Z=0,5

Очевидно, что при последовательном введении анионного и катионного флокулянтов в дисперсию возникают специфические взаимодействия между разнозаряженными макромолекулами. Как известно, анионный и катионный полиэлектролиты в растворе взаимодействуют и при эквимольном соотношении образуют стехиометричные (нерастворимые) ПЭК [13–15]. При малых концентрациях добавляемого полианиона в раствор, содержащий поликатион, наблюдается образование полиэлектро-

литного комплекса, который водорастворим благодаря наличию свободных гидрофильных «хвостов» макромолекул. Дальнейшее увеличение концентрации полианиона приводит к комплементарному взаимодействию большей части заряженных групп и накоплению нерастворимого ПЭК (рис. 5). По-видимому, такие специфические взаимодействия макромолекул в растворе оказывают влияние на механизм флокуляции при последовательном введении полианиона и поликатиона.

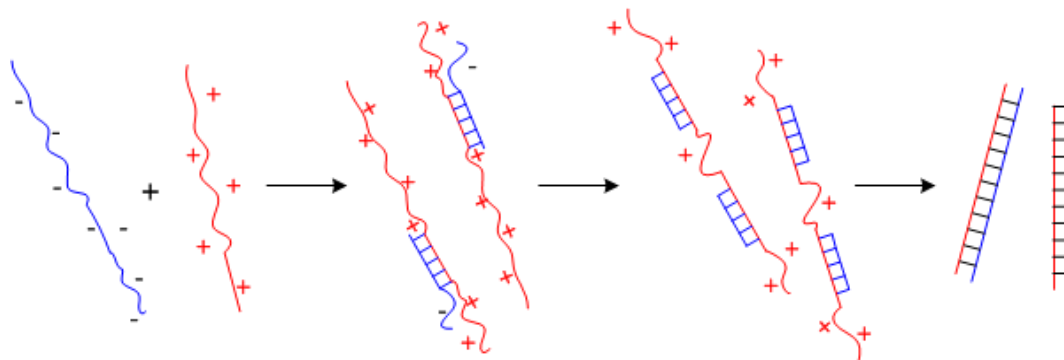


Рис. 5. Схема образования полиэлектролитного комплекса в растворе

При режиме введения А+К макромолекулы анионного полиэлектролита закрепляются на частицах каолина за счет Ван-дер-ваальсовых сил притяжения и за счет большого размера приводят к агрегации по механизму мостикообразования. При этом сохраняется отрицательный поверхностный заряд, благодаря чему введенный далее поликатион, взаимодействуя с полианионом, участвует в формировании полиэлектролитного комплекса на поверхности частиц дисперсной фазы. Это способствует образованию прочных связей между частицами дисперсной фазы, что проявляется в повышении плотности флоккул, и как следствие, скорости седиментации. При обратном режиме введения – сначала поликатиона К, его макромолекулы прочнее связываются благодаря дополни-

тельному вкладу электростатического взаимодействия между частицами и заряженными центрами поликатиона. Макромолекулы полианиона, добавленные после, взаимодействуют с оставшимися положительными центрами поликатиона, способствуя увеличению степени агрегации частиц. Но при этом плотность образующихся флоккул практически не изменяется по сравнению с добавлением индивидуального поликатиона К. При введении флокулянтов в стехиометричном соотношении наблюдается уплотнение флоккул: размер их уменьшается, а скорость увеличивается, что, вероятно, можно объяснить полным связыванием всех заряженных групп на поверхности частиц каолина (рис. 6).

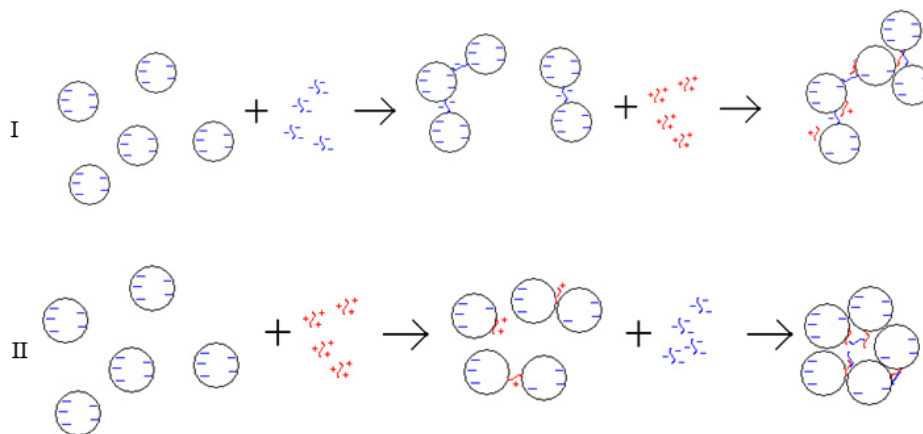


Рис. 6. Схема образования полиэлектролитного комплекса на поверхности частиц дисперсной фазы

Как известно [11], добавление противоположно заряженного полиэлектролита к суспензии обычно приводит к значительному уменьшению ζ -потенциала и изменению знака заряда частиц, что сопровождается дестабилизацией системы. Как правило, стабилизационный минимум и изоэлектрическая точка частиц не совпадают. Адсорбция полиэлектролита, несущего одноименный с частицами заряд, способствует увеличению электрокинетического потенциала и стабилизации дисперсии. Поэтому данные об электрокинетическом потенциале позволяют судить о влиянии адсорбирующихся полимеров на параметры ДЭС и механизм дестабилизации суспензии.

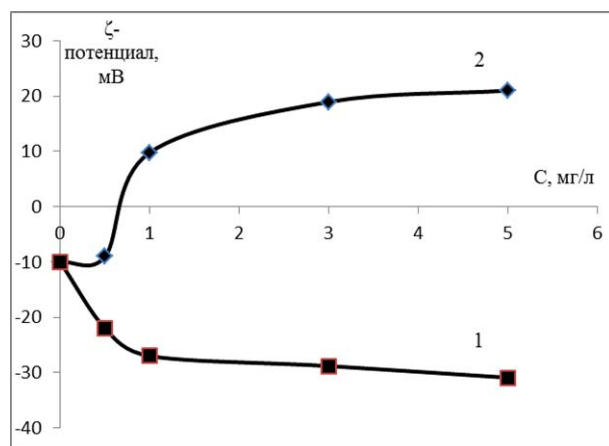


Рис. 7. Зависимость электрокинетического потенциала частиц каолина от концентрации полиэлектролитов: 1 – А; 2 – К

Влияние концентрации добавляемого полиэлектролита на заряд частиц каолина представлено на рис. 7. Как видно, добавление катионного полиэлектролита увеличивает значение ζ -потенциала: перезарядка частиц происходит при концентрации $C=0,6$ мг/л, а при $C=1$ мг/л величина ζ -потенциала практически не изменяется и составляет около 23 мВ. Введение анионного полиэлектролита в количестве от 0,5 до 5 мг/л плавно снижает значение ζ -потенциала от -22 до -30,9 мВ. Данные, полученные при последовательном добавлении противоположно заряженных полиэлектролитов, отражают предполагаемый механизм флокуляции (рис. 8). При введении сначала катионного полиэлектролита, затем анионного (кривая II) поверхность частиц каолина перезарядается уже при малых Z и остается заряженной положительно с увеличением соотношения содержания анионного и катионного полиэлектролитов, перезарядаясь и вновь приобретая отрицательный заряд при предельном Z .

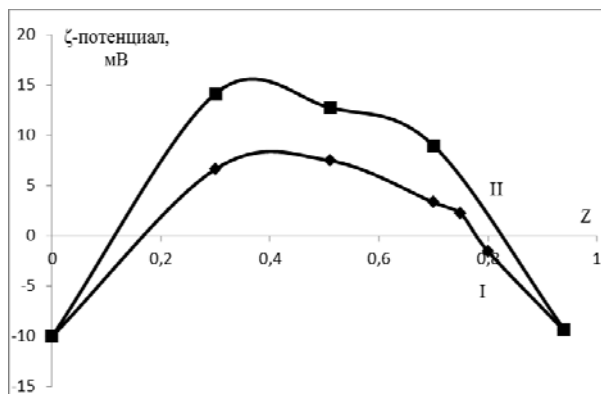


Рис. 8. Изменение электрокинетического потенциала частиц каолина при последовательном введении полиэлектролитов. Последовательность введения: I – А+К; II – К+А

По-видимому, это происходит потому, что макромолекулы поликатиона активно адсорбируются на частицах каолина и нейтрализуют поверхностный заряд. Введенные после макромолекулы полианиона участвуют во второй стадии флокулообразования – нейтрализуют положительно заряженную поверхность частиц, укрупняя и уплотняя флокулы, но не меняя их заряд вплоть до стехиометричного соотношения с поликатионом. В данном случае наблюдается нейтрализационный механизм флокуляции, что подтверждается возрастающей степенью агрегации при увеличении Z и высоким значением плотности флокул при $Z_{\text{пред}}$ (см. рис. 3, 4).

При введении полиэлектролитов в обратном порядке кривая зависимости величины ζ -потенциала от Z схожа с зависимостью для режима К+А, однако расположена ниже (кривая I). При введении анионного полиэлектролита отрицательно заряженная поверхность частиц препятствует адсорбции отрицательно заряженных макромолекул, поэтому молекулы полианиона на поверхности частиц находятся в виде «петель» и «хвостов» – несвязанных участков, с которыми затем взаимодействует поликатион. В данном случае в системе имеет место конкуренция между флокуляцией и комплексобразованием в растворе: часть введенного во второй стадии флокуляции поликатиона взаимодействует с неадсорбированными молекулами полианиона, образует комплекс, который также может участвовать в процессе флокулообразования, но не приносить значительный положительный заряд. Здесь в наибольшей степени проявляется мостичный механизм флокуляции: образуются более рыхлые хлопья. Это отражается на возрастании степени агрегации (см. рис. 3), однако значения α_s в данном случае ниже, чем

при обратном режиме. При введении полиэлектролитов в стехиометрическом соотношении образующиеся флокулы имеют максимальную плотность – авторы предполагают, что на поверхности частиц образуется полиэлектролитный комплекс.

Таким образом, при изучении флокуляции в условиях водной дисперсии каолина в присутствии противоположно заряженных ПЭ показана возможность интенсификации разделения дисперсий. При последовательном введении полиэлектролитов выявлено увеличение скорости осаждения в 1,5 раза и повышение плотности образующихся флокул на 5–23 % по сравнению с индивидуальными ПЭ и композицией двух катионных ПЭ. Такой эффект связан с высокой агрегацией частиц при адсорбции поликатиона, при этом сохраняется гидрофильность поверхности частиц за счет заряженных участков макромолекул, обращенных в раствор, и последующим уплотнением флокул при введении полианиона за счет взаимодействия с противоположными зарядами на поверхности и увеличения ее гидрофобности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Малышева, Ж. Н. Композиции катионных полиэлектролитов для стабилизации дисперсий / Ж. Н. Малышева [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 7). – С. 140–146.
2. Новаков, И. А. Исследование структурообразования дисперсий активного ила в процессах уплотнения и флокуляции / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 116–119.
3. Дрябина, С. С. Флокулирующие свойства бинарных смесей катионных полиэлектролитов / С. С. Дрябина [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 3). – С. 104–109.
4. Малышева, Ж. Н. Многокомпонентные флокулирующие системы на основе катионных полиэлектролитов / Ж. Н. Малышева [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 11. – С. 1881–1886.
5. Новаков, И. А. Закономерности флокуляции водных каолиновых дисперсий бинарными композициями катионных полиэлектролитов / И. А. Новаков [и др.] // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 1–7.
6. Шулевич, Ю. В. Применение комплексов полиэлектролит-ПАВ для очистки жиросодержащих сточных вод / Ю. В. Шулевич [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 177–183.
7. Новаков, И. А. Комплексы полиэлектролитов с электростатически комплементарными поверхностно-активными веществами / И. А. Новаков [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 2). – С. 5–16.
8. Мягченков, В. А. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов : монография / В. А. Мягченков, В. Е. Прокура. – Казань : КГТУ, 2011. – 296 с.
9. Воробьев, П. Д. Особенности формирования полиэлектролитных комплексов на основе полиакриламидных соединений в процессе флокуляции глинисто-солевых дисперсий / П. Д. Воробьев [и др.] // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, № 5. – С. 592–596.
10. Воробьев, П. Д. Последовательная адсорбция полиакриламидных соединений из растворов полиэлектролитов на поверхности частиц каолиновой глины / П. Д. Воробьев [и др.] // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 2. – С. 172–174.
11. Barany, S. Effect of polyelectrolyte mixtures on the electrokinetic potential and kinetics of flocculation of clay mineral particles / S. Barany, R. Meszaros, L. Marcinova, J. Skvarla // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – № 383. – P. 48–55.
12. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 463 с.
13. Кабанов, В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе / В. А. Кабанов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, вып. 1. – С. 5–23.
14. Изумрудов, В. А. Явления самосборки и молекулярного «узnavания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов / В. А. Изумрудов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, вып. 4 – С. 401–415.
15. Зезин, А. Б. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов / А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // Успехи химии. – 1982. – Т. LI, вып. 9. – С. 1447–1483.

REFERENCES

1. Kompozicii kationnyx polielektrolitov dlja destabilizacii dispersij / Zh. N. Malysheva [i dr.] // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta. Serija «Ximija i texnologija ehlemen-toorganicheskix monomerov i polimernyx materialov» : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2010. – Vyp. 7, № 2. – S. 140–146. [in Russian]
2. Issledovanie strukturoobrazovanija dispersij aktivnogo ila v processax uplotnenija i flokuljacii / I. A. Novakov [i dr.] // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta. Serija «Xi-mija i texnologija ehlemen-toorganicheskix monomerov i polimernyx mate-rialov» : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2007. – Vyp. 4, № 5. – S. 116–119. [in Russian]
3. Flokulirujuwie svojstva binarnyx smesey kationnyx polielektrolitov / S. S. Drjabina [i dr.] // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texniceskogo universiteta. Serija «Ximija i texnologija ehlemen-toorganicheskix monomerov i polimernyx materialov» : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2006. – Vyp. 3, № 1. – S. 104–109. [in Russian]
4. Multicomponent flocculating systems based on cationic polyelectrolytes / Malysheva Zh.N., Dryabina S.S., Navrotskii A.V., Kuptsov A.V., Zubreva Yu.S., Novakov I.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – T. 82, № 11. – С. 2027–2033.
5. Regularities of flocculation of aqueous kaolinite dispersions with binary compositions of cationic polyelectrolytes / Novakov I.A., Dryabina S.S., Malysheva Zh.N., Navrotskii

A.V., Kuptsov A.V. // Colloid Journal. – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 97–103.

6. Primenenie kompleksov poliehktrolit-PAV dlja ochildki zhi-rosoderzhawix stochnyx vod / Ju. V. Shulevich [i dr.] // Izvestija Volgo-gradskogo gosudarstvennogo texnicheskogo universiteta. Serija «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov» : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2011. – Vyp. 8, № 2. – С. 177–183. [in Russian]

7. Kompleksy poliehktrolitov s ehlektrostaticheski komplementarnymi poverxnostnoaktivnymi wewestwami I. A. Novakov [i dr.] // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo texnicheskogo universiteta. Serija «Ximija i tehnologija ehlementoorganicheskix monomerov i polimernyx materialov» : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2005. – Vyp. 2, № 1. – С. 5–16. [in Russian]

8. Mjagchenkov, V. A. Sopolimery akrilamida s funkciej flokuljantov : monografija / V. A. Mjagchenkov, V. E. Proskurina. – Kazan : KGTU, 2011. – 296 s. [in Russian]

9. Peculiarities of the formation of polyacrylamide compound-based polyelectrolyte complexes in the course of the flocculation of clay-salt dispersions / Vorob'ev P.D., Krut'ko N.P., Vorob'eva E.V., Cherednichenko D.V., Basalyga I.I. // Colloid Journal. – 2007. – Т. 69, 5. – С. 552–556.

10. Vorob'ev, P. D. Successive Adsorption of Polyacrylamide Compounds from Electrolyte Solutions on the Surface of Kaolinitic Clay Particles / P. D. Vorob'ev, N. P. Krut'ko, E. V. Vorob'eva, and N. Strnadova // Colloid Journal. – 2008. – Т. 70, 2. – С. 148–151.

11. Barany, S. Effect of polyelectrolyte mixtures on the electrokinetic potential and kinetics of flocculation of clay mineral particles / S. Barany, R. Meszaros, L. Marcinova, J. Skvarla // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – № 383. – P. 48–55.

12. Frolov, Ju. G. Kurs kolloidnoj ximii. Poverxnostnye javlenija i dispersnye sistemy: izd. 2-e, pererab. i dop. / Ju. G. Frolov. M.: Ximija, 1989. – 463 s. [in Russian]

13. Kabanov, V. A. Polyelectrolyte complexes in solution and in bulk / V.A. Kabanov // Russian Chemical Reviews. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 3–20.

14. Izumrudov, V. A. Self-assembly and molecular «recognition» phenomena in solutions of (bio)polyelectrolyte complexes / V.A. Izumrudov // Russian Chemical Reviews. – 2008. – Т. 77, № 4. – С. 381–393.

15. Zezin, A.B. A new class of complex water-soluble polyelectrolytes / Zezin A.B., Kabanov V.A. // Russian Chemical Reviews. – 1982. – Т. 51. – С. 833–869.

M. S. Ignatova, S. S. Dryabina, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov

OPPOSITELY CHARGED POLYELECTROLYTES IN PROCESS OF FLOCCULATION OF DISPERSION OF KAOLIN

Volgograd State Technical University

Abstract. The features of the flocculation activity polycation and polyanion when present together in the conditions of an aqueous dispersion of kaolin has been studied. It has been found that flocculation of dispersion of kaolin in sequential modes introduction of the anionic and cationic polyelectrolytes it is accompanied increase the speed of sedimentation and the formation of a dense floccules compared with individual polyelectrolytes and compositions of cationic PE. This is explained by formation of a polyelectrolyte complex on the surface of colloid particles.

Keywords: anionic and cationic polyelectrolytes, flocculation, density floccules, polyelectrolyte complex.

УДК 541.64

Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, О. А. Кроти́кова, Е. В. Колесниченко

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА С ИОНАМИ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: kolesnichenko-eugenia@mail.ru

Изучены закономерности взаимодействия ионов серебра с макромолекулами полиэтиленimina в водных растворах. Определены предельные составы и константы диссоциации комплексов полиэтиленimin-Ag⁺ и полиэтиленimin-H⁺. Показано, что в конкуренции за взаимодействие с функциональными группами полиэтиленimina между ионами водорода и ионами серебра равновесие реакции сдвинуто в сторону образования протонированной формы полиэтиленimina.

Ключевые слова: ионы серебра, полиэтиленimin, поликомплекс.

Комплексы наночастиц твердой фазы с макромолекулами полимеров являются одним из приоритетных направлений исследований в области высокомолекулярных соединений и находят широкое применение как в качестве реагентов, так и в качестве наноконпозиционных материалов [1–3]. Достаточно подробно изучены закономерности взаимодействий водо-

растворимых полимеров с наночастицами металлов, золями поликремниевой кислоты и алюмоксановыми частицами [4–13]. Комплексы же водорастворимых полимеров с галогенидами серебра изучены в гораздо меньшей степени. Исследование закономерностей образования этих комплексов позволит существенно расширить фундаментальные представления о про-

цессах взаимодействия наноразмерных коллоидных частиц с макромолекулами полимеров. А сами комплексы могут найти практическое применение для решения задач экологии, биотехнологии, медицины и косметологии.

Однако для изучения закономерностей образования комплексов водорастворимых полимеров с наноразмерными частицами галогенидов серебра представляется необходимым сначала изучить особенности взаимодействия ионов серебра с макромолекулами этих полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован неразветвленный полиэтиленимин (ПЭИ), $M_w=25000$ (USA), нитрат серебра марки чда, соляная кислота марки хч фирмы «Sigma-Aldrich».

pH-метрические титрования проводились

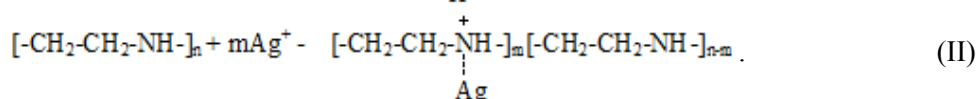
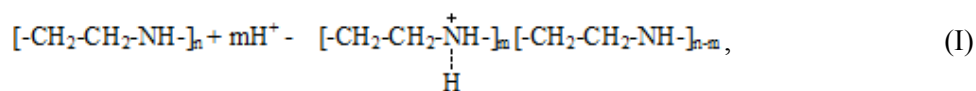
с использованием pH-метра pH 300 («HANNA Instruments», USA) со стеклянным электродом «HI-1131» и перемешивающим устройством с магнитным элементом.

Потенциометрические исследования проводили на вольтметре В7-40/4 с помощью хлор-серебряного электрода ЭСр-10103.

Кондуктометрические титрования осуществлялись на кондуктометре «Cond 7110» со стандартной кондуктометрической ячейкой «Tetra-Con 325» с LF 330/340.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из литературных данных известно [14, 15], что ПЭИ является слабым основанием и комплексообразователем и в зависимости от pH-среды способен к присоединению как ионов гидроксония (I), так и ионов серебра (II):



Так как комплексообразование между макромолекулами полиэтиленимина и ионами серебра планируется изучать в водных растворах, предварительно необходимо изучить процесс взаимодействия иминных групп полимера с ионами гидроксония.

Закономерности образования комплекса ПЭИ- H^+ исследовали двумя независимыми методами потенциометрического и кондуктометрического титрований. На рис. 1 представлена кривая кондуктометрического титрования раствора ПЭИ раствором HCl.

Из рисунка видно, что точка эквивалентности достигается при добавлении 6,3 мл титранта,

что соответствует протонированию 63 % иминных групп макромолекул ПЭИ и отвечает предельному составу комплекса ПЭИ- H^+ $\phi = [ПЭИ]/[ПЭИ-H^+] = 1,48$. Под составом комплекса следует понимать отношение исходной концентрации иминных звеньев к концентрации протонированных иминных звеньев.

Данные потенциометрического титрования приведены в виде зависимости концентрации $[H^+]$, рассчитанной из потенциометрической кривой, от объема добавленной HCl.

Из рис. 2 видно, что точка эквивалентности соответствует объему добавленного титранта, равному 6,7 мл, что согласуется с данными кондуктометрического титрования.

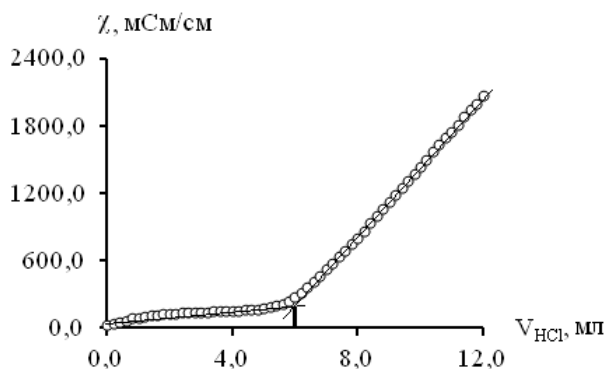


Рис. 1. Кривая кондуктометрического титрования 100 мл раствора ПЭИ концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором HCl

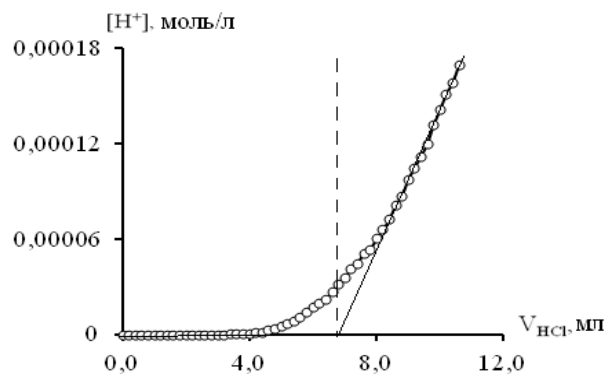


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов гидроксония от объема титранта, полученная титрованием 100 мл раствора ПЭИ концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором HCl

Для расчета показателя константы диссоциации комплекса ПЭИ-Н⁺ pK_a приняли, что в точке, соответствующей максимальной степени заряженности макромолекул ПЭИ, степень диссоциации комплекса $\alpha=0$, а в точке, соответствующей незаряженному ПЭИ, $\alpha=1$. Показатель константы диссоциации комплекса рассчитывали по уравнению

$$pK_a = pH - \lg(\alpha/(1-\alpha)). \quad (1)$$

Зависимость pK_a от α представлена на рис. 3.

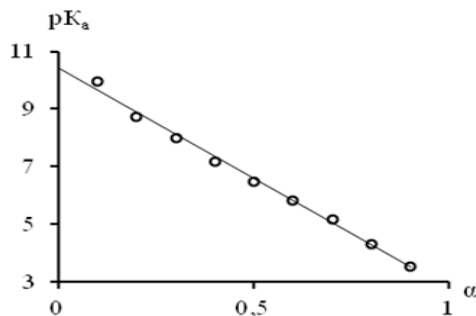


Рис. 3. Зависимость показателя константы диссоциации от степени диссоциации комплекса ПЭИ-Н⁺

Из рисунка видно, что эта зависимость линейна и тангенс угла наклона прямой отрицательный. Это свидетельствует о том, что по мере увеличения степени диссоциации показатель константы диссоциации комплекса уменьшается, то есть облегчается диссоциация комплекса ПЭИ-Н⁺. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует значению характеристического показателя константы диссоциации комплекса ПЭИ-Н⁺ $pK_a^{хар} = 10,4$.

Для изучения закономерностей образования комплекса ПЭИ-Ag⁺ также использовали методы потенциометрического и кондуктометрического титрования. Кондуктометрическая кривая титрования представлена на рис. 4, а потенциометрическая кривая, приведенная в виде зависимости концентрации $[Ag^+]$ от объема добавленного AgNO₃, на рис. 5.

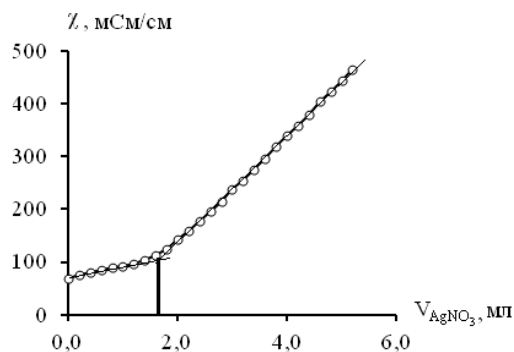


Рис. 4. Кривая кондуктометрического титрования 50 мл раствора ПЭИ концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором AgNO₃

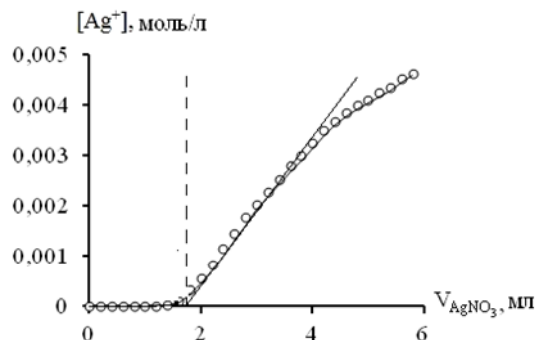


Рис. 5. Зависимость концентрации ионов серебра от объема титранта, полученная титрованием 50 мл раствора ПЭИ концентрацией 0,01 осново-моль/л 0,1 н раствором AgNO₃

Из рисунков видно, что оба метода показывают одинаковое значение точки эквивалентности (1,8 мл добавленного нитрата серебра), что соответствует доле иминных групп, вступивших во взаимодействие с ионами Ag⁺, равной 36 %, и отвечает предельному составу комплекса ПЭИ-Ag⁺ $\varphi = [ПЭИ]/[ПЭИ-Ag^+] = 2,82$.

Для расчета показателя константы диссоциации комплекса ПЭИ-Ag⁺ $pK_{дис}$ приняли, что в точке, соответствующей максимальной степени заряженности макромолекул ПЭИ, степень диссоциации комплекса $\alpha=0$, а в точке, соответствующей незаряженному ПЭИ, $\alpha=1$. Показатель константы диссоциации комплекса рассчитывали по уравнению

$$pK_{дис} = p[Ag^+] - \lg(\alpha/(1-\alpha)). \quad (2)$$

Зависимость $pK_{дис}$ от α представлена на рис. 6.

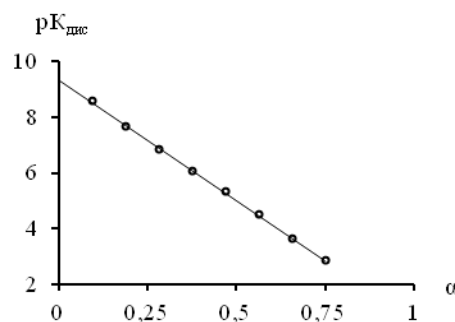


Рис. 6. Зависимость показателя константы диссоциации от степени диссоциации комплекса ПЭИ-Ag⁺

Из рисунка видно, что эта зависимость линейна и тангенс угла наклона прямой отрицательный. Это свидетельствует о том, что по мере увеличения степени диссоциации показатель константы диссоциации комплекса уменьшается, то есть облегчается диссоциация комплекса ПЭИ-Ag⁺. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует значению характеристического показателя константы диссоциации комплекса ПЭИ-Ag⁺ $pK_{дис}^{хар} = 9,3$.

Полученные значения показателей характеристических констант диссоциаций комплексов ПЭИ- Ag^+ и ПЭИ- H^+ показывают, что в конкуренции за взаимодействие с иминными группами ионы H^+ должны вытеснять ионы Ag^+ из комплекса.

Для подтверждения этого предположения было проведено потенциометрическое титрование водного раствора комплекса ПЭИ- Ag^+ предельного состава азотной кислотой (рис. 7).

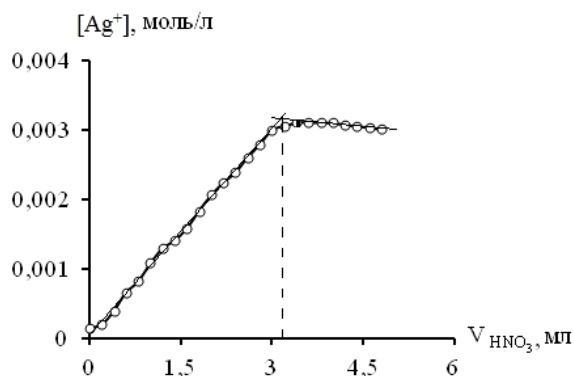


Рис. 7. Зависимость концентрации ионов серебра в растворе от объема добавленного титранта, полученная при титровании 100 мл 0,01 осново-моль/л комплекса ПЭИ- Ag^+ предельного состава 0,1 н HNO_3

Из рисунка видно, что ионы H^+ действительно вытесняют ионы Ag^+ из комплекса с ПЭИ. Максимальная концентрация ионов Ag^+ , равная исходной концентрации серебра, в комплексе достигается при 3,6 мл добавленной кислоты. Это соответствует полному замещению Ag^+ ионами H^+ в комплексе с макромолекулами ПЭИ.

Таким образом, изучены закономерности взаимодействия макромолекул полиэтиленмина с ионами серебра и гидроксония в водных растворах. Определены предельные составы и константы диссоциации комплексов полиэтиленмин- Ag^+ и полиэтиленмин- H^+ . Показано, что в конкуренции за взаимодействие с функциональными группами полиэтиленмина между ионами водорода и ионами серебра равновесие реакции сдвинуто в сторону образования протонированной формы полиэтиленмина.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Laine, R. M. Organic Inorganic Hybrid Materials-2000 / R. M. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker, E. Giannelis Eds. // Materials Research Society. – Warrendale, PA. – 2000. – Vol. 628.
2. Помогайло, А. Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических композитов / А. Д. Помогайло // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1318–1351.
3. Суздаев, И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2005. – 352 с.

4. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

5. Флокуляция и стабилизация коллоидного кремнезема синтетическими полиэлектролитами / В. А. Касаикин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – Сер. А. – 1986. – Т. 48. – № 3. – С. 452–460.

6. Papisov, I. M. On recognition phenomena in polymer-minute particle interactions and pseudo-matrix processes / I. M. Papisov, A. A. Litmanovich // Colloids Surf. A. – 1999. – Vol 151. – P. 399–408.

7. Новаков, И. А. Об образовании поликомплексов на основе полиакриламида и солей алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2003. – Т. 45, № 8. – С. 1340–1344.

8. Новаков, И. А. Исследование свойств водных растворов полимер-коллоидных комплексов полиакриламида и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Пастухов, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 73–77.

9. Новаков, И. А. Исследование состава полимер-коллоидных комплексов полиакриламида и полигидроксохлорида алюминия / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2007. – Т. 49, № 5. – С. 912–915.

10. Новаков, И. А. Исследование комплексообразования полиакриловой кислоты с поликатионами алюминия в процессе их образования / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, Е. В. Рыбакова // Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 5) – С. 150–154.

11. Новаков, И. А. Взаимодействие золя полигидроксохлорида алюминия с натриевой солью поли-4-винилбензолсульфокислоты / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, Е. В. Рыбакова // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 668–673.

12. Formation of polymer-colloid complexes of aluminosilicate particles with poly(acrylic acid) and its copolymers with acrylamide / I. A. Novakov, Ph. S. Radchenko, A. S. Ozerin, E. V. Rybakova, S. S. Radchenko // Colloid & Polymer Science. – 2011. – Vol. 289, No. 11 / July 2011. – P. 1197–1203.

13. Interaction of aluminosilicate particles with weakly charged cationic polyelectrolytes / S. S. Radchenko, I. A. Novakov, Ph. S. Radchenko, Le Van Cong, A. S. Ozerin, P. S. Zel'tser // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol. 121, Issue 1. – P. 475–482.

14. Жук, Д. С. Успехи химии полиэтиленмина / Д. С. Жук, П. А. Гембицкий, В. А. Каргин // Успехи химии. – 1965. – Т. 34, Вып. 7. – С. 1263–1271.

15. Гембицкий, П. А. Полиэтиленмин / П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин. – М.: Наука. – 1971. – 244 с.

REFERENCES

1. Laine, R. M. Organic Inorganic Hybrid Materials-2000 / R. M. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker, E. Giannelis Eds. // Materials Research Society. – Warrendale, PA. – 2000. – Vol. 628.
2. Pomogajlo, A. D. Sintez i interkaljacionnaja ximija gibridnyx organo-neorganicheskix kompozitov / A. D. Pomogajlo // Vysokomolekuljarnye soedinenija. – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1318–1351. [in Russian]
3. Suzdalev, I. P. Fiziko-ximija nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov / I. P. Suzdalev. – M.: KomKniga, 2005. – 352 s. [in Russian]

4. *Pomogajlo, A. D.* Nanochasticy metallov v polimerax / A. D. Pomogajlo, A. S. Rozenberg, I. E. Ufljand. – M.: Ximija, 2000. – 672 s. [in Russian]
5. Flokuljacija i stabilizacija kolloidnogo kremnezema sinteticheskimi poliehktrolitami / V. A. Kasaikin [i dr.] // *Vysokomolekuljarnye soedinenija*. – Ser. A. – 1986. – T. 48. – № 3. – С. 452–460. [in Russian]
6. *Papisov, I. M.* On recognition phenomena in polymer-minute particle interactions and pseudo-matrix processes / I. M. Papisov, A. A. Litmanovich // *Colloids Surf. A*. – 1999. – Vol 151. – P. 399–408. [in Russian]
7. *Novakov, I. A.* Ob obrazovanii polikompleksov na osnove poliakrilamida i solej aljuminija / I. A. Novakov, F. S. Radchenko, I. M. Papisov // *Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serija A i Serija B*. – 2003. – T. 45, № 8. – С. 1340–1344. [in Russian]
8. Issledovanie svojstv vodnyx rastvorov polimer-kolloidnyx kompleksov poliakrilamida i poligidroksohlorida aljuminija / I. A. Novakov, F. S. Radchenko, A. S. Pastuxov, I. M. Papisov // *Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serija A i Serija B*. – 2005. – T. 47, № 1. – С. 73–77. [in Russian]
9. *Novakov, I. A.* Issledovanie sostava polimer - kolloidnyx kompleksov poliakrilamida i poligidroksohlorida aljuminija / I. A. Novakov, F. S. Radchenko, I. M. Papisov // *Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serija A i Serija B*. – 2007. – T. 49, № 5. – С. 912–915. [in Russian]
10. Issledovanie kompleksoobrazovanija poliakrilovoj kisloty s polikationami aljuminija v processe ix obrazovanija / I. A. Novakov, F. S. Radchenko, A. S. Ozerin, E. V. Rybakova // *Izv. VolgGTU. Serija «Ximija i texnologija ehlementoorganicheskix monomerox i polimernyx materialov»*. Vyp. 5: mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2008. – № 1. – С. 150–154. [in Russian]
11. Vzaimodejstvie zolja poligidroksohlorida aljuminija s natrievoj solju poli-4-vinilbenzolsulfokisloty / I. A. Novakov, F. S. Radchenko, A. S. Ozerin, E. V. Rybakova // *Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serija A i Serija B*. – 2011. – T. 53, № 5. – С. 668–673. [in Russian]
12. Formation of polymer-colloid complexes of aluminioxane particles with poly(acrylic acid) and its copolymers with acrylamide / I. A. Novakov, Ph. S. Radchenko, A. S. Ozerin, E. V. Rybakova, S. S. Radchenko // *Colloid & Polymer Science*. – 2011. – Vol. 289, № 11 / July 2011. – P. 1197–1203.
13. Interaction of aluminioxane particles with weakly charged cationic polyelectrolytes / S. S. Radchenko, I. A. Novakov, Ph. S. Radchenko, Le Van Cong, A. S. Ozerin, P. S. Zel'tser // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 121, Issue 1. – P. 475–482.
14. *Zhuk, D. S.* Uspexi ximii poliehtilenimina / D. S. Zhuk, P. A. Gembickij, V. A. Kargin // *Uspexi ximii*. – 1965. – T. 34, Vyp. 7. – S. 1263–1271. [in Russian]
15. *Gembickij, P. A.* Poliehtilenimin / P. A. Gembickij, D. S. Zhuk, V. A. Kargin. – M.: Nauka. – 1971. – 244 s. [in Russian]

F. S. Radchenko, A. S. Ozerin, O. A. Krotikova, E. V. Kolesnichenko

INTERACTION REGULARITY OF POLYETHYLENEIMINE WITH SILVER IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. The work objective is a study of interaction regularity silver ions with macromolecules of polyethyleneimine in aqueous solutions. Defined maximum compositions and the values of dissociation constants of PEI- Ag^+ and PEI- H^+ . Was demonstrated that competitive interaction over the functional groups of polyethyleneimine between hydrogen ions and silver ions shifts the chemical equilibrium towards the formation of the protonated form of polyethyleneimine.

Keywords: silver ions, polyethylene, polycomplex.

УДК: 678.01:537

K. A. Королев, В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков

СИНТЕЗ ПРИВИТОГО ПОЛИ-2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-1-ОКСИПИПЕРИДИНМЕТАКРИЛАТА НА ПОВЕРХНОСТИ ИТО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТОД-АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: bryuzgin_e@mail.ru

На поверхности ИТО методом поверхностно иницированной радикальной полимеризации с переносом атома получено привитое полимерное покрытие на основе поли(2,2,6,6-тетраметил-1-оксипиперидинметакрилата). Модифицированный субстрат исследовали методами РФЭС, СЭМ, АСМ и серией электрохимических анализов. Электрическая емкость модифицированной поверхности составляет $5,01 \text{ мКл/см}^2$ при расчетной толщине привитого покрытия 46 нм.

Ключевые слова: редокс полимеры, привитые полимерные покрытия, радикальная полимеризация с переносом атома, катод-активные материалы.

В последнее время большой интерес исследователей проявляется к изучению окислительно-восстановительных (редокс) полимеров в свя-

зи с перспективой их применения в электрод-активных материалах [1, 2, 3]. Преимущества редокс полимеров состоит в том, что они являются механически гибкими, более экологически чистыми, чем основные компоненты хими-

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2407.2014.3

ческих источников тока, и их потребительские свойства можно настроить на стадии синтеза [4]. Среди редокс полимеров поли(2,2,6,6-тетраметил-1-оксиперидинметакрилат) (поли-ТОПМ) является одним из перспективных катод-активных материалов [5], основой которого является полиметакрилат с привитыми 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) группами. Радикал $=\text{NO}\cdot$, входящий в состав ТЕМПО, химически стабилен и может существовать длительное время [6] благодаря высокой степени делокализации неспаренного электрона на атомах азота и кислорода, а также его стерической затрудненности. Поли-ТОПМ способен к быстрому переносу электронов и обладает высоким коэффициентом диффузии, что приводит к высокой скорости заряда-разряда, то есть перехода от ТЕМПО к оксоаммониевому катиону (схема 1). Кроме того, процесс окисления-восстановления является обратимым, что позволяет проводить разработку вторичных источников тока.

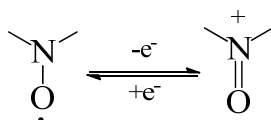


Схема 1. Окислительно-восстановительные переходы

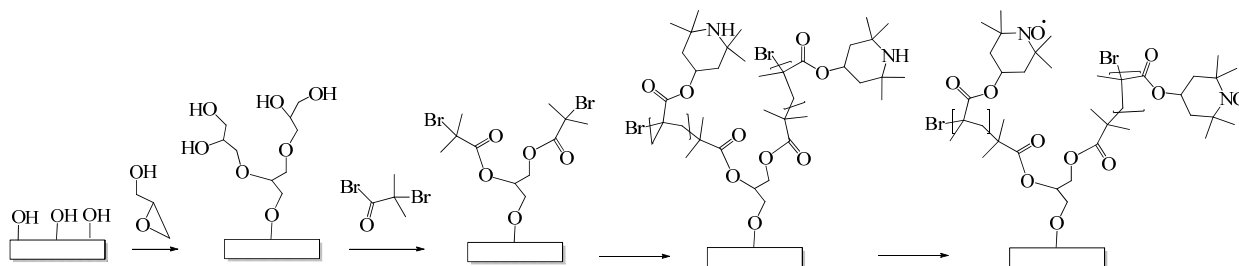


Схема 2. Модификация поверхности ИТО по методу «привитие от»

Целью исследования является синтез методом поверхностно-инициированной радикальной полимеризации с переносом атома привитого покрытия на основе поли-ТОПМ на поверхности ИТО с высокой локальной концентрацией неспаренных электронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве субстратов использовали образцы оксида индия и олова/стекло (ИТО), 10 Ω (ohm), 1500 Å (150 nm) (оксида индия (III) 90 %, оксида олова (IV) 10 %), в виде пластинок прямоугольной формы 12×12 мм. В исследовании использовались следующие реактивы: 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидилметакри-

лат (ТМПМ), >98,0 %, тетрабутиламмоний перхлорат, >98,0 %, 4-диметиламинопиридин (ДМАП), >99,0 % фирмы TCI; 3-хлорпероксибензойная кислота (мХПБК), >77 %, глицидол, 96 %, триэтиламин, ≥99,5 %, бромид меди (I), >99,0 %, 4,4-динонил-2,2-бипиридин (дНБП), 97 % фирмы «Aldrich»; α-бромизобутирил бромид (БиББ), 98 % фирмы «Acros».

Поли-ТОПМ способен растворяться в большинстве органических растворителей [7], применяемых в качестве компонента для электролита, что отрицательно влияет на плотность энергии, производительность и жизненный цикл батареи. Для предотвращения растворения редокс-полимеров в органических электролитах применяется метод сшивания или закрепления на поверхности субстратов, таких как кремний, золото, оксид индия-олова (ИТО) [8–10]. Последний получил большую популярность в электротехнической промышленности благодаря комплексу уникальных свойств, например, оптическая прозрачность и электропроводность.

Методы модификации поверхности позволяют закреплять полимеры при помощи сил Ван-дер-Ваальса, электростатических взаимодействий, водородных и ковалентных связей [11, 12]. Для получения стабильного покрытия, ковалентно закрепленного на поверхности субстрата, существует несколько методов [13, 14], одним из которых является «привитие от» (схема 2). Сущность метода заключается в закреплении на поверхности субстрата инициатора полимеризации как на поверхностные функциональные группы, так и на «якорные» с последующим синтезом привитых полимерных цепей. В данном методе нашли широкое применение силаны [15], фосфоновые кислоты [16] и многие другие соединения.

Закрепление якорного слоя на поверхности ИТО. В глицидол помещали пластинку ИТО, предварительно очищенную химически чистым изопропанолом в ультразвуковом поле с частотой колебаний 100 кГц в течение 10 мин и плазмой низкого давления в среде кислорода (100 Вт), таким образом, чтобы верхняя грани-

ца раздела фаз глицидола превышала на 3–5 мм границу ИТО. Затем выдерживали при температуре 110 °С в течение 10 мин, после чего пластинку промывали ацетоном и сушили при комнатной температуре.

Закрепление α -бромоизобутирил бромида на поверхности ИТО. Пластинку ИТО с предварительно закрепленным глицидолом помещали в 3 мл хлороформа, в который последовательно добавляли ДМАП (0,00603 г), БиББ (0,0049 мл), триэтиламин (0,0598 мл). Затем пластинку выдерживали при 0 °С в течение первого часа и 24 ч при комнатной температуре, после чего пластинку промывали ацетоном и сушили при комнатной температуре.

Привитая полимеризация ТМПМ на поверхности ИТО по методу ATRP. Полимеризацию на поверхности ИТО проводили в N,N-диметилформамиде (ДМФ) при 70 °С, в качестве катализатора использовали бромид меди (I) и лиганд дНБП. Концентрация мономера в растворе 2,5 моль/л, а мольное соотношение компонентов мономер(М):лиганд(Л): катализатор(К) составляло $[M]_0:[L]_0:[K]_0=125:2:1$.

Пластинку ИТО после обработки БиББ помещали в раствор, содержащий 1,69 г ТМПМ, 0,0088 г бромида меди (I) и 0,0187 г дНБП в 3 мл ДМФ, продували аргоном 10 мин, закрывали и помещали в термостат на 24 ч при температуре 70 °С. Затем пластинку вынимали, несколько раз промывали ацетоном и сушили при комнатной температуре.

Для получения поли-ТМОПМ из прекурсора поли-ТМПМ использовали мХПБК для окисления $=NH$ до $=NO$. Пластинку ИТО с привитым полимерным покрытием помещали в дихлорметан (2 мл) с растворенной мХПБК (0,0234 г), выдерживали в течение 1 ч, промывали ацетоном и сушили под вакуумом при комнатной температуре.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования химического состава модифицированных поверхностей проводили мето-

дом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии JPS-9010 TR фирмы «JEOL» (Япония) со сфокусированным монохроматическим излучением Mg K α (1253,6 эВ), при остаточном давлении не более 10^{-8} Па. Значения энергии связи основных уровней определены относительно уровня 1s углерода с энергией 284,6 эВ.

Для исследования морфологии модифицированных поверхностей использовали полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп S-4300 от «Hitachi High-Tech Fielding Corporation» и сканирующий зондовый микроскоп «Dimension 3100» («Veeco Instruments») при атмосферных условиях в полуконтактном режиме с использованием зондов NSG01 (NT-MDT) с радиусом кривизны острия около 10 нм.

Электрохимические исследования проводили с использованием потенциостата «PGSTAT128N» фирмы «Autolab». Пластинка ИТО с привитым полимером использовалась как рабочий электрод, Pt проволока и Ag/AgCl в качестве контр-электрода и электрода сравнения соответственно. Все вольтамперограммы были пересчитаны по окислительно-восстановительному потенциалу ферроцен/ферроцениум. В качестве фонового электролита использовался 0,1 М раствор тетрабутиламмоний перхлората в ацетонитриле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение химического состава поверхности ИТО после закрепления глицидола, БиББ и синтеза поли-ТМПМ методом поверхностно-инициированной радикальной полимеризации с переносом атома можно проследить методом РФЭС (рис. 1). Полученные спектры C1s для образцов ИТО/глицидол, ИТО/глицидол/БиББ, ИТО/глицидол/БиББ/поли-ТМПМ указывают на увеличение концентрации углерода на поверхности. Спектр C1s указывает на наличие нескольких состояний атомов углерода с энергиями связи 283,9 эВ (C-C), 285,2 эВ (C-N).

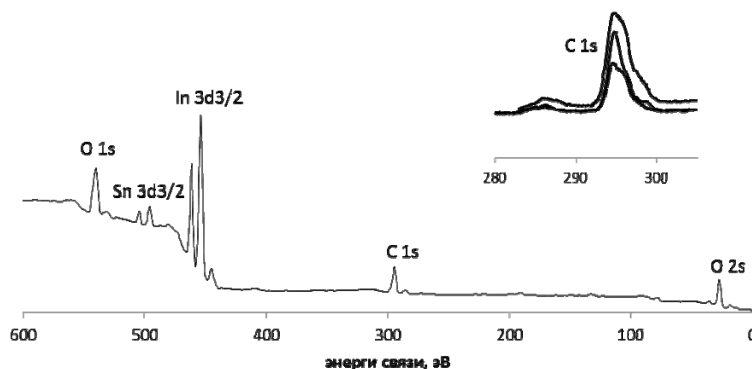


Рис. 1. Обзорный спектр и спектр C 1s, полученные при анализе композиций ИТО/глицидол, ИТО/глицидол/БиББ, ИТО/глицидол/БиББ/поли-ТМПМ

Спектры N1s не прослеживаются на образцах за исключением ИТО/глицидол/БиББ/поли-ТМПИМ, спектр состоит из двух пиков 399,5 и 401,6, что свидетельствует о наличии двух форм аминогруппы $=NH$ и $=NH_2^+$ (протонированная форма). Данные спектра N1s хорошо согласуются с литературными данными.

Морфологию поверхности ИТО с привитыми полимерными цепями поли-ТМПИМ оценивали методом СЭМ. Как видно из рис. 2, по-

верхность немодифицированного ИТО имеет чешуйчатую структуру плотной упаковки, по сравнению с ней (рис. 2, б, в) ИТО с привитыми полимерными слоями обладает более развитой морфологией поверхности. Контраст фотографий модифицированной поверхности отличается от исходной, это свидетельствует о разности плотностей материалов на изучаемом субстрате, что также доказывает наличие привитого полимерного покрытия.

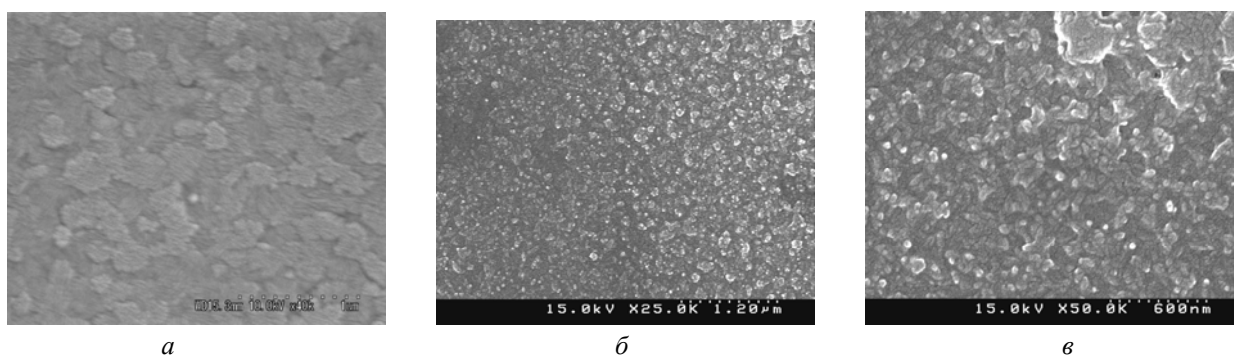


Рис. 2. СЭМ изображения:

а – чистая поверхность ИТО $\times 40000$; б – модифицированная поли-ТМПИМ $\times 25000$; в – модифицированная поли-ТМПИМ $\times 50000$

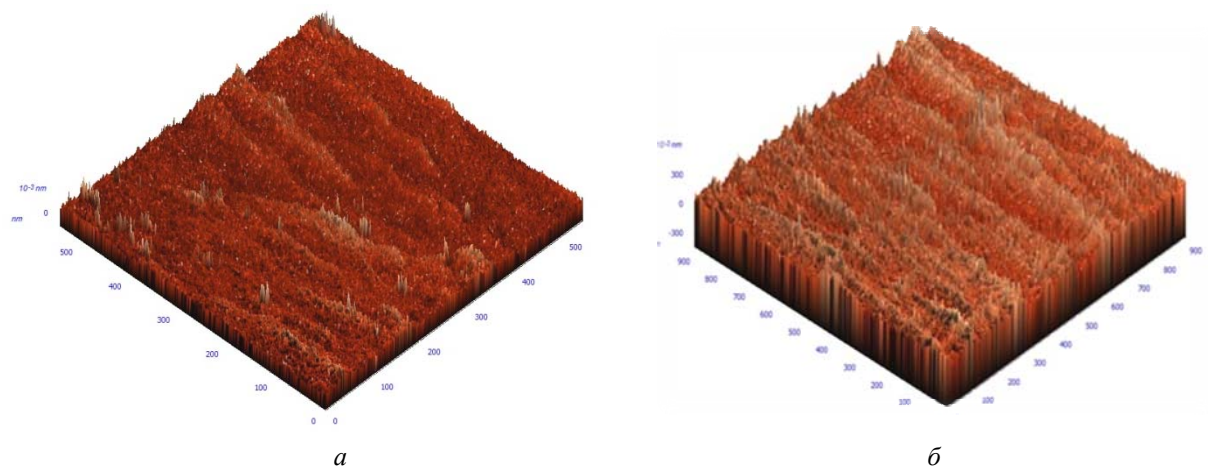


Рис. 3. АСМ-изображения:

а – поверхность чистого ИТО, шероховатость 100 нм; б – поверхность ИТО, модифицированного поли-ТМПИМ, шероховатость 300 нм. Область сканирования 25 мкм^2

Изучение методом АСМ модифицированной поверхности ИТО (рис. 3) показало существенное изменение ее шероховатости. По сравнению с чистым ИТО, шероховатость модифицированной поверхности составляет до 300 нм.

Для изучения влияния процесса окисления на электрохимические свойства привитого покрытия использовали различное время окисления (до 1 ч с интервалом 10 мин). Как видно из

рис. 4, при времени окисления 10 мин электрическая емкость образца составляет $3,05 \text{ мКл/см}^2$, при увеличении времени на 10 мин электрическая емкость возрастает до $5,01 \text{ мКл/см}^2$.

Данное явление вызвано наличием неокисленных сегментов поли-ТМПИМ вблизи поверхности, когда время окисления недостаточно для диффузии мХПБК вглубь полимерного покрытия (схема 3).

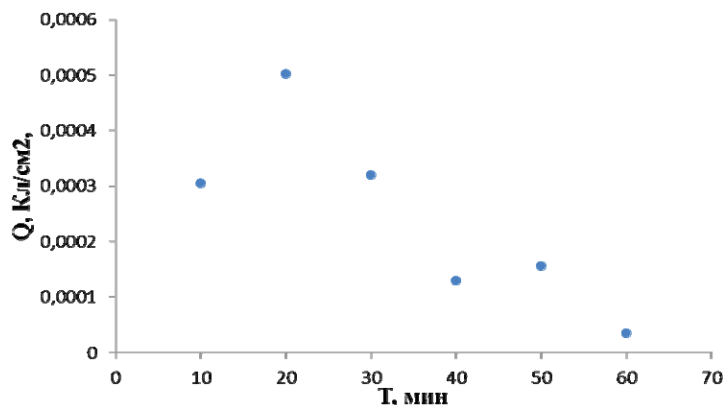


Рис. 4. Зависимость электрической емкости от времени окисления образцов

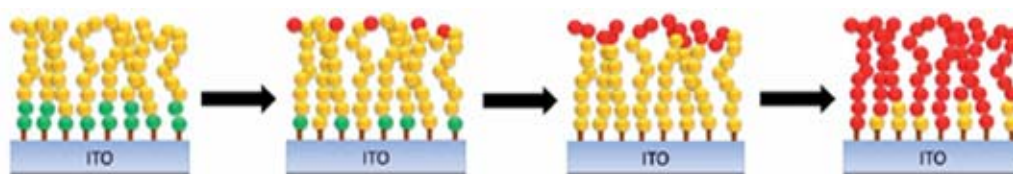


Схема 3. Процесс окисления привитого полимерного покрытия ● – неокисленный (N-H форма),
 ● – окисленный (N-O• форма), ● – постокисленный

Таким образом, при увеличении времени можно достичь полного окисления привитых полимерных цепей. Однако было обнаружено, что при дальнейшем увеличении времени электрическая емкость каждого следующего образца постепенно снижается. Вероятно, это связано с дальнейшим взаимодействием мХПБК с ТЕМПО и образованием устойчивого соединения, которое не способно участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

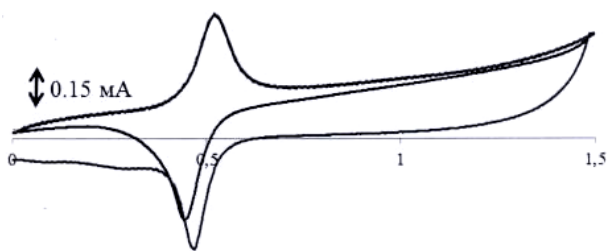


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма привитого поли-ТМОПМ на поверхности ИТО по методу «привитие от» для образца с временем окисления 10 мин — и 20 мин —

Синтезированный на поверхности ИТО поли-ТМОПМ участвует в процессе переноса электронов, о чем свидетельствуют пики окисления-восстановления на циклической вольтамперограмме (рис. 5). Разделение пиков для образцов с временем окисления 10 и 20 мин находится в пределах 0,15 В, что свидетельствует о протекании окислительно-восстановительных реакций с высокой скоростью.

Максимально допустимая толщина привитых редокс-полимерных покрытий, способных участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, по последним данным, составляет ≈ 150 нм. Привитое полимерное покрытие, полученное по методу «привитие от», составляет ≈ 46 нм, что дает ощутимый запас для наращивания молекулярной массы путем увеличения времени полимеризации и, как следствие, увеличение электрохимических параметров.

Таким образом, модифицирование поверхности ИТО привитым поли-ТМОПМ по методу «привитие от» позволяет получить редокс-покрытие с электрической емкостью 5,01 мКл/см² при расчетной толщине привитого покрытия 46 нм. Выявлено, что стадия окисления поли-ТМПП имеет критическое воздействие на покрытие и ограничена 20 мин, после которых наблюдается ухудшение электрохимических показателей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. J. K. Feng. Polytriphenylamine: A high power and high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries/ J. K. Feng Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang, J.// Power Sources – 2008. – V. 177. – P.199–204.
2. M. Yao. High-capacity organic positive-electrode material based on a benzoquinone derivative for use in rechargeable lithium batteries/ M. Yao H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai and K. Yasuda// J. Power Sources – 2010. – V. 195. – P. 8336–8340.
3. M. Baibarac. Poly(N-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their application to recharge-

- able lithium batteries/ M. Baibarac, M. Lira-Cantu, J. Oro Sol, I. Baltog, N. Casan-Pastor, P. Gomez-Romero/ *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67. – P. 2556–2563
4. Y. Morita. Organic tailored batteries materials using stableopen-shell molecules with egeneratefrontier orbitals/ Y. Morita [and others] // *Nature materials* – 2011. – V. 10. – P. 947–951.
5. Colin, J. Synthesis of Poly(4-methacryloyloxy-TEMPO) via Group-Transfer Polymerization and Its Evaluation in Organic Radical Battery, Lucienne Bugnon/ Colin J. [and others] // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 2910–2914.
6. H. Nishide. Organic Radical Battery/ H. Nishide, T. Suga// *The Electrochemical Society Interface.* – 2005. – V. 14. – P. 32–36.
7. Yu-Hsuan, W. Patterned nitroxide polymer brushes for thin-film cathodes in organic radical batteries/ Yu-Hsuan W. [and others] // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 1249–1251.
8. Kenichi Oyaizu. Nernstian Adsorbate-like Bulk Layer of Organic Radical Polymers for High-Density Charge Storage Purposes/ Kenichi Oyaizu [and others] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 14459–14461.
9. Takeshi, I. Nitroxide polymer networks formed by Michael addition: on site-cured electrode-active organic coating/ Takeshi I. [and others] // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 3475–3477.
10. Hsiao-Chien, L. Nitroxide polymer brushes grafted onto silica nanoparticles as cathodes for organic radical batteries/ Hsiao-Chien L. [and others] // *Journal of Power Sources.* – 2011. – V. 196. – P. 8098–8103.
11. Brjuzgin, E. V. Privitye polimernye sloi dlja upravleniya liofil'nymi svojstvami poverhnosti aljuminija / E.V. Brjuzgin, A.S. Lapshina, A.V. Navrockij // *Zh. prikl. himii.* – 2009. – T. 82. – № 12. – S. 2065–2068.
12. J. Draper. Mixed polymer brushes by sequential polymer addition: anchoring layer effect/ J. Draper [and others] // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 4064–4075.
13. Viktor, K. Hydrophobic Modification of Polymer Surfaces via “Grafting to” Approach/ Viktor K. [and others] // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics.* – 2007. – V. 6. – P. 137–154.
14. S. Minko. Grafting on Solid Surfaces: “Grafting to” and “Grafting from” Methods/ S. Minko// *Polymer Surfaces and Interfaces.* – 2008. – P. 215–234.
15. T. Hyakutake. Poly(N-isopropylacrylamide) grafting on aluminium to actively switch its surface drag in water / T. Hyakutake, A.V. Navrotsky, K. Morita, J. Kato, H. Sakaue, I.A. Novakov, H. Nishide // *Polymer International.* – 2010. – V. 59. – P. 1436–1440.
16. M. Tchoul. Assemblies of Titanium Dioxide-Polystyrene Hybrid Nanoparticles for Dielectric Applications/ M. Tchoul [and others] // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 1749–1759.
2. M. Yao. High-capacity organic positive-electrode material based on a benzoquinone derivative for use in rechargeable lithium batteries/ M. Yao H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai and K. Yasuda // *J. Power Sources* – 2010. – V. 195. – P. 8336–8340.
3. M. Baibarac. Poly(N-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their application to rechargeable lithium batteries/ M. Baibarac, M. Lira-Cantu, J. Oro Sol, I. Baltog, N. Casan-Pastor, P. Gomez-Romero/ *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67. – P. 2556–2563
4. Y. Morita. Organic tailored batteries materials using stableopen-shell molecules with egeneratefrontier orbitals/ Y. Morita [and others] // *nature materials.* – 2011. – V. 10. – P. 947–951.
5. Colin, J. Synthesis of Poly(4-methacryloyloxy-TEMPO) via Group-Transfer Polymerization and Its Evaluation in Organic Radical Battery, Lucienne Bugnon/ Colin J. [and others] // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 2910–2914.
6. H. Nishide. Organic Radical Battery/ H. Nishide, T. Suga// *The Electrochemical Society Interface.* – 2005. – V. 14. – P. 32–36.
7. Yu-Hsuan, W. Patterned nitroxide polymer brushes for thin-film cathodes in organic radical batteries/ Yu-Hsuan W. [and others] // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 1249–1251.
8. Kenichi Oyaizu. Nernstian Adsorbate-like Bulk Layer of Organic Radical Polymers for High-Density Charge Storage Purposes/ Kenichi Oyaizu [and others] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 14459–14461.
9. Takeshi, I. Nitroxide polymer networks formed by Michael addition: on site-cured electrode-active organic coating / Takeshi I. [and others] // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 3475–3477.
10. Hsiao-Chien, L. Nitroxide polymer brushes grafted onto silica nanoparticles as cathodes for organic radical batteries/ Hsiao-Chien L. [and others] // *Journal of Power Sources.* – 2011. – V. 196. – P. 8098–8103.
11. Brjuzgin, E. V. Privitye polimernye sloi dlja upravleniya liofil'nymi svojstvami poverhnosti aljuminija / E.V. Brjuzgin, A.S. Lapshina, A.V. Navrockij // *Zh. prikl. himii.* – 2009. – T. 82. – № 12. – S. 2065–2068. [in Russian]
12. J. Draper. Mixed polymer brushes by sequential polymer addition: anchoring layer effect/ J. Draper [and others] // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 4064–4075.
13. Viktor, K. Hydrophobic Modification of Polymer Surfaces via “Grafting to” Approach/ Viktor K. [and others] // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics.* – 2007. – V. 6. – P. 137–154.
14. S. Minko. Grafting on Solid Surfaces: “Grafting to” and “Grafting from” Methods / S. Minko // *Polymer Surfaces and Interfaces.* – 2008. – P. 215–234.
15. T. Hyakutake. Poly(N-isopropylacrylamide) grafting on aluminium to actively switch its surface drag in water / T. Hyakutake, A.V. Navrotsky, K. Morita, J. Kato, H. Sakaue, I.A. Novakov, H. Nishide // *Polymer International.* – 2010. – V. 59. – P. 1436–1440.
16. M. Tchoul. Assemblies of Titanium Dioxide-Polystyrene Hybrid Nanoparticles for Dielectric Applications / M. Tchoul [and others] // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 1749–1759.

REFERENCES

1. J. K. Feng. Polytriphenylamine: A high power and high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries/ J. K. Feng Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang, J. // *Power Sources* – 2008. – V. 177. P.199–204.

K. A. Korolev, V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov

SYNTHESIS OF GRAFTED POLY-2,2,6,6-TETRAMETHYL-1-OXYPIPERIDINMETHACRYLATE ON THE ITO SURFACE TO OBTAIN A CATHODE ACTIVE MATERIAL

Volgograd State Technical University

Abstract. The grafted polymer coating on the basis of poly-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxypiperidin-methacrylate) has been obtained on the ITO surface by using of surface-initiated atom transfer radical polymerization. Modified substrates were investigated by XPS, SEM, AFM and electrochemical analysis. Capacity of the modified surface is 5.01 mC/cm² and calculated thickness of the grafted layer is 46 nm.

Keywords: redox polymers, grafted polymer coatings, atom transfer radical polymerization, cathode active material.

УДК 678.7-13:[669.71:541.183]

*В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, Е. И. Бологова, К. А. Королев, О. В. Дворецкая,
А. В. Навроцкий, И. А. Новаков*

СИНТЕЗ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНО-ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vicklimov@gmail.com

Показана возможность получения адаптивного полимерного покрытия на поверхности алюминия на основе поли-N-изопропилакриламида методом поверхностно-инициированной полимеризации с переносом атома. Получено полимерное покрытие с обратимым изменением контактного угла смачивания от 10 до 93° в интервале температур 20–42 °С.

Ключевые слова: алюминий, полимерные покрытия, поли-N-изопропилакриламид, смачиваемость, термочувствительность.

В настоящее время интенсивно развивается область химии, связанная с модификацией поверхностей полимерами различной природы для придания особых свойств [1]. Привитые полимерные слои способны избирательно изменять некоторые свойства поверхности подложки: адгезию, смачиваемость, трибологические свойства, не затрагивая при этом параметры субстрата в целом [1, 2].

Смачиваемость – важное свойство, зависящее как от природы поверхности, так и от химического состава приповерхностного слоя и микроструктуры поверхности [5]. Особый интерес привлекает получение поверхностей, модифицированных полимерами адаптивной природы, позволяющими контролировать параметры смачивания. Адаптивные покрытия с регулируемой смачиваемостью могут быть использованы в разработке микро- и нанофлюидных устройств, самоочищающихся и антиконденсационных поверхностей [1–4], а также для работы с биологическими объектами.

Для придания адаптивных свойств поверхности алюминия получали полимерные покрытия на основе поли-N-изопропилакриламида (поли-N-иПААм) методом контролируемой радикальной полимеризации. Поли-N-иПААм является одним из наиболее изученных полимеров, обладающих термочувствительными свойствами и близкой к физиологической нижней критической температурой растворения (НКТР) – около 32 °С.

Ранее авторами получены термочувствительные покрытия на поверхности алюминия по методам «привитие к» [6, 7] и «привитие от» [8, 9]. Актуальным остается вопрос увеличения

термочувствительности покрытия с достижением гидрофобного состояния в узком температурном интервале. Для этого предложено использовать поверхностно-инициированную полимеризацию с переносом атома с применением различных якорных блоков. Таким образом, целью работы является получение термочувствительных полимерных покрытий на поверхности алюминия для управления смачиваемостью в узком температурном диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В работе использовались следующие реактивы: N-изопропилакриламид (N-иПААм), 99 %; глицидол, 98 %; 3-аминопропилметоксисилан, 95 %; 3-аминопропилфосфоновая кислота, 97 %; 2-бром-2-метилпропионил бромид (БМБ), 98 %; триэтиламин (ТЕА), 98 %; 2,2-бипиридил (БП), 99 %; бромид меди (I) (CuBr), 98 % фирмы «Aldrich»; диметиламинопиридин (ДМАП), 99 % фирмы «TCI» (Japan). Глицидилметакрилат (ГМА) перед использованием перегоняли под вакуумом (18 мм. рт. ст.) при 60 °С. В исследовании использовался алюминий марки А5 ($\omega(\text{Al})=99,5\%$) в виде пластинок прямоугольной формы 10 x 10 мм.

Поверхностно-инициированную полимеризацию проводили по методу ATRP с использованием в качестве якорных блоков глицидола, 3-аминопропилметоксисилана, полиглицидилметакрилата и 2-аминопропилфосфоновой кислоты (см. схему).

а) Синтез якорных блоков на поверхности алюминия. Активирование поверхности алюминия в щелочи проводили по методике, описанной ранее [7, 8].

Закрепление глицидола. Закрепление глицидола на поверхности алюминия проводили по методу, описанному ранее [9].

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2407.2014.3

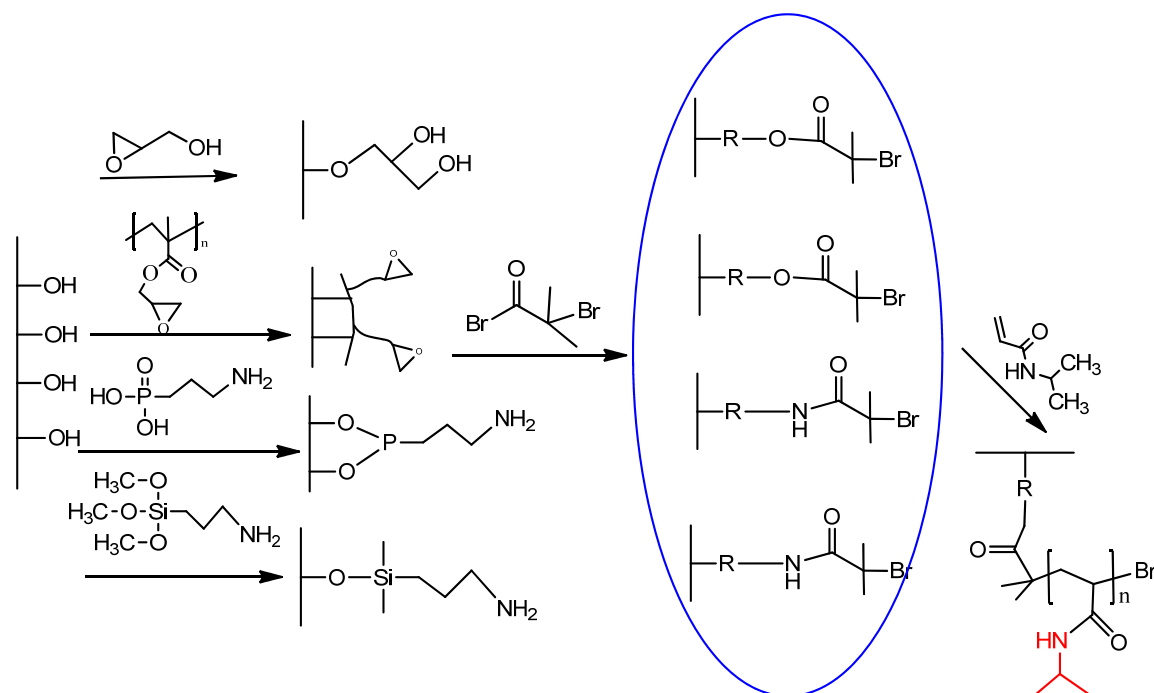


Схема. Поверхностно-иницированная полимеризация N-изопропилакриламида на поверхности алюминия с использованием различных якорных блоков: глицидола, полиглицидилметакрилата, 3-аминопропилфосфоновой кислоты, 3-аминопропилтриметоксисилана

Закрепление полиглицидилметакрилата (ПГМА). Полиглицидилметакрилат получали свободно-радикальной полимеризацией. Полимеризацию проводили с использованием в качестве инициатора азобисизобутиронитрила (ДАК) в 2-бутаноне (концентрация мономера 2 моль/л). Синтез проводили в течение 5 часов при 65 °С, после чего полимер высаживали в избыток гексана и сушили при пониженном давлении.

В 3 %-ный раствор ПГМА в метилэтилкетоне помещали активированные пластины алюминия на 10–15 минут, после чего извлекали и на поверхность наносили дополнительно 50 мкл раствора полимера. Закрепление осуществляли в сушильном шкафу в течение 20–30 минут при температуре 140 °С, после чего образцы отмывали в 2-бутаноне. Данную процедуру повторяли три раза.

Закрепление 3-аминопропилтриметоксисилана. Образцы активированного алюминия помещали на 6 часов в 0,1 М раствор 3-аминопропилметоксисилана в сухом толуоле при 60 °С. Затем отмывали в толуоле в течение 10–15 минут и сушили при комнатной температуре.

Закрепление 3-аминопропилфосфоновой кислоты. Закрепление проводили в растворе 3-аминопропилфосфоновой кислоты в смеси этанола с водой (1:1) (0,01 М) в течение суток при комнатной температуре. Затем обработанные об-

разцы выдерживали при 140 °С в сушильном шкафу в течение 5 часов, отмывали в этаноле и сушили при комнатной температуре.

б) Закрепление инициатора. Закрепление БМБ (50 мкл, 0,39 ммоль) осуществляли в трихлорметане (3 мл) в присутствии ТЕА (60 мкл, 0,43 ммоль) и ДМАП (6 мг, 0,048 ммоль) в течение первого часа при 0 °С и 24 ч при комнатной температуре. Далее пластинки тщательно отмывали в хлороформе и сушили при комнатной температуре.

в) Поверхностно-иницированная полимеризация. Привитие поли-N-изопропилакриламида на поверхность алюминия проводили по методу контролируемой поверхностно-иницированной полимеризации (ATRP) в воде. Исходное соотношение компонентов мономер (M), катализатор (Cat), лиганд (Lig) $[M]:[Cat]:[Lig] = 150:1:2$. Например, перед началом синтеза 2 мл деионизированной воды продували аргоном в течение 15–20 минут. После этого в 1 мл воды готовили раствор каталитического комплекса: бромид меди (I) 0,0019 г (0,0125 ммоль) и 2,2-бипиридин 0,0042 г (0,025 ммоль), а в оставшемся растворителе раствор N-изопропилакриламида 0,2333 г (2 ммоль). Далее в атмосфере аргона смешивали оба раствора, и в полученную смесь помещали образец. Синтез проводили при комнатной температуре в течение 6 часов, после

чего образцы отмывали в течение 10–15 минут в воде.

Для определения контактного угла смачивания модифицированных поверхностей использовали прибор фирмы «DataPhysics» марки OSA 15 ЕС. Измерения проводили в термостатируемой камере при постепенном увеличении температуры с шагом в два-три градуса. Перед измерением образцы выдерживали в течение 10 минут при каждой температуре. Измерения проводили 4–5 раз для каждой точки, расчет осуществляли по методу Юнга-Лапласа с последующим вычислением среднего значения.

Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборах фирмы «FEI» марки «Versa» и «Quanta 3D DualBeam». Сканирование проводили при различном увеличении в режиме естественной среды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химическое привитие является важнейшим способом получения модифицированных поверхностей. Изменение свойств поверхностей происходит с помощью полимеров и блок-сополимеров адаптивной природы. Привитие полимеров к поверхности субстрата может быть осуществлено с помощью ковалентных, водородных, координационных связей, электростатических сил, взаимодействий с переносом заряда, катион-дипольных взаимодействий, а также благодаря их совместному влиянию [11].

Методы контролируемой радикальной полимеризации для синтеза привитых полимеров являются особенно привлекательными, поскольку: позволяют контролировать толщину полимерного покрытия путем изменения времени полимеризации; упрощается процесс очистки поверхности; позволяют контролировать плотность прививки (закрепление различного количества инициатора); возможность создавать разнообразную молекулярную архитектуру, линейные полимеры, гребенчатые сополимеры, сшитые пленки и блок-сополимеры [12].

Существует два основных метода закрепления полимера на поверхности субстрата: «привитие к» и «привитие от». Метод «привитие к» заключается в синтезе полимеров или блок-сополимеров, где наряду с функциональными имеются якорные (реакционноспособные) группы, способные взаимодействовать с компле-

ментарными группами на поверхности, в результате чего образуется ковалентно присоединенный к поверхности слой [12]. Одним из основных недостатков этого метода является небольшая максимальная толщина привитых слоев. В сущности, «привитие к» является самоограничивающимся процессом, поскольку полимерные цепи должны сначала диффундировать через образующийся полимерный слой, чтобы достичь реакционноспособных участков на поверхности [13].

Метод «привитие от» заключается в закреплении на поверхности субстрата инициатора и проведении поверхностно-инициированной полимеризации. Данный метод позволяет достигать высокой плотности прививки ввиду того, что мономеры легче проникают через привитые сегменты, образуются более плотные привитые слои [14].

Для эффективного закрепления инициатора на поверхности алюминия необходимо наличие стабильных гидроксильных либо аминогрупп. При гидроксировании поверхности алюминия в растворе гидроксида натрия образуются слабоактивные гидроксогруппы амфотерной природы, что не приводит к качественному закреплению инициатора БМБ и, как следствие, проведению поверхностно-инициированной полимеризации. Для достижения необходимой толщины полимерного покрытия необходимо предварительно обрабатывать поверхность соединениями с реакционноспособными группами. Поэтому в качестве якорного слоя предложено использовать низкомолекулярные соединения: глицидол, 3-аминопропилметоксисилан, 3-аминопропилфосфоновую кислоту и реакционноспособный полимер – полиглицидилметакрилат, ковалентно взаимодействующие с гидроксильными группами субстрата и содержащие активные спиртовые или аминогруппы (см. схему). Ковалентное закрепление глицидола и ПГМА на поверхности проходит при нагревании за счет раскрытия оксиранового цикла. Наличие стабильных гидроксогрупп позволяет проводить реакцию ацилирования с бромангидридом, который выступает в роли инициатора. В случае 3-аминопропилтриметоксисилана закрепление на поверхности осуществляется за счет взаимодействия метоксильных групп с гидроксогруппами поверхности. Кроме того, метоксогруппы способны к образованию поперечных сшивок между соседними молекулами.

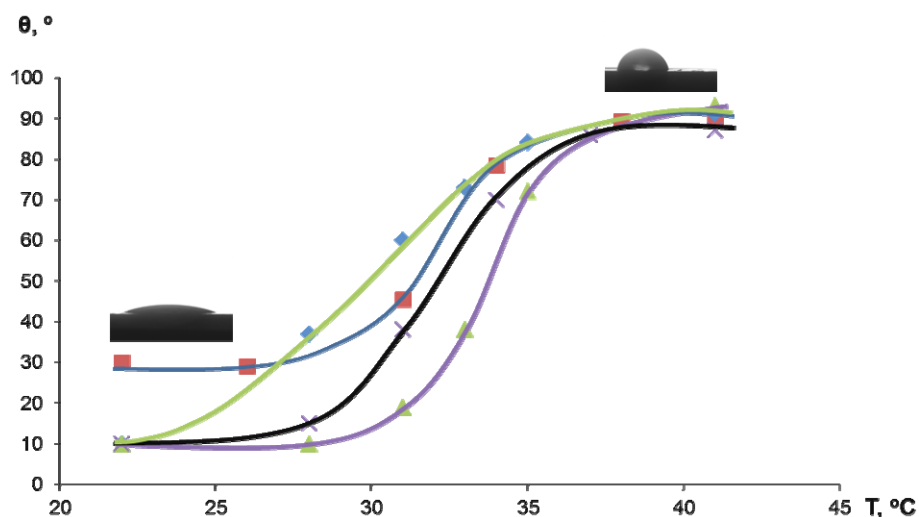


Рис. 1. Зависимость контактного угла смачивания от температуры для поверхности, модифицированной поли-N-изопропилакриламидом с использованием различных якорных блоков:

■ – глицидол; ◆ – 3-аминопропилфосфоновая кислота; x – 3-аминопропилтриметоксисилан; ▲ – полиглицидилметакрилат

Все полученные полимерные покрытия обладают термочувствительными свойствами, наилучший результат достигнут при использовании в качестве якорного слоя полиглицидилметакрилата (рис. 1). В этом случае изменения

контактного угла происходят в наиболее узком температурном интервале, что характерно для полимерных щеток с узким молекулярно-массовым распределением.

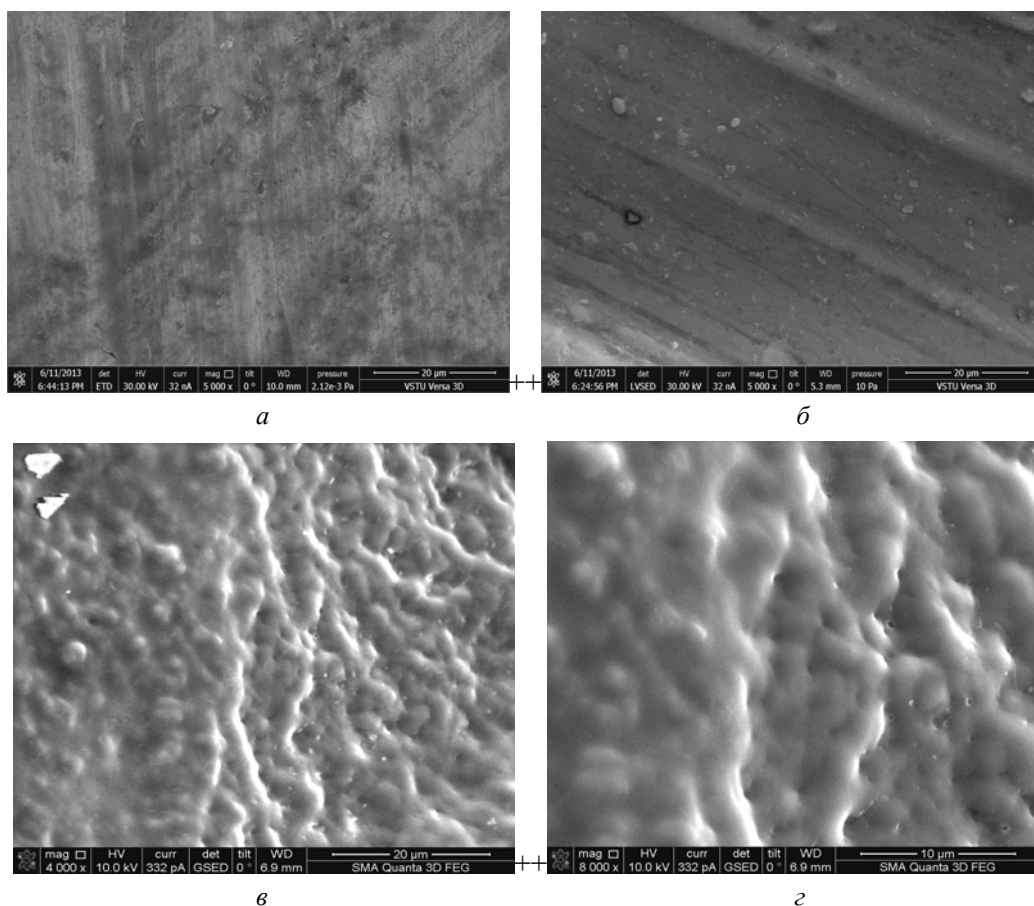


Рис. 2. Фотографии СЭМ:

а – чистый алюминий; б – алюминий, модифицированный ПГМА; в – алюминий с привитым поли-N-ИПААм при увеличении $\times 4000$; г – алюминий с привитым поли-N-ИПААм при увеличении $\times 8000$

Исследование морфологии поверхности модифицированных образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Закрепление полиглицидилметакрилата на поверхности (рис. 2, б) приводит к образованию надмолекулярных образований. В результате проведения поверхностно-инициированной полимеризации видно еще одно изменение микро-

структуры поверхности, которая стала более развитая и шероховатая за счет образования равномерного полимерного покрытия.

В таблице представлена привитая поверхностно-инициированная полимеризация N-изопропилакриламида на поверхности алюминия с использованием различных якорных блоков.

Привитая поверхностно-инициированная полимеризация N-изопропилакриламида на поверхности алюминия с использованием различных якорных блоков

Якорный блок	Время полимеризации N-ИПААм, ч [M]:[Cat]:[Lig]	Выход поли-N-ИПААм, ммоль/м ²	Изменение угла смачивания, °
Полиглицидилметакрилат	6	0,0168	10 - 93
Глицидол		0,0158	34 - 90
3-аминопропилметоксисилан	150:1:2	0,1347	10 - 87
3-аминопропилфосфоновая кислота		0,0163	10 - 91

Использование различных якорных блоков, видимо, приводит к различной плотности прививки, что сказывается на характере отклика модифицированной поверхности и расширении температурного интервала скачка смачивания. Уменьшение НКТР (ниже 32 °C) наблюдается для поли-N-ИПААм, полученного на глицидоле, 3-аминопропилтриметоксисилане и 3-аминопропилфосфоновой кислоте. Данное явление, а также расширение диапазона температурного перехода можно объяснить разницей в длине полимерных цепей и увеличением молекулярно-массового распределения. На основании полученных данных можно заключить, что использование различных якорных блоков позволяет управлять характером смачивания модифицированной поверхности в широких интервалах.

Таким образом, модификация поверхности алюминия поли-N-изопропилакриламидом методом поверхностно-инициированной полимеризации позволила получить стабильные термочувствительные покрытия. Использование различных якорных блоков позволяет управлять характером смачиваемости модифицированных поверхностей. Наиболее резкий переход смачиваемости получен для поли-N-изопропилакриламида, синтезированного с использованием в качестве якорного блока полиглицидилметакрилата: контактный угол изменялся от 10 до 93 ° в интервале температур 20–42 °C.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

2. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77(7). – С. 619–638.

3. Whiting, G. L., Farhan, T. and Huck, W. T. S. Polymer Brushes: Towards Applications, in Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications (eds R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster and J. Rühe), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. 2005.

4. Olivier, A., Meyer F., Raquez j M., Damman P., Dubois Ph.. Surface-initiated controlled polymerization as a convenient method for designing functional polymer brushes: from self-assembled monolayers to patterned surfaces // Prog. Polym. Sci. – 37. – 157–181(2012).

5. S. Lee, T. A. Pascal, W. Koh, G. Brunello, W. Goddard, S. Jang. Deswelling Mechanisms of Surface-Grafted Poly(NIPAAm) Brush: Molecular Dynamics Simulation Approach // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – 116. – 30. – 15974.

6. Брюзгин, Е. В. Привитые полимерные покрытия на поверхности алюминия с комбинированными pH- и термочувствительными свойствами / Е. В. Брюзгин, Т. Н. Ермоцанова, В. М. Рыбецкая, А. В. Навроцкий // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 130–134.

7. Королев, К. А. Модифицирование поверхности алюминия поли-N-изопропилакриламидом для управления лиофильными свойствами / К. А. Королев, К. Такахаси, Е. В. Брюзгин, В. А. Навроцкий, А. В. Навроцкий // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 151–155.

8. Брюзгин, Е. В. Модифицирование поверхности алюминия гидрофильными полимерами / Е. В. Брюзгин, А. С. Лапина, А. В. Навроцкий // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 6). – С. 100–104.

9. Брюзгин, Е. В. Привитые полимерные слои для управления лиофильными свойствами поверхности алюминия / Е. В. Брюзгин, А. С. Лапшина, А. В. Навроцкий // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82. – № 12. – С. 2065–2068.
10. Климов, В. В. Получение высокогидрофобных полимерных покрытий на поверхности алюминия / В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, О. В. Дворецкая, Е. И. Бологова, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолГТУ : межвуз. сб. научн. ст. № 2 / ВолГТУ. – Волгоград, 2013. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8). – С. 151–155.
11. Zhai, L. (2011) Layer-by-Layer Self-Assembled Multilayer Stimuli-Responsive Polymeric Films, in Handbook of Stimuli-Responsive Materials (ed M. W. Urban), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
12. Matyjaszewski, K. Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization. Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials. 2012
13. Zdyrko, B., Luzinov, I. Polymer Brushes by the «Grafting to» Method. Macromol // Rapid Commun. – Vol. 32. – 2011. – P. 859–869.
14. Chin Ming Hui, Joanna Pietrasik, Michael Schmitt, Clare Mahoney, Jihoon Choi, Michael R. Bockstaller, and Krzysztof Matyjaszewski. Surface-Initiated Polymerization as an Enabling Tool for Multifunctional // (Nano-) Engineered Hybrid Materials Chemistry of Materials, 2013.
- proach // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – 116. – 30. – 15974.
6. Brjuzgin, E. V. Privitye polimernye pokrytija na poverhnosti aljuminija s kombinirovannymi rH- i termochuvstvitel'nymi svojstvami / E. V. Brjuzgin, T. N. Ermocanova, V. M. Rybeckaja, A. V. Navrockij // Izvestija Volg-GTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2012. – S. 130–134. (Ser. «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov». Vyp. 9) [in Russian]
7. Korolev, K. A. Modificirovanie poverhnosti aljuminija poli-N-izopropilakrilamidom dlja upravlenija liofil'nymi svojstvami / K. A. Korolev, K. Takahashi, E. V. Brjuzgin, V. A. Navrockij, A. V. Navrockij // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2011. – S. 151–155. (Ser. «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov». Vyp. 8). [in Russian]
8. Brjuzgin, E. V. Modificirovanie poverhnosti aljuminija gidrofil'nymi polimerami / E. V. Brjuzgin, A. S. Lapshina, A. V. Navrockij // Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2009. – S. 100–104. (Ser. «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov». Vyp. 6).
9. Brjuzgin, E. V., Lapshina A.S., Navrockij A.V. Grafted polymer layers for controlling the lyophilic properties of aluminum surface // Zhurn. prikl. himii. – 2009. – Т. 82. – № 12. – S. 2065–2068. [in Russian]
10. Klimov, V. V. Poluchenie vysokogidrofobnyh polimernyh pokrytij na poverhnosti aljuminija / V.V. Klimov, E.V. Brjuzgin, O.V. Dvoreckaja, E.I. Bologova, A.V. Navrockij, I.A. Novakov// Izvestija VolgGTU: mezhvuz. sb. nauchn. st. № 2 / VolgGTU. – Volgograd, 2013. – S. 151–155. (Ser. «Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov». Vyp. 8). [in Russian]
11. Zhai, L. (2011) Layer-by-Layer Self-Assembled Multilayer Stimuli-Responsive Polymeric Films, in Handbook of Stimuli-Responsive Materials (ed M. W. Urban), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
12. Matyjaszewski, K. Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization. Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials. 2012
13. Zdyrko, B., Luzinov, I. Polymer Brushes by the «Grafting to» Method. Macromol // Rapid Commun. – Vol. 32. – 2011. – P. 859–869.
14. Chin Ming Hui, Joanna Pietrasik, Michael Schmitt, Clare Mahoney, Jihoon Choi, Michael R. Bockstaller, and Krzysztof Matyjaszewski. Surface-Initiated Polymerization as an Enabling Tool for Multifunctional // (Nano-)Engineered Hybrid Materials Chemistry of Materials, 2013.

REFERENCES

1. Himija privityh poverhnostnyh soedinenij / pod red. G. V. Lisichkina. – M.: Fizmatlit, 2003. 592 s. [in Russian]
2. Bojnovich, L. B., Emel'janenko A.M. Gidrofobnye materialy i pokrytija: principy sozdaniya, svojstva i primenenie.// Uspehi himii. 2008. T. 77(7). S. 619–638. [in Russian]
3. Whiting, G. L., Farhan, T. and Huck, W. T. S. Polymer Brushes: Towards Applications, in Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications (eds R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster and J. Rühe), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. 2005.
4. Olivier A., Meyer F., Raquez j M., Damman P., Dubois Ph.. Surface-initiated controlled polymerization as a convenient method for designing functional polymer brushes: from self-assembled monolayers to patterned surfaces // Prog. Polym. Sci. – 37. –157–181(2012).
5. S. Lee, T. A. Pascal, W. Koh, G.. Brunello, W.. Goddard, S. Jang. Deswelling Mechanisms of Surface-Grafted Poly(NIPAAm) Brush: Molecular Dynamics Simulation Ap-

*V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, E. I. Bologova, K. A. Korolev, O. V. Dvoretzkaya,
A. V. Navrotsky, I. A. Novakov*

SYNTHESIS OF THERMORESPONSIBLE COATING BY SURFACE-INITIATED POLYMERIZATION ON THE ALUMINUM SURFACE

Volograd State Technical University

Abstract. The possibility of obtaining of adaptive polymer coatings on the aluminum surface on the basis of poly-N-isopropylacrylamide by using of surface-initiated atom transfer polymerization has been demonstrated. Such polymer coatings are capable to reversible change of water contact angle from 10 to 93° in the temperature range 20–42 °C.

Keywords: aluminum, polymer coating, poly-N-isopropylacrylamide, wettability, thermoresponsibility.

УДК 678. 074

*А. Ф. Пучков, С. В. Лапин, М. П. Спиридонова, П. А. Лагутин***ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОТЕКАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В СИСТЕМЕ ОКСИД ЦИНКА, ϵ -КАПРОЛАКТАМ, IPPD****Волжский политехнический институт (филиал)****Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: mspiridonova@list.ru

Показано, что адсорбционное взаимодействие расплава N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамина (IPPD) – ϵ -капролактама на поверхности оксида цинка способствует пролонгирующему влиянию при защите эластомеров от термоокислительного старения и оказывает влияние на кинетику солеобразования оксида цинка с органическими кислотами.

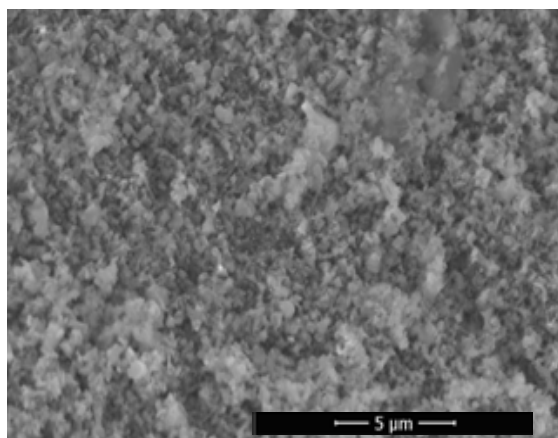
Ключевые слова: диспергирование, эвтектический расплав, вязкость, агломерирование.

Известно [1], что одним из основных недостатков N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамина (IPPD) как противостарителя многофункционального действия является его высокая диффузионная активность, способствующая выпотеванию противостарителя в целом на поверхность резины [2–4]. Затем, при эксплуатации изделия, вследствие сублимации или простого физического уноса, концентрация IPPD в поверхностных слоях резинового изделия уменьшается, как и уменьшается его доля в эластомерной матрице. Чтобы снизить непроизводительный расход противостарителей подобного типа, применяют химические или физические способы, которые уменьшают диффузионную активность. Например, увеличивают углеводородный радикал у атома азота [5], используют специальные «депо» (ими могут быть алюмосиликаты [6]), создают молекулярные комплексы IPPD с противостарителями превентивного действия или комплексные соединения, в лигандной сфере которых, кроме IPPD, могут быть молекулы веществ, защищающих эластомер по разным механизмам [7].

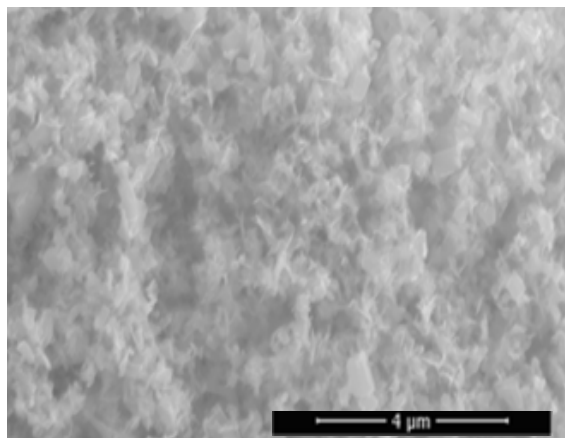
Исследования показали, что при диспергиро-

вании оксида цинка (ZnO) в эвтектическом расплаве с ϵ -капролактамом часть расплава достаточно прочно адсорбируется на поверхности частиц ZnO. Этот факт способствует не только пролонгирующему влиянию расплава на процесс термоокислительного старения эластомеров, но и, как было показано ранее, оказывает влияние на кинетику химических реакций, в частности, солеобразования ZnO с органическими кислотами [8].

Даже после многократного промывания исследуемой дисперсии ацетоном не удастся полностью освободиться от присутствия на поверхности частиц ZnO следов расплава. Об этом, в частности, свидетельствует электронномикроскопический снимок исследуемого объекта (рис. 1, а), на котором большая часть его частиц более темная, чем оставшаяся, и который по этому признаку явно отличается от снимка частиц чистого ZnO (рис. 1, б). Окраску частицам обеспечивает IPPD как представитель вторичных ароматических диаминов, характеризующихся, в свою очередь, именно этим свойством – окрашивать предметы при контакте с ними в темные цвета.



а



б

Рис. 1. Микрофотографии:

а – оксид цинка, диспергированный в расплаве; б – чистый оксид цинка

Промывание исследуемых образцов проводили на фильтре с красной лентой. Через этот фильтр проходят частицы коллоидных размеров. Казалось бы, что частицы чистого ZnO марки БЦОМ, производимого ООО «Эмпилс-цинк» в соответствии с ГОСТ 202-84 и имеющего размеры частиц порядка 0,1 мкм, должны проходить через фильтр, но этого не происходит. После десятикратного порционного промывания ацетоном (каждая порция по 10 мл) масса образцов на фильтре практически не меняется (образцы массой около 1 г взвешивали с точностью до четвертого знака). Следовательно, частицы ZnO агломерируются и не разрушаются при действии на них ацетона.

Напротив, частицы диспергированного ZnO в условиях этого опыта проходят через фильтр, а количество осадка в фильтрате достигает 30–35 %. Агломерированные частицы ZnO можно увидеть в поле зрения оптического микроскопа «Поляр 312», если каплю его однопроцентной ацетоновой дисперсии оставить на предметном

стекле (рис. 2, а). Картина резко меняется для диспергированного ZnO. Его частицы гораздо меньших размеров и в большинстве своем изолированы друг от друга (рис. 2, б). Возможно, что изоляция частиц – это следствие ассоциативного взаимодействия ингредиентов адсорбционного слоя с ацетоном. Изначально в дисперсии ассоциативное взаимодействие препятствует седиментации и слиянию частиц ZnO. На предметном стекле ацетон испаряется, но частицы не способны создать свои крупные агломераты. Возможно, что в исследуемой дисперсии частицы ZnO существуют именно в таком виде. Для полного разрушения их агломератов на отдельные частицы, вероятно, не хватает сдвиговых напряжений, создаваемых в условиях диспергирования рабочими органами жерновой мельницы (диспергирование проводилось на жерновой мельнице типа «СО-116А» до постоянства значений вязкости дисперсии). Лишь часть частиц, как показано выше, достигает коллоидных размеров.

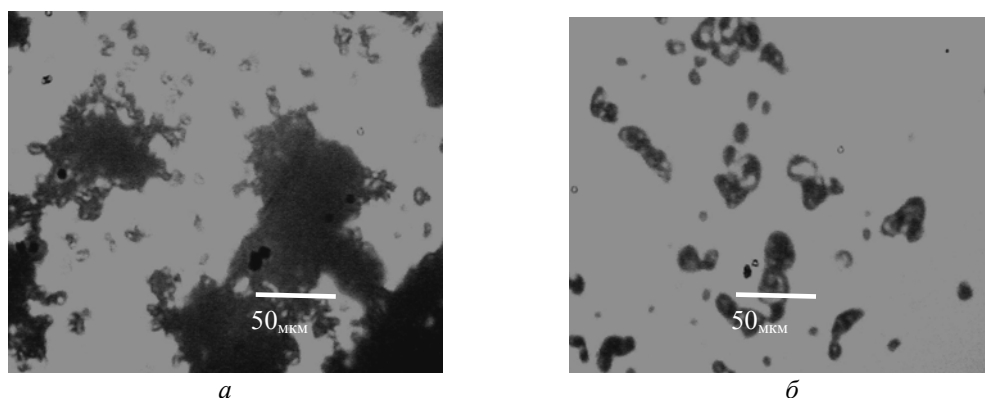


Рис. 2. Микрофотографии:
а – оксид цинка; б – оксид цинка, диспергированный в расплаве

На присутствие в адсорбционном слое, кроме IPPD, ϵ -капролактама указывает его C=O-группа, валентные колебания которой в ИК-спектре (ГОСТ 30131-96) сильно смещены в область низких частот и наблюдаются при 1330 см^{-1} (рис. 3). Однако, как известно [9, 10], колебания этой группы ϵ -капролактама чаще всего можно видеть в области $1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Столь существенное смещение полосы поглощения происходит, вероятно, не столько за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей ϵ -капролактама и находящегося с ним в контакте IPPD, как, главным образом, из-за экранирования карбонильных групп частицами ZnO.

Адсорбция эвтектического расплава на частицах ZnO способна на некоторое время преду-

предить реакцию солеобразования. Об этом свидетельствует значительный индукционный

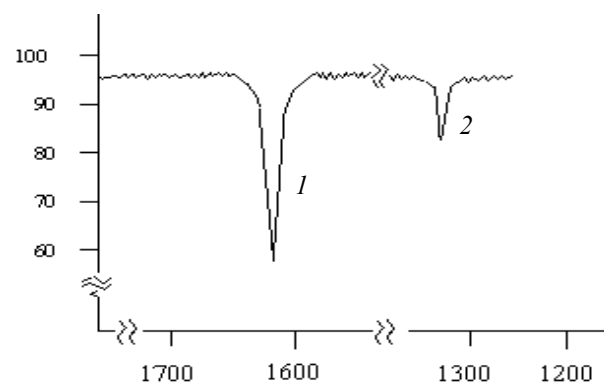


Рис. 3. Положение CO-групп в ИК-Фурье спектре:
1 – ϵ -капролактамы; 2 – адсорбционный слой на частицах ZnO

период на кривой изменения вязкости соли, получаемой во время синтеза диспергированного ZnO с салициловой кислотой (рис. 4, кривая 2). Солеобразование начинается, практически, сразу, когда поверхность частиц ZnO свободна от адсорбционного слоя (рис. 4, кривая 1).

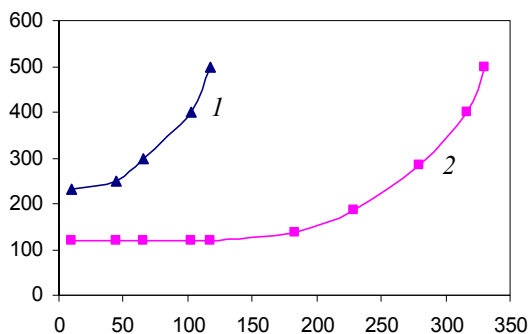


Рис. 4. Изменение вязкости соли во время ее синтеза: 1 – соль с не диспергированным оксидом цинка; 2 – соль с диспергированным оксидом цинка

Таким образом, к факторам, влияющим на протекание химических реакций в системе ZnO, ϵ -капролактam и IPPD, прежде всего следует отнести размер частиц ZnO. Но размер частиц был бы не постоянен в отсутствии адсорбционного слоя, который в данных опытах создается в процессе диспергирования ZnO.

Таблица 1

Состав резиновой смеси

Наименование ингредиентов	Состав, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	
	1	2
Каучук СКД	30,00	30,00
Каучук СКИ-3	70,00	70,00
Сера	2,50	2,50
СульфенамидЦ	1,00	1,00
Стеарин	1,00	1,00
Защитный воск ЗВ-1	1,00	1,00
Антиоксидант IPPD	1,00	1,00
Малеимид Ф	1,00	1,00
Олигоэфиракрилат МГФ-9	3,00	3,00
Белила цинковые БЦО	20,00	20,00
Технический углерод П-324	44,00	44,00
Ацетонанил Н	1,50	–
Диспрактол СКJ	–	1,50

Пролонгирующее влияние одного из комплексных противостарителей (диспрактол СКJ), синтезируемого с использованием вышеприведенных веществ и способов, на процесс термо-

окислительного старения резин можно проиллюстрировать данными испытаний резиновых смесей и их вулканизатов на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД, в которых была проведена равномассовая замена ацетонанила на диспрактол СКJ (табл. 1).

Таблица 2

Физико-механические свойства резиновых смесей 61-50 и вулканизатов

Показатель	Смесь	
	1	2
Вязкость, ед. Муни	17,5	16,5
Время начала подвулканизации, мин	27,0	26,0
Время начала вулканизации, мин	7,0	6,0
Время достижения вулканизации 90%, мин	12,5	16,0
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	18,2	10,0
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	12,2	14,3
Условная прочность при растяжении, МПа	20,6	21,4
Относительное удлинение при разрыве, %	470	390
Относительное остаточное удлинение, %	16	16
Изменение условной прочности при растяжении в процессе термоокислительного старения, %:		
72 час.	20,9	15,4
96 час.	51,5	24,5
120 час.	70,5	37,8
Изменение относительного удлинения при разрыве в процессе термоокислительного старения, ч, %		
72 час.	40,8	35,9
96 час.	65,6	56,3
120 час.	85,8	76,1

Из представленных в табл. 2 данных следует, что диспрактол СКJ по сравнению с ацетонанилом Н оказывает не только пролонгирующее влияние, но и способен сохранить вулканизатам относительно высокий уровень физико-механических показателей в процессе термоокислительного старения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кавун, С. М. Некоторые теоретические и практические аспекты старения и стабилизации эластомеров общего назначения / С. М. Кавун // Каучук и резина. – 1994. – № 5. – С. 32–43.
2. Пат. №4532285 США, МКИ С 08 К 009/04/ Добавки к каучуку для озонирования / Ф. Манио, З. Динзер. – Заявл. 13.09.83; Оpubл. 08.07.86.
3. Пат. №0317486 А1 Евр., МКИ С 08 К 005/18/ Каучук, содержащий маточную смесь противостарителей / Р. Миллер, С. Витт – Заявл. 11.03.86; Оpubл. 24.05.89.
4. The polymeric composition / Evans L.R., Benko D.A., Gillick I.C., Waddell W.H. // Rubb. Chem. Technol. – 1992. – № 5. – Р. 1333.

5. *Kavun, S. M.* О путях продления защитного действия стабилизаторов в шинах / С. М. Кавун, Ю. М. Генкина // Каучук и резина. – 2001. – № 2 – С. 26–31.
6. *Ignnatz-Hoover, I.* Thermoplastic elastomers / I. Ignnatz-Hoover, H. Byron // Rubber World. – 1998. – № 9. – Р. 39–47.
7. *Пучков, А. Ф.* Комплексные противостарители полифункционального действия / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, С. В. Лапин, В. Ф. Каблов // Проблемы шин и резинокордных композитов. Двадцать третий симпозиум. – 2012. – Том 2. – С. 101–103.
8. *Пучков, А. Ф.* Эвтектический сплав противостарителей, осажденный на кремнеземе / А. Ф. Пучков, С. В. Рева, М. П. Спиридонова, А. М. Огрель // Каучук и резина. – 2002. – № 5. – С. 9–12.
9. *Пучков, А. Ф.* Получение, свойства и применение ди-ε-капролактамдистеарата цинка / А. Ф. Пучков, П. А. Лагутин, В. Ф. Каблов, И. И. Боброва // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2013. – № 3. – С. 8–10.
10. *Сильверстейн, Р.* Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил; под ред. А. А. Мальцева; пер. с англ. Н. А. Донской, Б. Н. Тарасевич. – М.: Издательство «Мир», 1977. – 275 с.
2. Patent №4532285 USA, MKI C 08 K 009/04/ Additives for rubber for ozone / F. Manio, Z. Dinzer. – Declared: 13.09.83; Published 08.07.86.
3. Patent №0317486 Al Europe, MKI C 08 K 005/18/ Rubber, containing royal blend of antioxidants / R. Miller, S. Vitt – Declared: 11.03.86; Published 24.05.89.
4. The polymeric composition / Evans L.R., Benko D.A., Gillick I.C., Waddell W.H. // Rubb. Chem. Technol. – 1992. – № 5. – P. 1333.
5. *Kavun, S. M. Genkina* On ways of extending the protective action of stabilizers tyre // Kauchuk and rubber. – 2001. – № 2. – P. 26–31.
6. *Ignnatz-Hoover I., Byron H.* Thermoplastic elastomers // Rubber World. – 1998. – № 9. – P. 39–47.
7. Comprehensive antioxidants multifunctional actions / Puchkov A.F., Spiridonova M.P., lapin S.V., Kablov V.F. // Problems of tires and rubber-cord composites. Twenty-third symposium. – V. 2. – 2012. – P. 101–103.
8. *Puchkov, A. F.* Eutectic alloy antioxidants, deposited on a silica 1 / Puchkov A.F., Reva S.V., Spiridonova M.P., Ogrrel A.M. Kauchuk and Rubber. – 2002. – № 5. – P. 9–12.
9. *Puchkov, A. F.* Preparation, properties and application di-ε-caprolactam zinc distearate / Puchkov A.F., Lagutin P.A., Kablov V.F., Bobrova I.I. // Industrial production and use of elastomers. – 2013. – № 3. – P. 8–10.
10. *R. Silverstein, G. Bassler, T. Moril* Spectrometric identification of organic compounds / Edited by Dr. chem. sci. A.A. Maltseva. Translation from English Cand. chem. Sciences N.A. Donskaya, Cand. chem. sci. B.N. Tarasevich. – M.: Publishing house «Mir», 1977. – 275 s.

REFERENCES

1. *Kavun, S. M.* Some theoretical and practical aspects of ageing and stabilisation of elastomers general purpose / Kavun S.M. // Kauchuk and rubber. – 1994. – № 5. – P. 32–43.

A. F. Puchkov, S. V. Lapin, M. P. Spiridonova, P. A. Lagutin

FACTORS INFLUENCING THE COURSE OF CHEMICAL REACTIONS IN THE ZINC OXIDE, ε-CAPROLACTAM, IPPD

Volzshsky Polytechnical Institute (filial) VSTU

Abstract. It is shown that the sorbent interaction melt N-isopropyl-N-phenyl-n-phenylenediamine (IPPD) - ε-caprolactam on the surface of zinc oxide promotes prolonging influence in the protection of elastomers from thermo oxidation aging and prolonging influence the kinetics of salt formation zinc oxide, with organic acids.

Keywords: dispersion, eutectic melt, viscosity, agglomeration.

УДК 678. 074

А. Ф. Пучков, И. И. Боброва*, В. Ф. Каблов*, А. О. Мазаева*, О. А. Шилина***

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИСПРАКТОЛА КС-БП

**Волжский политехнический институт (филиал)*

Волгоградского государственного технического университета

***ОАО «Волгайр-Пром»*

E-mail: ol.mazaew@yandex.ru

Исследованы физико-механические свойства резиновых смесей и их вулканизатов, содержащих диспрактол КС-БП. Показана принципиальная возможность замены канифоли, N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамина и пикара диспрактолом КС-БП.

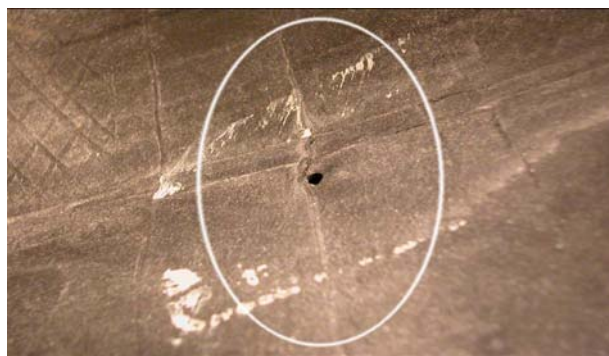
Ключевые слова: комплексная соль, антиоксидант, повыситель клейкости, адгезионная прочность.

Объектами использования диспрактола КС-БП (ТУ № 2494-006-98528460-2010) явились резиновые смеси для производства протекторов, брекерров, каркасов и ездовых камер. Полуфаб-

рикаты из таких смесей должны обладать хорошей конфекционной клейкостью. Протекторные заготовки, выпущенные на протекторном агрегате типа «Дуплекс», со временем теряют

клейкость. В таком случае, перед сборкой заготовки освежают бензином или специальным клеем. Естественно, что этот технологический прием не безопасен для производства шин. Повысителями клейкости, исключаящими использование весьма горючих веществ, является смола пикар [1] или канифоль (ГОСТ 19113-84). Основной недостаток этих смол – ухудшение клейкости в относительно холодное время. В этом случае смолы, мигрируя на поверхность, переходят в стеклообразное состояние, вследствие чего заготовки теряют клейкость [2].

Подобная проблема возникает и при изготовлении ездовых камер. Рисунок иллюстрирует появление дефекта, приводящего к полному расхождению стыка.



Возникновение дефекта (место обведено кружочком) на камерной заготовке

Использование диспрактола КС-БП обеспечивает большую надежность полуфабрикатам при выполнении операции сборки покрышек и вулканизации ездовых камер.

Диспрактон КС-БП – это сложная комплексная соль, полученная взаимодействием оксида цинка (ZnO) с кислотами канифоли. В лигандной сфере комплекса находится ϵ -капролактан и IPPD (N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамин). Расплавы ϵ -капролактама с IPPD образуют дисперсионную среду. Преимущество расплава заключается в способности существовать в жидком состоянии в широком интервале температур (от -30 до $+115$ °C). Это позволяет осуществить приготовление диспрактола КС-БП практически при нормальных условиях [3].

Составы резиновых смесей, в которых была проведена замена пикара или канифоли, представлены в табл. 1–3. Видно, что в составах камерной и протекторной смесей не использовались антиоксиданты: в камерной – IPPD, а в составе каркасной – ПРС-1 (ТУ № 2494-003-98528460-07). Предполагалось, что функцию антиоксидантов

может выполнить IPPD лигандной сферы комплекса.

Таблица 1

Упрощенные составы протекторных резиновых смесей

Наименование ингредиента	Состав резиновой смеси на 100 мас.ч. каучука		
	1	2	3
Каучук СКИ-3	50,0	50,0	50,0
Каучук СКД	50,0	50,0	50,0
ТУ N 550	65,0	65,0	65,0
Антиоксидант IPPD	3,0	–	–
Смола Пикар	3,0	–	–
Диспрактон КС-ПБ (60*)	–	6,0	–
Диспрактон КС-ПБ (125*)	–	–	6,0

Примечание. *Время приготовления продуктов, мин

Таблица 2

Упрощенные составы каркасных резиновых смесей

Ингредиенты	Состав резиновой смеси на 100 мас.ч. каучука			
	1	2	3	4
Каучук СКИ-3	100	100	100	100
ТУ N 550	30,0	30,0	30,0	30,0
ТУ N 330	30,0	30,0	30,0	30,0
Канифоль сосновая	2,0	2,0	–	–
Антиоксидант IPPD	1,0	–	–	–
Противостаритель ПРС-1	–	1,0	–	–
Диспрактон КС-БП (60*)	–	–	3	–
Диспрактон КС-БП(125*)	–	–	–	3

Примечание. *Время приготовления продуктов, мин

Таблица 3

Упрощенные составы камерных резиновых смесей

Наименование ингредиента	Состав резиновой смеси на 100 мас.ч. каучука				
	1	2	3	4	5
Каучук СКИ-3	50	50	50	50	50
Каучук СКС-30АРКМ-15	30	30	30	30	30
Каучук СКД	20	20	20	20	20
ТУ N 550	60	60	60	60	60
Антиоксидант IPPD	–	2	–	–	–
Канифоль сосновая	–	5	–	–	–
Диспрактон КС-БП (60*)	–	–	2	3	5

Примечание. *Время приготовления продуктов, мин

Как показали испытания (табл. 4–6) диспрактол КС-БП способен повысить клейкость и, что особенно важно, сохранить ее в течение длительного времени. При испытаниях исполь-

зован прибор «Tel-Tak» фирмы «Monsanto» для проведения стандартных испытаний клейкости по методикам ISO и ASTM.

Таблица 4

Показатели клейкости протекторной резиновой смеси, содержащей смолу пикар, диспрактол КС-БП (60) и дипрактол КС-БП (125)

Показатель	Образцы	Время, прошедшее с момента склеивания, ч	Составы		
			1	2	3
Клейкость на приборе «Tel-Tak», КП	Резина-резина	0	198	209	204
		2	180	193	193
		4	178	186	182
		24	154	161	158
		48	112	135	123
	Резина-металл	0	51	54	59

Таблица 5

Показатели клейкости протекторной резиновой смеси, содержащей канифоль сосновую, диспрактол КС-БП (60) и дипрактол КС-БП (125)

Показатель	Образцы	Время, прошедшее с момента склеивания, ч	Составы			
			1	2	3	4
Клейкость на приборе «Tel-Tak», КПа	Резина-резина	0	186	190	219	199
		2	179	180	207	191
		4	192	184	206	205
		24	145	179	183	184
		48	103	130	148	136
	Резина-металл	0	48	42	55	48

Таблица 6

Показатели клейкости камерной резиновой смеси, содержащей канифоль сосновую, диспрактол КС-БП (60)

Показатель	Образцы	Время, прошедшее с момента склеивания, ч	Составы				
			1	2	3	4	5
Клейкость на приборе «Tel-Tak», КПа	Резина-резина	0	280	296	303	314	315
		2	275	286	286	293	299
		4	264	273	280	281	297
		24	260	266	267	276	280
		48	246	255	257	262	263
	Резина-металл	0	70	76	76	77	80

Преимущество от использования диспрактола КС-БП, как следует из табл. 7–9, не только в повышении и сохранении клейкости, но и в обеспечении вулканизатам лучших физико-механических свойств. Как видно из данных табл. 7, опытным протекторным и каркасным резиновым смесям и их вулканизатам свойственно повышение

стойкости к тепловому старению при сохранении на необходимом уровне физико-механических и технологических показателей. Что касается камерных резин, то здесь также можно отметить повышение стойкости к тепловому старению, динамической выносливости и некоторых других физико-механических показателей.

Таблица 7

Технологические и физико-механические свойства протекторных резиновых смесей и их вулканизатов

Наименование показателя	Номер состава		
	1	2	3
Вязкость, ед. Муни, 100 °С, (ГОСТ 10722-76)	55	56	58
Пластичность (ГОСТ 415-75)	0,42	0,43	0,39
Время начала подвулканизации, мин., 130 °С, (ГОСТ 10722-76)	32	34	34
Кинетика вулканизации на реометре MDR-2000 (155 °С, 60 мин.)			
Минимальный вращательный момент, дН*м	1,95	1,96	2,02
Максимальный вращательный момент, дН*м	14,4	12,61	14,6
Время τ_{10}^* , мин.	6,4	5,87	6,58
Время τ_{50}^* , мин.	8,6	8,23	8,68
Время τ_{90}^* , мин.	13,6	12,79	13,6
Упруго-прочностные свойства вулканизатов (ГОСТ 270-750)			
Условное напряжение при растяжении 300 %, МПа	8,4	9,3	10,2
Условная прочность при растяжении, МПа	15,8	15,7	15,8
Относительное удлинение при разрыве, %	603	542	507
Твердость по Шору А, усл. ед. (ГОСТ 263-53):			
– при нормальных условиях	55	62	62
– при 100 °С	53	58	59
Эластичность по отскоку, % (ГОСТ 6950-54):			
– при нормальных условиях	32	36	36
– при 100 °С	44	47	48
Работа разрушения, МДж/м ³ (ГОСТ 230-20-78)	44,4	42,3	41,3
Изменение показателей после теплового старения (100 °С, 72 ч), %, (ГОСТ 270-75):			
– условной прочности при растяжении	-19	-22	-18
– относительного удлинения при разрыве	-36	-33	-31

Таблица 8

Технологические и физико-механические свойства каркасных резиновых смесей и их вулканизатов

Показатель	Номер состава			
	1	2	3	4
Вязкость, ед. Муни (100 °С) (ГОСТ 10722-76)	44	45	48	48
Пластичность (ГОСТ 415-75)	0,5	0,49	0,46	0,47
Время начала подвулканизации, мин., 130 °С, (ГОСТ 10722-76)	29	28	26	27
Кинетика вулканизации на реометре MDR-2000 (155 °С, 60 мин)				
Минимальный вращательный момент, дН*м	1,47	1,51	1,73	1,72
Максимальный вращательный момент, дН*м	14,44	14,12	14,52	14,60
Время τ_{10}^* , мин.	5,25	5,13	4,75	4,75
Время τ_{50}^* , мин.	10,18	9,9	8,64	8,73
Время τ_{90}^* , мин.	23,4	22,8	18,7	19,2
Максимальная скорость, дН*м/мин				
Упруго-прочностные свойства вулканизатов (ГОСТ 270-750)				
Условное напряжение при растяжении 300 %, МПа	10,0	9,7	10,5	10,7
Условная прочность при растяжении, МПа	23,2	22,8	23,2	23,2

Окончание табл. 8

Показатель		Номер состава			
		1	2	3	4
Относительное удлинение при разрыве, %		582	578	567	549
Сопротивление раздиру, кН*м		88	85	102	103
Твердость по Шору А, усл. ед. (ГОСТ 263-53):					
– при нормальных условиях		66	64	67	70
– при 100 °С		60	59	61	60
Эластичность по отскоку, % (ГОСТ 6950-54):					
– при нормальных условиях		26	23	22	23
– при 100 °С		48	44	42	49
Изменение показателей после теплового старения (100 °С, 72 ч), %, (ГОСТ 270-75):					
– условной прочности при растяжении		-48	-42	-43	-40
– относительного удлинения при разрыве		-60	-58	-58	-56
Изменение показателей после теплового старения (100 °С, 96 ч), % (ГОСТ 270-75):					
– условной прочности при растяжении		-51	-42	-38	-42
– относительного удлинения при разрыве		-63	-56	-54	-54
Усталостная выносливость при многократных деформациях ($\epsilon_{ст}=0$ %, $\epsilon_{дин}=150$ %) тыс., циклов (ГОСТ 261-67)		14,6	10,3	13,7	11,8
Прочность связи резины с кордом 30КНТС-Д, Н-метод, кгс	Нормальные условия	17,7	17,3	20,7	20,4
	120 °С	16,3 (-8 %)	16,3 (-6 %)	17,3 (-16 %)	18,4 (-10 %)

Таблица 9

Технологические и физико-механические свойства камерных резиновых смесей и их вулканизатов

Наименование показателя	Номер состава				
	1	2	3	4	5
Вязкость, ед. Муни (100 °С) (ГОСТ 10722-76)	53	50	50	52	49
Пластичность (ГОСТ 415-75)	0,44	0,43	0,43	0,44	0,41
Время начала подвулканизации, мин. (130 °С) (ГОСТ 10722-76)	28	29	20	21	20
Кинетика вулканизации реометре MDR-2000 (155 °С, 30 мин.)					
Минимальный вращательный момент, дН*м	1,7	1,8	2,0	2,0	2,1
Максимальный вращательный момент, дН*м	11,6	11,5	12,3	12,5	12,9
Время τ_{10}^* , мин.	3,8	3,7	3,1	3,1	2,7
Время τ_{50}^* , мин.	7,2	7,8	5,7	5,4	5,0
Время τ_{90}^* , мин.	16,9	18,9	12,5	11,0	11,5
Максимальная скорость, дН*м/мин	1,5	1,1	2,0	2,2	2,2
Упруго-прочностные свойства вулканизатов (ГОСТ 270-750)					
Условное напряжение при растяжении 300 %, МПа	7,17	6,6	8,3	8,5	8,3
Условная прочность при растяжении, МПа	18,8	18,2	19,6	18,5	18,2
Относительное удлинение при разрыве, %	700	720	680	630	640
Сопротивление раздиру, кН*м	96	93	95	90	94
Твердость по Шору А, усл. ед. (ГОСТ 263-53):					
– при нормальных условиях		54	53	56	56
– при 100 °С		49	48	52	53

Окончание табл. 9

Наименование показателя	Номер состава				
	1	2	3	4	5
Эластичность по отскоку, % (ГОСТ 6950-54):					
– при нормальных условиях	35	35	36	37	35
– при 100 °С	46	44	47	47	47
Работа разрушения, МДж/м ³ (ГОСТ 230-20-78)	68,7	63,8	72,1	73,9	74,7
Изменение показателей после теплового старения (100 °С, 72 ч), % (ГОСТ 270-75):					
– условной прочности при растяжении	53	47	48	39	31
– относительного удлинения при разрыве	49	43	40	35	29
Сопротивление разрастанию трещин с проколом до 12 мм, тыс. циклов	418	472	477	494	549

Примечание. τ_{10} , τ_{50} , τ_{90} , – время достижения 10, 50, 90 % степени вулканизации

Каркасные и брекерные резины являются составной частью армированных кордом основных элементов шин – брекера и каркаса. Одним из важных показателей этих элементов шины является прочность связи резины с кордом и сохранение ее в различных условиях эксплуатации. Поэтому, определение прочностных свойств резинокордных систем является одной из основных задач определения возможности их использования [4]. Из табл. 10 видно, что

наилучшие показатели адгезионной прочности достигаются в системе резина-анидный корд (13ATLUDU). Прочность связи резины с капроновыми и полиэфирными нитями соответствует требуемым нормам. Можно отметить некоторую тенденцию к повышению прочности резинометаллокордных систем при использовании диспрактола КС-БП. Так, например, это имеет место в брекере с металлокордом 9Л20/35НТ (табл. 11).

Таблица 10

Прочность связи резины с текстильными кордами, Н-метод, кгс

Ингредиенты в составе каркасной резиновой смеси	Тип корда		
	30ЛР	21КНТС	13ATLUDU
Канифоль, IPPD	15,6	14,7	8,3
Диспрактол КС-БП (без ввода IPPD в резиновую смесь дополнительно)	14,2	12,7	10,5

Таблица 11

Прочность связи резины с металлокордом 9Л20/35НТ, Н-метод, кгс

Показатель	Ингредиент в составе смесей	
	Канифоль	Диспрактол КС-БП
Исходная	43,3	47,0
После термоокислительного старения (72 ч., 100 °С), кгс	36,2	39,0
После паровоздушного старения (влажность 90 %, 95 °С), кгс	18,5	17,9

Таким образом, принимая во внимание сохранение необходимого уровня физико-механических показателей резин, диспрактол КС-БП может быть использован в каркасе с кордом из синтетических волокон и в брекере с металлокордом вместо канифоли и, что не менее важно, без использования половины количества IPPD, требуемого по рецептуре смеси (обычно 1 масс. ч.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шарипов, Э. Н. Углеводородная смола Пикар – новый повыситель клейкости резиновых смесей / Э. Н. Шарипов, М. Г. Мохнаткин, Е. Г. Мохнаткина, Р. С. Ильясов, В. Б. Иванов, А. П. Савельчев, Н. А. Охотина // Каучук и резина. – 2006. – № 2. – С. 21–23.
2. Гаврилов, Б. Г. Оптимальная клейкость шинных материалов – необходимое условие обеспечения высокотехнологического производства шин / Б. Г. Гаврилов, Л. М. Гу-

саров, В. В. Савельев // Вопросы практической технологии изготовления шин. – 2006. – № 1. – С. 31–48.

3. *Спиридонова, М. П.* Создание композиций противостарителей и исследование их влияния на свойства резин: дис. ... канд. техн. наук / М. П. Спиридонова. – Волгоград: ВолгГТУ, 2003.

4. *Пичугин, А. М.* Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А. М. Пичугин. – М.: Научное издание, 2008. – 62 с.

REFERENCES

1. Hydrocarbon pitch Pikar – a new povysitel of glutinosity of rubber mixes / E.N. Sharipov, M. G. Mokhnatkin,

E.G. Mokhnatkina, R. S. Ilyasov, V. B. Ivanov, A.P. Savelchev, N. A. Okhotina // Rubber and rubber. – 2006. – № 2. – Page 21–23.

2. *Gavrilov, B. G.* Optimum glutinosity of tire materials – a necessary condition of ensuring hi-tech production of tires / B. G. Gavrilov, L.M. Gusarov, V. V. Savelyev // Questions of practical manufacturing techniques of tires. – 2006. – № 1. – S. 31–48.

3. *Spiridonova, M. P.* yew. Cand.Tech.Sci. // Creation of compositions of antiagers and research of their influence on properties of rubbers // Volgograd: VolGTU, 2003.

4. *Pichugin, A. M.* Materials research aspects of creation of tire Rubbers / M. Pichugin. – M.: Scientific edition, 2008. – 62 p.

A. F. Puchkov, I. I. Bobrova, V. F. Kablov, A. O. Mazayeva, O. A. Shilina

USE KNOW-HOW DISPRAKTOLA KS-BP

**Volzshsky Polytechnical Institute (filial) VSTU
JSC Voltayr-Prom***

Abstract. Physicomechanical properties of rubber mixes and them cured stock, containing dispraktol are investigated by KS-BP. Basic possibility of replacement of rosin, N-isopropyl-N/-phenyl-n-phenylenediamine and pikara, dispraktoly KS-BP is shown.

Keywords: complex salt, antioxidant, povysitel of glutinosity, adhesive durability.

УДК 678. 074

А. Ф. Пучков, А. О. Мазаева*, И. И. Боброва*, О. А. Шилина***

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

***Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

****ОАО «Волтайр-Пром»**

E-mail: ol.mazaew@yandex.ru

Модификация канифоли, связанная с получением в ее составе комплексных солей, способна оказать положительное влияние на обеспечение клейкости резиновым заготовкам при сборке изделия. Модифицированная канифоль также оказывает пролонгирующее влияние на процесс термоокислительного старения.

Ключевые слова: олигомеризация, диспергирование, вязкость, неопределенность, повыситель клейкости.

Модифицированную канифоль можно получить в расплаве ϵ -капролактама с N- фенил-N- изопропил-п-фенилендиамин, проводя реакцию солеобразования ее кислот с оксидом цинка. Канифоль состоит в основном из циклических непредельных кислот, наибольшую долю среди которых занимает абиетиновая кислота [1].

Кислоты канифоли взаимодействуют с оксидом цинка с образованием средних солей. Процесс образования солей протекает в дисперсионной среде, представленной расплавом ϵ -капролактама и N- фенил-N- изопропил-п-фенилендиамина (IPPD). Вполне вероятно, что в результате образования солей происходит формирование лигандной сферы из ϵ -капролактама и IPPD. Причем, нельзя исключить возможно-

сти параллельного протекания процессов олигомеризации по двойным связям абиетиновой кислоты. Возможная олигомеризация (рис. 1) приводит к образованию олигомерных смолоподобных веществ. Для ускорения протекания реакции (солеобразования, олигомеризации, вхождение нейтральных молекул в лигандную сферу комплекса) оксид цинка диспергировали в расплаве ϵ -капролактама с IPPD. Диспергирование проводили до разрушения агломератов оксида цинка с получением частиц, проходящих через фильтр «красная лента». При этом агломераты оксида цинка разрушались до частиц порядка 0,1 мкм. Как следует из зависимости изменения вязкости по Брукфильду от времени синтеза (рис. 2), оксид цинка с таким

размером частиц (диспергированный в жерновой краскотерке в течение 15 мин) способствует, судя по абсолютным значениям вязкости, более интенсивному образованию комплекса и олигомеризации, чем товарный оксид цинка.

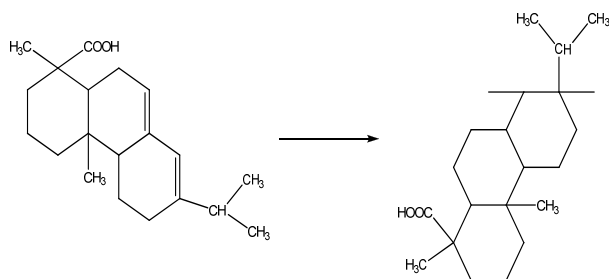


Рис. 1. Олигомеризация абиетиновой кислоты, входящей в состав канифоли

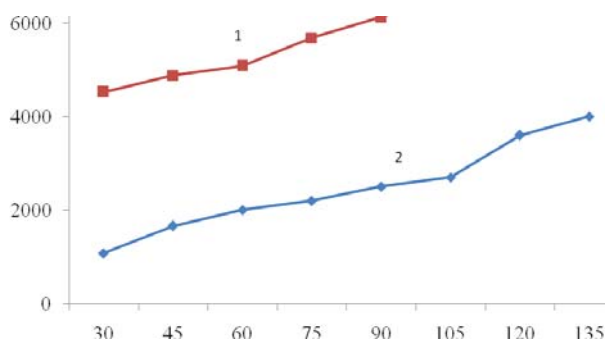


Рис. 2. Зависимость изменения вязкости (сПз) по Брукфильду от времени (мин) синтеза:
1 – диспрактол КС-БП (диспергированный 15 мин.); 2 – диспрактол КС-БП (не диспергированный)

Вязкость реакционной среды определяли следующим образом. Вначале в фарфоровый реактор емкостью 0,5 л загружали при температуре 80 °С расчетное количество предваритель-

но приготовленного расплава ε -капролактама и IPPD с диспергированным в нем оксидом цинка. Затем повышали температуру расплава до 120 ± 5 °С и порциями (не менее 5 порций из расчета на 200 г канифоли) добавляли канифоль при перемешивании лопастной мешалкой. Порционное введение канифоли необходимо для предупреждения интенсивного пенообразования. В расплаве канифоль постепенно образует гомогенную композицию [2]. После прекращения пенообразования отбирали пробу для измерения вязкости реакционной смеси.

При модификации канифоли, как уже отмечалось выше, уменьшается неопределенность реакционной смеси с 53,5 до 1,9 г/100 г вследствие протекания процессов олигомеризации. Неопределенность оценивалась по йодному числу в соответствии с ГОСТ 2070-82.

Продукт, в соответствии с ТУ № 2494-006-98528460-2010 – диспрактол КС-БП, представляет собой твердое вещество с температурой каплепадения в пределах 89–94 °С. Растворим в ацетоне, толуоле и не растворим в воде.

Как показали исследования, диспрактол КС-БП не утрачивает присущие канифоли специфические свойства, прежде всего клеящую способность, необходимую при сборке полуфабрикатов, например, деталей покрышек. Как следует из данных табл. 1, клеящая способность диспрактола КС-БП не только выше, чем у канифоли, но и в меньшей степени утрачивается с течением времени. Видно, что увеличение времени диспергирования оксида цинка несколько повышает клеящую способность продукта в целом. Клейкость оценивалась на образцах протекторных резин составов, представленных в табл. 2.

Таблица 1

Физико-механические свойства протекторной резиновой смеси и ее вулканизатов, содержащей канифоль (5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука), диспрактол КС-БП (5) (5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) и дипрактол КС-БП (10) (5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)

Показатель	Образцы	Условия испытания	Состав		
			1	2	3
Клейкость на приборе «Tel-Tak»*, КПа	Резина-резина	Н.ч.	147	158	163
		Через 2 часа	133	150	152
		Через 4 часа	120	126	143
		Через 1 сутки	103	112	124
		Через 2 суток	102	105	111
	Резина-металл		81	86	91

Примечание. *«Tel-Tak» – прибор фирмы «Monsanto» для проведения стандартных испытаний клейкости по методикам ISO и ASTM

Составы резиновых смесей

Таблица 2

Ингредиенты	Составы, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука		
	1	2	3
Каучук СКИ-3	35,00	35,00	35,00
Каучук СКС-30-АРКМ-15	35,00	35,00	35,00
Каучук СКД	30,00	30,00	30,00
Сера	2,10	2,10	2,10
Сульфенамид Ц	1,60	1,60	1,60
ZnO	3,00	3,00	3,00
ТУ N 339	48,00	48,00	48,00
ТУ N 339	17,00	17,00	17,00
Канифоль сосновая	4,00	–	–
Антиоксидант IPPD	1,00	–	–
Диспрактол КС-БП (10)*	–	5,0	–
Диспрактол КС-БП (15)*	–	–	5,0

Примечание * Время диспергирования в жерновой краскотерке, мин.

Физико-механические свойства вулканизатов протекторной резиновой смеси

Таблица 3

Показатель	Составы		
	1	2	3
Условное напряжение при растяжении 300 %, МПа	11,40	13,80	13,00
Условная прочность при растяжении, МПа	20,60	19,90	19,50
Относительное удлинение при разрыве, %	500	410	460
Сопротивление раздиру, кН*м	88	87	93
Изменение показателей в процессе термоокислительного старения*, %:			
условной прочности при растяжении	–22	–20	–18
относительного удлинения при разрыве	–49	–40	–45
Изменение показателей в процессе термоокислительного старения**, %:			
условной прочности при растяжении	–24	–22	–20
относительного удлинения при разрыве	–57	–49	–53

Примечание. * Термоокислительное старение проводилось при 100 °С в течение 72 ч.

**Термоокислительное старение проводилось при 100 °С в течение 96 ч.

Известно [3], что канифоль, как и другие непредельные соединения, способствует ухудшению термоокислительной стойкости вулканизатов. В данном случае, в результате уменьшения непредельности кислот в составе модифицированной канифоли, способствует повышению стойкости вулканизатов к действию тепла и кислорода. Следует отметить пролонгирующее влияние диспрактола КС-БП на процесс термоокислительного старения (табл. 3). Вполне вероятно наличие активирующего влияния цинка в составе комплекса, о чем свидетельствует повышение показателей сопротивления раздиру и условных напряжений при растяжении резин на 300 %.

Таким образом, модификация канифоли, связанная с получением в ее составе комплексных солей и олигомеров, оказывает положительное влияние на свойства резин при сохранении прерогативной роли, обеспечение клейкости резиновым заготовкам при сборке изделия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Комшилов, Н. Ф. Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот / Н. Ф. Комшилов. – М.: Лесная промышленность, 1965 – С. 163.
2. Пучков, А. Ф. Получение и свойства диспрактола КС – заменителя канифоли / А. Ф. Пучков, А. И. Олифер, А. В. Голубь, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2012. – № 2. – С. 36.
3. Гришин, Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография / Б. С. Гришин; Федер. агентство по образованию, Казань. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – Ч. 1. – С. 506.

REFERENCES

1. Komshilov, N. F. Kanifol, her structure and a structure of resin acids / N. F. Komshilov. – M.: The forest industry, 1965. – P. 163.
2. Puchkov, A. F. Poluchenie i svojstva dispraktola KS – zamenitelja kanifoli / Puchkov, A. F., Olfier A. I., Golubq A. V., Kablov V. F. // Kauchuk i rezina. – 2012. – № 2. – S. 36–39.
3. Grishin, B. S. Materials of rubber industry (information and analytical database): monograph. / B. S. Grishin; Feder. agency by training, Kazan. gos. tekhnol.un-t. – Kazan: KGTU, 2010 – Ch. 1. – P. 506.

A. F. Puchkov*, A. O. Mazayeva*, I. I. Bobrova*, O. A. Shilina**

INFLUENCE OF THE MODIFIED ROSIN ON PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS

*Volzhsky Polytechnical Institute (filial) VSTU

**JSC Voltayr-Prom

Abstract. The modification of rosin connected with receiving in its composition of complex salts, is capable to have positive impact on ensuring glutinosity to rubber preparations at product assembly. The modified rosin also has prolonging impact on process of thermooxidizing aging.

Keywords: oligomerization, dispersion, viscosity, not limitation, povysitel of glutinosity.

УДК 541.64:[547.1'118+547.391.3'05+678.744.534]

С. В. Борисов, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, Н. В. Сидоренко, И. А. Новаков

ИЗУЧЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕР-МОНОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: koch@vstu.ru

Изучены однофазные полимер-мономерные композиции на основе поливинилбутирала и фосфорхлорсодержащего диметакрилата. Найден эффективный регулятор вязкости данных композиций – 2-гидрокси-пропилметакрилат. Установлен неклассический характер протекания радикальной полимеризации этих композиций в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора. Показана возможность получения на основе исследованных полимер-мономерных композиций однофазных прозрачных пространственно-сшитых сополимеров.

Ключевые слова: поливинилбутираль, фосфорхлорсодержащий диметакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат, динамическая вязкость, радикальная (со)полимеризация, пространственно-сшитые сополимеры.

Среди известных промышленных полимеров поливинилбутираль (ПВБ) занимает особое место. Он отличается хорошими оптическими свойствами, достаточно высокой термостойкостью и адгезией к различным субстратам. Однако ПВБ синтезируют только посредством полимераналогичных превращений, и качественные полимерные композиции с его участием могут быть получены лишь на базе полимер-мономерных составов.

Известны полимер-мономерные композиции ПВБ и олигоэфир(мет)-акрилатов [1, 2]. Эти композиции не содержат в своем составе химически связанный фосфор, что существенно ограничивает ряд полезных для практики свойств полимерных материалов, получаемых на их основе.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности получения и исследование свойств полимер-мономерных композиций на основе ПВБ и фосфорхлорсодержащего диметакрилата (ФОМ-II) – ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфоната, используемого для получения полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью [3].

ФОМ-II синтезирован по способу [4], позволяющему получать бесцветный прозрачный продукт. В качестве ПВБ использован продукт марки В-60Н Movital (фирма «Kuraray Specialties Europe GmbH», Германия) с молекулярной массой 95000, содержанием 18–21 % винилспиртовых, 75–80 % винилбутиральных и не более 4 % винилацетатных звеньев.

Динамическая вязкость указанных полимер-мономерных композиций изучена с помощью программируемого вискозиметра Брукфильда «HBDV-II+Pro». Кинетические закономерности радикальной полимеризации исследованы методом дифференциально-сканирующей кало-

риметрии на приборе «Netzsch Phoenix DSC 204 F1» в изотермическом режиме в токе аргона. Содержание гель-фракции в получаемых образцах полимеров определяли гравиметрически после 32-часовой экстракции 2-пропанолом в аппарате Сокслета. Термомеханические исследования образцов были выполнены методом пенетрации в атмосфере воздуха в динамическом режиме при скорости нагрева 5 °С/мин., нагрузке 50 г и игле пуансона 1 мм².

Изучение растворимости ПВБ в ФОМ-II показало, что при нормальных условиях ее величина превышает 10 % масс. Это, вероятно, обусловлено специфическим взаимодействием фосфорильной и карбонильных групп ФОМ-II и винилспиртовых звеньев ПВБ с образованием водородных связей. Указанное взаимодействие, видимо, достаточно велико, так как уже при 10-процентном содержании раствор ПВБ, оставаясь однородным, практически терял текучесть при комнатной температуре. Измерение его динамической вязкости показало, что данный параметр по сравнению с вязкостью исходного ФОМ-II увеличивается в 300–450 раз.

С целью снижения вязкости композиций был предпринят поиск мономера-разбавителя, способного совмещаться и с ФОМ-II, и с ПВБ. Для этого рассмотрен ряд различных по структуре и элементному составу (мет)акриловых мономеров, полярность которых, наряду с ФОМ-II, оценивалась путем расчета величин их дипольных моментов с использованием программы молекулярного моделирования «HyperChem». Оптимизация геометрии выбранных структур была выполнена методами молекулярной механики (ММ+) и полуэмпирического метода AM-1. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные значения дипольных моментов
ряда (мет)акрилатов

Мономер	Дипольный момент, D
Глицидилметакрилат	1,30
Метилметакрилат	2,05
n-Бутилакрилат	2,41
3-метакрилоксипропил(триметокси)силан	2,66
2-гидроксипропилметакрилат	3,27
Диметакрилат ФОМ-II	3,82

Из данных таблицы видно, что наиболее близким значением к дипольному моменту

ФОМ-II обладает 2-гидроксипропилметакрилат (2-ГПМА), гидроксильные и карбонильные группы которого способны образовывать развинутую систему водородных связей. Видимо, этим объясняется экспериментально установленная хорошая растворимость в нем ПВБ, превышающая 15 %. В остальных мономерах при нормальных условиях растворимость не превышала 5 %.

Величины динамической вязкости полимер-мономерных составов на основе ПВБ, ФОМ-II и 2-ГПМА (фирмы «Evonik», Германия), представленные в табл. 2, указывают на существенное снижение этого параметра с ростом содержания 2-ГПМА.

Таблица 2

Вязкость полимер-мономерных составов и содержание гель-фракции
в образцах полимеров, полученных на их основе при 60 °С и 1 % масс. ПВБ

№	Компоненты полимер-мономерных составов, % масс.			Динамическая вязкость составов, мПа·с (30 °С)	Содержание гель-фракции, %
	ФОМ-II	2-ГПМА	ПВБ		
1	100,0	—	—	800–1500 (25 °С)	94,8
2	90,0	—	10,0	455200	—
3	80,0	10,0	10,0	142400	94,6
4	70,0	20,0	10,0	109400	94,2
5	60,0	30,0	10,0	35400	94,1/83,0 ¹ /78,9 ²
6	50,0	40,0	10,0	26800	93,1
7	40,0	50,0	10,0	15200	92,3
8	30,0	60,0	10,0	7700	91,7
9	63,3	31,7	5,0	1615	90,6
10	65,2	32,8	2,0	167	92,3
11	66,0	33,0	1,0	76	93,3

Примечание. 1,2 – для образцов, полученных, соответственно, при 70 и 80 °С в присутствии 1 % масс. ПВБ

Кинетические закономерности радикальной полимеризации композиций ПВБ–ФОМ-II–2-ГПМА в присутствии пероксида бензоила (ПБ), представленные на рис. 1, указывают на неклассический характер протекания этого процесса.

Известно [5], что радикальная (со)полимеризация олигоэфиракрилатов протекает в соответствии с микрогетерогенным механизмом. Согласно этому механизму, структурно-физическая неоднородность мономеров, способных образовывать полимерные сетки, приводит к возникновению и развитию локальных гель-эффектов, следствием которых является образование полимерного материала, состоящего из густосетчатых твердых полимерных зерен

и редкосетчатых рыхлых прослоек между ними. Микрообъемы реакционной системы с наивысшей локальной скоростью полимеризации при этом являются локальными микрореакторами. Такой характер протекания процесса, однако, не приводит к макроразделению полимеризующейся массы. Вместе с тем авторами [6] показано, что присутствие в исходном мономере даже очень небольших количеств (~1,3 %) макромолекул такой же природы приводит к превращению их при полимеризации в своеобразные микрореакторы, в которых протекает процесс параллельно основному. Результатом этого являются кинетические кривые с двумя областями проявления гель-эффекта.

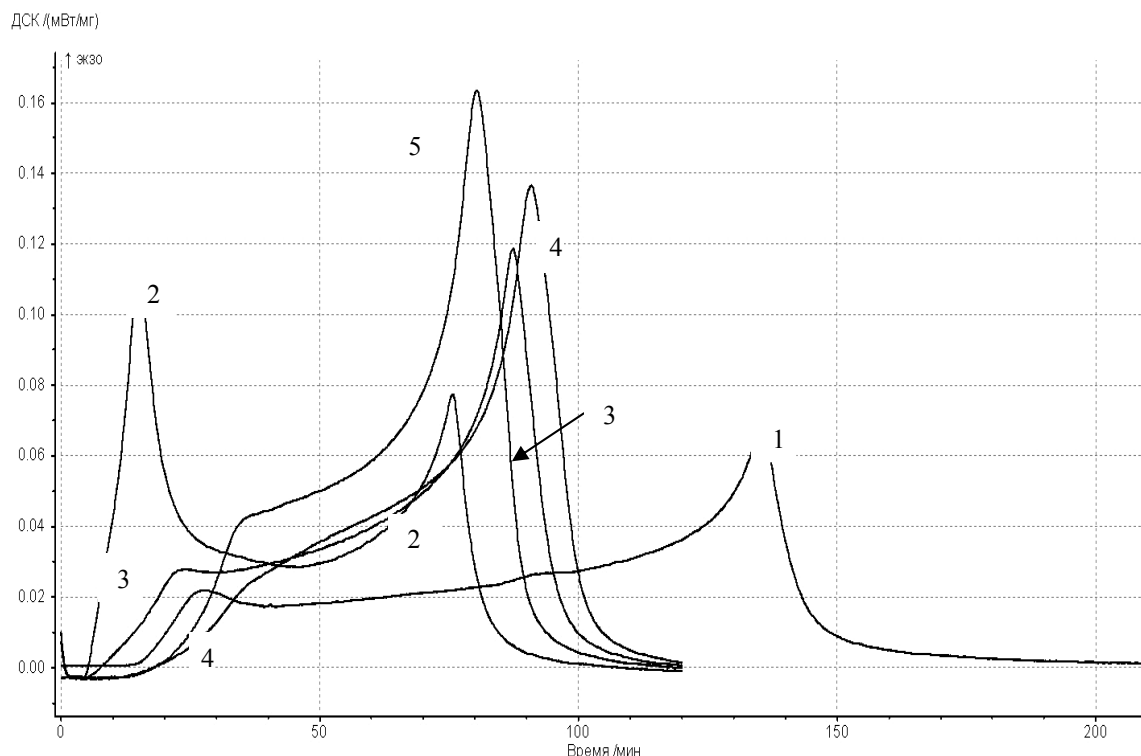


Рис. 1. Кинетические кривые (кривые тепловыделения) радикальной полимеризации полимер-мономерных композиций с содержанием ФОМ-II, % масс.:
1 – 70; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 40; 5 – 30 (70 °С, ПБ – 1 % от массы сомономеров, ПВБ – 10 % масс.)

Вероятно, похожие процессы протекают и в составах ПВБ–ФОМ-II–2-ГПМА, что находит отражение на характере кинетических зависимостей рис. 1. Появление на этих кривых двух областей гель-эффектов с различной интенсивностью, видимо, обусловлено специфическим взаимодействием молекул ФОМ-II и 2-ГПМА с винилспиртовыми звеньями макромолекул ПВБ, а также проявлением конкуренции в этом взаимодействии указанных мономеров, особенно при изменении их соотношения. Влияние этого фактора особенно заметно на примере кривых 1 и 2, к чему, очевидно, имеет отношение и резкое различие величин вязкости данных составов (составы 4 и 5 в табл. 2).

Расчет энтальпии полимеризации (ΔH) исследованных полимер-мономерных составов (составы 4–8 в табл. 2), по данным калориметрии, показал, что с уменьшением в них доли ФОМ-II значение ΔH увеличивается с 208 до 270 Дж/г. Это, вероятно, связано с существенным различием величин ΔH гомополимеризации ФОМ-II и 2-ГПМА, которые составляют 155 и 352 Дж/г, соответственно. При этом изменение величины ΔH полимеризации с изменением доли ФОМ-II в полимер-мономерных составах оказалось близким к закону аддитивности (отклонение составляет 9–14 Дж/г).

Несмотря на сложный характер протекания процесса (со)полимеризации компонентов полимер-мономерных составов, полученные образцы полимеров были однородными и прозрачными, что свидетельствует о термодинамической совместимости макромолекулярных составляющих данных полимер-полимерных композиций, возможно, имеющих структуру взаимопроникающих полимерных сеток. Пространственно-сетчатую структуру полученных материалов подтверждает значительное содержание в них гель-фракции, количество которой снижается как с уменьшением содержания ФОМ-II в исходной композиции, так и с ростом температуры (состав 5, табл. 2). Содержание золь-фракции при этом увеличивается, оставаясь в большинстве случаев менее 10 %, что указывает на высокую вероятность привитой сополимеризации ПВБ и метакрилатов ФОМ-II и 2-ГПМА.

Термомеханические исследования образцов сополимеров также свидетельствуют о сшитом характере их структур (рис. 2). Термомеханические кривые указывают на более раннее протекание деформационных процессов в сополимерах при уменьшении в составе исходных композиций доли диметакрилата ФОМ-II, что, видимо, и связано со снижением степени их сшивки.

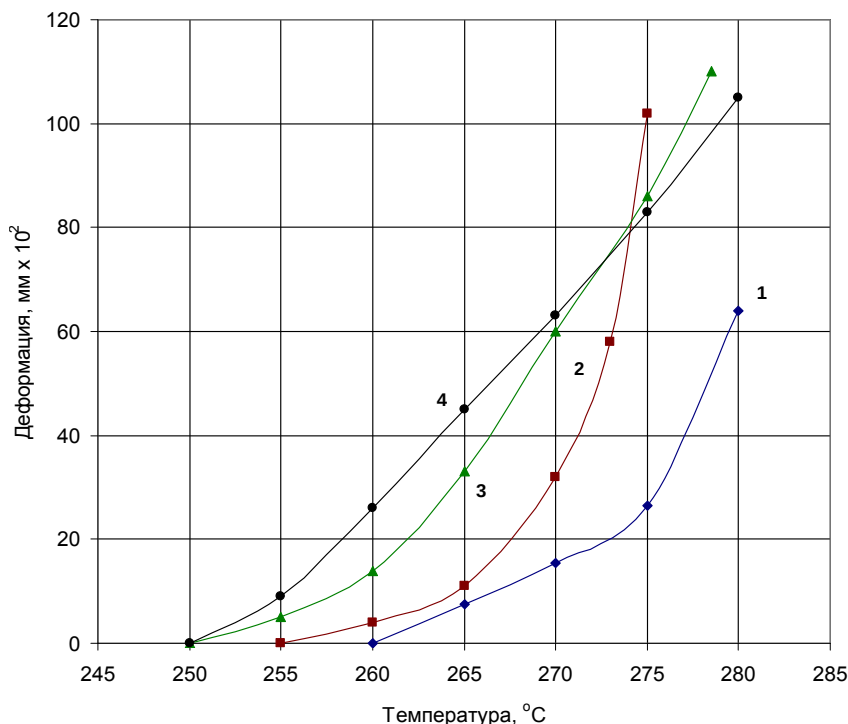


Рис. 2. Термомеханические кривые гомополимера ФОМ-II (1) и сополимеров на основе полимер-мономерных составов при соотношении ФОМ-II:2-ГПМА:ПВБ = 80:10:10 (2); 70:20:10 (3); 60:30:10 (4) (60 °C; 1 % масс ПБ)

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали возможность получения на основе ПВБ и диметакрилата ФОМ-II гомофазных полимер-мономерных композиций с вязкостью, регулируемой в широком интервале значений с помощью мономера-разбавителя 2-ГПМА. Радикальной полимеризацией этих композиций получены однородные оптически прозрачные сшитые сополимеры с коэффициентом светопропускания 80–85 % (в диапазоне частот 550–600 нм).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А. с. 1134591 СССР, МПК С 09 J 3/14, С 08 L 27/06. Адгезионная композиция / Л. Г. Рудь [и др.]. – № 3617287/23-05; заявл. 18.5.83; опубл. в Б. И., N 2, 1985.
2. Пат. 1592281 Великобритании, МКИ C08F 2/50, G03C 1/68. Photopolymerizable composition including ethylenically unsaturated compound; заявитель и патентообладатель Fuji Photo Film Co., Ltd., заявл. 2.12.1976; опубл. 1.07.1981.
3. Новаков, И. А. Модифицирование полиэфирных связующих стеклопластиков фосфорсодержащими метакрилатами для снижения их горючести / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Ю. В. Ветютнева, Т. А. Аникина, С. А. Шокова // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2009. – Т. 53. – № 4. – С. 35–40.
4. Пат. 2284330 РФ, МПК С 07 F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И. А. Но-

ваков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов. – Заявл. 11.07.2005; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27.

5. Королев, Г. В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства / Г. В. Королев, М. М. Могилович, И. В. Голиков – М.: Химия, 1995. – 276 с.

6. Бубнова, М. Л. О необычном явлении в кинетике радикальной изотермической (со)полимеризации метилметакрилата / М. Л. Бубнова, Л. И. Махонина, Г. В. Королев // Тезисы докладов X Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009», 7–11 сентября 2009 г., Волгоград. гос. техн. ун-т. – Волгоград, 2009. – С. 113.

REFERENCES

1. A. s. 1134591 SSSR, MPK C 09 J 3/14, C 08 L 27/06. Adgezionnaja kompozicija / L. G. Rudq [i dr.]. – № 3617287/23-05; zajavl. 18.5.83; opubl. v B. I., N 2, 1985. [in Russian]
2. Pat. 1592281 Velikobritanii, MKI C08F 2/50, G03C 1/68. Photopolymerizable composition including ethylenically unsaturated compound; zajavitelq i patentoobladatelq Fuji Photo Film Co., Ltd., zajavl. 2.12.1976; opubl. 1.07.1981.
3. Modification of polyester binders for glass fiber-reinforced plastics with phosphorus-containing metacrylates for reduction of composite flammability / I. A. Novakov, G. D. Baxtina, A. B. Kochnov, Ju. V. Vetjutneva, T. A. Anikina, S. A. Shokova // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – Vol. 80, № 10. – С. 2115–2121.
4. Pat. 2284330 RF, MPK C 07 F 9/09, 9/40. Sposob poluchenija fosforxlorosoderzhawix metakrilatov / I. A. Novakov, G. D. Baxtina, A. B. Kochnov. – Zajavl. 11.07.2005; opubl. 27.09.2006, Bjul. № 27. [in Russian]
5. Korolev, G. V. Setchatye poliakrilaty. Mikrogeterogennye struktury, fizicheskie setki, deformacionno-prochnost-

nostnye svojstva / G. V. Korolev, M. M. Mogilevich, I. V. Golikov. – M.: Ximija, 1995. – 276 s. [in Russian]

6. Bubnova, M. L. O neobychnom javlennii v kinetike radikalnoj izo-termicheskoj (so)polimerizacii metilmetakrilata / M.

L. Bubnova, L. I. Maxonina, G. V. Korolev // Tezisy dokladov X Mezhdunarodnoj konferencii po ximii i fizikoximii oligomerov «Oligomery-2009», 7–11 sentjabrja 2009 g., Volgograd. gos. texn. un-t. – Volgograd, 2009. – S. 113. [in Russian]

S. V. Borisov, M. A. Vaniev, A. B. Kochnov, N. V. Sidorenko, I. A. Novakov

**STUDYING OF PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMER-MONOMERIC
COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLY(VINYL BUTYRAL)**

Volgograd State Technical University

Abstract. Monophase polymer-monomeric compositions on the basis of poly(vinyl butyral) and phosphorus- and chlorine-containing dimethacrylate are studied. 2-hydroxypropylmethacrylate as the effective viscosity regulator of these compositions is found. The radical polymerization of these compositions in the presence of benzoyl peroxide as the initiator has a nonclassical nature. Possibility production of the monophase transparent space-network copolymers on the basis of researched polymer-monomeric compositions is shown.

Keywords. Poly(vinyl butyral), phosphorus- and chlorine-containing dimethacrylate, 2-hydroxypropylmethacrylate, dynamic viscosity, radical copolymerization, space-network copolymers.

CONTENTS

I. REVIEW ARTICLE

- Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, I. I. Budko*
NANODISPERSED PARTICLES IN CATALYSIS:
PREPARATION AND USING IN HYDROGENATION
AND REDUCTION REACTIONS (A REVIEW)..... 5

II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

- I. A. Novakov, B. S. Orlinson, E. N. Savelyev, E. A. Potaenkova, A. K. Shilin*
INVESTIGATION OF THE ALKYLATION
PROCESS *o*-PHENYLENEDIAMINE BY BROMADAMANTANE..... 45
- V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, I. I. Budko*
ABOUT REACTION OF ADAMANTANONE-2 CONDENSATION WITH
AMINES IN PRESENCE OF ULTRADISPERSED METAL PARTICLES..... 48
- V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, I. I. Budko*
THE DIRECT AMIDATION OF CARBOXYLIC ACIDS BY PRIMARY
AND SECONDARY AMINES IN PRESENCE OF COLLOIDAL
COPPER PARTICLES..... 52
- Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, Bessey Itu Bessey*
HYDROGENOLYSIS OF AROMATIC KETONES
IN PRESENCE OF ULTRADISPERSED NICKEL PARTICLES..... 56
- V. M. Mokhov, Yu. V. Popov, D. N. Nebykov*
HYDROGENATION OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS..... 60
- A. K. Brel, S. V. Lisina, Yu. N. Budaeva, N. V. Rodina, S.S. Popov*
SODIUM AND LITHIUM SALTS OF HYDROXYBENZAMIDES
AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY 63
- Y. L. Zotov, N. A. Butakova, V. N. Borscheva, A. O. Panov*
1-CHLOROHEXADECANE OXIDATION WITH OXYGEN OF AIR
IN THE PRESENCE OF COBALT STEARATE..... 66
- G. A. Savin, E. G. Savina*
2-HYDROXYMETHYL-2-OCTYL-1,3-PROPANEDIOL IN THE
SYNTHESIS OF NEW ANALOGES OF THIONPHOSPHOLIPIDS..... 70
- Yu. S. Doljikov, E. N. Cvezhinzev, V. V. Chapurkin, S. V. Chapurkin*
RESEARCHING OF MULTI-PHOTON ACTIVATED MOLECULES CF_2Cl_2 ... 76
- A. I. Rakhimov, O. S. Bogdanova*
ESPECIALLY OF RADICALIC TERMOLYSIS OF ETHERS
2-[(TRET-BUTYLPEROXY)ETOXY]METHANOL..... 82

III. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS

- N. C. Dang, M. V. Anshakova, M. A. Vaniev, I. A. Novakov*
THE INFLUENCE OF NANO-TITANIUM DIOXIDE
ON PROCESS PHOTOPOLYMERIZATION METHACRYLATES..... 85
- N. C. Dang, M. V. Anshakova, M. A. Vaniev, I. A. Novakov*
THE INFLUENCE OF NANO-TITANIUM DIOXIDE ON PROCESS
PHOTOPOLYMERIZATION METHACRYLATES..... 90
- N. V. Gracheva, V. F. Zheltobryukhov, A. B. Golovanchikov*
CHEMICAL MODIFICATION OF NATURAL POLYMERS
OF MELANIN MUSHROOM *INONOTUS OBLIQUUS* (CHAGA)..... 93
- A. N. Gaidadin, Y. V. Zarudnii, V. A. Navrotsky*
INFLUENCE OF CARBON FILLERS ON THE RHEOLOGICAL
AND DEFORMATION PROPERTIES OF TPE MATERIAL..... 97

<i>S. V. Kudashev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, and V.F. Zheltobryukhov.</i> MODIFYING INFLUENCE POLYFLUORINATED TELOMERIC ALCOHOL ON THE THERMAL STABILITY FILM POLYETHYLENE TEREPHTHALATE.....	101
<i>V. Chukhlanov, S. Kriushenko, N. Chukhlanova</i> POLYMER-MODIFIED FLEXIBLE POLYURETHANE POLYOL TETRAETHOXYSILANE.....	106
<i>A. I. Rakhimov, M. P. Ganitsev, V. P. Medvedev</i> ADVANCED ARCHITECTURAL COATINGS BASED ON A COPOLYMER OF BUTADIENE RUBBER WITH STYRENE.....	115
<i>V. S. Avilova, E. V. Petrosyn, A. J. Maryshev, N. A. Rakhimova, A. I. Rakhimov</i> MODIFICATION OF OXIDIZED ISOTACTIC POLYPROPYLENE BY POLYFLUOROALKYLCHLOROSULPHITES.....	120
<i>I. A. Khardina, T. P. Aleynikova, O. I. Tuzhikov</i> MODIFICATION OF N-CHLOROPOLYCAPROAMIDE WITH TRIBUTHYLPHOSPHITE.....	122
<i>M. S. Ignatova, S. S. Dryabina, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov</i> OPPOSITELY CHARGED POLYELECTROLYTES IN PROCESS OF FLOCCULATION OF DISPERSION OF KAOLIN.....	126
<i>F. S. Radchenko, A. S. Ozerin, O. A. Krotikova, E. V. Kolesnichenko</i> INTERACTION REGULARITY OF POLYETHYLENEIMINE WITH SILVER IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS.....	133
<i>K. A. Korolev, V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov</i> SYNTHESIS OF GRAFTED POLY-2,2,6,6-TETRAMETHYL-1- OXYPIPERIDINMETHACRYLATE ON THE ITO SURFACE TO OBTAIN A CATHODE ACTIVE MATERIAL.....	137
<i>V.V. Klimov, E.V. Bryuzgin, K.A. Korolev, O.V. Dvoretzkaya, E.I. Bologova, A.V. Navrotsky, I.A. Novakov</i> SYNTHESIS OF THERMORESPONSIBLE COATING BY SURFACE-INITIATED POLYMERIZATION ON THE ALUMINUM SURFACE.....	143
<i>A. F. Puchkov, S. V. Lapin, M. P. Spiridonova, P. A. Lagutin</i> FACTORS INFLUENCING THE COURSE OF CHEMICAL REACTIONS IN THE ZINC OXIDE, ϵ -CAPROLACTAM, IPPD.....	149
<i>A. F. Puchkov, A. O. Mazayeva, I. I. Bobrova, O. A. Shilina</i> INFLUENCE OF THE MODIFIED ROSIN ON PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS.....	152
<i>A. F. Puchkov, A. O. Mazayeva, I. I. Bobrova, O. A. Shilina</i> USE KNOW-HOW DISPRAKTOLA KS-BP.....	158
<i>S. V. Borisov, M. A. Vaniev, A. B. Kochnov, N. V. Sidorenko, I. A. Novakov</i> STUDYING OF PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMER-MONOMERIC COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLY(VINYL BUTYRAL).....	161
Авторский указатель.....	168
К сведению авторов.....	170

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авилова В. С. 120
Алейникова Т. П. 122
Аншакова М. В. 85, 90
Арисова В. Н. 101
Бессей Иту Бессей 56
Боброва И. И. 152, 158
Богданова О. С. 82
Бологова Е. И. 143
Борисов С. В. 161
Борщева В. Н. 66
Брель А. К. 63
Брюзгин Е. В. 137, 143
Будаева Ю. Н. 63
Будко И. И. 5, 48, 52
Бутакова Н. А. 66
Ваниев М. А. 85, 90, 161
Гайдадин А. Н. 97
Ганицев М. П. 115
Голованчиков А. Б. 93
Грачева Н. В. 93
Данг Н. К. 85, 90
Даниленко Т. И. 101
Дворецкая О. В. 143
Должиков Ю. С. 76
Дрябина С. С. 126
Желтобрюхов В. Ф. 93, 101
Зарудний Я. В. 97
Зотов Ю. Л. 66
Игнатова М. С. 126
Каблов В. Ф. 152
Климов В. В. 137, 143
Колесниченко Е. В. 133
Королев К. А. 137, 143
Кочнов А. Б. 161
Криушенко С. С. 106
Кротикова О. А. 133
Кудашев С. В. 101
Лагутин П. А. 149
Лапин С. В. 149
Лисина С. В. 63
Мазаева А. О. 152, 158
Марышев А. Ю. 120
Медведев В. П. 115
Мохов В. М. 5, 48, 52, 56, 60
Навроцкий А. В. 126, 137, 143
Навроцкий В. А. 97
Небыков Д. Н. 5, 60
Новаков И. А. 45, 85, 90, 126, 137, 143, 161
Озерин А. С. 133
Орлинсон Б. С. 45
Панов А. О. 66
Петросян Э. В. 120
Попов С. С. 63
Попов Ю. В. 5, 48, 52, 56, 60
Потаенкова Е. А. 45
Пучков А. Ф. 149, 152, 158
Радченко Ф. С. 133
Рахимов А. И. 82, 115, 120
Рахимова Н. А. 120
Родина Н. В. 63
Савельев Е. Н. 45
Савин Г. А. 70
Савина Е. Г. 70
Свежинцев Е. Н. 76
Сидоренко Н. В. 161
Спиридонова М. П. 149
Тужиков О. И. 122
Хардина И. А. 122
Чапуркин В. В. 76
Чапуркин С. В. 76
Чухланов В. Ю. 106
Чухланова Н. В. 106
Шилин А. К. 45
Шилина О. А. 152, 158

Научное издание

ИЗВЕСТИЯ
Волгоградского государственного технического университета
№ 7 (134), 2014 г.

С е р и я «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ»
(Выпуск 12)

Межвузовский сборник научных статей

Редактор *Е. В. Кравцова*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой*

Темплан 2014 г. (научные издания). Поз. № 2н.
Подписано в печать 06.05.2014. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 20,0. Уч.-изд. л. 19,54.
Тираж 150 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ.
400005, Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

В межвузовском сборнике научных статей «ИЗВЕСТИЯ ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА», серии «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» публикуются обзоры и статьи, содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований в области химии и технологии элементоорганических и каркасных соединений, а также полимеров и композитов на их основе.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Материалы статьи должны предоставляться в двух видах: печатном (А4, 1 экземпляр) и электронном. На электронном носителе название файла должно содержать первые буквы (латинские) фамилии первого автора и цифру, если автор подает более одной статьи.

1. Текст статьи набирается в редакторе Word for Windows: шрифт Times New Roman, размер – 14, интервал – 1,5. Распечатывается статья на белой бумаге (1 экз.). Поля: верхнее – 20 мм, нижнее – 30 мм, левое – 25 мм, правое – 25 мм.

2. Объем обзора – 25–35 страниц; объем статьи – 5–7 страниц, включая таблицы и библиографический список.

3. Схема построения статьи:
индекс УДК (в левом верхнем углу);
инициалы и фамилии авторов; при наличии авторов из нескольких организаций необходимо звездочками указать принадлежность каждого автора;

название статьи (прописными буквами);

наименование организации (или организаций).

E-mail;

краткая аннотация и ключевые слова на русском языке;

текст статьи (желательно придерживаться следующего порядка изложения материала: краткое введение, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы);

библиографический список;

фамилии авторов, название статьи, название организации, краткая аннотация и ключевые слова – на английском языке.

При наборе использовать только автоматический перенос слов.

4. Таблицы располагаются в тексте статьи по месту и должны иметь порядковый номер (если их больше одной) и название. Сокращение слов в таблицах не допускается.

5. Рисунки располагаются в тексте статьи по месту и выполняются с использованием графических редакторов Exel, Corel Draw и др. Размер рисунка не должен быть более стандартного листа формата А4. Под каждым рисунком должен быть указан его номер (если рисунков более одного) и название рисунка.

6. Библиографический список оформляется в соответствии со следующими правилами:

• *Однотомное издание*

одного–трех авторов

Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.

Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.

Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусков. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

четырех авторов

Спектральный анализ пленок и тонких слоев / Н. К. Рудневский, Д. Е. Максимов, В. Т. Демарин, Н. И. Машин. – Горький : ГГУ, 1986. – 71 с.

более четырех авторов

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев [и др.]. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

или:

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев, И. А. Грикит, О. А. Никитина, А. И. Иванов. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

Книга, вышедшая повторным изданием

Онищенко, В. И. Технология металлов и конструкционных материалов / В. И. Онищенко, С. У. Мурашкин, С. А. Коваленко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Агропромиздат, 1991. – 479 с.

Александрова, З. Е. Словарь синонимов русского языка : практический справочник / З. Е. Александрова. – 7-е изд., стер. – М. : Рус. яз., 1993. – 495 с.

Межвузовский сборник

Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – 136 с.

Книга, выпущенная издающей организацией

Подлеснов, В. Н. Станочное оборудование автоматизированного производства. Кинетика станков : учеб. пособие / В. Н. Подлеснов; ВПИ. – Волгоград, 1982. – 86 с.

Методические указания

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель, С. Ф. Строкатова, Г. Н. Ильинова, Н. И. Литинская; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

или:

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель [и др.]; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

• **Многотомное издание**

издание в целом

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: в 2 т. Т. 1-2 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948.

отдельный том

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. В 2 т. Т. 1 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948. – 315 с.

• **Описание диссертаций и авторефератов**

Луус, Р. А. Исследование оборудования с пневмовакuumным приводом для захвата строительных изделий : дис. ... канд. техн. наук : 05.05.04 : защищена 09.11.82 / Р. А. Луус. – М., 1982. – 212 с.

Махтов, Б. Н. Разработка алгоритмов устройств для распознавания неоднозначных сообщений в системах автоматизированного обучения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б. Н. Махтов; ТАСУР. – Томск, 1994. – 24 с.

• **Статьи из журнала**

одного–трех авторов

Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа / А. Н. Смагунова // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52, № 10. – С. 1022-1029.

Тюренков, И. Н. Синтез и фармакологическая активность оксипроизводственных алкилфосфоновых кислот / И. Н. Тюренков, А. К. Брель, Г. В. Стрельцов // Химико-фармацевтический журнал. – 1988. – № 2. – С. 170-174.

более 4-х авторов

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова [и др.] // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

или:

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Э. Т. Бойко, В. А. Сидоров // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

Определение полиароматических углеводов в объектах окружающей среды / Н. А. Ключев [и др.] // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4-19.

или:

Определение полиароматических углеводов в объектах окружающей среды / Н. А. Ключев, Т. С. Чуранова, Е. И. Соболев, С. М. Петров // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4-19.

Roux M.V., Temprado M., Jimnez P., Foces-Foces C., Notario R., Verevkin S.P., Liebman J.F.. Thermochemistry of 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid // The Journal of Physical Chemistry A, V. 110, № 45, 2006, p. 12477-12483.

• *Статьи из сборников тезисов докладов конференций, семинаров и т. д.*

Глазунов, А. И. Методические основы курсового и дипломного проектирования / А. И. Глазунов, П. В. Семинихин. // Планирование содержательной части базового высшего образования : тез. докл. всерос. науч.-метод. конф. – Казань, 1984. – С. 149.

• *Статьи из межвузовских сборников научных трудов*

Авдонькин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов / Ф. Н. Авдонькин // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе : межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3-5.

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

или:

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак, Д. В. Буровик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутто // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

• *Статья из коллективного сборника*

Лазарев, В. Н. Византийская живопись XIVвека / В. Н. Лазарев // Живопись, скульптура, графика, архитектура: сб. ст. – М., 1969. – С. 62-67.

• *Глава из сборника*

Ремизов, К. С. Нормирование труда / К. С. Ремизов, В. Х. Гурьянов, И. А. Поляков // Справочник экономиста по труду. – 5-е изд., доп. и перераб. – М., 1992. – Гл. 1. – С. 5-58.

• *Нормативно-технические и технические документы:*

стандарты

ГОСТ 7.1-84. Библиографическое описание документа: общие требования и правила составления. – Взамен ГОСТ 7.40-82. – М., 1984. – 64 с.

патентные документы

А. с. 1681805 СССР, МКИ А 01 N 1/00. Раствор для фиксации биологических объектов / А. К. Брель [и др.]. – № 4704448; заявл. 14. 06.89; опубл. 30.03.90, Бюл. № 1. – 2 с.

Пат. 2095779 РФ, МПК С 07 J 1/10. Способ определения неионогенных ПАВ / В. М. Островская. – Заявл. 15.03.2003; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 3.

• *Депонированные научные работы*

Панов, В. Ф. Модели частиц в сильной гравитации / В. Ф. Панов; Ред. журн. "Известия вузов. Физика". – Томск, 1982. – 7 с. – Деп. в ВИНТИ 27.05. 82, № 2641.

• *Отчет о научно-исследовательской работе*

Разработка контролирующих устройств : отчет о НИР / Томский ин-т АСУ и радиоэлектроники ; науч. рук. Ю. П. Шевелев. – Томск, 1989. – 280 с. – № ГР 01880062824. – Инв. № 02800062638.

Фамилии авторов, полное название книг и журналов приводятся на языке оригинала.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

7. Статья должна быть подписана всеми авторами.

8. К статье должны быть приложены:

сведения об авторах (имя, отчество, фамилия, ученая степень, звание, домашний адрес, номер телефона домашний и служебный, E-mail);
экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

9. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

Материалы направлять ответственному секретарю сборника по адресу:

400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Аналитической,

физической химии и физико-химии полимеров»

и по e-mail: phanchem@vstu.ru.

Контактный телефон: (8442) 23-81-25.